

tung von COT entstanden sein; dies ist eventuell im Hinblick auf die Bildung von COT aus Acetylen interessant.

Die neuartigen Verbindungen (4) und (5) wurden durch Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektren^[3] sowie durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert^[4] (Abb. 1). Danach

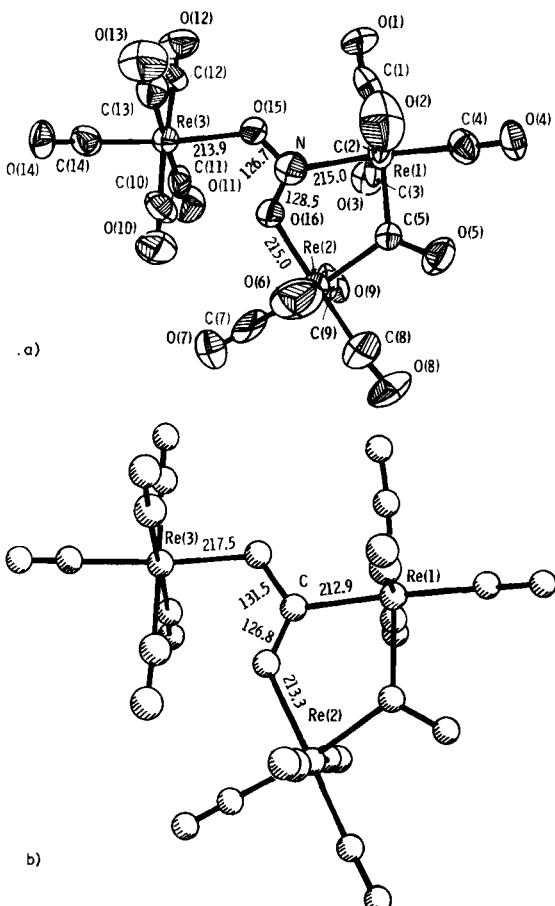


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung von (4), projiziert auf die NO₂-Re 1-Ebene. b) ORTEP-Darstellung von (5), projiziert auf die CO₂-Re 1-Ebene. Bindungslängen in pm.

handelt es sich um Dreikernkomplexe ohne Re-Re-Bindung. Der Zusammenhalt der Spezies (4) und (5) erfolgt durch eine zentrale NO_2^- bzw. COOH -Einheit, die beide 17 Valenzelektronen haben; um für die drei Re-Atome die 18-Elektronenregel zu gewährleisten, müssen diese Brückenliganden als 5-Elektronendonoren fungieren. (4) und (5) sind diamagnetisch.

Das IR-Spektrum von (5) enthält bei 3700 cm^{-1} eine scharfe, intensive Bande, die wir einer O—H-Streckschwingung zuordnen; das H-Atom sollte nicht verbrücken; es kann durch mehrmaliges Lösen von (5) in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ und Ein-dampfen der Lösungen gegen Deuterium ausgetauscht werden. Die deuterierte Spezies zeigt erwartungsgemäß eine scharfe Bande bei 2700 cm^{-1} . Die Lokalisierung des H-Atoms in (5) ist durch die Röntgen-Strukturanalyse nicht möglich. Nach all diesen Daten ist (5) als Metallacarbonsäure-Komplex zu formulieren, wobei dem Alkyl- oder Arylrest R in R—COOH eine Carbonylmetalleinheit entspricht. Eine derartige Metallacarbonsäure ist nur dann stabil, wenn die beiden Sauerstoffatome der Carboxygruppe koordinieren. Die Atome der zentralen COO-Einheit sowie das an das C-Atom gebundene Metallatom (Re 1) befinden sich innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene; die Summe der Innenwinkel an C und N beträgt 360° .

(4) hat die gleiche Molekülgeometrie wie (5), jedoch sind die Spezies nicht isomorph^[4].

Arbeitsvorschrift

1.3 g (2 mmol) (1) wurden in 300 cm³ Tetrahydrofuran (THF) gelöst, mit NO gesättigt und auf -20 °C gekühlt. Nach Zugabe von 2 cm³ frisch destilliertem COT wurde 3 h photolysiert (TQ 150 Hg-Brenner Hanovia); dabei erwärmte sich die Lösung, die am Ende tiefrot war, auf etwa 0 °C. Sie wurde auf ca. 50 cm³ eingeengt, auf 50 cm³ Silicagel aufgetragen und getrocknet. Die Masse wurde in *n*-Hexan aufgeschlämmt und über eine Säule chromatographiert (40 × 2.5 cm, 0.02–0.5 Silicagel, *n*-Hexan). Es werden sechs Zonen beobachtet: Zone 1 COT + (1), Zone 2 (2), Zone 3 (7), Zone 4 (6), Zone 5 (3), Zone 6 (4) + (5). Die Zonen 4, 5 und 6 wurden nochmals chromatographiert (PSC-Platten, Fa. Merck, Silicagel F-254, 2.0 mm, Benzol), wobei (6), (3) und als weitere farblose Fraktion (8) rein erhalten werden konnten. Zur Trennung von (4) und (5) wurde erneut chromatographiert (Nucleosil 50-10, 30 × 0.4 cm, *n*-Hexan, 0.05 bar, 3 cm³/min, 28 °C; Detektor 254 nm). Nach fraktionierender Kristallisation (Raumtemperatur bis -20 °C, Cyclohexan) wurden 40 mg (4) (Ausbeute ca. 5%, gelbe Nadeln) und 20 mg (5) (Ausbeute ca. 2%, gelbe Blättchen) erhalten; die Ausbeute ist jeweils auf (1) bezogen.

Eingegangen am 14. Juli 1980 [Z 751 a]

- [1] W. Fellmann, H. D. Kaelz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 63 (1966); D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith, H. D. Kaelz, J. Am. Chem. Soc. 86, 4841 (1964); R. Saillant, G. Barcelo, H. D. Kaelz, ibid. 92, 5739 (1970).

[2] H. E. Sasse, M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 167 (1972).

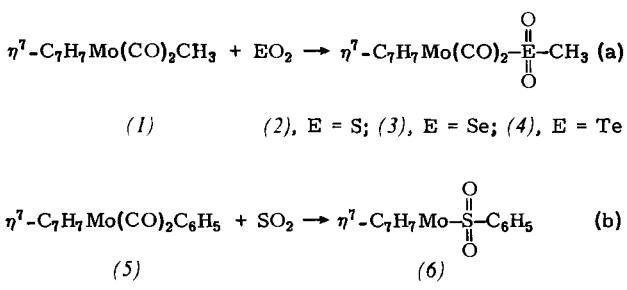
[3] (4): IR (ν_{CO} : Cyclohexan) 2083 m, 2040 vs, 2003 s, 1992 ms, 1980 m, 1965 ms, 1955 m. MS: $Re_3(CO)_14NO_2^+$ 996.7752, ber. 996.7866. — (5): IR (ν_{CO} : $CHCl_3$) 2080 m, 2040 vs, 2003 s, 1990 ms, 1957 ms; (ν_{OH} und ν_{OD} : $CHCl_3$) 3700 s bzw. 2700 s; 1595 m. MS: $Re_3(CO)_14COOH^+$ 995.7988, ber. 995.7919.

[4] (4): monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ mit $a = 1397.1(7)$, $b = 1754.8(7)$, $c = 923.0(5)$ pm, $\beta = 95.87(5)^\circ$, $Z = 4$. 4265 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe (AED der Fa. Siemens 5-Wert-Methode, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $4.436 \pm 20 \leq 67.461$). $R = 0.087$. (5): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 683.4(1)$, $b = 1776.3(4)$, $c = 1844.4(4)$ pm, $\beta = 99.33(1)^\circ$, $Z = 4$. 3995 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe (P3/DATA GENERAL NOVA 3, 6-Scan, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $0 \leq 2\theta \leq 60.0$). $R = 0.049$. Reflexe, für die $I < 2.5 \sigma(I)$, wurden bei (4) und (5) nicht berücksichtigt.

Herstellung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{EO}_2\text{CH}_3$ ($\text{E} = \text{S}$, Se , Te); der erste TeO_2 -Einschub in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung

Von Winfried Dell und Manfred L. Ziegler^[**]

Der SO_2 - und SeO_2 -Einschub in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen ist bekannt^[1]. Die Insertion von TeO_2 galt als nicht realisierbar, da die Aktivierung eines TeO_2 -Moleküls aus dem Kristallverband nur unter Bedingungen möglich schien, bei denen das Alkyl- oder Aryl-Edukt und/oder das Insertionsprodukt nicht mehr stabil sein sollten. Die Aktivierung von TeO_2 gelang uns nun durch Verdampfen von TeO_2 ,



[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. W. Dell
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

im Metallverdampfer und Kondensation in eine Ethermatrix bei -196°C . Mit dem von uns hergestellten $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (1)^[2] hatten wir eine Spezies zur Verfügung, in der eine für elektrophile EO_2 -Insertion äußerst reaktive Molybdän-Methylkohlenstoff-Bindung vorlag (Tabelle 1)^[3]. Außer TeO_2 ließen sich erwartungsgemäß auch SO_2 und SeO_2 in diese Bindung einschieben [Gl. (a)].

Analog zur Synthese von (1) konnten wir aus $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Br}$ und LiC_6H_5 das Phenyl-Derivat (5) herstellen^[2]. Die Mo—C_{Phenyl}-Bindung erwies sich jedoch als weniger reaktiv als die Mo—C_{Methyl}-Bindung in (1); mit (5) gelingt lediglich der SO_2 -Einschub [Gl. (b)].

Die Spezies (1)–(6) wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- sowie teilweise durch Massenspektren charakterisiert. Die monomolekulare Zusammensetzung der Verbindungen (2)–(4) ergibt sich durch Molekulargewichtsbestimmung an (2) (gef. 327 (322), osmometrisch, Dichlorethan) und Vergleich der ¹H-NMR- sowie IR-Spektren von (2), (3), (4) und (6). Das Phenyl-Derivat (6) war von uns bereits durch Umsetzung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{I}$ mit $\text{AgSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erhalten worden^[4]. Eine Röntgen-Strukturanalyse der Komplexe (1)–(6) war aufgrund ihrer thermischen Instabilität nicht möglich; (2) ist bei Raumtemperatur einige Stunden, (1), (3) und (4) wenige Minuten haltbar.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) erscheint das Signal für die Methylprotonen in (1) aufgrund der hohen Elektronendichte am Methylkohlenstoffatom bei $\delta = -0.25$; (1) ist damit nach den Vorstellungen über den Mechanismus einer EO_2 -Insertion^[3] für einen derartigen Einschub geradezu prädestiniert. Die Signale für die CH_3 -Protonen in den EO_2 -Insertionsprodukten (2)–(4) erscheinen erwartungsgemäß bei tieferem Feld; die ν_{CO} -Banden der Komplexe (2)–(4) und (6) sind gegenüber denen der Methyl- (1) bzw. Phenylverbindung (5) nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen (1)–(6).

	ν_{CO} (CH_2Cl_2 , vs)	IR [cm^{-1}] Nujol, KBr-Fenster	¹ H-NMR (δ -Werte, TMS)		
			C_7H_7 (s, 7 H)	CH_3 (s, 3 H)	C_6H_5
(1)	1975, 1930		5.25	–0.25	
(2)	2020, 1975	650 940	1150, 1035, 940	5.70	2.80
(3)	2000, 1940	565	1070, 887	5.28	2.32
(4)	1990, 1930	470	960, 785, 750, 695	5.30	2.33
(5)	1985, 1935		5.26	6.88 (m, 3 H) 7.40 (m, 2 H)	
(6)	2030, 1990		1155, 1085, 1025, 1015, 995	5.15	7.47 (m, 3 H) 7.72 (m, 2 H)

Arbeitsvorschrift

Im Metallverdampfer^[4] wurden 400 mg (4.5 mmol) SeO_2 bei -196°C auf eine Ethermatrix (50 cm³) innerhalb von 2 h aufgedampft (20 A, 220 V), auf -78°C erwärmt und mit einer ebenfalls -78°C kalten Tetrahydrofuranlösung (30 cm³) von 100 mg (0.4 mmol) (1) versetzt. Die Lösung wurde 1 Woche bei dieser Temperatur belassen; in diesem Zeitraum erfolgte ein Farbumschlag von grün nach rot. Das Gemisch wurde mittels Tief temperaturchromatographie (-20°C , Merck Silicagel 60; 0.040–0.63 mm, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ 1:1, 30 × 2.5 cm) aufgearbeitet. Es wurden zwei Zonen eluiert: Die erste, grüne Zone war nicht umgesetztes (1), die zweite, rote Zone war (3); Ausbeute 44 mg, 30% bezogen auf (1).

(4) wird analog hergestellt (220 V, 70 A), die Reaktionszeit beträgt allerdings acht Wochen (Ausbeute 5–8%). Die rot-

braunen Mikrokristalle von (3) und (4) sind unter Inertgas bei -78°C einige Tage bzw. eine Stunde, bei Raumtemperatur einige Minuten haltbar. (3) ist in CH_2Cl_2 und in polaren Lösungsmitteln, (4) in Ether und in polareren Lösungsmitteln löslich. Die Lösungen von (3) und (4) zersetzen sich bei Raumtemperatur in wenigen Minuten.

Eingegangen am 14. Juli 1980 [Z 751 b]

[1] a) G. Vitzhum, E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971); b) I. P. Lorenz, Angew. Chem. 90, 60 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 53 (1978).

[2] W. Dell, M. L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse.

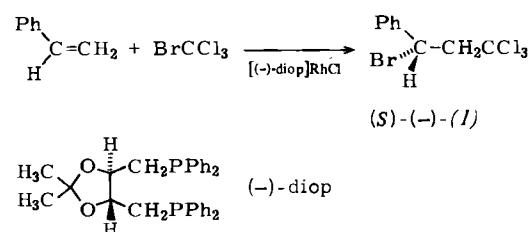
[3] S. E. Jacobsen, A. Wojciech, J. Am. Chem. Soc. 96, 6962 (1974); Inorg. Chim. Acta 10, 229 (1974).

[4] D. Mohr, H. Wienand, M. L. Ziegler, Z. Naturforsch. B 31, 66 (1966).

[(-)-diop]RhCl-katalysierte asymmetrische Addition von Bromtrichlormethan an Styrol

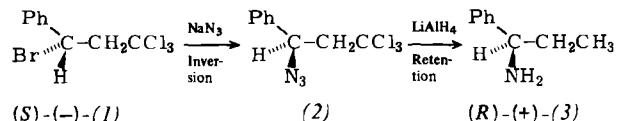
Von Shinji Murai, Ryoji Sugise und Noboru Sonoda^[1]

Für die Entstehung chiraler Verbindungen durch Übergangsmetall-katalysierte Bildung von C—H-, C—C-, C—Si- und C—O-Bindungen gibt es mehrere Beispiele^[11], doch ist unseres Wissens keine solche Reaktion unter Bildung von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen bekannt^[2]. Wir beschreiben hier das erste Beispiel für eine asymmetrische, durch einen chiralen Übergangsmetall-Komplex katalysierte Reaktion, bei der das Chiralitätszentrum durch Knüpfung einer C—Br-Bindung entsteht.



Bromtrichlormethan ergibt mit Styrol in Gegenwart des optisch aktiven Phosphan-Rhodium-Komplexes $[(\text{-})\text{-diop}]\text{RhCl}$ ^[3] das 1:1-Addukt (1) in einer chemischen Ausbeute von 26% (siehe Arbeitsvorschrift). Der Drehwert von (1) betrug $[\alpha]_D = -22.5$ ($c = 10.7$, C_6H_6); das entspricht >32% Enantiomerenüberschuß und (S)-Konfiguration.

Enantiomerenüberschuß und absolute Konfiguration wurden an gesondert hergestelltem (1) mit $[\alpha]_D = -11.3$ ($c = 10.7$, C_6H_6) bestimmt. Das daraus mit überschüssigem NaN_3 erhältene Azid (2) wurde nicht isoliert, sondern direkt mit LiAlH_4 zu (*R*)-(+)1-Phenyl-1-propylamin (3) umgesetzt (siehe Arbeitsvorschrift), dessen Drehwert $[\alpha]_D = +3.43$ ($c = 8.4$, C_6H_6) einer optischen Reinheit von 16% entspricht^[4]. Demnach hat das Addukt (S)-(−)-(1) mit $[\alpha]_D = -22.5$ einen Enantiomerenüberschuß von >32%.



[*] Prof. Dr. S. Murai [*], R. Sugise, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Yamada-Kami, Suita 565, Osaka (Japan)

[+] Korrespondenzautor.