

Es sei angemerkt, daß die optische Reinheit höher als 32% ist, falls die S_N2-Reaktion von (1) mit NaN₃ 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^[1], 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) BrCCl₃ in 30 cm³ EtOH wurde eine Lösung von [(-)-diop]RhCl^[3] gegeben, die aus 0.108 g (0.30 mmol) [RhCl(C₈H₁₄)₂]^[7] und 0.164 g (0.33 mmol) (-)-diop^[3] in 15 cm³ C₆H₆ unter N₂ 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=87–91 °C/0.6 Torr^[8].

Umwandlung (1)→(3): 8.51 g (28.2 mmol) gesondert hergestelltes (1) mit [α]_D=-11.3 (c=10.3, C₆H₆) setzte man einer Lösung von 4.29 g (66 mmol) NaN₃ in 162 cm³ EtOH/H₂O (4:1) zu. Die Mischung wurde 36 h auf 50 °C erhitzt, abgekühlt und mit 75 cm³ H₂O, 100 cm³ nBu₂O und 125 cm³ 40% wäßriger CaCl₂-Lösung behandelt. Die wäßrige Phase wurde mit nBu₂O extrahiert (3×50 cm³). Nach Trocknen über MgSO₄ tropfte man die vereinigten nBu₂O-Lösungen des Azids (2) bei 15 °C in eine Suspension von 16 g (420 mmol) LiAlH₄ in nBu₂O. Die Mischung wurde 15 h auf 100 °C erhitzt, abgekühlt und mit 4N HCl angesäuert. Die wäßrige Phase wurde mit Et₂O gewaschen (2×40 cm³), mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht, auf 100 °C erhitzt, um anorganische Salze aufzulösen, abgekühlt und mit Et₂O extrahiert (4×100 cm³). Die etherische Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und danach destilliert [0.897 g (25%) Rohprodukt, K_p≈100 °C (Badtemperatur)/10 Torr]. Erneute Destillation ergab chemisch reines (R)-(+)-(3) mit [α]_D=+3.43 (c=8.3, C₆H₆) entsprechend 16% Enantiomerenüberschüß^[4].

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 758]

- [1] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* 10, 175 (1978).
- [2] G. Berti and 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. Boulevrin and E. B. Dongla (*Tetrahedron Lett.* 1977, 4315) beschrieben die FeCl₃-katalysierte Addition von CCl₄ 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 [α]_D=+21.7 (C₆H₆) mitgeteilt; K. Harada, J. Oh-hashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 960 (1970).
- [5] Die Reaktion von 1-Chlor-1-phenylethan mit NaN₃ 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 °C/0.2 Torr; M. S. Kharasch, O. Reinmuth, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1105 (1947).

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

Von Helmut Fischer und Ulrich Schubert^[*]

Azomethine, R¹—N=CR²R³, reagieren aufgrund der Polarität der CN-Bindung mit einer Vielzahl von Substraten^[1].

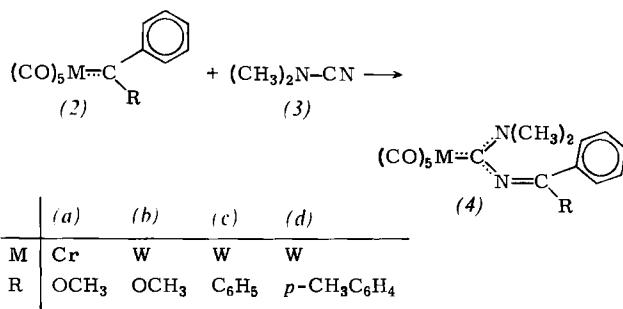
[*] Dr. H. Fischer, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Komplexe, die durch Ersatz eines der Substituenten (R¹, R² oder R³) entstehen, sind somit besonders geeignet, den Einfluß von metallorganischen Fragmenten auf die Reaktivität organischer funktioneller Gruppen zu studieren. Methylenaminocarben-Komplexe



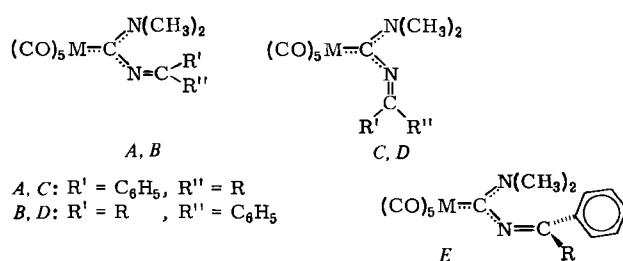
lassen wegen des großen Elektronendefizits am Carbenkohlenstoffatom eine zusätzliche Polarisierung und damit Aktivierung der N=C-Bindung erwarten.

Verbindungen des Typs (1) sind jetzt durch Umsetzung von Arylcaren(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-Carbonenkohlenstoff-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 (H₅C₆—N=C(C₆H₅)OCH₃) und 1611 cm⁻¹ (H₅C₆—N=C(C₆H₅)₂)^[3].

Die beiden Singulette in den ¹H-NMR-Spektren für die N—CH₃-Protonen deuten auf partiellen Doppelbindungscharakter der C_{Carb}—N(CH₃)-Bindung hin. Außerdem folgt aus den ¹H-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-

finden. Aufgrund der gefundenen Geometrie muß für C1—N2 eine ungewöhnliche n_{π} — p_{π} -Bindung angenommen werden. Der Beitrag des Metallcarbonyl-Fragments zur elektronischen Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs wird wegen des Beitrags der beiden organischen Substituenten geringer, erkenntlich am sehr langen Cr—C1-Abstand, der in dieser Größe selbst bei Aminocarben-Komplexen nur selten angetroffen wird^[5].

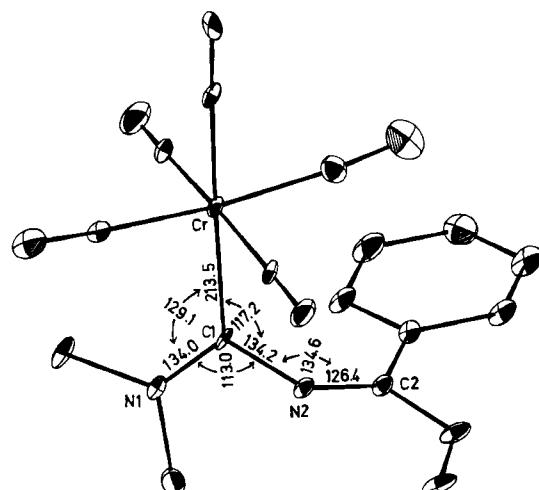


Abb. 1. Struktur des Komplexes (4a) im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet. Standardabweichungen: 0.4–0.7 pm und 0.3–0.4°.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4d) (in Hexachlorbutadien) ändert sich bis zu dessen Zersetzung, bei der sich die Lösung braun färbt, nicht. Eine Isomerisierung von *E* zu *A* und/oder *B* oder zu *C* und/oder *D* lässt sich somit für (4d) nicht nachweisen.

(4) bildet sich aus (2) und (3) nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Bei einer Reihe von Diphenylcarben(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen, bei denen eines der beiden *p*-Wasserstoffatome durch eine Donor- oder durch eine Acceptorgruppe ersetzt ist, zeigen die Geschwindigkeitskonstanten *k* gute positive Korrelation mit den Hammettschen σ -Konstanten^[6]. Dies legt einen nucleophilen Angriff des negativ polarisierten Stickstoffs der CN-Gruppe von (3) am δ^+ -polarisierten Carbenkohlenstoff von (2) im ersten Reaktionsschritt nahe. Anschließend findet – wahrscheinlich unter Durchlaufen eines Metallacyclus – die Insertion in die M—C_{Carb}-Bindung statt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung der Insertion von Inaminen in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Carben-Komplexen abgeleitet^[7a] und für die Ethoxyacetylen-Einschiebung bei den gleichen Verbindungen vermutet^[7b].

Komplexe des Typs (1) waren bisher lediglich durch Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) mit Oximen oder Diphenylmethanimin^[8a] und von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit 1-Aminoethanol^[8b] zugänglich. Auf eine Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindungen wurde jedoch hauptsächlich wegen der schlechten Ausbeuten (5.7 bis 21%) verzichtet. Außerdem konnten durch Addition von Amino(methyl)carben- oder Amino(phenyl)carben(pentacarbonyl)chrom(0) an *N,N*-Diethyl-1-propinylamin zwei in der Methylengruppe aminosubstituierte Komplexe [$\text{R}^2 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$] erhalten werden^[9].

Arbeitsvorschrift

1.0 mmol (2) und 1.05 bis 1.10 mmol (3) werden in 3 cm³ Ether eine [(2c)] bis 10 h [(2a)] bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung färbt sich dabei hellgelb. Nach Entfer-

nen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand noch dreimal mit jeweils 5 cm³ Pentan gewaschen; das Pentan wird abdekantiert. Nach mehrstündigem Trocknen im Wasserstrahlvakuum erhält man (4) analysenrein. (4a)–(4d): $F_p = 69, 79, 130$ (Zers.), 106 °C; Ausb. 85, 75, 80, 81%.

Eingegangen am 17. März 1980 [Z 718a]

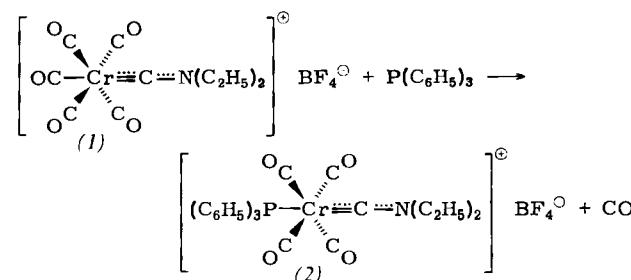
- [1] Vgl. hierzu S. Patai: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley-Interscience, London 1970.
- [2] Die Struktur von (4) ist durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren, Elementaranalyse und Röntgen-Strukturanalyse [von (4a)] gesichert.
- [3] J. Fabian, M. Legrand, P. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 1499.
- [4] (4a), triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$ ($Z=2$), $a=837.8(6)$, $b=944.4(10)$, $c=1230.2(11)$ pm, $\alpha=86.16(8)$, $\beta=107.24(6)$, $\gamma=103.37(6)$ °, $V=904 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{rec}}=1.404$ g/cm³; 3159 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), M_{OKu} , Graphitmonochromator, $\lambda=71.069$ pm; 2391 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.2 \sigma(F_0)$), $R=0.057$; Syntex P2₁/XTL.
- [5] E. O. Fischer, R. B. A. Pardy, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 181, 37 (1979), zit. Lit.
- [6] H. Fischer, unveröffentlicht.
- [7] a) H. Fischer, K. H. Dötz, Chem. Ber. 113, 193 (1980); b) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. 101, 7282 (1979).
- [8] a) L. Knauf, E. O. Fischer, Chem. Ber. 103, 3744 (1970); b) J. Organomet. Chem. 31, C68 (1971).
- [9] K. H. Dötz, J. Organomet. Chem. 118, C13 (1976).

Ligandenmobilität in Carbin-Komplexen^{**}

Von Helmut Fischer, Andreas Motsch, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer[†]

Pentacarbonyl(halogencarben)metall-Komplexe interessieren als potentielle Zwischenstufen bei der Synthese von Halogeno(tetracarbonyl)carbinmetall-Komplexen aus Carben-Komplexen und Trihalogeniden von Elementen der 3. Hauptgruppe^[1]. So lagert sich Pentacarbonyl[diethylamino(halogen)carben]chrom(0), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{X})\text{NEt}_2]$ (3), X = Cl, Br, I, spontan in Lösung unter CO-Abspaltung zu *trans*-X(CO)₄CrCNEt₂ (5) um^[2]. Ein Austausch der *trans*-CO-Gruppe gegen einen anderen neutralen Liganden sollte wertvolle Information über den Ablauf dieser Umlagerung eines Carben-Komplexes in einen Carbin-Komplex liefern.

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat (1)^[3] reagiert mit Triphenylphosphan nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Halbwertszeit in 1,1,2-Trichlorethan bei 25 °C 68 s) zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)triphenylphosphanchrom-tetrafluoroborat (2) (rotbraune Kristalle, Zers. ab 120 °C)^[4].



Das *cis*-Isomer von (2) ließ sich nicht nachweisen. Bei der zur Herstellung von (3) aus (1) und Tetraalkylammoniumhalogeniden analogen Umsetzung von (2) mit (C₄H₉)₄NX erhielten wir jedoch nicht *trans*-Tetracarbonyl[diethylami-

[†] Dr. H. Fischer [†], Dipl.-Chem. A. Motsch, Dr. U. Schubert, Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[‡] Korrespondenzautor.

[**] Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Fischer, J. Organomet. Chem. 197, 303 (1980).