





Schema 2

linksdrehenden bicyclischen Verbindung (1*S*)-(10), die durch Racemattrennung mit (+)-1-Phenylethylamin aus (1*R,S*)-(10) erhalten wurde<sup>[5]</sup>; nach Schema 1 durch Ringerweiterung der Dreiring-Enantiomere (R)-(8*b*)/(S)-(8*b*) = 9:1, die in dieser Zusammensetzung durch asymmetrische Induktion während der diastereoselektiven Cyclopropanierung von (7*c*) und nachfolgende Umesterung<sup>[6]</sup> erhältlich sind.

Tabelle 1 informiert über das Ausmaß der asymmetrischen Induktion und zeigt, daß der chirale Substituent R die Umwandlung der Malonsäurediester (7*c*), (7*d*) und (7*e*) in die Folgeprodukte vom Typ (8) wesentlich beeinflusst und daß der diastereoselektiv-asymmetrische Syntheseschritt der enantioselektiv-asymmetrischen Alkylierung [von (7*b*) durch das chirale (9*h*)<sup>[7]</sup> oder durch das achirale (9*g*) in Gegenwart eines chiralen Phasentransferkatalysators<sup>[8]</sup>] überlegen ist.

Tabelle 1. Ausmaß der asymmetrischen Induktion bei der Synthese von (8*b*).

Synthese	asymm. Induktion [%]
diastereoselektiv-asymmetrisch	
(7 <i>c</i> ) + (9 <i>g</i> )	76–80
(7 <i>d</i> ) + (9 <i>g</i> )	52–54
(7 <i>e</i> ) + (9 <i>g</i> )	39
enantioselektiv-asymmetrisch	
(7 <i>b</i> ) + (9 <i>h</i> )	13
(7 <i>b</i> ) + (9 <i>g</i> )	< 2

(R)-(8*b*) und (1*S*)-(10), die jeweils durch Racemattrennung erhalten wurden, sind Referenzverbindungen für die entsprechenden Spezies aus dem chiralen Ast; (5) und (2)<sup>[9]</sup>, die nach Einschleusen von (R)-(8*b*) und (1*S*)-(10) in den Synthesegang (Schema 1) erhalten werden, sind Referenzverbindungen für die entsprechenden Spezies aus dem chiralen Stamm.

Tabelle 2 zeigt, daß bei Verwendung von (7*c*) die optische Ausbeute der diastereoselektiv-asymmetrischen Synthese 80% beträgt.

Tabelle 2. Optische Ausbeute der diastereoselektiv-asymmetrischen Synthese von (2) und Zwischenstufen [ausgehend von (7*c*)] bezogen auf Referenzverbindungen.

	$[\alpha]_D$		
Opt. akt. Verb.	aus der diastereoselektiv-asymmetrischen Synthese	Referenzverb.	opt. Ausb. [%]
(2)	+ 231.8 (Dioxan)	+ 288.6	80
(5)	+ 21.2 (CHCl <sub>3</sub> )	+ 27.1	80
(6)	+ 112.7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	+ 149.0	76
(8 <i>b</i> )	+ 43.9 (CCl <sub>4</sub> )	+ 55.0	80

Tabelle 3 enthält einige physikalische Daten der hier besprochenen Verbindungen.

Eingegangen am 6. Oktober 1980 [Z 638 b]

Tabelle 3. Einige physikalische Daten der identifizierten chiralen Verbindungen. Sämtliche bisher nicht beschriebenen oder auf neuen Wegen synthetisierten Verbindungen wiesen die korrekte molekulare Zusammensetzung auf und wurden durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren charakterisiert.

- (1*a*):  $F_p = 259^\circ\text{C}$  (Ethanol);  $[\alpha]_D^{20} = 164.8$  ( $c = 0.501$  in Dioxan)  
 (2):  $F_p = 143\text{--}144^\circ\text{C}$  (Pentan);  $[\alpha]_D^{20} = 288.6$  ( $c = 0.506$  in Dioxan). – (2) und rac-(2) [1] haben ähnliche IR-Spektren (KBr) und identische UV-(Methanol) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>)  
 (5):  $[\alpha]_D^{20} = 27.1$  ( $c = 1.007$  in CHCl<sub>3</sub>). – UV- (*n*-Hexan). IR- (Film) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) von (5) und rac-(5) [1] waren identisch.  
 cis-(6) + trans-(6) (8:92):  $[\alpha]_D^{20} = 149.0$  ( $c = 0.963$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  
 (8*b*):  $[\alpha]_D^{25} = 55.0$  ( $c = 0.96$  in CCl<sub>4</sub>)  
 (1*S*)-(10):  $F_p = 206^\circ\text{C}$  (Aceton, Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = -76.1$  ( $c = 0.992$  in Ethanol)  
 (3*S*)-(11):  $K_p = 120^\circ\text{C}/0.09$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = -20.7$  ( $c = 1.016$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3*S*)-(12):  $K_p = 120^\circ\text{C}/0.06$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = 67.9$  ( $c = 0.960$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3*S*)-(13):  $K_p = 90^\circ\text{C}/0.07$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = 78.3$  ( $c = 0.937$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3*S*)-(14):  $K_p = 90^\circ\text{C}/0.05$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = -38.1$  ( $c = 1.004$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3*S*)-(15):  $[\alpha]_D^{20} = -49.5$  ( $c = 1.000$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3*S*)-(16):  $K_p = 90^\circ\text{C}/14$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = -24.1$  ( $c = 0.947$  in CHCl<sub>3</sub>)

- [1] G. Quinkert, W.-D. Weber, U. Schwartz, G. Dürner, Angew. Chem. 92, 1060 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).  
 [2] Übersichten: R. G. Carlson, Annu. Rep. Med. Chem. 9, 270 (1974); W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 10 (1977); W. Oppolzer, Synthesis 1978, 793; R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, Chem. Soc. Rev. 9, 41 (1980); G. Brieger, J. N. Bennett, Chem. Rev. 80, 63 (1980).  
 [3] S. Danishefsky, G. Rovnyak, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 821;  $[\alpha]_D = +55.2$  für (8*b*) in CCl<sub>4</sub>; N. A. Abraham, Tetrahedron Lett. 1974, 1393;  $[\alpha]_D = -54.7$  für ent-(8*b*) in CCl<sub>4</sub>; F. Adam, unveröffentlicht;  $[\alpha]_D^{25} = +55.0$  für (8*b*) in CCl<sub>4</sub>.  
 [4] Unter der Annahme, daß bei der Ringerweiterung die Konfiguration an C-2 invertiert und aufgrund der Überführbarkeit in (+)-(1*a*) wird (+)-(8*b*) R-Chiralität zugeordnet.  
 [5] Da das Chiralitätszentrum C-4 bei der Umwandlung von (–)-(10) in (2*Ξ*,3*S*)-(6) unbehelligt bleibt und aufgrund der Überführbarkeit von (–)-(10) in (+)-(1*a*) wird C-1 S-Chiralität zugeordnet.  
 [6] Tatsächlich wurde zunächst zur Dicarbonsäure (R)-(8*a*) hydrolysiert und anschließend mit Diazomethan zu (R)-(8*b*) verestert.  
 [7] G. Quinkert, K. R. Schmieder, G. Dürner, K. Hache, A. Stegk, D. H. R. Barton, Chem. Ber. 110, 3582 (1977), siehe dort Abschnitt 5.2.1.3.  
 [8] Als chiraler Phasentransferkatalysator wurde (–)-*N,N*-Dimethylephedriniumbromid verwendet; siehe H. B. Kagan, J. C. Flaud, Top. Stereochem. 10, 236 (1979); E. V. Dehmow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977), siehe dort Abschnitt 4.8.  
 [9] (2) ist ferner durch Dehydrierung von (1*b*) nach C. G. Pitt, D. H. Rector, C. E. Cook, M. C. Wani, J. Med. Chem. 22, 966 (1979), gewonnen worden. Das Rohprodukt enthält neben 97% (2) das konstitutionsisomere 3-Methoxy-1,3,5(10),8-östratetraen-17-on, das durch präparative HPLC abgetrennt wurde.

## Totale Reversibilität der Addition und Umylidierung von Trialkyl(alkylden)phosphoranen an metallkoordiniertem Kohlenmonoxid<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Blau und Wolfgang Malisch<sup>[\*]</sup>

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Nucleophile Phosphorylide addieren sich an den Carbonylkohlenstoff von Carbonylmetallverbindungen, die keine

[\*] Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. H. Blau  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 (Darmstadt), Referateband B 47, und der IX. International Conference on Organometallic Chemistry 1979 (Dijon), Abstracts of Papers P 32 T. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.