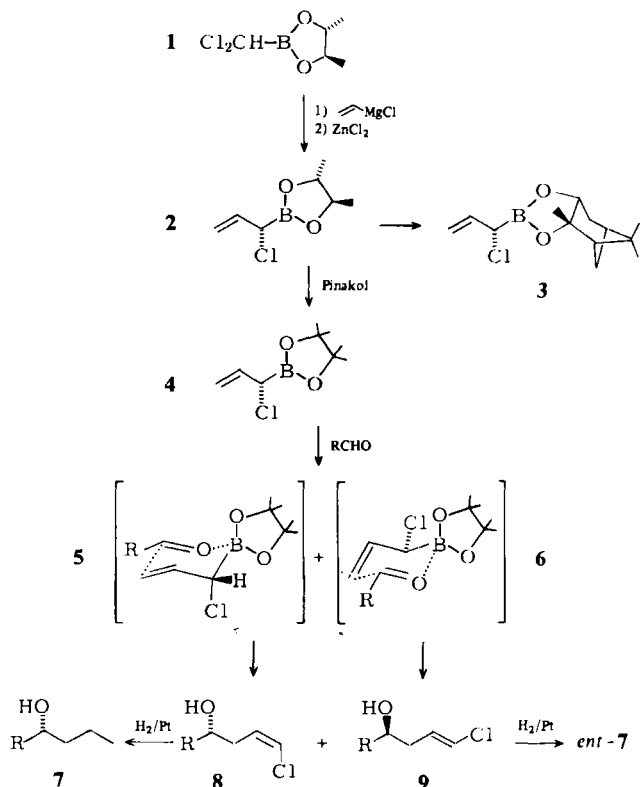


Eingegangen am 1. März,
in veränderter Fassung am 5. April 1984 [Z. 732]

- [1] H. Waldmann, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1712.
[2] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 71.
[3] E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3234.
[4] Übersicht: a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 385; b) J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980.
[5] C. M. Stevens, R. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 725.
[6] E. Wünsch in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 15/1, Thieme, Stuttgart 1974, S. 96.
[7] $[\alpha]_D^{25}$ ($c=1$, CHCl_3): **2a**: +35.8; **2b**: +10.2; **2c** (in H_2O): -6.0; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Allyl-H in **2a-c**: $\delta=5.9$ (ddt, $J_{\text{cis}}=10$ Hz, $J_{\text{trans}}=17$ Hz, $J_{\text{vic}}=5$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.25 (dd, $J_{\text{trans}}=17$ Hz, $J_{\text{gem}}=1$ Hz, $^4J<1$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{trans})$); 5.18 (dd, $J_{\text{cis}}=10$ Hz, $J_{\text{gem}}=1$ Hz, $^4J<1$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{cis})$); 4.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).
[8] B. Belfeu, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.
[9] B. Halpern, L. B. James, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1282.
[10] Arbeitsvorschrift: L-Methionyl-L-phenylalanin-*tert*-butylester **5a**: Zu 0.57 g (1.32 mmol) **3a** in 10 mL THF gibt man unter Argon 0.15 g (0.13 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 1.4 g (10 mmol) Dimedon. Man rührt 30 min, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt in 100 mL Ether auf, filtriert und extrahiert viermal mit je 50 mL 0.5N HCl. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Na_2CO_3 auf pH 10 gebracht und viermal mit je 100 mL Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherlösung mit Na_2SO_4 destilliert man den Ether im Vakuum ab und erhält **5a** als analysenreines Öl. Ausbeute 0.41 g (88%), $[\alpha]_D^{25}+29.4$ ($c=1$, CHCl_3) (Lit. [11]): +29.6 ($c=1$, CHCl_3).
[11] D. Stevenson, G. T. Young, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2389.



Chiralitätsübertragung bei der Addition chiraler α -Chlorallylboronsäureester an Aldehyde**

Von Reinhard W. Hoffmann* und Bernd Landmann

Optisch aktive Homoallylalkohole wurden bisher durch Addition chiraler modifizierter Allyl-Metall-Verbindungen an Aldehyde in mäßiger bis exzellenter Enantiomerenreinheit hergestellt^[1]. Einen attraktiven Zugang zu diesen Verbindungen ermöglicht die Verwendung chiraler α -substituierter Allyl-Metall-Verbindungen, welche die Chiralität bei der Addition an Aldehyde auf das neu entstehende Stereozentrum übertragen^[2]. Vorzeichen und Ausmaß der Chiralitätsübertragung hängen davon ab, inwieweit die Reaktion einheitlich über einen von mehreren stereoisomeren Übergangszuständen (z. B. **5** oder **6**)^[3] abläuft. Wir berichten hier über die Addition chiraler α -Chlorallylboronsäureester **4** an Aldehyde, die mit $\geq 90\%$ Chiralitätsübertragung zu Homoallylalkoholen **8** führt.

Chirale α -substituierte Boronsäureester sind nach einem Verfahren von Matteson zugänglich^[4]. So wurde der von (*R,R*)-2,3-Butandiol abgeleitete cyclische Dichlormethanboronsäureester **1** mit Vinylmagnesiumchlorid und anschließend ZnCl_2 zum α -Chlorallylboronsäureester **2** umgesetzt. Dessen Diastereomerenreinheit war nicht aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ersichtlich, dürfte aber bei $\geq 90\%$ liegen (siehe unten). Durch Umwandlung von **2** in den 2,3-Pinandylester **3**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sich von dem des Diastereomers in bekannter und charakteristischer Weise unterscheidet^[5], wurde die absolute Konfiguration von **2** als (*S*) gesichert.

Um bei der Addition von **2** an Aldehyde ein hohes *Z/E*-Verhältnis der Produkte **8/9** zu erzielen^[6], wurde **2** zu-

Tabelle 1. Bildung von **8** und **9** aus **4** und Aldehyden; Umwandlung von **8** in **7**.

R	8:9	8: ee [%]	7: Konf. [a]	opt. Reinheit [%]
a $-\text{CH}_3$	93:7	90-93	<i>S</i>	—
b C_2H_5	94:6	90-93	<i>S</i>	76
c $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	96:4	90-93	<i>R</i>	—
d C_6H_5	95:5	90-93	<i>R</i>	76

[a] Bestimmt anhand der Drehwerte von **7**.

nächst in den Pinakolester **4** umgewandelt. Dieser wurde, wie bereits in der racemischen Serie beschrieben^[6], an Aldehyde addiert (vgl. Tabelle 1). Die Gesamtausbeute der Homoallylalkohole (**1**→**8**, **9**) betrug ca. 50%. Die Enantiomerenreinheit der Hauptkomponente **8** wurde nach Veresterung mit Mosher's Reagens aus den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren zu 90-93% bestimmt. Zur Ermittlung der absoluten Konfiguration setzten wir **8** durch Hydrogenolyse der C-Cl-Bindung und Hydrierung der Doppelbindung an Pt/C in methanolischer KOH zu den bekannten Alkoholen **7** um^[7].

Die relative Konfiguration von Edukt **4** und Produkt **8** sind einmal mehr^[3] in Einklang mit einem Reaktionsverlauf über einen cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand **5** in Sesselkonformation. Sofern das Nebenprodukt **9** mit *E*-konfigurierter Doppelbindung über denselben Typ von Übergangszustand, d. h. **6**, gebildet wird, müßte das neue Chiralitätszentrum in **9** die umgekehrte Konfiguration wie das von **8** aufweisen. Dies macht sich z. B. bemerkbar, wenn man die Doppelbindung aufhebt oder spaltet^[8]. So entsteht bei der Hydrierung des Diastereomerenpaares **8/9** ein Enantiomerenpaar **7/ent-7**. Wir haben dies bei **8d/9d** geprüft: Das aus **8d/9d** gewonnene **7d** hatte eine niedrigere Enantiomerenreinheit (76%) als das eingesetzte **8d**. Das *Z/E*-Verhältnis der Homoallylalkohole **8/9** ist also mitentscheidend für die Enantiomerenreinheit der daraus abgeleiteten Produkte, so daß hier die Bemühungen

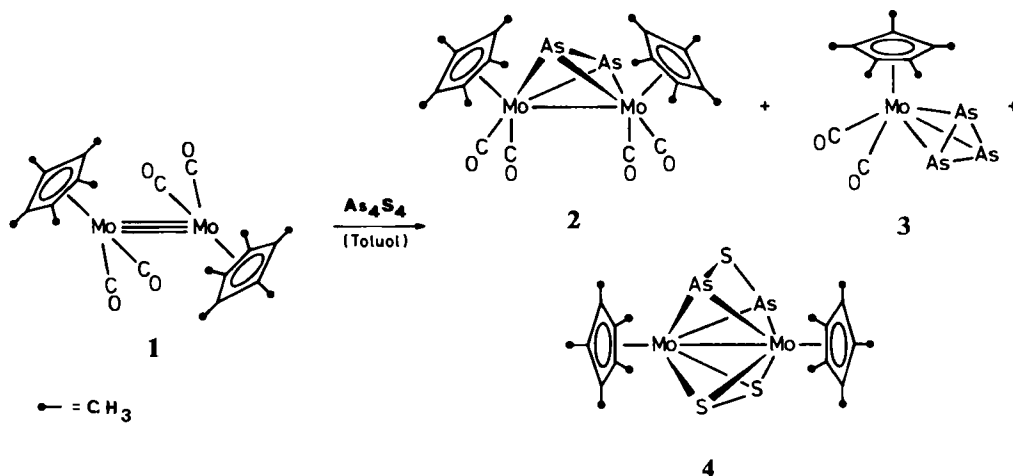
* Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. B. Landmann
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

um Verbesserung ansetzen müssen. Dagegen kann das Problem, Edukte **4** mit hoher Enantiomerenreinheit zu gewinnen, als gelöst betrachtet werden: Die konstanten *ee*-Werte von 90–93% bei **8a–d** belegen, daß **4** mindestens diesen *ee*-Wert aufweist. Die Konstanz der *ee*-Werte bei **8** zeigt weiterhin, daß die Chiralitätsübertragung von **4** auf **8** zwingend ist.

Eingegangen am 8. Februar,
in veränderter Fassung am 6. April 1984 [Z 702]

- [1] T. Herold, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 768; H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2092; J. Otera, Y. Kawasaki, H. Mizuno, Y. Shimizu, *Chem. Lett.* 1983, 1529.
[2] M. M. Midland, S. B. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2330; T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *ibid.* 104 (1982) 4963; *J. Org. Chem.* 48 (1983) 281; D. J. S. Tsai, D. S. Matteson, *Organometallics* 2 (1983) 236.
[3] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555.
[4] D. S. Matteson, *Organometallics* 3 (1984), im Druck; wir danken Prof. Matteson für die Vorab-Information; vgl. D. S. Matteson, R. Ray, R. R. Rocks, D. J. S. Tsai, *ibid.* 2 (1983) 1536; D. S. Matteson, K. M. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2077.
[5] D. S. Matteson, persönliche Mitteilung.
[6] R. W. Hoffmann, B. Landmann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3209.
[7] J. Jacques, C. Gros, S. Bourcier in H. B. Kagan: *Stereochemistry*, Bd. 4, Thieme, Stuttgart 1977.
[8] Siehe z. B. H. Keul, K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2049.



Ligandenerzeugung aus dem As₄S₄-Käfig durch [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂: Bildung von (C₅Me₅)₂Mo₂(CO)₄(μ,η²-As₂), C₅Me₅(CO)₂Mo(η³-As₃) und (C₅Me₅)₂Mo₂As₂S₂^{*,**}

Von Ivan Bernal, Henri Brunner, Walter Meier,
Heike Pfisterer, Joachim Wachter* und Manfred L. Ziegler

(C₅Me₅)₂Mo₂X₄ (X = S, Se), chalkogenidreiche Zweikernkomplexe, lassen sich durch vollständigen Austausch der CO-Gruppen in dem eine Mo≡Mo-Bindung enthaltenenden [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂ **1** bei der Reaktion mit elementarem Schwefel oder Selen herstellen^[1]. Da auch für (C₅H₅)₂Mo₂As₂ ein ähnliches Aufbauprinzip gefunden wurde^[2], sollte eine Kombination von Arsen mit Schwe-

fel bzw. Selen zu bisher unbekannten Arsenid/Chalkogenid-Liganden führen. In der Tat ist der in organischen Lösungsmitteln mäßig lösliche Realgar (As₄S₄) als Synthesereagens geeignet. Überraschenderweise entsteht bei seiner Umsetzung mit **1** auch ein η³-As₃-Komplex, der zu den noch wenig erforschten monosubstituierten Derivaten des gelben Arsens gehört.

Aus einem äquimolaren Gemisch von **1** und As₄S₄ in Toluol bilden sich beim Erhitzen^[3] die beiden arsenhaltigen Komplexe **2** und **3** sowie der arsen- und schwefelhaltige Komplex **4**; ein nur schwefelhaltiger Komplex konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung aller Produkte ist durch Elementaranalysen (C, H, As, S) und Massenspektren gesichert. Die spektroskopischen Daten von **2** [IR: ν_{CO} = 1976, 1913, 1897, 1823 cm⁻¹ (Toluollösung); ¹H-NMR: δ_{CH₃} = 1.98 (CDCl₃)] deuten auf einen tetraedrischen Mo₂As₂-Cluster, wie er bereits für (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄(μ,η²-As₂) röntgenographisch untersucht wurde^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3**^[5] zeigt das Mo-Atom an der Spitze eines Tetraeders mit einem praktisch gleichseitigen As₃-Dreieck als Basis (vgl. Abb. 1). Eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die Atome As1, Mo, C2 und C3 halbiert die Bindungen As2–As2'

und C6–C6' sowie den Winkel C1–Mo–C1'. Wie in As₃Co(CO)₃ sind die As–As-Abstände (2.375 Å) kürzer als im freien As₄-Molekül^[6]. Um diesen Befund zu erklären, wurde eine Verringerung der gegenseitigen Abstoßung der freien Elektronenpaare durch Elektronendichteübertragung auf das zentrale Metallatom und die weiteren Liganden postuliert^[6] oder eine Zunahme bindender und Abnahme antibindender Wechselwirkungen innerhalb des As₃-Rings durch die Koordination am Metall^[7]. Die experimentelle Bestätigung für eine erhöhte Ladungsdichte am Zentralmetall ergibt sich erstmals bei **3** durch Vergleich mit dem isoelektronischen Komplex C₅Me₅Mo(CO)₂NO^[8]. Entsprechend finden wir in **3** einen „schiefer“ angeordneten C₅Me₅-Ring, in dem die zum As₃-Liganden *cis*-ständigen Atome C6 und C6' einen um 0.12 Å längeren Abstand zu Mo aufweisen als C2, und um mindestens 0.065 Å längere Mo–C-Abstände für die Carbonylliganden. In Einklang damit sind die um über 20 cm⁻¹ niedrigeren ν_{CO}-Frequenzen [1964, 1904 cm⁻¹ (KBr)] bei **3**.

Keine Einkristalle ließen sich bis jetzt von dem luftempfindlichen rotvioletten Komplex **4** gewinnen. Auch das IR-Spektrum – schwache Absorptionen bei 422 und 388 cm⁻¹ deuten auf Mo-Ligand-Brückenfunktionen – läßt

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, W. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. I. Bernal
Department of Chemistry, University of Houston (USA)

Prof. Dr. M. L. Ziegler, H. Pfisterer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] 9. Mitteilung über Reaktivität der M-M-Mehrfachbindung in Metallcarbonylderivaten. – 8. Mitteilung: J. Wachter, J. G. Riess, A. Mitschler, *Organometallics*, im Druck.