

Schema 2

linksdrehenden bicyclischen Verbindung (1*S*)-(10), die durch Racemattrennung mit (+)-1-Phenylethylamin aus (1*RS*)-(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) unbeteiligt 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

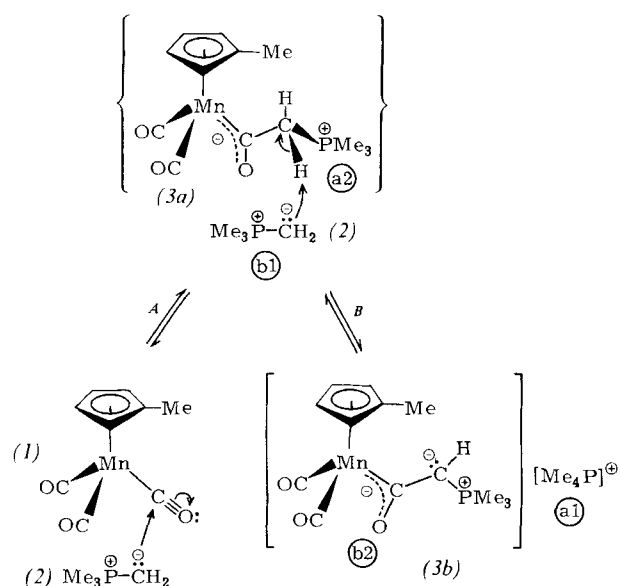
Nucleophile Phosphorylide addieren sich an den Carbonylkohlenstoff von Carbonylmetallverbindungen, die keine

[\*] 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.

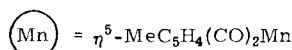
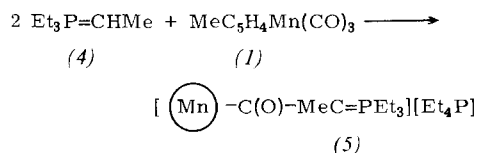
anderen Liganden als CO enthalten<sup>[1]</sup>. Allerdings bleibt die Reaktion bei Anwendung von Trialkyl(alkylen)phosphoranen<sup>[2]</sup> nicht auf der Stufe des 1:1-Addukts stehen, sondern es findet (mit weiterem Phosphoran) eine rasche Umylidierung zu Phosphorylid-substituierten Phosphonium-metallacylats statt<sup>[3]</sup>.

Wir haben nun erstmals eine Carbonyl(cyclopentadienyl)metallverbindung,  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  (1), im Molverhältnis 1:2 mit Trimethyl(methylen)phosphoran (2) umgesetzt und wie mit Carbonylmetallverbindungen in einer Zweistufenreaktion Phosphorylid-substituierte Phosphonium-metallacylate erhalten, die aber völlig neuartige und ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. So bildet das aus (1) und (2) in Pentan durch Addition und Umylidierung erhaltene Produkt (3b) – eine eigelbe, extrem pyrophore Festsubstanz – beim „Lösen“ in Tetrahydrofuran, Benzol oder in einer entsprechend großen Menge Pentan die Edukte (1) und (2) vollständig zurück!



(3b) kann daher nur IR-spektroskopisch (durch zwei extrem niederwellige, den anionischen Charakter des Metallacylats anzeigende  $\nu\text{CO}$ -Banden<sup>[4]</sup>), analytisch sowie durch Folgereaktionen<sup>[5]</sup> identifiziert werden.

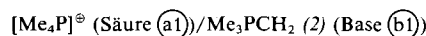
Entscheidende Anhaltspunkte zur Struktur von (3b) ergab das aus  $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$  (4) und (1) nach gleichem Muster gebildete Produkt (5), das auch in reiner Form ein nicht kristallisierendes Öl ist und damit NMR-spektroskopisch vermessen werden kann<sup>[6a]</sup>.



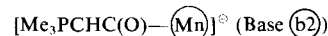
Dissoziation (beim Lösen) und Rückbildung (beim Einengen der Lösung) von (3b) und (5) sind beliebig oft wiederholbar. Addition des Phosphorylids (2) an den Carbonylkohlenstoff von (1) (Schritt A) und Deprotonierung des Addukts (3a) an der  $\text{CH}_2$ -Brücke durch weiteres Ylid (2) (Schritt B) sind demnach *völlig reversible Prozesse*.

Entscheidend für das Verständnis dieses ungewöhnlichen Phänomens ist die Tatsache, daß sich in Schritt B ein Umyli-

dierungsgleichgewicht<sup>[7]</sup> zwischen den korrespondierenden Säure/Base-Paaren

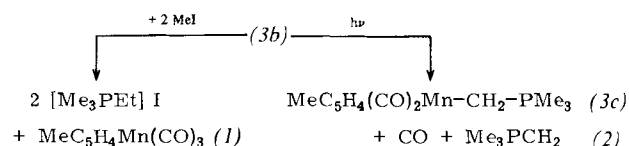


und



bildet. Seine Verschiebung zur linken Seite beim Lösen von (3b) beginnt mit der Deprotonierung des Kations  $\textcircled{\text{a1}}$  durch das Anion  $\textcircled{\text{b2}}$  und ist stark begünstigt, weil das dabei rückgebildete Ylidaddukt (3a) extrem labil ist und bereits durch das Solvens spontan in (1) und (2) gespalten wird. Da die Umkehrbarkeit von Addition und Umylidierung bei Metallsystemen, die nur CO-Liganden aufweisen, nicht beobachtet wird<sup>[1,3]</sup>, ist sie hauptsächlich auf das im Vergleich zu CO höhere  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis des Methylcyclopentadienylliganden zurückzuführen. Es bedingt a) eine niedrigere Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs und damit eine geringere Stabilität des Primäraddukts (3a), b) eine hohe Elektronendichte am Mangan, welche die Basizität der Ylidfunktion im Metallacylat soweit steigert, daß dieses das  $[\text{Me}_4\text{P}]^+$ -Gegenion deprotonieren kann<sup>[8]</sup>.

Aus der Reversibilität der Bildung von (3b) wird dessen glatte Umwandlung in den Ylid-Komplex (3c)<sup>[6b]</sup> bei Bestrahlung und in  $[\text{Me}_3\text{Pet}]^+\text{I}^-$  und (1) bei der Reaktion mit Methyljodid verständlich<sup>[9]</sup>.



In beiden Fällen bilden sich die Produkte aus freiem (1) und (2), die während der Reaktion über die Schritte B und A aus (3b) entstehen.

#### Arbeitsvorschrift

(3b): Zu einer Lösung von 872 mg (4.0 mmol) (1) in 30 cm<sup>3</sup> Pentan werden bei 25 °C unter kräftigem Rühren langsam 721 mg (8.0 mmol) (2) in 15 cm<sup>3</sup> Pentan getropft. Der unmittelbar ausfallende, voluminöse, eigelbe Niederschlag wird nach 15 min unter Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C abgefrittet, mit 20 cm<sup>3</sup> eiskaltem Pentan gewaschen und bei 25 °C kurz im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute: 1.45 g (91%) (3b). Ab 114 °C wandelt sich (3b) unter Schmelzen in die Edukte um.

(5): In 872 mg (4.0 mmol) flüssiges (1) werden bei 25 °C 1169 mg (4.0 mmol) reines (4) getropft. Das Reaktionsgemisch verdickt sich sofort zu einem orangebraunen Öl<sup>[6a]</sup>.

(3c): Eine Suspension von 1588 mg (3.99 mmol) (3b) in 60 cm<sup>3</sup> Benzol wird bis zur Auflösung von (3b) bestrahlt (CO-Entwicklung!) und (3c) nach Einengen der Lösung auf 30 cm<sup>3</sup> mit 60 cm<sup>3</sup> Pentan gefällt; Ausbeute 994 mg (89%) goldgelbes, kristallines (3c), Fp = 72–74 °C<sup>[6b]</sup>.

Eingegangen am 2. April 1980 [Z 632a]

[1] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); L. Knoll, Chem. Ber. 111, 814 (1978); W. Malisch, H. Blau, S. Voran, Angew. Chem. 90, 827 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 780 (1978).

[2] H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[3] W. Malisch, H. Blau, unveröffentlicht.

[4] IR (Nujol):  $\nu\text{CO} = 1834, 1784 \text{ cm}^{-1}$ . Die Acylbande kann nicht lokalisiert werden, da sie in den Bereich der CH-Deformationsschwingungen verschoben ist.

