

und hochselektives Werkzeug für die Synthese empfindlicher Peptid-Derivate.

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, $J_{cis} = 10$ Hz, $J_{trans} = 17$ Hz, $J_{uc} = 5$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.25 (dd, $J_{trans} = 17$ Hz, $J_{gem} \approx 1$ Hz, $^4J < 1$ Hz, 1H, $=\text{CH}(\text{trans})$); 5.18 (dd, $J_{cis} = 10$ Hz, $J_{gem} \approx 1$ Hz, $^4J < 1$ Hz, 1H, $=\text{CH}(\text{cis})$); 4.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).
- [8] B. Beljeau, 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(triphenylphosphoran)palladium(0) und 1.4 g (10 mmol) Dimedon. Man röhrt 30 min, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt in 100 mL Ether auf, filtriert und extrahiert viermal mit je 50 mL 0.5 N 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 analysereines 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.

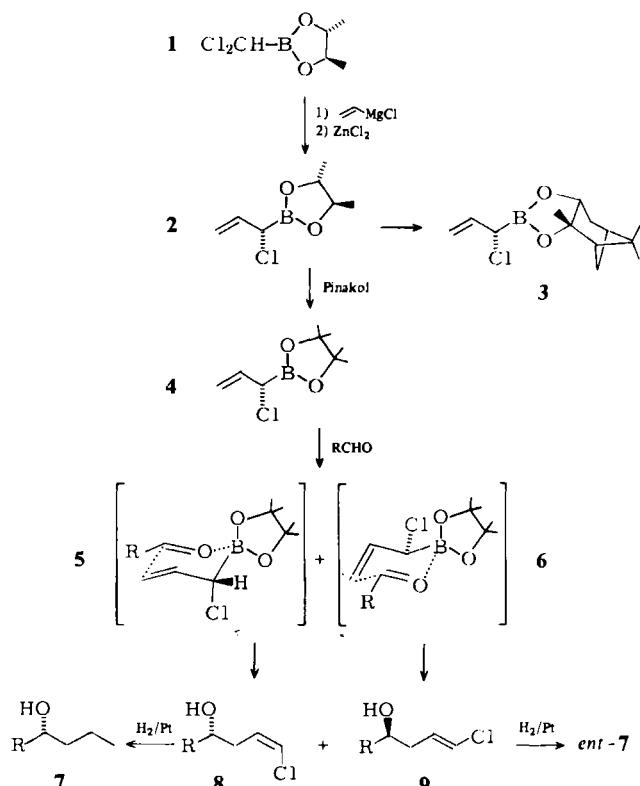


Tabelle 1. Bildung von 8 und 9 aus 4 und Aldehyden; Umwandlung von 8 in 7.

R	8:9	8: ee [%]	7:	Konf. [a]	opt. Reinheit [%]
a ·CH ₃	93:7	90-93	S	—	
b C ₂ H ₅	94:6	90-93	S	76	
c (CH ₃) ₂ CH	96:4	90-93	R	—	
d C ₆ H ₅	95:5	90-93	R	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 Aldehyd addiert (vgl. Tabelle 1). Die Gesamtausbeute der Homoallylalkohole (1 → 8, 9) betrug ca. 50%. Die Enantiomerenreinheit der Hauptkomponente 8 wurde nach Veresterung mit Mosher Reagens aus den ¹⁹F-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 Diastereomerenpaars 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

Chiralitätsübertragung bei der Addition chiraler α -Chlorallylborationssäureester 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 -Chlorallylborationssäureester 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 -Chlorallylborationssäureester 2 umgesetzt. Dessen Diastereomerenreinheit war nicht aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ersichtlich, dürfte aber bei $\geq 90\%$ liegen (siehe unten). Durch Umwandlung von 2 in den 2,3-Pinandilester 3, dessen ¹H-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-

* 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.

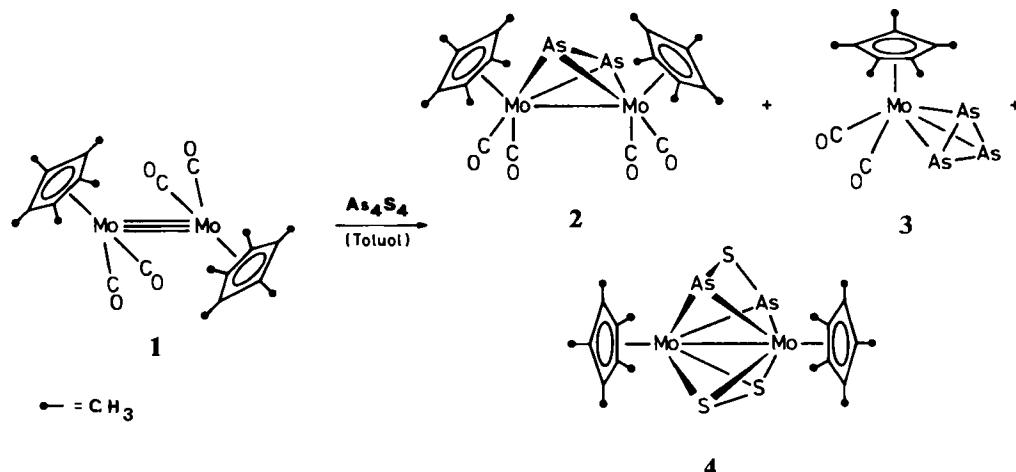
Eingegangen am 8. Februar,
in veränderter Fassung am 6. April 1984 [Z 702]

- [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.

fel bzw. Selen zu bisher unbekannten Arsenid/Chalkogenid-Liganden führen. In der Tat ist der in organischen Lösungsmitteln mäßig lösliche Realgar (As_4S_4) als Synthesereagens geeignet. Überraschenderweise entsteht bei seiner Umsetzung mit **1** auch ein $\eta^3\text{-As}_3$ -Komplex, der zu den noch wenig erforschten monosubstituierten Derivaten des gelben Arsens gehört.

Aus einem äquimolaren Gemisch von **1** und As_4S_4 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: $\nu_{\text{CO}} = 1976, 1913, 1897, 1823 \text{ cm}^{-1}$ (Toluollösung); $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}} = 1.98 (\text{CDCl}_3)$] deuten auf einen tetraedrischen Mo_2As_2 -Cluster, wie er bereits für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)$ röntgenographisch untersucht wurde^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3**^[5] zeigt das Mo-Atom an der Spitze eines Tetraeders mit einem praktisch gleichseitigen As_3 -Dreieck als Basis (vgl. Abb. 1). Eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die Atome As1, Mo, C2 und C3 halbiert die Bindungen As2–As2'.



Liganderzeugung aus dem As_4S_4 -Käfig durch $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2$: Bildung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})(\mu, \eta^2\text{-As}_2)$, $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3$ **

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

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), chalcogenidreiche Zweikernkomplexe, lassen sich durch vollständigen Austausch der CO-Gruppen in dem eine Mo=Mo-Bindung enthaltenen $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2$ **1** bei der Reaktion mit elementarem Schwefel oder Selen herstellen^[1]. Da auch für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{As}_5$ ein ähnliches Aufbauprinzip gefunden wurde^[2], sollte eine Kombination von Arsen mit Schwei-

fel und C6–C6' sowie den Winkel C1–Mo–C1'. Wie in $\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3$ sind die As–As-Abstände (2.375 Å) kürzer als im freien As_4 -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 As_3 -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 $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ ^[8]. Entsprechend finden wir in **3** einen „schiefer“ angeordneten C_5Me_5 -Ring, in dem die zum As_3 -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-Mehrachskbindung in Metalcarbonylderivaten. – 8. Mitteilung: J. Wachter, J. G. Riess, A. Mitschler, *Organometallics*, im Druck.