

Abb. 2. Struktur von $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{TMEDA})$ im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$, $a=1237.4(3)$, $b=969.4(1)$, $c=1342.3(1)$ pm, $\beta=101.24^\circ$, $R_w=0.038$ (Gewichte $w=1/2\sigma^2(F_o)$) für 1445 unabhängige Reflexe mit $F_o > 2\sigma$; CAD4, Enraf-Nonius, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1. – Maximale Abweichung der C-Atome aus den Cp-Ringen von „besten Ebenen“ 0,6 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50925, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{TMEDA})$ 2. Z = Zentrum des η^5 -Cp-Rings C21–C25.

Mn–C11	232.0(5)	Mn–C21	256.6(6)	Z–Mn–C11	131.9
Mn–C12	283.2(5)	Mn–C22	252.7(6)	Z–Mn–N1	116.8
Mn–C13	348.7(5)	Mn–C23	245.7(6)	Z–Mn–N2	118.0
Mn–C14	350.0(6)	Mn–C24	244.3(7)	C11–Mn–N1	97.9
Mn–C15	284.6(5)	Mn–C25	254.0(8)	C11–Mn–N2	99.9
Mittel	299.7	Mittel	250.7	N1–Mn–N2	78.6
		Mn–Z	222.3	Mittel	107.2
Mn–N1	233.8(5)	Mn–N2	235.4(5)		
C11–C12	139.8(8)	C21–C22	135.2(10)		
C12–C13	137.9(9)	C22–C23	133.9(9)		
C13–C14	137.1(9)	C23–C24	134.2(10)		
C14–C15	137.7(9)	C24–C25	138.5(12)		
C15–C11	141.5(9)	C25–C21	140.1(11)		
Mittel	138.8	Mittel	136.4		
(Mn–C11)–Ebene C11–C15	100.2	(Mn–Z)–Ebene C21–C25	93.6		

Eingegangen am 8. Mai,
in veränderter Fassung am 18. Juni 1984 [Z 824]

- [1] a) R. S. P. Coutts, R. L. Martin, P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 2533; b) E. O. Fischer, S. Vigoureux, P. Kuzel, *Chem. Ber.* 93 (1960) 701; c) F. H. Köhler, R. de Cao, K. Ackermann, J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1406; d) J. Nieman, J. W. Pattiasina, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 157, zit. Lit.
- [2] T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5826.
- [3] Unter O_2 - und H_2O -Ausschluß werden 8.19 g (65.1 mmol) wasserfreies MnCl_2 und 9.7 mL (65.1 mmol) TMEDA in THF 3 h unter Rückfluß gerührt. Man tropft nach Abkühlen auf 220 K eine Lösung von 5.13 g (65.1 mmol) NaCp in THF zu, läßt nach 3 h auf Raumtemperatur erwärmen, engt zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand bei 340 K mit 500 mL Toluol. Nach Abkühlen auf 250 K über 3 d können 15.3 g (86%) 1 als hellgrüne Kristalle isoliert werden.
- [4] Unabhängig und gleichzeitig haben Köhler et al. ein dimeres, mit PEt_3 stabilisiertes Methylcyclopentadienylmangan(II)-chlorid synthetisiert; F. H. Köhler, N. Hebenanz, U. Thewalt, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 9.
- [5] Die Suspension von 5 mmol nach (c) erhaltenem 2 wird bei 340 K mit 250 mL Toluol extrahiert (Ausbeute: 94.6%). Das nahezu farblose, kristalline 2 zersetzt sich durch Spuren von Luft zu dunkelbraunen Produkten.
- [6] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003. Lösungsmittel: Toluol. 1: $\mu_{\text{eff}}^{\text{Hf}} = 5.9$; 2: $\mu_{\text{eff}}^{\text{Hf}} = 5.5$ B.M.
- [7] Lösungen von 1 in Toluol liefern bei 4 K ein starkes ESR-Signal bei $g \approx 5.8$ mit einer ^{55}Mn -HFS und einem Linienabstand von 81–84 G so-

wie schwache Signale für $g > 6$. Bei 115 K tritt ein intensives Signal für $g = 2.02$ ohne HFS auf. Das ESR-Spektrum von 2 bei 115 K enthält die charakteristischen Signale verzerrter Tetraeder vom Typ MnA_2B_2 [8]. In flüssiger Lösung werden für 1 und 2 ESR-Signale ohne HFS beobachtet: 1: $g_{\text{iso}} = 2.001$; 2: $g_{\text{iso}} = 2.010$.

- [8] R. D. Dowsing, J. F. Gibson, M. Goodgame, P. J. Hayward, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1133.
- [9] D. A. Levy, L. E. Orgel, *Mol. Phys.* 3 (1960) 583.
- [10] Die Cp-Signale von 2 können vermutlich wegen zu großer Linienbreite nicht beobachtet werden. Die Geradengleichungen für die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen $\delta(\delta = \delta^{\text{param}}(T/298))$ einzelner Protonensorten lauten: $\delta(\text{Cp}(1)) = -0.19 T + 89$ ($243 < T < 363$); $\delta(\text{CH}_3(2)) = 0.40 T - 147$, $\delta(\text{CH}_2(2)) = 0.02 T - 43$ ($290 < T < 363$).
- [11] a) J. T. Weed, M. F. Rettig, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6510; b) siehe auch: C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2033.
- [12] J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, B. R. Stults, *Inorg. Chim. Acta* 17 (1976) L31; M. Birkhan, P. Krommes, W. Massa, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 161.
- [13] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* 175 (1979) 21.
- [14] W. Bänder, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1235.

Ein stereochemischer Beweis für den Zweistufen-Mechanismus der Dihalogenacben-Addition**

Von Eckehard V. Dehmlow* und Roland Kramer

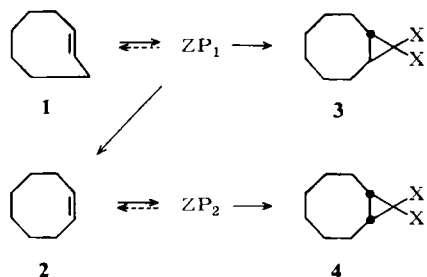
Singulett-Halogencarbene reagieren mit Alkenen generell unter *cis*-Addition, die oft als konzertiert (einstufig) angesehen wird. Neuere kinetische Daten über Additionen von CCl_2 , CBr_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}$ wurden jedoch so interpretiert, daß sich intermediär reversibel ein Ladungsübertragungskomplex bildet^[1–3]. Diese Befunde stützen den ursprünglich von Skell et al. für CX_2 bereits 1956 postulierten Zweistufen-Mechanismus^[4]. Produkte, die eine derartige Zwischenstufe erfordern, sind uns bei Halogenacben-Reaktionen^[5] nur in drei Fällen bekannt^[6–8]. Für die Umsetzung von *trans*-Cycloocten 1 mit CBr_2 ist 1970 einmal die stereospezifische Bildung von 3b^[9] und einmal die Bildung von viel 3b neben wenig 4b berichtet worden, wobei unter den Reaktionsbedingungen partielle Isomerisierung $1 \rightarrow 2$ eintreten soll^[8].

Mit der 300 MHz- ^1H -NMR-Spektroskopie ist es heute leicht, *trans*- und *cis*-Cycloocten 1 bzw. 2^[10] sowie die Addukte 3a, b und 4a, b auf Reinheit zu prüfen^[11]. Gemische aus 3 und 4 können auch durch Kapillargaschromatographie^[12] analysiert werden. Wir fanden, daß (\pm)-1 mit phasentransfer-katalytisch (PTC) erzeugtem CCl_2 (konz. $\text{NaOH}/\text{HCCl}_3/\text{Methyltriocetylammmoniumchlorid}$ (Aliquat 336)) bereits nach 10 min vollständig und stereospezifisch zu (\pm)-3a umgesetzt ist. Bei der analogen Reaktion mit HCB_3/EtOH (Spur) ist nach 10 min (30–40% Umsatz) ein Gemisch aus 3b und 4b (92:8) entstanden; dabei fand eine *cis/trans*-Isomerisierung des Alkens statt (1:2 \approx 8:9). Nach 30 min (80–90% Umsatz) liegen 3b und 4b im Verhältnis 77:23 vor, und das unumgesetzte Alken besteht zu etwa 90% aus 2. *trans*-Cycloocten 1 lagert sich beim Rühren mit Tetrabutylammmoniumbromid/NaOH oder mit Aliquat 336/NaOH in CD_2Cl_2 nicht in 2 um. 3b ist unter den Reaktionsbedingungen gleichfalls stabil, und Luftsauerstoff beeinflusst die Reaktion nicht.

Alle Befunde lassen sich nur erklären, wenn das Auftreten von Zwischenprodukten (ZP) und der in Schema 1

* Prof. Dr. E. V. Dehmlow, Dipl.-Chem. R. Kramer
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

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



Schema 1.

skizzierte Reaktionsverlauf angenommen wird. Das energiereiche ZP_1 wird bei Rückspaltung im wesentlichen das weniger gespannte 2 ergeben. Unter PTC-Bedingungen dürfte zudem die Reversibilität der ZP-Bildung besonders günstig sein, da auch die Carbenerzeugung ein reversibler Prozeß ist^[13]:



Offenbar ist ZP_1 aus 1 und dem weniger reaktiven CCl_2 energieärmer, so daß hier die Weiterreaktion zu 3a der Rückreaktion zu 2 den Rang abläuft. Bei den ZPs handelt es sich vermutlich nicht um Diradikale, denn das sehr empfindliche 1,1-Dicyclopropylethen reagiert mit CBr_2 nicht unter Umlagerung^[14], und obendrein ist man heute sicher, daß Triplett- CBr_2 ^[15] bei derartigen Reaktionen nicht auftritt^[16]. ZP_1 und ZP_2 müssen Ladungsübertragungskomplexe sein^[17]. Damit wird auch die gelegentlich beobachtete 1,4-Addition von CX_2 an Diene verständlich, die nach Berechnungen^[18] direkt nicht erfolgen kann.

Eingegangen am 24. Mai,
in veränderter Fassung am 9. Juli 1984 [Z 850]

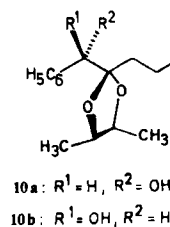
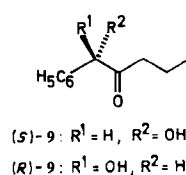
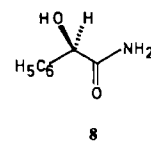
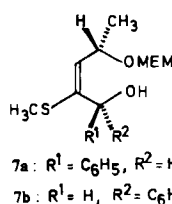
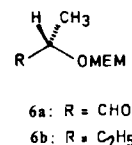
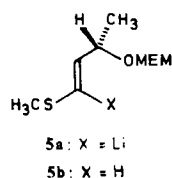
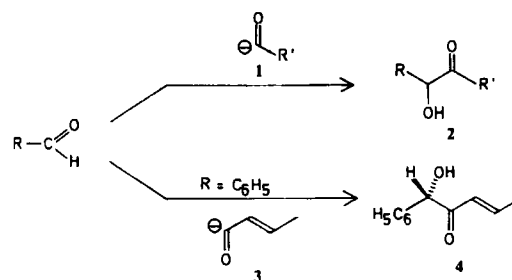
- [1] B. Giese, W.-B. Lee, C. Neumann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 310.
- [2] B. Giese, W.-B. Lee, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3306.
- [3] N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, Jr., R. A. Moss, W. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1754.
- [4] P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5430; P. S. Skell, M. S. Cholid, *ibid.* 91 (1969) 7131.
- [5] Es gibt mehr Hinweise auf Komplexbildung bei Alkoxy- und Alkylthiocarbenen sowie Fluorenyliden.
- [6] Addition von CHX an 1,2-Dimethylcyclobuten: N. C. Yang, T. A. Marolewski, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5644.
- [7] Reaktion von Norbornadien mit CCl_2 : C. W. Jefford, G. Bernadinelli, J.-C. Rossier, J. A. Zuber, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1467.
- [8] A. C. Cope, W. R. Moore, R. D. Bach, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1243. Das hier interessierende Ergebnis ist zum Teil in Fußnoten versteckt und nicht in seiner Tragweite erkannt worden.
- [9] T. Aratani, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *Tetrahedron* 26 (1970) 4339.
- [10] 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): 1: $\delta = 5.44$ –5.56 (Zentrum 5.50); 2: $\delta = 5.57$ –5.69 (Zentrum 5.63).
- [11] 3a: $F_p = 28^\circ C$ (Petrolether); $K_p = 60^\circ C/0.1$ Torr (Kugelrohr); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.0$ –1.25 (m, 6H), 1.45–1.6 (m, 2H), 1.9–2.1 (m, 4H), 2.2–2.3 (m, 2H). 4a: 1H -NMR: $\delta = 1.1$ –1.3 (m, 2H), 1.3–1.7 (m, 10H), 1.95–2.1 (m, 2H). – 3b: $F_p = 44^\circ C$ (Petrolether, Lit. [8]: 43.5 – $44^\circ C$); 1H -NMR: $\delta = 1.0$ –1.15 (m, 4H), 1.15–1.25 (m, 2H), 1.4–1.6 (m, 2H), 1.9–2.1 (m, 4H), 2.25–2.35 (m, 2H). – 4b: 1H -NMR: $\delta = 1.1$ –1.25 (m, 2H), 1.3–1.7 (m, 10H), 2.0–2.1 (m, 2H).
- [12] 50m-Glaskapillare belegt mit Silicon OV 101; Säulentemperatur bei 3a/4a $130^\circ C$, bei 3b/4b $150^\circ C$.
- [13] E. V. Dehmow, *Angew. Chem.* 89 (1977) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 493.
- [14] N. Shimizu, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6451.
- [15] J. B. Lambert, K. Kobayashi, P. H. Mueller, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4253; M. Jones, Jr., P. P. Gaspar, J. B. Lambert, *ibid.* 1978, 4257.
- [16] J. B. Lambert, E. G. Larson, R. J. Bosch, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3799.

- [17] Leider steht keine hier anwendbare alternative Methode zur CBr_2 -Erzeugung zur Verfügung (vgl. [15, 16]). Ein Versuch in Gegenwart von überschüssigem Cumol (Radikalfänger und Konkurrent um CBr_2) erbrachte Folgendes: Nach 75 min war in hoher Ausbeute das Einschleibungsprodukt 1,1-Dibrom-2-methyl-2-phenylpropan entstanden, 1 und 2 waren verbraucht und 3b/4b lagen im Verhältnis 34:66 (!) vor. Auch dieser Befund spricht gegen einen Radikalprozeß, und das Auftreten von ZP_1/ZP_2 wird weiter gestützt, da das rückgebildete CBr_2 nunmehr sowohl vom NR_4Br wie vom Cumol abgefangen werden kann.
- [18] W. W. Schoeller, N. Aktekin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 20.

Stereoselektive nucleophile Acylierung von Benzaldehyd mit einem Crotonaldehyd- d^1 -Reagens**

Von Manfred Braun* und Wilhelm Hild

Die Addition umgepolter Carbonylverbindungen („ d^1 -Synthons“) wie 1 an Aldehyde unter Bildung der chiralen Acyloine 2 gehört zu den wichtigsten C-C-Verknüpfungen^[1]; 2 hochenantioselektiv über lithiierte Sulfoxide^[2a] oder Formamide^[2b] zu synthetisieren, gelang bisher nicht: die erreichte Selektivität ist gering^[2b] oder mäßig^[2a], und die Reagentien sind teilweise schwer zugänglich. Wir be-



MEM = $CH_2OCH_2CH_2OCH_3$

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Braun, W. Hild
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF Aktiengesellschaft (Chemikalienspenden) unterstützt. M. B. dankt der DFG für ein Heisenberg- und der Hoechst AG für ein Karl-Winnacker-Stipendium.