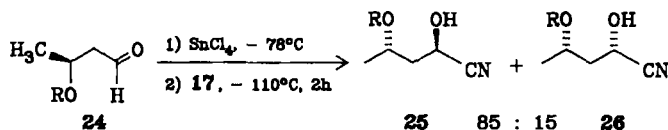


$\text{R}^1 = t\text{BuMe}_2\text{Si}; \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$



$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$

kundig. Die von Kiliani 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<sup>[10]</sup>.

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  $\text{Me}_3\text{SiCN}$ . Übersicht über Synthese und Reaktionen von Acylcyaniden: S. Hünig, R. Schaller, *Angew. Chem.* 94 (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 36. Normale Acylcyanide gehen  $\text{TiCl}_4$ -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 (saure 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  $\text{TiCl}_4$ -bedingten Allylsilan-Addition an Aldehyde aus [1] und wurde durch Überführung von 3/4 in die Acetonide gestützt, deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Zuordnung bestätigten. Die Annahme von Chelat-Kontrolle [1] bei den anderen Reaktionen ist aus Plausibilitätsgründen gerechtfertigt; Röntgen-Strukturanalysen sind in Arbeit.
- [4] Basische Bedingungen sollten gemieden werden, da die Cyanhydrine zerfallen oder sich ein Konfigurationsgleichgewicht einstellt. 6 spaltet bei  $22^\circ\text{C}$  langsam HCN ab.
- [5] M. T. Reetz, K. Kessler, A. Jung, *Tetrahedron* 40 (1984) 4327.
- [6] 17 addiert sich  $\text{ZnI}_2$ -bedingt an Aldehyde; siehe z. B.: S. Hünig, 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. Kessler, *Dissertation*, Universität Marburg 1985; M. T. Reetz, K. Kessler, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [9] Saure Aufarbeitung mit  $\text{H}_2\text{O}$  [3] (25/26 wurden in 76% Ausbeute isoliert).
- [10] H. Kiliani, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 3029; E. Fischer, *ibid.* 23 (1890) 2611.

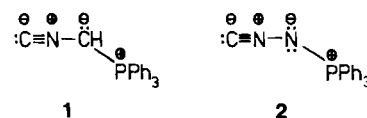
## Isocyanmethylen triphenylphosphoran\*\*

Von Gerhard Zinner und Wolf Peter Fehlhammer\*

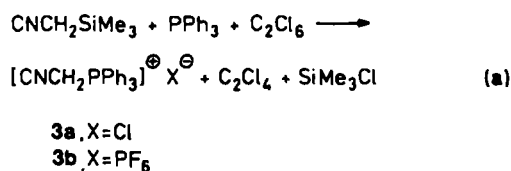
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Zu den vielfältigen Reaktionsweisen  $\alpha$ -metallierter Isocyanide zählt auch die Carbonylolefinierung, die der Wit-

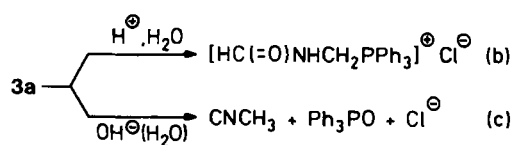
tig-Reaktion an die Seite zu stellen ist, ohne freilich mit ihr ernsthaft konkurrieren zu können<sup>[1]</sup>. Wir interessierten uns für Isocyanmethylen triphenylphosphoran 1, das die Strukturelemente (und damit die Reaktionsmöglichkeiten) von  $\alpha$ -metallierten Isocyaniden und Wittig-Reagentien in sich vereinigt. Sein N-Analogon 2 ist bekannt und eine wichtige Substanz für die N-Isocyanidchemie<sup>[2]</sup>.



Infolge des Fehlens geeigneter  $\alpha$ -Halogenisocyanide<sup>[3]</sup> war der nächstliegende Syntheseweg zu 1, eine nucleophile Substitution, versperrt. Überraschend führte jedoch die Umsetzung von Trimethylsilylmethylisocyanid<sup>[4]</sup> mit  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$  oder  $\text{PPh}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ <sup>[5]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) unter sehr milden Bedingungen zum Erfolg [Reaktion (a)]: Bereits nach 1 h beginnt das Phosphoniumsalz 3a auszukristallisieren<sup>[6]</sup>. Seine Überführung ins Hexafluorophosphat 3b gelingt aus neutraler wäßriger Lösung durch Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ <sup>[6]</sup>. 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)].



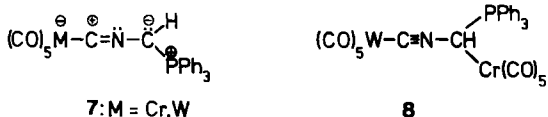
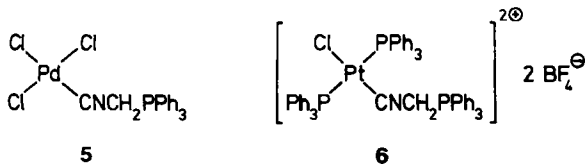
Mit Natriumamid wird 3a in THF zur gelben Neutralverbindung 1 deprotoniert<sup>[6]</sup>, die selbst komplexgebunden extrem feuchtigkeitsempfindlich ist und sich in Analogie zu Reaktion (c) zersetzt. Die  $\alpha$ -Isocyanocarbanion-Natur von 1 wird besonders beim Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von 3a deutlich<sup>[7]</sup>.

1 und seine ‚Lagerform‘ 3 sind ungewöhnlich reaktiv. So isomerisiert 1 beim Erwärmen in Toluol auf  $70^\circ\text{C}$  quantitativ zum entsprechenden Cyanid, das sich durch eine um  $80 \text{ cm}^{-1}$  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)<sup>[8]</sup>.

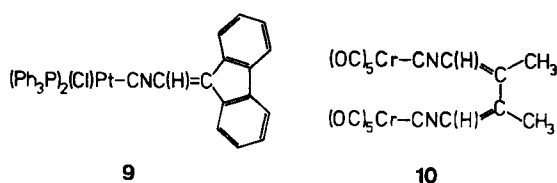
Auch das komplexgebundene Kation von 3 läßt sich deprotonieren; aus 4a,b entstehen dabei die Ylide 7a,b, die über das Ylid-Kohlenstoffatom an ein zweites Lewis-saures Metallzentrum koordinieren können (Bildung von 8)<sup>[8,9]</sup>. Mit Carbonylverbindungen wie Fluorenon oder 2,3-Butandion setzen sich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

[\*] 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

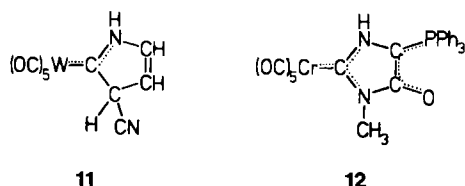
[\*\*] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: [14].



10<sup>[10]</sup> (Isomerengemisch)) um; 1 und 3 gleichen in dieser Hinsicht Schöllkopfs  $\text{CNCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ <sup>[11]</sup>.



Schließlich geht koordiniertes 1 mit reaktiven Mehrfachbindungssystemen wie Heteroallen, Nitrilen, Acetylenen und Olefinen [3+2]-Cycloadditionen zu Metall-C-gebundenen Fünfringheterocyclen ein, wobei  $\text{PPh}_3$  abgespalten wird (z. B. Bildung von 11<sup>[12]</sup>) oder nicht (z. B. Bildung von 12<sup>[12]</sup>). Diese Reaktionen führen bei Raumtemperatur rasch und in guten Ausbeuten zu jeweils nur einem



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

Pentacarbonyl(isocyanmethylenetriphenylphosphoran)-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 Nitriloxiden (oder Nitrilimininen) als alkyl- oder arylsubstituierten Nitril-Yliden, deren HOMOs gerade umgekehrt den größten Koeffizienten am zweifach koordinierten Kohlenstoffatom haben<sup>[13]</sup>.

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

- [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) Trimethylsilylmethylisocyanid [4], 3.5 g (13.4 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 3.2 g (13.4 mmol)  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  werden in 100 mL THF unter Argon 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 mL eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroether werden 3.3 g (73% bezogen auf  $\text{PPh}_3$ ) farb- und geruchlose Kristalle erhalten. – 3b: Beim Vereinigen konz. wäßriger Lösungen von 3a und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (1:1) fällt 3b sofort quantitativ aus. – 1: 2.0 g (5.9 mmol) 3a und 0.7 g (17.9 mmol)  $\text{NaNH}_2$  werden in 100 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  1 h dispergiert (Ultra-Turrax, 20000 Upm). Die filtrierte Lösung wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens eingengt und mit 15 mL n-Hexan versetzt. Bei  $-15^\circ\text{C}$  kristallisieren 1.65 g (93%) gelbes 1 aus.
- [7] 3a: IR [KBr]:  $\nu(\text{CN})=2140$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta=7.19$  (d,  $^2J_{\text{PH}}=10.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.89 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=22.0$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta=164.8$  (s, CN), 38.1 (d,  $J_{\text{PC}}=56.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ). – 1: IR [KBr]:  $\nu(\text{CN})=2059$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [90 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\delta=2.99$  (d,  $^2J_{\text{PH}}=28.5$  Hz, 1H, CH), 7.63 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=18.9$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\delta=154.6$  (s, CN), 22.4 (d,  $J_{\text{PC}}=137$  Hz, CH); MS [80 eV,  $130^\circ\text{C}$ ]:  $m/z$  301 ( $M^+$ , 51%), 300 ( $[M-\text{H}]^+$ , 100%).
- [8] Elementaranalysen, Leitfähigkeitsbestimmungen, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.
- [9] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.
- [10] 9: IR [KBr]:  $\nu(\text{CN})=2180$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\delta=7.50$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  +  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.16 (s +  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $^4J_{\text{PH}}=19$  Hz, CH);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=18.4$  (s +  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $J_{\text{PP}}=2170$  Hz). – 10: IR [n-Hexan]:  $\nu(\text{CN})=2120$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta=6.10$  (m, 2H, CH), 2.03 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); MS [80 eV,  $110^\circ\text{C}$ ]:  $m/z$  516 ( $M^+$ , 38%), 376 ( $[M-5\text{CO}]^+$ , 100%).
- [11] U. Schöllkopf, R. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1973, 633; U. Schöllkopf, R. Schröder, D. Stafforst, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1974, 44.
- [12] 11: IR [KBr]:  $\nu(\text{NH})=3427$  (s),  $\nu(\text{N}=\text{C})=1419$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ]:  $\delta=7.81$  (m, 1H, N-CH), 7.02 (m, 1H, C=CH-C), 6.65 (m, 1H, CH-CN);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ]:  $\delta=200.4$  (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,  $40^\circ\text{C}$ ]:  $m/z$  416 ( $M^+$ , 2%), 92 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$ , 100%). – 12: IR [KBr]:  $\nu(\text{NH})=3459$  (w),  $\nu(\text{C}=\text{O})=1595$  (s),  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})=1455$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ]:  $\delta=11.18$  (s, 1H, NH), 7.74 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=4.8$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ]:  $\delta=222.6$  (s, trans-CO), 218.2 (s, cis-CO), 187.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}=2$  Hz, Carben-C), 164.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}=22$  Hz,  $\text{C}=\text{O}$ ), 134.0–120.3 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 66.7 (d,  $J_{\text{PC}}=146$  Hz, C=PPh<sub>3</sub>), 30.4 (s,  $\text{CH}_3$ ).
- [13] P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6397; vgl. jedoch K. Burger, H. Goth, E. Daltrozo, *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 Ligandensysteme über „weiche“ Atome wie Schwefel, Phosphor oder Silicium gebunden sind<sup>[1]</sup>. Gerade solche Verbindungen sind aber wegen ihrer sehr reaktionsfähigen, möglicherweise stark kovalenten Ln–X-Bindungen als Reagentien für organische Synthesen interes-

- [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  $\alpha$ -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.

[\*] 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.