

kundig. Die von *Kilian* und *Fischer* vor fast 100 Jahren beschriebene HCN-Addition an L-Arabinose war eines der ersten Beispiele für 1,2-asymmetrische Induktionen in der Organischen Chemie^[10].

Eingegangen am 11. Juli 1985 [1381]

- [1] Übersicht: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 556.
- [2] Dargestellt durch Cyanierung des entsprechenden Acylchlorids mit Me₂SiCN. Übersicht über Synthese und Reaktionen von Acylcyaniden: S. Hüning, R. Schaller, *Angew. Chem.* 94 (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 36. Normale Acylcyanide gehen TiCl₄-bedingte Additionen mit Allylsilanen und Silylenolethern ein: G. A. Kraus, M. Shimagaki, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1171.
- [3] Zur Aufarbeitung wurde das kalte Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben (saurer Bedingungen). Die chromatographische Reinigung von 3/4 (Kieselgel/Petrolether 40–60/Ether (1:3)) ergab 69% analysenreines Produkt. Die Zuordnung ging von der Analogie zur TiCl₄-bedingten Allylsilan-Addition an Aldehyde aus [1] und wurde durch Überführung von 3/4 in die Acetonide gestützt, deren ¹³C-NMR-Spektren die Zuordnung bestätigten. Die Annahme von Chelat-Kontrolle [1] bei den anderen Reaktionen ist aus Plausibilitätsgründen gerechtfertigt; Röntgenstrukturanalysen sind in Arbeit.
- [4] Basische Bedingungen sollten gemieden werden, da die Cyanhydrine zerfallen oder sich ein Konfigurationsgleichgewicht einstellt. 6 spaltet bei 22°C langsam HCN ab.
- [5] M. T. Reetz, K. Kesseler, A. Jung, *Tetrahedron* 40 (1984) 4327.
- [6] 17 addiert sich ZnI₂-bedingt an Aldehyde; siehe z. B.: S. Hüning, M. Öller, *Chem. Ber.* 114 (1981) 959, zit. Lit.; Übersicht über die Chemie von 17: W. C. Groutas, D. Felker, *Synthesis* 1980, 861.
- [7] J. R. Hwu, J. G. Lazar, P. F. Corless, *Synthesis* 1984, 1020, zit. Lit.
- [8] 21 ist eine präparativ nützliche Alternative zum Glycerinaldehyd-acetonid [1]: K. Kesseler, *Dissertation*, Universität Marburg 1985; M. T. Reetz, K. Kesseler, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [9] Saure Aufarbeitung mit H₂O [3] (25/26 wurden in 76% Ausbeute isoliert).
- [10] H. Kiliani, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 3029; E. Fischer, *ibid.* 23 (1890) 2611.

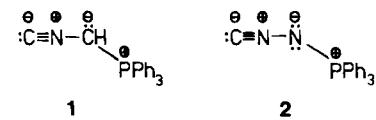
Isocyanmethylenetriphenylphosphorane**

Von *Gerhard Zinner* und *Wolf Peter Fehlhammer**
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

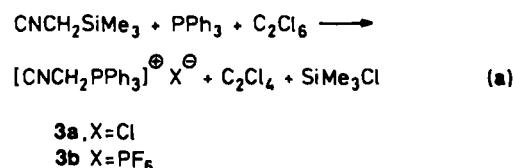
Zu den vielfältigen Reaktionsweisen α -metallierter Isocyanide zählt auch die Carbynylolefinition, die der Wit-

- [*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. G. Zinner
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33
- [**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: [14].

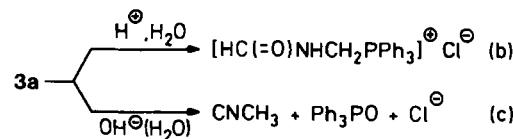
tig-Reaktion an die Seite zu stellen ist, ohne freilich mit ihr ernsthaft konkurrieren zu können^[11]. Wir interessierten uns für Isocyanmethylenetriphenylphosphoran 1, das die Strukturelemente (und damit die Reaktionsmöglichkeiten) von α -metallierten Isocyaniden und Wittig-Reagentien in sich vereinigt. Sein *N*-Analogon 2 ist bekannt und eine wichtige Substanz für die *N*-Isocyanidchemie^[2].



Infolge des Fehlens geeigneter α -Halogenisocyanide^[3] war der nächstliegende Syntheseweg zu 1, eine nucleophile Substitution, versperrt. Überraschend führte jedoch die Umsetzung von Trimethylsilylmethyliisocyanid^[4] mit Ph₃PCl₂ oder PPh₃ und C₂Cl₆^[5] in Tetrahydrofuran (THF) unter sehr milden Bedingungen zum Erfolg [Reaktion (a)]: Bereits nach 1 h beginnt das Phosphoniumsalz 3a auszukristallisieren^[6]. Seine Überführung ins Hexafluorophosphat 3b gelingt aus neutraler wäßriger Lösung durch Umsetzung mit NH₄PF₆^[6]. Im sauren Milieu erfolgt dagegen



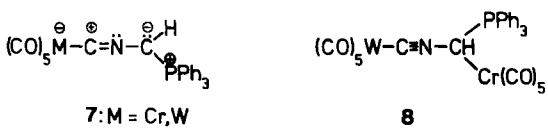
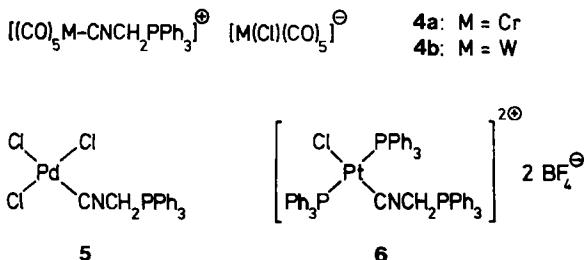
Wasseranlagerung zum entsprechenden Formamid [Reaktion (b)], im basischen rasche Spaltung der P-C-Bindung unter Bildung von Triphenylphosphanoxid und Methylisocyanid [Reaktion (c)].



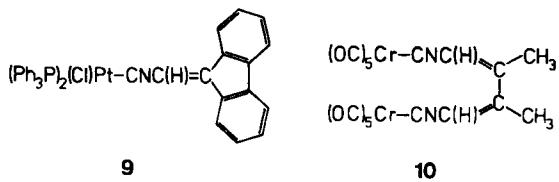
Mit Natriumamid wird 3a in THF zur gelben Neutralverbindung 1 deprotoniert^[6], die selbst komplexgebunden extrem feuchtigkeitsempfindlich ist und sich in Analogie zu Reaktion (c) zerstetzt. Die α -Isocyancarbanion-Natur von 1 wird besonders beim Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von 3a deutlich^[7].

1 und seine „Lagerform“ 3 sind ungewöhnlich reaktiv. So isomerisiert 1 beim Erwärmen in Toluol auf 70°C quantitativ zum entsprechenden Cyanid, das sich durch eine um 80 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschobene $\nu(\text{CN})$ -Bande zu erkennen gibt. Das Kation von 3 zeigt trotz seiner positiven Ladung eine ausgeprägte Koordinationstendenz (Bildung von 4 und 5), selbst gegenüber kationischen Metallkomplexfragmenten (Bildung von 6)^[8].

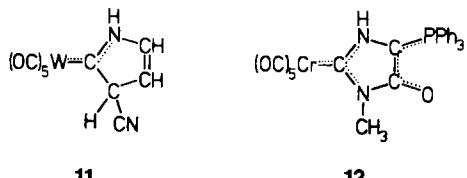
Auch das komplexgebundene Kation von 3 lässt sich deprotonieren; aus 4a,b entstehen dabei die Ylide 7a,b, die über das Ylid-Kohlenstoffatom an ein zweites Lewis-saures Metallzentrum koordinieren können (Bildung von 8)^[8,9]. Mit Carbonylverbindungen wie Fluorenon oder 2,3-Butandion setzen sich 1 und 3 sowie dessen Metallkomplexe (z. B. 4a oder 6) zu freien und koordinierten Vinylisocyaniden (z. B. 9)^[10] bzw. Bis(vinylisocyaniden) (z. B.



10^[10] (Isomerengemisch) um; 1 und 3 gleichen in dieser Hinsicht Schöllkopfs CNCH₂P(O)(OEt)₂^[11].



Schließlich geht koordiniertes 1 mit reaktiven Mehrfachbindungssystemen wie Heteroallenlen, Nitrilen, Acetylenen und Olefinen [3 + 2]-Cycloadditionen zu Metall-C-gebundenen Fünfringheterocyclen ein, wobei PPh₃ abgespalten wird (z. B. Bildung von 11^[12]) oder nicht (z. B. Bildung von 12^[12]). Diese Reaktionen führen bei Raumtemperatur rasch und in guten Ausbeuten zu jeweils nur einem



Produkt. d. h. sie verlaufen hoch regio- und (mit unsymmetrischen Heteroallenlen) auch chemoselektiv.

Pentacarbonyl(isocyanmethyltriphenylphosphor)-chrom und -wolfram 7a bzw. 7b sind die ersten stabilen 1,3-Dipole vom Typ Metallnitril-Ylid; wie Grenzformel 7 deutlich macht, ähneln sie jedoch mehr organischen Nitroxiden (oder Nitriliminen) als alkyl- oder arylsubstituierten Nitril-Yilden, deren HOMOs gerade umgekehrt den größten Koeffizienten am zweifach koordinierten Kohlenstoffatom haben^[13].

Eingegangen am 27. Juni,
ergänzte Fassung am 2. September 1985 [Z 1366]

- [1] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 89 (1977) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 339.
- [2] B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 480; B. Weinberger, F. Degel, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 51.
- [3] Im Unterschied zu α-Monohalogenisocyaniden sind Di- und Trihalogenisocyanide komplexstabilisiert gut zugänglich: W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 75.
- [4] R. West, G. A. Gornowicz, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) 385; R. Smith, T. Livinghouse, *Synth. Commun.* 14 (1984) 639.

[5] R. Appel, *Angew. Chem.* 87 (1975) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 801. Wir danken Prof. Appel für wertvolle Hinweise.

[6] Arbeitsvorschriften: 3a: 3.0 mL (21.2 mmol) Trimethylsilylmethyloscyanid [4], 3.5 g (13.4 mmol) PPh₃ und 3.2 g (13.4 mmol) C₂Cl₆ werden in 100 mL THF unter Argon 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 mL eiskaltem CH₂Cl₂ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Petrolether werden 3.3 g (73% bezogen auf PPh₃) farb- und geruchlose Kristalle erhalten. – 3b: Beim Vereinigen konz. wässriger Lösungen von 3a und NH₄PF₆ (1 : 1) fällt 3b sofort quantitativ aus. – 1: 2.0 g (5.9 mmol) 3a und 0.7 g (17.9 mmol) NaNH₂ werden in 100 mL THF bei –78°C 1 h dispergiert (Ultra-Turrax, 20000 Upm). Die filtrierte Lösung wird im Ölumpenvakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens eingeengt und mit 15 mL n-Hexan versetzt. Bei –15°C kristallisieren 1.65 g (93%) gelbes 1 aus.

[7] 3a: IR [KBr]: ν(CN) = 2140 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR [90 MHz, CDCl₃]: δ = 7.19 (d, ²J_{PH} = 10.5 Hz, 2H, CH₂), 7.89 (m, 15 H, C₆H₅); ³¹P[¹H]-NMR [CDCl₃, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 22.0; ¹³C[¹H]-NMR [CDCl₃]: δ = 164.8 (s, CN), 38.1 (d, ¹J_{PC} = 56.9 Hz, CH₂). – 1: IR [KBr]: ν(CN) = 2059 (w) cm⁻¹; ¹H-NMR [90 MHz, –30°C, CD₂Cl₂]: δ = 2.99 (d, ²J_{PH} = 28.5 Hz, 1H, CH), 7.63 (m, 15 H, C₆H₅); ³¹P[¹H]-NMR [–30°C, CD₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 18.9; ¹³C[¹H]-NMR [–30°C, CD₂Cl₂]: δ = 154.6 (s, CN), 22.4 (d, ¹J_{PC} = 137 Hz, CH); MS [80 eV, 130°C]: m/z 301 (M⁺, 51%), 300 ([M – H]⁺, 100%).

[8] Elementaranalysen, Leitfähigkeitsbestimmungen, IR-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[9] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.

[10] 9: IR [KBr]: ν(CN) = 2180 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR [CD₂Cl₂]: δ = 7.50 (m, C₆H₅ + C₆H₄), 6.16 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ⁴J_{PH} = 19 Hz, CH); ³¹P[¹H]-NMR [CD₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 18.4 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ⁴J_{PP} = 2170 Hz). – 10: IR [n-Hexan]: ν(CN) = 2120 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR [CDCl₃]: δ = 6.10 (m, 2 H, CH), 2.03 (m, 6 H, CH₃); MS [80 eV, 110°C]: m/z 516 (M⁺, 38%), 376 ([M – 5CO]⁺, 100%).

[11] U. Schöllkopf, R. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1973, 633; U. Schöllkopf, R. Schröder, D. Stafforst, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 44.

[12] 11: IR [KBr]: ν(NH) = 3427 (s), ν(N=C) = 1419 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR [(D₆)Aceton]: δ = 7.81 (m, 1H, N–CH), 7.02 (m, 1H, C=CH–C), 6.65 (m, 1H, CH–CN); ¹³C[¹H]-NMR [(D₆)Aceton]: δ = 200.4 (s, trans-CO), 196.7 (s, cis-CO), 191.7 (Carben-C), 129.6 (s, N–CH), 120.9 (s, C=CH–C), 112.1 (s, CH–CN), 89.7 (s, CN); MS [80 eV, 40°C]: m/z 416 (M⁺, 2%), 92 (C₅H₄N₂⁺, 100%). – 12: IR [KBr]: ν(NH) = 3459 (w), ν(>C=O) = 1595 (s), ν_{as}(N=C=N) = 1455 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR [(D₆)DMSO]: δ = 11.18 (s, 1H, NH), 7.74 (m, 15 H, C₆H₅), 3.39 (s, 3 H, CH₃); ³¹P[¹H]-NMR [(D₆)DMSO, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 4.8; ¹³C[¹H]-NMR [(D₆)DMSO]: δ = 222.6 (s, trans-CO), 218.2 (s, cis-CO), 187.0 (d, ¹J_{PC} = 2 Hz, Carben-C), 164.5 (d, ²J_{PC} = 22 Hz, >C=O), 134.0–120.3 (m, C₆H₅), 66.7 (d, ³J_{PC} = 146 Hz, C=PPh₃), 30.4 (s, CH₃).

[13] P. Carmella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6397; vgl. jedoch K. Burger, H. Goth, E. Daltrozzo, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 473.

[14] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2235.

Ein neuer Weg zu Pentamethylcyclopentadienyllutetiumalkoholaten und -thiolaten**

Von Herbert Schumann*, Ilse Albrecht und Ekkehardt Hahn

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Von den „harten“, elektropositiven Metallen der Lanthanoidenreihe sind bisher nur sehr wenige Organometall-Verbindungen bekannt, in denen neben organischen Gruppen andere Ligandsysteme über „weiche“ Atome wie Schwefel, Phosphor oder Silicium gebunden sind^[1]. Gerade solche Verbindungen sind aber wegen ihrer sehr reaktionsfähigen, möglicherweise stark kovalenten Ln–X-Bindungen als Reagenzien für organische Synthesen interes-

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. I. Albrecht, Dr. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Sondermittel der Technischen Universität Berlin unterstützt. – 31. Mitteilung: H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* im Druck.