

komplexiert wird. Baseinduzierte Eliminierung der Cyanogruppe zu **8** und anschließend höchstwahrscheinlich Protonierung^[2d,9] 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 B₁₂*, 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-tetradehydrocorrinat wird als Nebenprodukt (ca. 4%) ein B,C,D-Hexadehydrocorrinat beobachtet [2c].
[7] F. P. Montforts, *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.

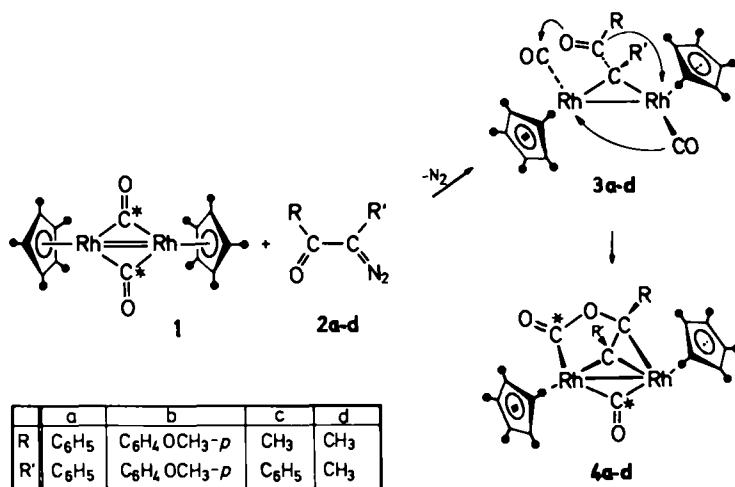
Die Cycloaddition Carbonyl-flankierter Methylene-Brücken – ein neues Syntheseverfahren für Metallacyklen**

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 Carbonylmetall-Verbindung.

Nach früheren Befunden^[1,5,7,10b] war zu erwarten, daß α -Diazoketone **2a–d** mit der Dirhodium-Verbindung **1** die Dimetallacyclopropane **3a–d** bilden. **1** und **2a–d** reagieren zwar bei –40 bis +25 °C zügig unter quantitativer N₂-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 μ, η^1 -Fixierung an die Rh–Rh-Bindung von **1** hinaus mit dem O-Atom an einen CO-Liganden addiert. Diese Bindung [C(1)–O(2)] vervollständigt einen fünfgliedrigen, nicht-planaren Metallacyclus. Zusätzlich wird das Keto-C-Atom C(3) an Rh(2) koordiniert, während die verbleibende CO-Gruppe die RhRh-Einfachbindung unsymmetrisch überbrückt. Trotz der praktisch gleichen, wie bei typischen μ -Methylen-dirhodium-Komplexen liegenden Abstände Rh(1)–C(4) (202.8(7) pm) und Rh(2)–C(4) (205.6(6) pm)^[5,7,10b] erfüllt der Schnittwinkel θ (61.7°) zwischen dem Vektor Rh(1)–Rh(2) und der Ebene C(3), C(4), C(41) das Orthogonalitätskriterium dieser Verbindungsklasse nicht. Der Methylene-Charakter des von **2a** abgeleiteten Ketocarbens ist somit zugunsten der



Bildung einer π -olefinartigen Koordination von C(3) und C(4) an Rh(2) weitgehend verlorengegangen. – Durch ¹³CO-Markierung ist sichergestellt, daß die Ketofunktionen von **2a–d** während der Synthese von **4a–d** ihre Identität bewahren.

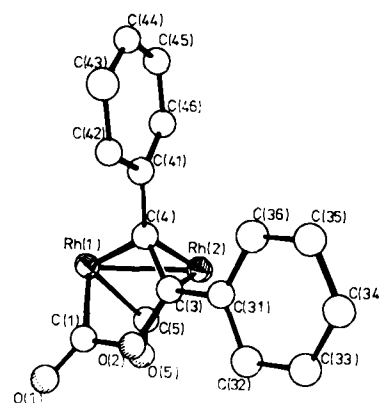
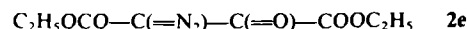


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **4a** (ohne die zentrisch gebundenen C₅Me₅-Liganden) im Kristall. – **4a**: IR (ν_{CO} ; cm⁻¹): 1813 vs, 1695 vs [THF]; 1815 vs, 1690 vs [KBr]. [¹³CO]-**4a** hat zusätzliche Banden bei 1773, 1655 [THF] bzw. 1770, 1645 [KBr]. – ¹H-NMR (90 MHz, 25 °C, [D₆]THF, int. TMS): δ (CH₃) 1.52 (s, 30H), δ (C₆H₅) 6.80–7.25 (m, 10H). – [¹³C]-NMR (22.63 MHz, 30 °C, CD₂Cl₂, ca. 45% ¹³CO-Anreicherung): δ (CH₃) 9.16, 8.51 (s); δ (C₅(CH₃)₅) 103.73, 109.83 (d; $J_{\text{RhC}} = 4.9$ Hz); δ (C₆H₅) 125.09, 126.41, 126.70, 127.85, 129.07, 137.5, 146.68; δ (C(4)) \approx 169 (m); δ (C(1)) 190.82 (dt; $J_{\text{RhC}} = 52$ Hz); δ (C(5)) 227.17 (ABXY-System mit A=C(1), B=C(5), X, Y = Rh(1) bzw. Rh(2); $J_{\text{RhC}} = 58$ Hz). – FD-MS (aus Aceton): m/z 726 (Molekül-Ion). – Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von **4b** erscheinen auch die Signale der C₅(CH₃)₅- bzw. C₆H₄OCH₃-Protonen nichtäquivalent (δ 1.52, 1.53 bzw. 3.69, 3.87, Singulett).

Zum Aufbau der Metallacyklen **4a–d** über die μ -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 Verdrehung der Ligandhälften um die Bindung C(3)–C(4) zuläßt. Ein Musterbeispiel ist **3** mit 1,3-Dioxindan-2-yliden-Brücke, das selbst unter drastischen Bedingungen nicht intramolekular cyclisiert^[9]. – 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 $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Alkyl})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ aus^[5,7,10b]. 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 Hülß unterstützt. – 24. Mitteilung: [1].

IR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von 1 mit 2e zeigte, bildet sich bei -78°C zunächst rasch 3e, das sich ab ca. -30°C in 4e umwandelt. – 3) Die Ring-schluß-Reaktionen setzen sinngemäß genügend elektro-phile CO-Liganden voraus. Dies erklärt, warum das Co-balt-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. Kriechbaum, 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 unveröf-fentlicht.
[10] b) Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 65.

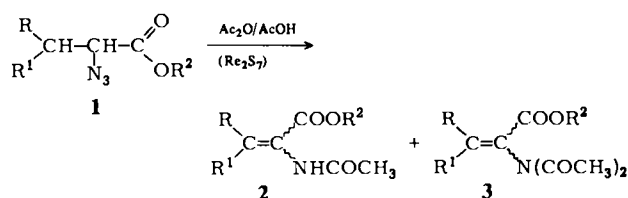
Eine einfache, allgemein anwendbare Synthese von N-Acetyl-dehydro- α -amino-säuren**

Von Franz Effenberger* und Thomas Beißwenger

Für die Synthese von α -Aminosäuren werden Dehydro-aminosäuren als Edukte benutzt. So konnte z. B. über die Addition von aciden Verbindungen wie Malonsäure-Derivaten, Indol, Imidazol und Thiolen an Dehydroaminosäuren eine Reihe von Aminosäuren hergestellt werden^[1]. Be-sondere Bedeutung hat die enantioselektive Hydrierung von N-Acyl-dehydroaminosäuren bzw. -aminosäureestern in Gegenwart von optisch aktiven Metallkomplex-Kataly-satoren, die mit sehr hoher optischer Ausbeute N-Acyl-aminosäuren bzw. -aminosäureester ergibt^[2].

Die bisher bekannten Synthesen von Dehydroaminosäuren sind entweder aufwendig, nicht allgemein anwendbar oder basieren auf Aminosäuren als Ausgangsverbindun-gen^[1]. 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^[3].

Wir haben jetzt aus 2-Azidocarbonsäureestern 1 durch Erwärmen in Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Rheniumheptasulfid die N-Acetyl- 2 und/oder N,N-Diacetyl-dehydro- α -amino-säureester 3 erhalten (Tabelle 1). Die Azidocarbonsäure-ester 1 sind nahezu quantitativ aus den entsprechenden α -Halogen-Derivaten in einer Phasentransfer-Reaktion mit Aliquat 336 als Katalysator zugänglich. Die ausschließli-che 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 Gemi-sches 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-Förderungs-vorhabens unterstützt (BCT 312).

Tabelle 1. N-Acetyl- 2 und N,N-Diacetyl-dehydro- α -amino-säureester 3 aus 2-Azidocarbonsäureestern 1. Solv. = Solventien. A: in Ac_2O , 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 ¹	R ²	Solv.	2	Ausb. [%]		Solv.	2
						+	3		
a	H	H	Me	A	39	+	40	B	71
b	H	n-Pr	Me	A	20	+	75	C	91
c	H	Ph	Et	D	33	+	57	E	90
d	Me	Me	Me	A			93	C	90
e	H	PhS	Me					C	77

Z/E-Isomerengemische von 2, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2\neq\text{H}$, lassen sich mit Chlorwasserstoff in Ether^[1] quantitativ in die für die enantioselektive Hydrierung^[2] geeigneten Z-Isomere umwandeln. Ebenfalls ohne Schwierigkeiten und mit hohen Ausbeuten verläuft die alkalische Verseifung von 2 zu N-Acetyl-dehydroaminosäuren^[4].

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.

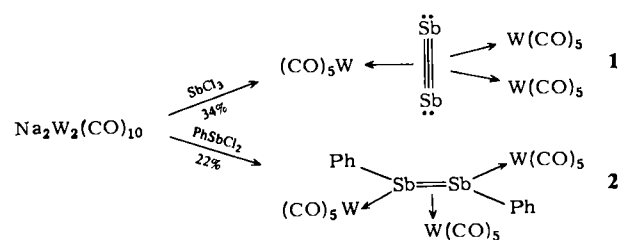
Antimon-Homologe von Distickstoff und Azobenzol als Komplex-Liganden:

Herstellung und Struktur von $[\text{Sb}=\text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_3]$ und $[\text{PhSb}=\text{SbPh}(\text{W}(\text{CO})_5)_3]$ **

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

Das Homologe des Distickstoffs $:\text{Sb}=\text{Sb}:$ ist nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase existenzfähig, das Ho-mologe des Azobenzols $\text{Ph}-\text{Sb}=\text{Sb}-\text{Ph}$ ist als monomeres Molekül im freien Zustand nicht beständig.

In den Verbindungen 1 und 2 sind diese reaktiven Spe-zies nun erstmals als Komplexliganden stabilisiert worden. Der Diantimon-Komplex 1 entsteht bei der reduktiven Enthalogenierung von SbCl_3 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$; aus



PhSbCl_2 bildet sich unter den gleichen Bedingungen (Te-trahydrofuran, 20°C ; SiO_2 , Toluol/n-Pentan als Eluens) das „Stibobenzol“-Derivat 2. Beide Komplexe liegen als bei 20°C auch an Luft stabile rote Kristalle ($\text{Fp} = 140$ bzw. 110°C (Zers.)) vor. Ihre Zusammensetzung ist durch Ele-mentaranalyse und spektroskopische Daten, ihr Bau durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Fig. 1).

Im sternförmigen Diantimon-Komplex 1 bildet die Sb_2 -Hantel die Achse eines Sb_2W_3 -Gerüsts 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.