

komplexiert wird. Baseinduzierte Eliminierung der Cyanogruppe zu **8** und anschließend höchstwahrscheinlich Protonierung<sup>[2d, 9]</sup> der 1-Methylengruppe führen zu **7**, das cyclisiert und sich nach Deprotonierung in **9** umwandelt.

Eingegangen am 10. September 1981 [Z 9]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 499-505

- [1] A. Eschenmoser in B. Zagalak, W. Friedrich: *Vitamin B<sub>12</sub>*, 3rd Eur. Symp., Zürich, de Gruyter, Berlin 1979, S. 89ff.
- [2] c) C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 263; d) S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnder, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1431.
- [6] Bei der anaeroben Cyclisierung eines Secoporphyrinogens zu Nickel(II)-C,D-tetrahydrocorrinaten wird als Nebenprodukt (ca. 4%) ein B,C,D-Hexadehydrocorrinat beobachtet [2c].
- [7] F. P. Monforts, *Angew. Chem.* 93 (1981) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 778.
- [8] G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1022.
- [9] V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 89 (1977) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 459.

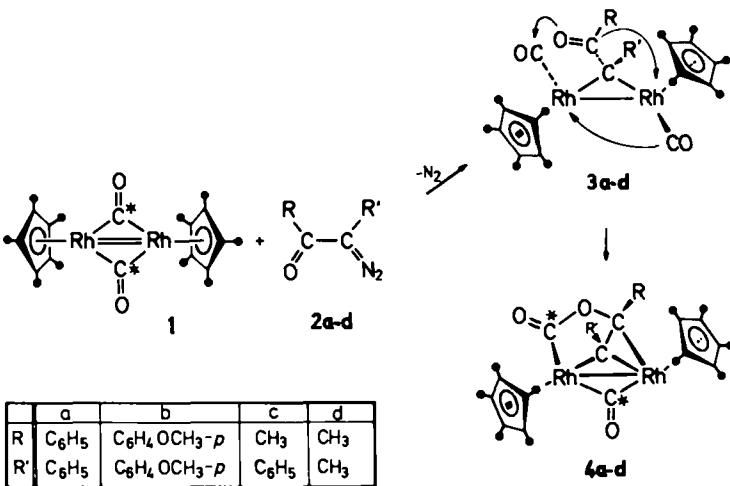
## Die Cycloaddition Carbonyl-flankierter Methylen-Brücken – ein neues Syntheseverfahren für Metallacyclen\*\*

Von Christine Bauer, Ernst Guggolz,  
Wolfgang A. Herrmann\*, Gangolf Kriechbaum und  
Manfred L. Ziegler

Von Diazoalkanen ausgehende Carben-Additionen an Metall-Metall-Mehrfachbindungen führen in der Regel problemlos zu Dimetallacyclopropanen. Wir berichten über einen Ausnahmefall – die erste Cycloaddition von Ketocarbenen an eine koordinativ ungesättigte Carbonylmethall-Verbindung.

Nach früheren Befunden<sup>[1, 5, 7, 10b]</sup> war zu erwarten, daß  $\alpha$ -Diazoketone **2a-d** mit der Dirhodium-Verbindung **1** die Dimetallacyclopropane **3a-d** bilden. **1** und **2a-d** reagieren zwar bei  $-40$  bis  $+25^\circ\text{C}$  zügig unter quantitativer  $\text{N}_2$ -Eliminierung, ergeben aber anstelle von **3a-d** ausschließlich deren neuartige Konstitutionsisomere **4a-d** (Reinausbeuten 80–95%). An **4a** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 2).

Fig. 2 zeigt, daß sich das von **2a** abgeleitete Ketocarben über die herkömmliche  $\mu, \eta^1$ -Fixierung an die  $\text{Rh}=\text{Rh}$ -Bindung von **1** hinaus mit dem O-Atom an einen CO-Liganden addiert. Diese Bindung [ $\text{C}(1)-\text{O}(2)$ ] vervollständigt einen fünfgliedrigen, nicht-planaren Metallacyclus. Zusätzlich wird das Keto-C-Atom  $\text{C}(3)$  an  $\text{Rh}(2)$  koordiniert, während die verbleibende CO-Gruppe die  $\text{RhRh}$ -Einfachbindung unsymmetrisch überbrückt. Trotz der praktisch gleichen, wie bei typischen  $\mu$ -Methylen-dirhodium-Komplexen liegenden Abstände  $\text{Rh}(1)-\text{C}(4)$  (202.8(7) pm) und  $\text{Rh}(2)-\text{C}(4)$  (205.6(6) pm)<sup>[5, 7, 10b]</sup> erfüllt der Schnittwinkel  $\theta$  ( $61.7^\circ$ ) zwischen dem Vektor  $\text{Rh}(1)-\text{Rh}(2)$  und der Ebene  $\text{C}(3), \text{C}(4), \text{C}(41)$  das Orthogonalitätskriterium dieser Verbindungsklasse nicht. Der Methylen-Charakter des von **2a** abgeleiteten Ketocarbens ist somit zugunsten der



Bildung einer  $\pi$ -olefinartigen Koordination von  $\text{C}(3)$  und  $\text{C}(4)$  an  $\text{Rh}(2)$  weitgehend verlorengegangen. – Durch <sup>13</sup>CO-Markierung ist sichergestellt, daß die Ketofunktionen von **2a-d** während der Synthese von **4a-d** ihre Identität bewahren.

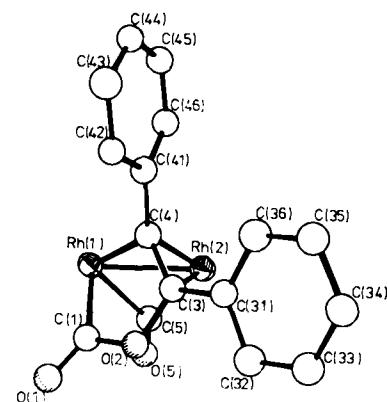
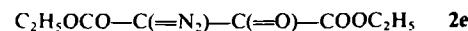


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **4a** (ohne die zentrisch gebundenen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden) im Kristall. – **4a**: IR ( $\nu\text{CO}$ ;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1813 vs, 1695 vs [THF]; 1815 vs, 1690 vs [KBr].  $^{13}\text{CO}$ -**4a** hat zusätzliche Banden bei 1773, 1655 [THF] bzw. 1770, 1645 [KBr].  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , int. TMS):  $\delta(\text{CH}_3)$  1.52 (s, 30H),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  6.80–7.25 (m, 10H). –  $^{13}\text{C}^{1}\text{H}$ -NMR (22.63 MHz,  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ca. 45%  $^{13}\text{CO}$ -Anreicherung):  $\delta(\text{CH}_3)$  9.16, 8.51 (s);  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  103.73, 109.83 (d;  $\text{J}_{\text{Rh},\text{C}} = 4.9$  Hz);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  125.09, 126.41, 126.70, 127.85, 129.07, 137.5, 146.68;  $\delta(\text{C}(4))$  169 (m);  $\delta(\text{C}(1))$  190.82 (dt;  $\text{J}_{\text{Rh},\text{C}} = 52$  Hz);  $\delta(\text{C}(5))$  227.17 (ABXY-System mit  $\text{A}=\text{C}(1)$ ,  $\text{B}=\text{C}(5)$ ,  $\text{X}=\text{Rh}(1)$  bzw.  $\text{Rh}(2)$ ;  $\text{J}_{\text{Rh},\text{C}} = 58$  Hz). – FD-MS (aus Aceton):  $m/z$  726 (Molekül-Ion). – Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **4b** erscheinen auch die Signale der  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ - bzw.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -Protonen nichtäquivalent ( $\delta$  1.52, 1.53 bzw. 3.69, 3.87, Singulett).

Zum Aufbau der Metallacyclen **4a-d** über die  $\mu$ -Methylen-Derivate **3a-d** müssen die folgenden Hürden überwunden werden: 1) Die Ketocarben-Gruppe von **2** und **3** darf nicht Teil eines starren Ringsystems sein, das keine Verdrillung der Ligandenhälften um die Bindung  $\text{C}(3)-\text{C}(4)$  zuläßt. Ein Musterbeispiel ist **3** mit 1,3-Dioxoindan-2-yliden-Brücke, das selbst unter drastischen Bedingungen nicht intramolekular cyclisiert<sup>[9]</sup>. – 2) Die Cyclisierung **3**–**4** erfordert Ketogruppen mit stark nucleophilen Sauerstoffatomen, wie ein Konkurrenzexperiment zeigt: Wirkt **2e** auf **1** ein, so addiert sich bei der Bildung von **4e** (Röntgen-



Strukturanalyse) ausschließlich das Keto-O-Atom, an den CO-Liganden, nicht aber ein Ester-O-Atom. Hiermit in Einklang bleiben Cycloadditionen der stabilen Komplexe  $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Alkyl})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$  aus<sup>[5, 7, 10b]</sup>. Wie die

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann (\*), Ch. Bauer, G. Kriechbaum  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, E. Guggolz  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] 25. Mitteilung der Reihe Übergangsmetall-Methylen-Komplexe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Chemischen Werken Hüls unterstützt. – 24. Mitteilung: [1].

IR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von 1 mit 2e zeigte, bildet sich bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zunächst rasch 3e, das sich ab ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  in 4e umwandelt. – 3) Die Ringschluß-Reaktionen setzen sinngemäß genügend elektrophile CO-Liganden voraus. Dies erklärt, warum das Cobalt-Analogon von 1 mit 2a–e keine Cycloaddukte vom Typ 4 ergibt.

Eingegangen am 15. April,  
ergänzt am 1. Juli 1981 [Z 10]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 434–456

- [1] W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter, Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) C 19.
- [5] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, G. Krichbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth, E. Guggolz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, B. Balbach, M. L. Ziegler, noch unveröffentlicht.
- [10] b) Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 65.

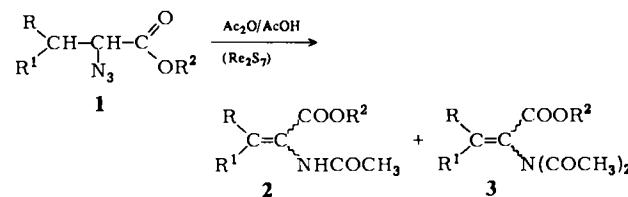
### Eine einfache, allgemein anwendbare Synthese von N-Acetyl-dehydro- $\alpha$ -aminoäuren\*\*

Von Franz Effenberger\* und Thomas Beißwenger

Für die Synthese von  $\alpha$ -Aminoäuren werden Dehydroaminoäuren als Edukte benutzt. So konnte z. B. über die Addition von aciden Verbindungen wie Malonsäure-Derivaten, Indol, Imidazol und Thiolen an Dehydroaminoäuren eine Reihe von Aminoäuren hergestellt werden<sup>[1]</sup>. Besondere Bedeutung hat die enantioselektive Hydrierung von N-Acyl-dehydroaminoäuren bzw. -aminoäurestern in Gegenwart von optisch aktiven Metallkomplex-Katalysatoren, die mit sehr hoher optischer Ausbeute N-Acylaminoäuren bzw. -aminoäurester ergibt<sup>[2]</sup>.

Die bisher bekannten Synthesen von Dehydroaminoäuren sind entweder aufwendig, nicht allgemein anwendbar oder basieren auf Aminoäuren als Ausgangsverbindungen<sup>[1]</sup>. Bei der durch Alkoholat katalysierten Herstellung von Brenztraubensäureester aus 2-Azidopropionsäureester wurde kürzlich der postulierte intermediäre 2-Iminopropionsäureethylester durch vorsichtige Acetylierung als N-Acetyl-dehydroalaninethylester abgefangen<sup>[3]</sup>.

Wir haben jetzt aus 2-Azidocarbonsäureestern 1 durch Erwärmen in Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Rhodiumheptasulfid die N-Acetyl- 2 und/oder N,N-Diacetyl-dehydro- $\alpha$ -aminoäurester 3 erhalten (Tabelle 1). Die Azidocarbonsäureester 1 sind nahezu quantitativ aus den entsprechenden  $\alpha$ -Halogen-Derivaten in einer Phasentransfer-Reaktion mit Aliquat 336 als Katalysator zugänglich. Die ausschließliche Bildung von 2 kann durch ein kleineres Verhältnis  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ , vorteilhafterweise in Gegenwart von HCl, erreicht werden. Günstiger ist die Aufarbeitung des Gemisches 2+3 mit Wasser (praktisch kein Ausbeuteverlust).



[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Th. Beißwenger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom BMFT innerhalb eines Degussa-Förderungsvorhabens unterstützt (BCT 312).

Tabelle 1. N-Acetyl- 2 und N,N-Diacetyl-dehydro- $\alpha$ -aminoäurester 3 aus 2-Azidocarbonsäureestern 1. Solv. = Solventien. A: in  $\text{Ac}_2\text{O}$ , B: in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$  (3/7), C: in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$  (2/3)/HCl, D: in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$  (1/1), E: in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$  (1/4)/HCl.

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Solv.	2	Ausb. [%]			
					+	3	Solv.	2
a	H	H	Me	A	39	+	B	71
b	H	n-Pr	Me	A	20	+	C	91
c	H	Ph	Et	D	33	+	E	90
d	Me	Me	Me	A			C	90
e	H	PhS	Me				C	77

Z/E-Isomerengemische von 2, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H, lassen sich mit Chlorwasserstoff in Ether<sup>[1]</sup> quantitativ in die für die enantioselektive Hydrierung<sup>[2]</sup> geeigneten Z-Isomere umwandeln. Ebenfalls ohne Schwierigkeiten und mit hohen Ausbeuten verläuft die alkalische Verseifung von 2 zu N-Acetyl-dehydroaminoäuren<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 11. November 1981 [Z 20]

- [1] U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.* 37 (1979) 251, zit. Lit.
- [2] V. Čaplar, G. Comisso, V. Šunjić, *Synthesis* 1981, 85; H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 177.
- [3] P. A. Manis, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4952.
- [4] U. Schöllkopf, R. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1469.

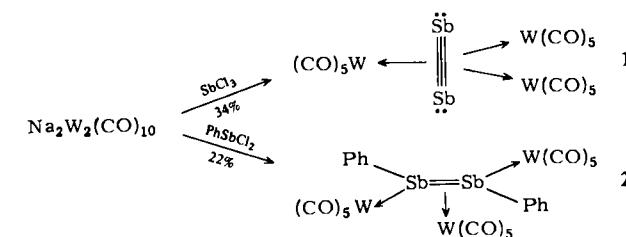
### Antimon-Homologe von Distickstoff und Azobenzol als Komplex-Liganden:

#### Herstellung und Struktur von [Sb=Sb|W(CO)<sub>5</sub>|<sub>3</sub>] und [PhSb=SbPh|W(CO)<sub>5</sub>|<sub>3</sub>]\*

Von Gottfried Huttner\*, Ute Weber, Beate Sigwarth und Olaf Scheidsteger

Das Homologe des Distickstoffs :Sb=Sb: ist nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase existenzfähig, das Homologe des Azobenzols Ph—Sb—Sb—Ph ist als monomeres Molekül im freien Zustand nicht beständig.

In den Verbindungen 1 und 2 sind diese reaktiven Spezies nun erstmals als Komplexliganden stabilisiert worden. Der Diantimon-Komplex 1 entsteht bei der reduktiven Enthalogenierung von SbCl<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>; aus



PhSbCl<sub>2</sub> bildet sich unter den gleichen Bedingungen (Tetrahydrofuran, 20°C; SiO<sub>2</sub>, Toluol/n-Pentan als Eluens) das „Stibobenzol“-Derivat 2. Beide Komplexe liegen als bei 20°C auch an Luft stabile rote Kristalle (Fp = 140 bzw. 110°C (Zers.)) vor. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten, ihr Bau durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Fig. 1).

Im sternförmigen Diantimon-Komplex 1 bildet die Sb<sub>2</sub>-Hantel die Achse eines Sb<sub>2</sub>W<sub>3</sub>-Gerüstes mit idealisierter

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.