

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  $w=1/2a^2(F_0)$  für 1445 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 2\sigma$ ; CAD4, Enraf-Nonius, Mo $K\alpha$ -Strahlung). Wichtige Bindungsängste 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-Leopoldshafen 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  $\eta^5$ -Cp-Rings C21–C25.

	Mn-C11	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. B* 38 (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 geführt. 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. Hebendanz, 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, kri-stalline 2 zerstetzt sich durch Spuren von Luft zu dunkelbraunen Produkten.
- [6] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003. Lösungsmittel: Toluol. 1:  $\mu_{eff}^{corr}=5.9$ ; 2:  $\mu_{eff}^{corr}=5.5$  B.M.
- [7] Lösungen von 1 in Toluol liefern bei 4 K ein starkes ESR-Signal bei  $g \approx 5.8$  mit einer  $^{55}\text{Mn}$ -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  $Mn_A_2B_2$  [8]. In flüssiger Lösung werden für 1 und 2 ESR-Signale ohne HFS beobachtet: 1:  $g_{iso}=2.001$ ; 2:  $g_{iso}=2.010$ .

- [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 Temperatur-abhängigkeit der reduzierten Verschiebungen  $\delta(g=\delta^{corr}(T/298))$  einzelner Protonensorten lauten:  $\delta(\text{Cp}(1))=-0.19 T+89$  ( $243 < T < 363$ );  $\delta(\text{CH}_2(2))=0.40 T-147$ ,  $\delta(\text{CH}_2(2))=0.02 T-43$  ( $290 < T < 363$ ).
- [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. Hursthorne, *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. Bünder, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1235.

## Ein stereochemischer Beweis für den Zweistufen-Mechanismus der Dihalogencarben-Addition\*\*

Von Eckehard V. Dehmlow\* und Roland Kramer

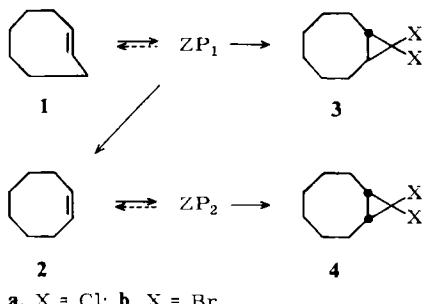
Singulett-Halogencarbene reagieren mit Alkenen generell unter *cis*-Addition, die oft als konzertiert (einstufig) angesehen wird. Neuere kinetische Daten über Additionen von  $CCl_2$ ,  $CBr_2$  und  $C_6H_5CCl$  wurden jedoch so interpretiert, daß sich intermediär reversibel ein Ladungsübertragungskomplex bildet<sup>[1–3]</sup>. Diese Befunde stützen den ursprünglich von Skell et al. für  $CX_2$  bereits 1956 postulierten Zweistufen-Mechanismus<sup>[4]</sup>. Produkte, die eine derartige Zwischenstufe erfordern, sind uns bei Halogencarben-Reaktionen<sup>[5]</sup> nur in drei Fällen bekannt<sup>[6–8]</sup>. Für die Umsetzung von *trans*-Cycloocten 1 mit  $CBr_2$  ist 1970 einmal die stereospezifische Bildung von 3b<sup>[9]</sup> und einmal die Bildung von viel 3b neben wenig 4b berichtet worden, wobei unter den Reaktionsbedingungen partielle Isomerisierung 1 → 2 eintreten soll<sup>[8]</sup>.

Mit der 300 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist es heute leicht, *trans*- und *cis*-Cycloocten 1 bzw. 2<sup>[10]</sup> sowie die Addukte 3a, b und 4a, b auf Reinheit zu prüfen<sup>[11]</sup>. Gemische aus 3 und 4 können auch durch Kapillargaschromatographie<sup>[12]</sup> analysiert werden. Wir fanden, daß  $(\pm)$ -1 mit phasentransfer-katalytisch (PTC) erzeugtem  $CCl_2$  (konz.  $NaOH/HCCl_3$ /Methyltriocetylammmoniumchlorid (Aliquat 336)) bereits nach 10 min vollständig und stereospezifisch zu  $(\pm)$ -3a umgesetzt ist. Bei der analogen Reaktion mit  $HCBr_3/EtOH$  (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 Tetrabutylammoniumbromid/ $NaOH$  oder mit Aliquat 336/ $NaOH$  in  $CD_2Cl_2$  nicht in 2 um. 3b ist unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls 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<sub>1</sub> 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<sup>[13]</sup>:



Offenbar ist ZP<sub>1</sub> aus **1** und dem weniger reaktiven CCl<sub>2</sub> 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-Dicyclopropylen reagiert mit CBr<sub>2</sub> nicht unter Umlagerung<sup>[14]</sup>, und obendrein ist man heute sicher, daß Triplet-CBr<sub>2</sub><sup>[15]</sup> bei derartigen Reaktionen nicht auftritt<sup>[16]</sup>. ZP<sub>1</sub> und ZP<sub>2</sub> müssen Ladungsübertragungskomplexe sein<sup>[17]</sup>. Damit wird auch die gelegentlich beobachtete 1,4-Addition von CX<sub>2</sub> an Diene verständlich, die nach Berechnungen<sup>[18]</sup> direkt nicht erfolgen kann.

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

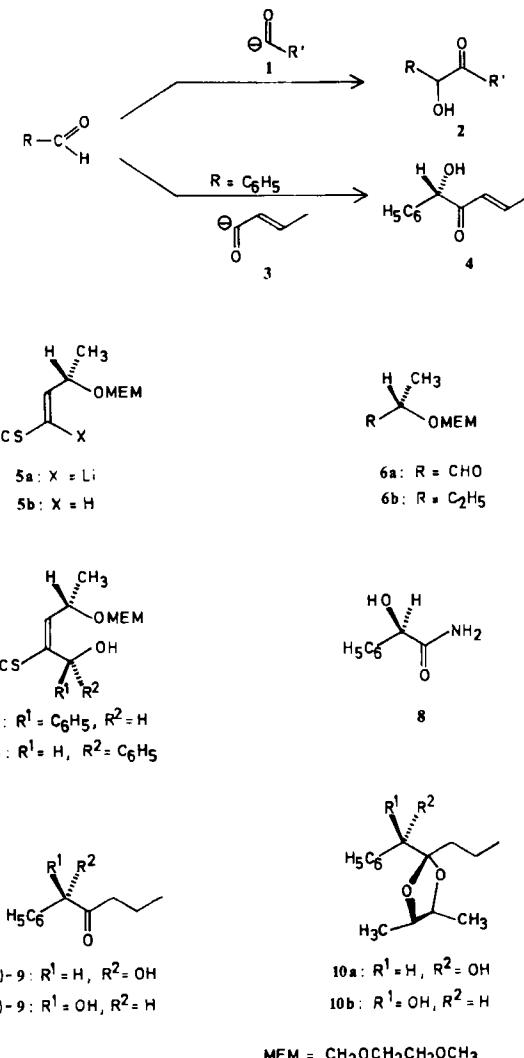
- [1] B. Giese, W.-B. Lee, C. Neumann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 310.
- [2] B. Giese, W.-B. Lee, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3306.
- [3] N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, Jr., R. A. Moss, W. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1754.
- [4] P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5430; P. S. Skell, M. S. Cholod, *ibid.* **91** (1969) 7131.
- [5] Es gibt mehr Hinweise auf Komplexbildung bei Alkoxy- und Alkythiocarbonylen sowie Fluorenylidien.
- [6] Addition von CHX an 1,2-Dimethylcyclobuten: N. C. Yang, T. A. Marelowski, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5644.
- [7] Reaktion von Norbornadien mit CCl<sub>2</sub>: C. W. Jefford, G. Bernadinetli, J.-C. Rossier, J. A. Zubert, *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. Nakanihi, H. Nozaki, *Tetrahedron* **26** (1970) 4339.
- [10] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): 1: δ = 5.44–5.56 (Zentrum 5.50); 2: δ = 5.57–5.69 (Zentrum 5.63).
- [11] 3a: Fp = 28°C (Petrolether); Kp = 60°C/0.1 Torr (Kugelrohr); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 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: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.1–1.3 (m, 2H), 1.3–1.7 (m, 10H), 1.95–2.1 (m, 2H). – 3b: Fp = 44°C (Petrolether, Lit. [8]: 43.5–44°C); <sup>1</sup>H-NMR: δ = 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: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 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°C, bei 3b/4b 150°C.
- [13] E. V. Dehmlow, *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<sub>2</sub>-Erzeugung zur Verfügung (vgl. [15, 16]). Ein Versuch in Gegenwart von überschüssigem Cumol (Radikalfänger und Konkurrent um CBr<sub>2</sub>) erbrachte Folgendes: Nach 75 min war in hoher Ausbeute das Einschiebungprodukt 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<sub>1</sub>/ZP<sub>2</sub> wird weiter gestützt, da das rückgebildete CBr<sub>2</sub> nunmehr sowohl vom NR<sub>4</sub>Br 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<sup>1</sup>-Reagens\*\*

Von Manfred Braun\* und Wilhelm Hild

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



[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Braun, W. Hild  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Wilhelm-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.