

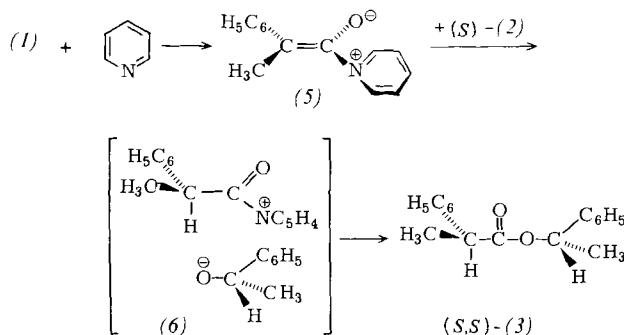
Tabelle 1. Diastereomerenverhältnis des Esters (3) bei der Umsetzung von Phenylmethylketen (1) mit racemischem 1-Phenylethanol (2) in Toluol mit und ohne Zusatz von Basen.

Versuch Nr.	c ₀ (2) [mol/L]	Base [a]	(1):(2):Base Mol-Verh.	T [°C]	(3) threo:erythro [b]
1	1.0	—	1:50	25	71:29
2	0.2	—	1:40	25	60:40
3	1.0	—	1:10	25	63:37
4	1.0	Py	1:10:5	25	84:16
5	1.0	Py	1:10:1	25	84:16
6	1.0	Py	1:10:1 [c]	25	84:16
7	1.0	Py	1:10:0.1	25	82:18
8	1.0	Py	1:1:1	25	83:17
9	0.1	Py	1:1:1	25	84:16
10	0.1	Py	1:1:0.6	25	87:13
11	0.1	Py	1:1:0.1	25	86:14
12	0.1	Py	1:10:1	25	81:19
13	0.1	Py	1:1:1	-40	89:11
14 [d]	0.1	Py	1:1:1	-40	88:12
15	0.1	Py	1:1:1 [c]	-40	90:10
16	0.1	Py	1:1:1 [c]	-80	91:9
17	0.1	Py	1:10:20	-40	90:10
18 [d]	0.1	Py	1:10:20	-40	89:11
19	0.1	DABCO	1:1:1	-40	90:10
20	0.1	4-Pic	1:1:1	-40	89:11
21	0.1	NEt ₃	1:1:1	-40	86:14
22	0.1	DMA	1:1:1	-40	76:24
23	0.1	DIEA	1:1:1	-40	72:28
24	0.1	2,6-Lu	1:1:1	-40	66:34
25	0.1	DMPP	1:1:1	-40	60:40
26	0.1 [e]	Py	1:1:1	-40	88:12
27	0.1 [e]	Py	1:10:20	-40	87:13
28 [d]	0.1 [e]	Py	1:10:20	-40	87:13

[a] Py = Pyridin; DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; 4-Pic = 4-Picolin; NEt₃ = Triethylamin; DMA = N,N-Dimethylanilin; DIEA = Diisopropyl(ethyl)amin; 2,6-Lu = 2,6-Lutidin; DMPP = Dimethyl(phenyl)phosphan. [b] (R,R)+(S,S):(R,S)+(S,R). [c] Inverse Reaktionsführung: Base und (1) wurden gemischt und dann mit (2) versetzt. [d] Versuch mit (S)-(-)-(2). [e] Versuch in Diethylether.

im Molverhältnis 1:1:1 bei 0°C isolierten wir in 77% Ausbeute das Diastereomeregemisch von (3) (nach GC (S,S):(R,S)=88:12), aus dem durch einmaliges Umlösen aus n-Pentan das reine (S,S)-Diastereomer (3) gewonnen wurde. Durch Hydrolyse des Rohproduktes mit konz. HCl erhielten wir (S)-(+)-Hydratropasäure (S)-(+)-(4) mit $[\alpha]_D^{25}$ (Aceton) +69.9^[5]. Dies entspricht 73.2% optischer Reinheit oder einem Enantiomerenverhältnis 87:13 in Übereinstimmung mit den Befunden in Tabelle 1. Da (S)-(-)-1-Phenylethanol (2) zurückgewonnen werden kann, dient es lediglich als optisch aktiver Hilfsstoff: Hydratropasäure ist bei einmaligem Umlösen von (3) auf diesem Weg in hoher Enantiomerenreinheit zugänglich. Dabei läßt sich sogar die Isolierung des empfindlichen Ketens (1) umgehen, wenn man es in situ aus Hydratropasäurechlorid mit Triethylamin in Toluol erzeugt (Molverhältnis 1:1, 2 h, 25°C) und anschließend bei 0°C mit Pyridin und (S)-(-)-(2) umsetzt (Molverhältnis 1:1:1). Nach 1 h isolierten wir 59% (3) im Diastereomerenverhältnis (S,S):(R,S)=79:21.

Der Befund, daß mit racemischem 1-Phenylethanol (2) praktisch die gleiche Stereoselektivität bei der Synthese von (3) erzielt wird wie mit optisch aktivem (2), legt den Schluß nahe, daß die Übertragung des Protons und des Alkoholats auf ein Molekül Ketten (1) durch dasselbe Molekül (2) erfolgt und daß dabei die Protonenübertragung der entscheidende enantioselektive Schritt ist. Wir nehmen an, daß primär aus (1) und Pyridin ein Enolbetain, vermutlich in Konfiguration (5), entsteht. Dieses übernimmt in langsamer Reaktion bevorzugt „von unten“ ein Proton von (S)-



(2), wobei sich das Ionenpaar (6) bildet, das analog einer Ionenrekombination schnell zu (3) acyliert wird. Sogar im polaren Solvens Ether unterbleibt offenbar die Dissoziation des Ionenpaars (6), die bei Verwendung von rac-(2) zu einer Änderung der Stereoselektivität führen müßte^[6], weil dann der Acylierungsschritt selektivitätsbestimmend wäre. – Wir prüfen derzeit die Anwendungsbreite des Verfahrens und versuchen, das Prinzip der diastereoselektiven Protonenübertragung^[8] auf andere Verbindungen zu übertragen.

Eingegangen am 10. März 1980,
ergänzt am 5. Juni 1981 [Z 885]

- [1] a) E. Anders, E. Ruch, I. Ugi, *Angew. Chem.* 85, 16 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 25 (1973); b) siehe auch H. Pracejus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 634, 23 (1960), zit. Lit.
- [2] H. Pracejus, *Fortschr. Chem. Forsch.* 8, 493 (1967).
- [3] a) H. Pracejus, G. Kohl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 722, 1 (1969); b) H. Pracejus, *ibid.* 634, 9 (1960); c) T. Yamashita, H. Yasueda, Y. Miyauchi, N. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 1532 (1977); T. Yamashita, H. Yasueda, N. Nakamura, *ibid.* 52, 2165 (1979).
- [4] Diastereomerenverhältnisse >9:1 sind mit dieser Methode nur mehr schlecht zu differenzieren.
- [5] (R)-(-)-Hydratropasäure hat den maximalen Drehwert $[\alpha]_D^{25}$ –95.5 (c=1.5, Aceton); A. Fredga, *Ark. Kemi* 7, 241 (1955).
- [6] Die alternative Interpretation [7] der Resultate durch Bildung von racemischen N-(2-Phenylpropionyl)-pyridinium-Ionen aus (4) in einer Gleichgewichtsreaktion mit anschließender Acylierung von (2) wird zur Zeit geprüft.
- [7] Wir danken Prof. J. Kampmeier für diesen Vorschlag.
- [8] Siehe z. B. H. Matsushita, M. Noguchi, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 3715 (1975); L. Duhamel, *C. R. Acad. Sci. C* 282, 125 (1976).

Experimentelle Elektronendichtebestimmung eines μ -Methylen-Komplexes vom Dimetallacyclopropan-Typ^[**]

Von Dore Augusto Clemente, Bernard Rees, Giuliano Bandoli, Marina Cingi Biagini, Barbara Reiter und Wolfgang A. Herrmann^[*]

Metallverbrückende Methylen-Spezies sind von entscheidender Bedeutung bei der durch Metall-Oberflächen

[*] Dr. D. A. Clemente [†], Dr. B. Rees
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
Laboratoire de Cristallographie et Chimie Structurale
F-67 070 Strasbourg-Cédex (Frankreich)
Dr. G. Bandoli, Prof. Dr. M. Cingi Biagini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica
Via M. d'Azeglio 85, I-43 100 Parma (Italien)
Prof. Dr. W. A. Herrmann, B. Reiter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[†] Gegenwärtige Anschrift:
Istituto di Chimica e Tecnologia dei Radioelementi C.N.R.
Corso Stati Uniti, I-35 100 Padova (Italien)

[**] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom italienischen C.N.R. (Grant 780.176.803) sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 20. Mitteilung: Ch. Bauer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 209, C 13 (1981).

katalysierten Gasphasen-Zersetzung von Diazomethan; darüber hinaus gilt es als gesichert, daß reaktive μ -Methylen-Oberflächenkomplexe auch den Kettenaufbau bei der Fischer-Tropsch-Synthese mechanistisch dominieren^[1,2]. Anhand detaillierter MO-Rechnungen haben Hofmann et al.^[3a,b] und Lichtenberger et al.^[3c] den Brücken-Kohlenstoffatomen typischer Dimetallacyclopropane eine beträchtliche negative Ladung zugeschrieben. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse haben wir eine experimentelle Elektronendichtebestimmung des ersten, bereits 1975 von uns synthetisierten Dimetallacyclopropan (*1*)^[4] durchgeführt.

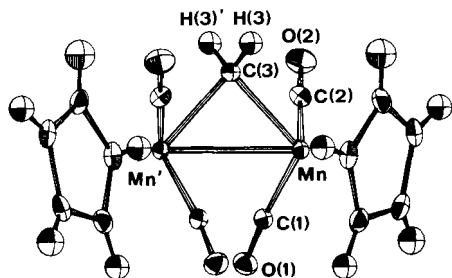


Abb. 1. Molekülstruktur von μ -Methylen-bis[dicarbonyl](η^5 -cyclopentadienyl)mangan ($Mn-Mn$) (*1*). – Zwei Einkristalle wurden in zwei Schichten von 0,28 bzw. $0,33 \pm 0,02$ mm Durchmesser geschnitten, mit Loctite-Lack überzogen und in eine Lindemann-Kapillare eingeschlossen. Die Röntgenbeugungs-Daten wurden mit einem Philips PW-1100-Diffraktometer (MoK_{α} -Strahlung) mit Kühleinheit (Leybold-Heraeus NCD-1) an einem mit N_2 -Gas umströmten Kristall bei 130 K (Chromel/Alumel-Meßsonde) ermittelt. Raumgruppe $Pccn$; $a = 716,1(4)$, $b = 1517,7(6)$, $c = 1270,3(6)$ pm (Mittelwerte von zwei Kristallen). Etwa 7500 bzw. 14000 beobachtete Reflexe wurden zu 6986 unabhängigen Reflexen gemittelt. Die Lorentz-, polarisations- und absorptionskorrigierten Intensitäten wurden mit Kleinste-Quadrate-Methoden miteinander korreliert. Die Struktur wurde durch wiederholte Fourier- und Patterson-Synthesen gelöst und unter Verwendung von 4283 Reflexdaten ($I \geq 3\sigma(I)$) durch Kleinste-Quadrate-Methoden für alle Atome verfeinert (isotrope Parameter nur für die H-Atome); $R(F) = 0,040$, $R(F^2) = 0,059$, $S(F^2) = 1,89$.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von (*1*) [a].

Mn—Mn'	279,9(0)	Mn—C(3)—Mn'	87,4(1)
Mn—C(1)	179,3(1)	C(3)—Mn—Mn'	46,3(0,5)
Mn—C(2)	177,8(1)	C(1)—Mn—Mn'	80,2(0,5)
Mn—C(3)	202,6(1)	C(2)—Mn—Mn'	106,5(0,5)
Mn—C _{cp} [b]	216,1	C(1)—Mn—C(2)	86,5(0,5)
Mn—C _c	179,4	C(1)—Mn—C(3)	113,8(0,5)
C(1)—O(1)	116,0(2)	C(2)—Mn—C(3)	77,6(0,5)
C(2)—O(2)	115,3(2)	Mn—C(1)—O(1)	172,8(1)
C(3)—H(3)	93(2)	Mn—C(2)—O(2)	178,9(1)
C _{cp} —C _{cp} [b]	141,7	H(3)—C(3)—H(3)'	108,8(1,5)
C _{cp} —H _{cp} [b]	94	C _{cp} —C _{cp} —C _{cp} [b]	108,0

[a] Alle Werte ohne Berücksichtigung thermischer Schwingungen. C_c kennzeichnet die Zentren der Cyclopentadienyl-Liganden (Cp). [b] Mittelwert.

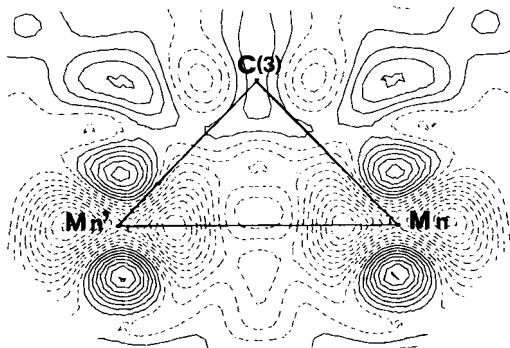


Abb. 2. Schnittdiagramm der $X-X$ -Deformationsdichte durch die Dimetallacyclopropan-Ebene (Mn, C(3), Mn'); Konturintervall $0,1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; gestrichelte Linienzüge für negative Deformationsdichten; Auflösung $2 \sin \theta_{\max} / \lambda = 1,41 \text{ \AA}^{-1}$ ($\theta_{\max} = 30^\circ$). Die mittlere Standardabweichung der so bestimmten $X-X$ -Deformationsdichte beträgt $0,07 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Das Molekül (*1*) (Abb. 1, Tabelle 1) ist durch zwei äquivalente einkernige Teilstrukturen charakterisiert, die über eine C_2 -Achse durch C(3) und den Mittelpunkt der Mn—Mn-Bindung in Beziehung stehen. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind innerhalb der Standardabweichungen planar und befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten der Dimetallacyclopropan-Ebene; dasselbe gilt für die beiden Sätze der Carbonyl-Liganden, wobei C(1) und C(2) 120 bzw. 137 pm von dieser Ebene entfernt sind. Die Winkel C(1)—Mn—C_c, C(2)—Mn—C_c und C(3)—Mn—C_c sind praktisch gleich ($122,0$, $121,3$ bzw. $121,0^\circ$); der Winkel Mn—Mn'—C_c beträgt $126,7^\circ$. Somit ist in (*1*) die Grundgeometrie der Stammverbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₃ weitgehend erhalten geblieben^[5].

Um sicherzustellen, ob zwischen den beiden Metallzentren eine Anhäufung von Ladungsdichte vorliegt oder ob die Einkern-Fragmente durch Mehrzentren-Bindung zwischen den Metallatomen und der Methylen-Brücke aneinander gebunden sind^[3c], haben wir die $X-X$ -Deformationsdichte in der Mn,C(3),Mn'-Ebene ermittelt (Abb. 2). Hierbei wurden der Datensatz mit den Reflexen niedriger Ordnung (LO) bis $\sin \theta / \lambda = 0,71 \text{ \AA}^{-1}$ ($\theta_{\max} = 30^\circ$) sowie die Fourier-Koeffizienten $\Delta F = F_o(LO) - F_c(HO)$ verwendet. Die Atomparameter des bei der Ermittlung von $F_c(HO)$ (HO , Reflexe höherer Ordnung) benutzten Strukturmodells resultierten aus der $30^\circ < \theta < 50^\circ$ -Verfeinerung. Interessanterweise findet man entlang des Mn—Mn'-Vektors keine Anhäufung von Ladungsdichte – der zu $-0,02 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ bestimmte Wert ist weit von der Signifikanzgrenze entfernt –, obwohl MO-Rechnungen unterschiedlicher Konvenienz übereinstimmend das Vorliegen direkter Metall-Metall-Bindungen in Dimetallacyclopropan-Gerüsten anzeigen^[3,6]. Einen ähnlichen Befund hat unlängst eine Elektronendichtebestimmung von $Mn_2(CO)_{10}$ erbracht^[7]. Man muß annehmen, daß die niedrige Elektronendichte entlang der Mn—Mn-Bindungen in diesen Molekülen auf unzureichende Überlappung der entsprechenden Metallorbitale zurückzuführen ist^[8]. Dagegen tritt entlang der Mn—C(3)-Bindung ein signifikanter Ladungsgradient auf; die Ladungsanhäufung ist in der Nähe des Brücken-Kohlenstoffatoms am größten. Diesbezüglich unterscheidet sich die CH_2 -verbrückte Verbindung (*1*) kaum von der CO-verbrückten Verbindung $(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)}_2$ ^[9], wenn man von einer etwas geringeren Ladungsanhäufung an der C-Brücke von (*1*) absieht. Dieser nur graduelle Unterschied könnte darauf zurückzuführen sein, daß die durch die Kleinste-Quadrate-Methode bestimmte Position von C(3) nicht exakt mit der tatsächlichen Position übereinstimmt. Für eine Carbonyl-Brücke hingegen erwartet man eine kleinere Positionsverschiebung, weil die „lone-pair“-Ladungsakkumulation von der starken Ladungsanhäufung in der CO-Bindung kompensiert wird.

Die hohe Ladungsdichte im Bereich der Methylen-Brücke bestätigt frühere MO-Rechnungen und ist auch mit NMR-Befunden an Dimetallacyclopropanen in Einklang^[1]. Erwähnt seien parameterfreie Fenske-Hall-Rechnungen, welche die Bindungsbeschreibung von (*1*) als effektiven Ladungstransfer von den Metallzentren zum Methylen-Liganden zusammenfassen und in einer Ladungsdichte von $-0,526 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ für das Brücken-Kohlenstoffatom resultieren^[3c]. Ein ähnlicher Wert ($-0,78 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) stammt aus der SCCC-MO-Behandlung von (*1*)^[6], die dem gesamten CH_2 -Fragment die Ladungsdichte $-0,92 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ zuordnet. Die hier vorgelegten Ergebnisse stimmen mit denen der ursprünglichen, für einen verwandten Rhodium-Komplex erstellten EHMO-Analyse^[3a,b] gut überein und weisen darauf hin, daß die nucleophile Aktivität von Dimetallacyclopropanen stets dann zum Zuge kommen muß,

wenn die Reaktivität solcher Systeme nicht durch die Natur der Metall-Metall-Bindung selbst gelenkt wird^[10].

Eingegangen am 11. Februar 1981 [Z 886]

CAS-Registry-Nummer:
(1): 57603-41-5

- [1] Übersichten: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90, 855 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 800 (1978); b) *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1981), im Druck; c) *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [2] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6181 (1980); vgl. [1b].
- [3] a) P. Hofmann, *Angew. Chem.* 91, 591 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 554 (1979); b) A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 63, 29 (1980); c) D. Calabro, D. L. Lichtenberger, W. A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* 97, 245 (1975).
- [5] Vgl. M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 172, C 39 (1979); M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck; zit. Lit.
- [6] D. Ajò, M. Casarin, G. Granozzi, I. Fragalà, XIIIth Cong. Naz. Chim. Inorg., Camerino (Italien) 1980, Abstract C 15 (CNDO-Rechnung). – SCCMO-Rechnungen: D. A. Clemente, B. Rees, unveröffentlichte Ergebnisse 1980.
- [7] M. Martin, B. Rees, A. Mitschler, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [8] Sehr wahrscheinlich ist das Fehlen größerer Ladungsdichte entlang der Mn—Mn-Bindung auf den sehr kleinen Wert der 3d(Metall)-Dichte im Zentrum dieser Bindung zurückzuführen. Nimmt man z. B. ein bindendes Orbital der Art $(2+2S)^{-1/2}(d+d')$ an (mit S als Maß für die Überlappung der metallzentrierten Orbitale d bzw. d'), so ergibt sich im Mittelpunkt der Mn—Mn-Bindung eine Dichte von $4(1+S)^{-1}d^2$ und eine Deformationsdichte mit fünf 3d-Elektronen des Metallatoms von $2(1-S)d^2/(1+S)$. Hieraus wiederum folgen Werte in der Größenordnung von nur $0.03 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$! Somit widersprechen die Ergebnisse der Elektronendichtebestimmung nicht dem Vorliegen einer Mn—Mn-Bindung. Mn—M-Bindungen in solchen Komplexen sind indirekt auch NMR-spektroskopisch klar diagnostizierbar [1b, c].
- [9] A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3390 (1978).
- [10] Beispiele: a) W. A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 92, 660 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 651 (1980); b) W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 63 (1981); c) M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. Abdul Malik, G. Wilkinson, *ibid.* 101, 4128 (1979); d) P. A. Dimas, E. N. Duesler, R. J. Lawson, J. R. Shapley, *ibid.* 102, 7787 (1980).

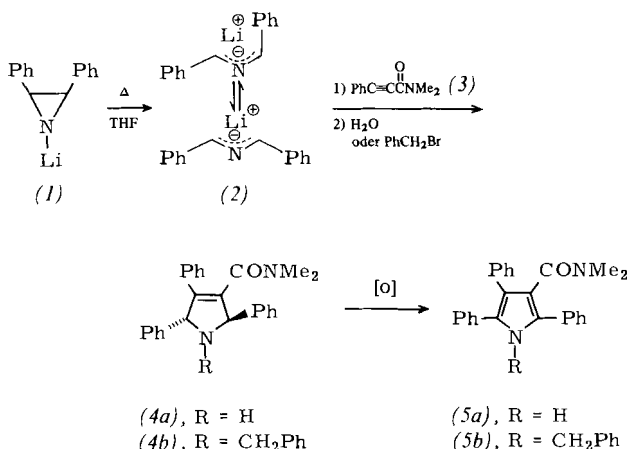
Anionische Cycloaddition an elektronenarme Alkine – Synthese und Stereochemie von 3-Pyrrolin-3-carbonsäure-*N,N*-dimethylamiden

Von Liliane Vo Quang, Henri Gaessler und Yen Vo Quang^[*]

1,3-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (2)^[1] reagiert mit Alkinen in quantitativer Ausbeute zu 3-Pyrrolinen^[2]. Um die Anwendbarkeit dieser Reaktion zu prüfen, setzten wir nun (2) mit Phenylpropioisäure-*N,N*-dimethylamid (3) um. Dabei entsteht 2,4,5-Triphenyl-3-pyrrolin-3-carbonsäure-*N,N*-dimethylamid (4a), ein Hinweis darauf, daß Alkine mit elektronenanziehenden Substituenten keineswegs ungeeignet^[3] für die anionische Cycloaddition sind.

Das *N*-lithiierte *cis*-2,3-Diphenylaziridin (1)^[1] wandelt sich in siedendem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon in das Anion (2) um, das seinerseits bei -70°C durch langsame Zugabe einer äquimolaren Menge des Alkins (3) abgefangen werden kann. Aus dem nach vollständigem Um-

satz (5 h, NMR-spektroskopisch kontrolliert) hydrolysierten Gemisch konnte in 46% Ausbeute das Pyrrolin (4a)^[4] isoliert werden. An der Luft oxidiert es sehr leicht – zum



Teil schon bei der Aufarbeitung sowohl im Dunkeln als auch bei Tageslicht, vollständig aber in Chloroform innerhalb weniger Stunden –, wobei das Pyrrol-Derivat (5a) entsteht. Aus dem Produktgemisch der Cycloaddition wurden noch das Pyrrol (5a) (22% Ausbeute) und ein polymeres Pyrrol (20%), das massenspektroskopisch charakterisiert wurde, gewonnen.

Mit der Methode nach Hill und Chan^[5] konnten wir zeigen, daß das 3-Pyrrolin (4a) bezüglich C-2 und C-5 *trans*-konfiguriert ist: Als Folge des Fehlens einer Symmetrieebene in α,α' -*trans*-disubstituierten heterocyclischen Aminen, in denen die beiden Substituenten gleich sind, sind die beiden CH₂-Protonen des jeweiligen *N*-Benzyl-Derivats stereochemisch und magnetisch nicht äquivalent; dieses Phänomen wurde z. B. am 1,3-Isoindolindicarbonsäure-dimethylester beobachtet^[6].

Setzt man das Reaktionsgemisch der Cycloaddition vor der Hydrolyse mit Benzylbromid um, so wird in 20% Ausbeute 1-Benzyl-2,4,5-triphenyl-3-pyrrolin-3-carbonsäure-*N,N*-dimethylamid (4b) erhalten, das an der Luft zum Pyrrol (5b) oxidiert wird. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum liegt nur das *trans*-Isomer (4b) vor (Tabelle 1). Die große Kopplungskonstante $J_{2,5}$ in (4a) und (4b) ist von gleicher Größenordnung wie sie früher für derartige Verbindungen gemessen wurde^[7].

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von (4) und (5) (δ -Werte, bezogen auf TMS).

Verb.	R	H-2	H-5	NMe ₂	Solvens
(4a)	2.40(s)	5.84(s)	5.84(s)	2.15(s), 2.70(s)	CDCl ₃
	2.40(s)	5.74(d)[a]	5.88(d)[a]	1.87(s), 2.46(s)	C ₆ D ₆
(4b)	3.82(d), 3.34(d)[b]	5.62(d)[a]	5.56(d)[a]	2.34(s), 2.69(s)	C ₆ D ₆
(5a)	9.4(s)	—	—	2.52(s), 2.82(s)	CDCl ₃
(5b)	5.11(s)	—	—	2.55(s), 2.79(s)	CDCl ₃

[a] $J_{2,5} = 5.6 \text{ Hz}$. [b] $J = 14.2 \text{ Hz}$.

Die beschriebene Route sollte sich allgemein eignen, stereospezifisch 3-Pyrrolin-Derivate zu synthetisieren, für die es erst relativ wenige Beispiele gibt, obwohl sie auch als biologisch aktive Verbindungen von Interesse sind^[8]. Wir haben auf diesem Weg auch 3-Diphenylphosphino-2,4,5-triphenyl-3-pyrrolin (31% Ausbeute; ¹H-NMR: $\delta = 5.72$ (d, H-2), 5.24 (d, H-5; $J_{2,5} = 4.5 \text{ Hz}$)) hergestellt.

Eingegangen am 22. Dezember 1980 [Z 875]

[*] Dr. Y. Vo Quang, Dipl.-Ing. H. Gaessler, Dr. L. Vo Quang
Laboratoire de Recherches de Chimie Organique
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)