

im Metallverdampfer und Kondensation in eine Ethermatrix bei -196°C . Mit dem von uns hergestellten $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{CH}_3$ (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 $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{Br}$ und LiC_6H_5 das Phenyl-Derivat (5) herstellen^[2]. Die $\text{Mo}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ -Bindung erwies sich jedoch als weniger reaktiv als die $\text{Mo}-\text{C}_{\text{Methyl}}$ -Bindung in (1): mit (5) gelingt lediglich der SO_2 -Einschub [Gl. (b)].

Die Spezies (1)–(6) wurden durch Elementaranalyse, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - 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 $^1\text{H-NMR}$ - sowie IR-Spektren von (2), (3), (4) und (6). Das Phenyl-Derivat (6) war von uns bereits durch Umsetzung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{I}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) erscheint das Signal für die Methylprotonen in (1) aufgrund der hohen Elektrophilie 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}]			$^1\text{H-NMR}$ (δ Werte, TMS)		
		ν_{C} (vs) Nujol, KBr-Fenster	ν_{C} (s)	ν_{O} (s)	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	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 cm^3) innerhalb von 2 h aufgedampft (20 A, 220 V), auf -78°C erwärmt und mit einer ebenfalls -78°C kalten Tetrahydrofuranlösung (30 cm^3) 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 Tieftemperaturchromatographie (-20°C , Merck Silicagel 60; $0.040\text{--}0.63\text{ mm}$, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ 1:1, $30 \times 2.5\text{ cm}$) 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 polaren Lösungsmitteln löslich. Die Lösungen von (3) und (4) zersetzen sich bei Raumtemperatur in wenigen Minuten.

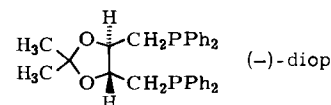
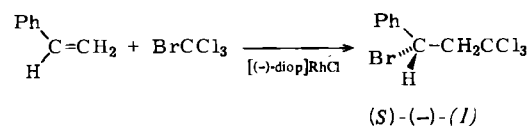
Eingegangen am 14. Juli 1980 [Z 751 b]

- [1] a) G. Vitzum, E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971); A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 12, 32 (1974); b) J. 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. Wojcicki, 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).

$[(-)\text{-diop}]\text{RhCl}$ -katalysierte asymmetrische Addition von Bromtrichlormethan an Styrol

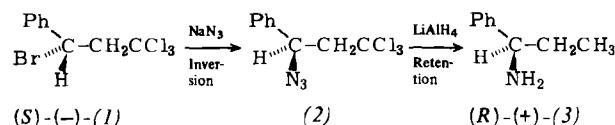
Von Shinji Murai, Ryoji Sugise und Noboru Sonoda^[*]

Für die Entstehung chiraler Verbindungen durch Übergangsmetall-katalysierte Bildung von C-H , C-C , C-Si und C-O -Bindungen gibt es mehrere Beispiele^[1], 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 $[(-)\text{-diop}]\text{RhCl}$ ^[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 erhaltene 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.

Es sei angemerkt, daß die optische Reinheit höher als 32% ist, falls die S_N2 -Reaktion von (1) mit NaN_3 unter partieller Racemisierung verläuft^[5].

Da viele Übergangsmetall-Katalysatoren für die Addition von organischen Halogeniden an Olefine bekannt sind^[6] und eine Fülle von chiralen Liganden zur Verfügung steht^[11], eröffnet der hier mitgeteilte Befund neue Möglichkeiten für die asymmetrische Synthese.

Arbeitsvorschrift

(S)-(-)-(1): Zu einer Lösung von 9.36 g (90 mmol) Styrol und 4.64 g (22.5 mmol) BrCCl_3 in 30 cm^3 EtOH wurde eine Lösung von [(−)-diop]RhCl^[3] gegeben, die aus 0.108 g (0.30 mmol) $[\text{RhCl}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ ^[7] und 0.164 g (0.33 mmol) (−)-diop^[3] in 15 cm^3 C_6H_6 unter N_2 hergestellt worden war. Die Mischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt; dabei änderte sich ihre Farbe nach etwa 30 min von grün in dunkelbraun. Einengen und Destillieren ergaben 1.78 g (26%) (S)-(-)-(1), $K_p = 87\text{--}91^\circ\text{C}/0.6\text{ Torr}$ ^[8].

Umwandlung (1) → (3): 8.51 g (28.2 mmol) gesondert hergestelltes (1) mit $[\alpha]_D = -11.3$ ($c = 10.3$, C_6H_6) setzte man einer Lösung von 4.29 g (66 mmol) NaN_3 in 162 cm^3 EtOH/ H_2O (4:1) zu. Die Mischung wurde 36 h auf 50°C erhitzt, abgekühlt und mit 75 cm^3 H_2O , 100 cm^3 $n\text{Bu}_2\text{O}$ und 125 cm^3 40% wäßriger CaCl_2 -Lösung behandelt. Die wäßrige Phase wurde mit $n\text{Bu}_2\text{O}$ extrahiert ($3 \times 50\text{ cm}^3$). Nach Trocknen über MgSO_4 tropfte man die vereinigten $n\text{Bu}_2\text{O}$ -Lösungen des Azids (2) bei 15°C in eine Suspension von 16 g (420 mmol) LiAlH_4 in $n\text{Bu}_2\text{O}$. Die Mischung wurde 15 h auf 100°C erhitzt, abgekühlt und mit 4N HCl angesäuert. Die wäßrige Phase wurde mit Et_2O gewaschen ($2 \times 40\text{ cm}^3$), mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht, auf 100°C erhitzt, um anorganische Salze aufzulösen, abgekühlt und mit Et_2O extrahiert ($4 \times 100\text{ cm}^3$). Die etherische Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und danach destilliert [0.897 g (25%) Rohprodukt, $K_p \approx 100^\circ\text{C}$ (Badtemperatur)/10 Torr]. Erneute Destillation ergab chemisch reines (R)-(+)-(3) mit $[\alpha]_D = +3.43$ ($c = 8.3$, C_6H_6) entsprechend 16% Enantiomerenüberschuß^[4].

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 758]

- [1] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* 10, 175 (1978).
- [2] G. Berti und A. Marsili (*Tetrahedron* 25, 4515 (1969)) berichteten über die asymmetrische Bromierung von Olefinen in Gegenwart von Cinchona-Alkaloiden, die in beinahe stöchiometrischen Mengen verwendet wurden; B. Boutevins und E. B. Dongla (*Tetrahedron Lett.* 1977, 4315) beschrieben die FeCl_3 -katalysierte Addition von CCl_4 an das optisch aktive Olefin (−)-Menthylacrylat.
- [3] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6429 (1972).
- [4] Als Höchstwert für die optische Drehung von (R)-(+)-(3) wurden $[\alpha]_D = +21.7$ (C_6H_6) mitgeteilt; K. Harada, J. Oh-hashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 960 (1970).
- [5] Die Reaktion von 1-Chlor-1-phenylethan mit NaN_3 in 80% EtOH verläuft nach F. Hiron, E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.* 1960, 795, mit 30% Racemisierung.
- [6] F. Minisci, *Acc. Chem. Res.* 8, 165 (1975); J. K. Kochi: *Organometallic Mechanism and Catalysis*, Academic Press, New York 1978, Kap. 6 und 8.
- [7] L. Porri, A. Lionetti, G. Allegra, A. Immirzi, *Chem. Commun.* 1965, 336.
- [8] $K_p = 92^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$; M. S. Kharasch, O. Reinmuth, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1105 (1947).

Insertion von —CN in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung: ein Weg zu Methylenaminocarben-Komplexen

Von Helmut Fischer und Ulrich Schubert^[*]

Azomethine, $\text{R}^1\text{—N=CR}^2\text{R}^3$, reagieren aufgrund der Polarität der CN-Bindung mit einer Vielzahl von Substraten^[1].

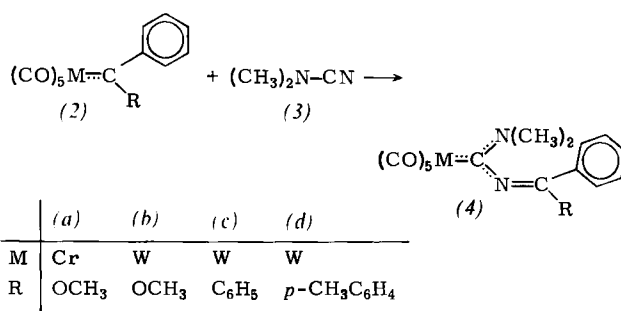
[*] Dr. H. Fischer, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Komplexe, die durch Ersatz eines der Substituenten (R^1 , R^2 oder R^3) entstehen, sind somit besonders geeignet, den Einfluß von metallorganischen Fragmenten auf die Reaktivität organischer funktioneller Gruppen zu studieren. Methylenaminocarben-Komplexe



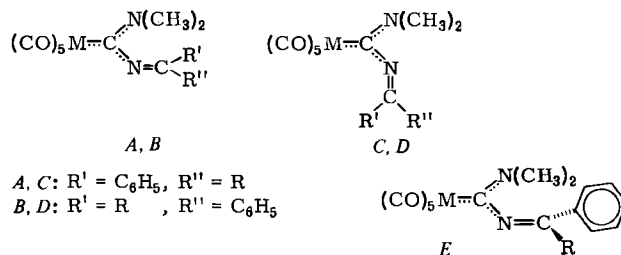
lassen wegen des großen Elektronendefizits am Carbenkohlenstoffatom eine zusätzliche Polarisierung und damit Aktivierung der N=C -Bindung erwarten.

Verbindungen des Typs (1) sind jetzt durch Umsetzung von Arylcarben(pentacarbonyl)chrom(0) und -wolfram(0) (2) mit Cyanamiden wie (3) einfach zugänglich. Die Komplexe (2) reagieren bereits bei Raumtemperatur in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln mit Dimethylcyanamid (3) unter Insertion der CN-Gruppe in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung nahezu quantitativ zu Pentacarbonyl[dimethylamino(methylenamino)carben]chrom(0) und -wolfram(0) (4)^[2].



Die neuen, gelben, bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabilen kristallinen Produkte (4) sind in polaren Solventien gut, in unpolaren mäßig löslich. Während die Lage der ν_{CO} -Banden kaum mit R variiert, wird die C=N -Streckschwingung (KBr-Verreibung) stärker beeinflusst: 1680 (4a), 1677 (4b), 1644 (4c) und 1636 (4d) cm^{-1} ; zum Vergleich: 1666 cm^{-1} ($\text{H}_5\text{C}_6\text{—N=C(C}_6\text{H}_5\text{)OCH}_3$) und 1611 cm^{-1} ($\text{H}_5\text{C}_6\text{—N=C(C}_6\text{H}_5)_2$)^[3].

Die beiden Singulets in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die N—CH_3 -Protonen deuten auf partiellen Doppelbindungscharakter der $\text{C}_{\text{carb}}\text{—N(CH}_3)_2$ -Bindung hin. Außerdem folgt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, daß nur ein Isomer (A, B, C, D oder E) entsteht.



Bei allen vier Isomeren mit parallelen π -Systemen (A–D) sind erhebliche sterische Wechselwirkungen der Azomethin-Gruppe entweder mit dem Metallcarbonylrest oder mit der bei Aminocarben-Komplexen zur Carbenebene coplanaren Aminogruppe zu erwarten. Nach der Röntgen-Strukturanalyse von (4a)^[4] liegt das Isomer E vor (Torsionswinkel N1—C1—N2—C2 : 100.6°); einen Hinweis darauf gab bereits die gelbe Farbe von (4), da bei A–D das erste Absorptionsmaximum bei deutlich höheren Wellenlängen zu erwarten wäre. Die gleiche Länge der Abstände C1—N1 und C1—N2 (siehe Abb. 1) beweist, daß sich trotzdem beide Stickstoffatome in π -Wechselwirkung mit dem Carbenkohlenstoff be-