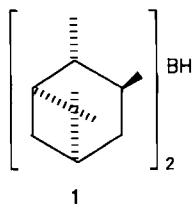
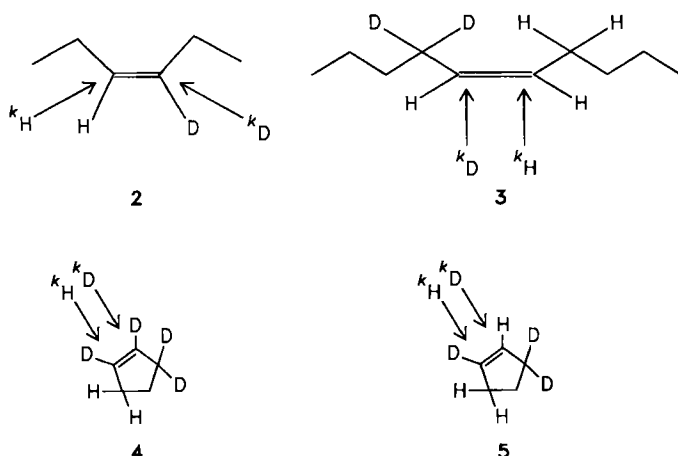


thode konnten wir nun wichtige Charakteristika des Übergangszustands der enantioselektiven Hydroborierung von Alkenen mit (+)-Diisopinocampheylboran **1** (aus (–)- $\alpha$ -Pinen) ermitteln.

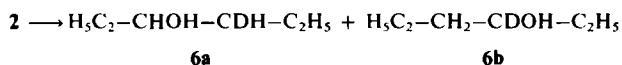


Mehrere Modelle wurden für diese Reaktion vorgeschlagen<sup>[1]</sup>, bei der bemerkenswerterweise schon mit einfachen, acyclischen (Z)-Alkenen (nicht mit endständiger Doppelbindung) hohe Enantioselektivität beobachtet wird<sup>[2]</sup>. In allen Modellen werden starke sterische Wechselwirkungen zwischen Alkylgruppen oder anderen Gruppen im Alken und im Hydroborierungsmittel als Gründe für unterschiedliche freie Energien der diastereomeren Übergangszustände angenommen.

Wir berichten nun über neue und aussagekräftige experimentelle Ergebnisse, mit denen jedes befriedigende Modell übereinstimmen muß.



Die deuterierten (Z)-Alkene **2–5** wurden synthetisiert, bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Diglyme mit **1** hydroboriert und anschließend mit wäßrigem  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bei  $25\text{--}40^{\circ}\text{C}$  oxidiert. Die Reaktionslösungen werden in Gegenwart des Verschiebungsreagens  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ <sup>[3]</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, um das jeweilige Verhältnis der isomeren sekundären Alkohole zu ermitteln. (Beispiel: Aus **2** entstehen **6a** und **6b**.) Die Enantiomerenreinheit der Isomere wurde nicht bestimmt. Die Produktverhältnisse werden dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_D/k_H$  gleichgesetzt, wobei  $k_D$  und  $k_H$  die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung des B-Atoms von **1** an das jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnete Alken-C-Atom sind. Der kinetische Isotopeneffekt  $k_D/k_H$  (mit Standardabweichung) beträgt für **2**  $1.00 \pm 0.17$ , für **3**  $2.86 \pm 0.24$ , für **4**  $1.45 \pm 0.16$  und für **5**  $1.41 \pm 0.35$ .



Da für einfache (Z)-Alkene aus anderen Untersuchungen die Hydroborierung mit **1** als hoehenantioselektiv ( $\geq 98\%$ ) bekannt ist<sup>[1,2]</sup>, kann zur Interpretation unserer Er-

gebnisse für **2** und **3** sowie **4** und **5** durch Extrapolation von dem Übergangszustand ausgegangen werden, der zum voraussichtlich bevorzugten<sup>[4]</sup> Enantiomer führt. Die beiden wichtigsten Schlüsse sind: 1. Während der Reaktion werden die Vinyl-H-Atome nicht nennenswert sterisch belastet, wie aus dem Fehlen eines sekundären kinetischen Isotopeneffekts bei **2** und einander ähnlichen Werten für diesen Effekt bei **4** und **5** folgt. 2. Allyl-H-Atome werden während der Reaktion sterisch stark belastet, wie der ungewöhnlich große inverse kinetische Isotopeneffekt für **3** zeigt. Die Werte für **4** und **5** sind kleiner (aber noch signifikant), vermutlich weil die Allyl- $\text{CH}_2$ (oder  $\text{CD}_2$ )-Gruppen durch die Einbindung in einen Cyclopentenring aus dem Bereich der Reaktion weggebogen sind.

Die Untersuchung der enantioselektiven Hydroborierung einiger deuterierter Alkene mit endständiger Doppelbindung hatte ergeben<sup>[5]</sup>, daß bei der Reaktion von **1** mit (E)- und (Z)-1-Deuterio-1-hexen und anschließender Oxidation die isomeren 1-Deuterio-1-hexanole in 86 bzw. 42% Enantiomerenreinheit gebildet wurden. Die Enantiomerenverhältnisse wurden sowohl biochemisch als auch durch asymmetrische Synthese mit (Ethylphenyl)essigsäureanhydrid bestimmt. Wir haben diese Versuche wiederholt, jedoch die Enantiomerenreinheit NMR-spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagens  $\text{Eu}(\text{hfbcb})_3$ <sup>[3]</sup> bestimmt. Wir fanden 65 bzw. 46%. Dieser Unterschied beruht sicherlich auf einer Kombination mehrerer kinetischer Isotopeneffekte, doch können hier keine Absolutwerte berechnet werden, die Aussagen über die Enantioselektivität der Hydroborierung erlauben.

Eingegangen am 5. Februar,  
veränderte Fassung am 24. März 1986 [Z 1659]

- [1] Übersichten: H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal, *Tetrahedron* **37** (1981) 3547; K. N. Houk, N. G. Rondau, Y.-D. Wu, J. T. Metz, M. N. Paddon-Row, *ibid.* **40** (1984) 2257.
- [2] H. C. Brown, N. R. Ayyangar, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 397.
- [3]  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium(III);  $\text{Eu}(\text{hfbcb})_3$ : Tris[3-(heptafluorbutyryl)-(+)-camphorato]europium(III); zu chiralen Lanthanoid-Verschiebungsreagentien siehe G. R. Sullivan, *Top. Stereochem.* **10** (1978) 287.
- [4] Für die enantioselektive Addition des chiralen Borans **1** an jedes der Alkene wird ein stereochemischer Verlauf wie für die Addition von **1** an einfache, acyclische Alkene angenommen [1, 2], der nach Oxidation zu (S)-Alkoholen sehr hoher optischer Reinheit führt.
- [5] H. Weber, P. Loew, D. Arigoni, *Chimia* **19** (1965) 595; D. Arigoni, persönliche Mitteilung.

## Übergangsmetallcluster als Katalysatoren unkonventioneller Reaktionen: Reduktive C-N-Kupplung von Alkylisocyanaten\*\*

Von Georg Süß-Fink\* und Gerhard Herrmann

Trotz der großen Erwartungen, die in das katalytische Potential von Übergangsmetallclustern gesetzt werden<sup>[1]</sup>, ist der Einsatz solcher Verbindungen bisher fast ausschließlich auf konventionelle katalytische Reaktionen beschränkt<sup>[2]</sup>. Eine ungewöhnliche Anwendung hatten wir erstmals in der durch das Clusteranion  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}]^-$

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Süß-Fink [\*], Dipl.-Chem. G. Herrmann  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*] Neue Adresse:  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Johnson Matthey Chemicals Limited gefördert.

(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> katalysierten Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten zu Spiroheterocyclen gefunden<sup>[3]</sup>.

Wir berichten nun über eine neuartige reduktive C-N-Verknüpfung von Alkylisocyanaten **1** zu *N*-Formylharnstoffen **2**. Die Reaktion findet in Gegenwart des vierkernigen Clusteranions [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>⊖</sup> als Katalysator (Vorläufer) statt (Tabelle 1). Die Produkte **2a-c** lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Diethylether) isolieren. Bei Verwendung von D<sub>2</sub> anstelle von H<sub>2</sub> bildet sich aus Methylisocyanat **1a** primär vermutlich das erwartete Produkt **2d**; bei der chromatographischen Isolierung wird allerdings die spezifisch in der Formylposition deuterierte Spezies **2e** erhalten. Die Reaktionslösung enthält in allen Fällen das unzersetzte Clusteranion, das unverändert katalytisch aktiv ist.

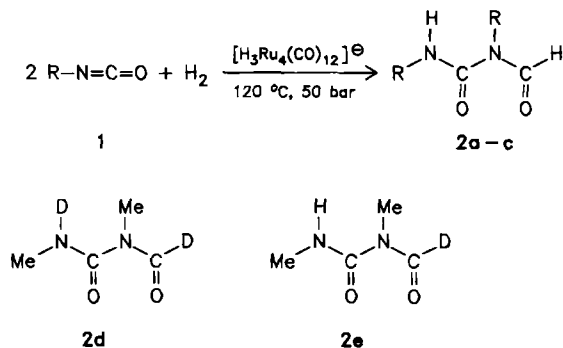


Tabelle 1. Herstellung von **2a-c**: Es werden 50 mmol **1a-c** mit 0.05 mmol [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] und 50 bar H<sub>2</sub> in 25 mL Tetrahydrofuran bei 120°C in einem 100 mL-Autoklaven umgesetzt.

	R	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]	Umsatzzahl [5]
<b>2a</b>	Me	20	46	230
<b>2b</b>	Et	40	41	205
<b>2c</b>	<i>n</i> Pr	40	56	280

Das Diphenylderivat **2**, R=Ph, wurde bei der Protonolyse des Tetramethylethylendiamin-Addukts von 1,4-Diphenyl-1,4-diaza-2-nickela-3,5-cyclopentandion als Zwischenstufe angenommen: Anstelle von **2**, R=Ph, wurde aber das Decarbonylierungsprodukt *N,N'*-Diphenylharnstoff isoliert<sup>[6]</sup>. In Einklang mit diesen Befunden wird auch bei der reduktiven C-N-Verknüpfung von Phenylisocyanat mit [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>⊖</sup> ausschließlich *N,N'*-Diphenylharn-

Tabelle 2. Charakteristische IR- und NMR-Daten der *N*-Formylharnstoffe **2a-c** und **2e**.

		<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2e</b>
IR [a]	$\tilde{\nu}(\text{CO})$	1707, 1673	1708, 1670	1707, 1672	1684, 1658
	$\tilde{\nu}(\text{NH})$	3376	3316	3314	3376
<sup>1</sup> H-NMR [b]	$\delta(\text{CH}_3)$	2.84 (d, 3)	1.18 (t, 3)	0.90 (t, 3)	2.85 (d, 3)
		3.13 (s, 3)	1.24 (t, 3)	0.94 (t, 3)	3.18 (s, 3)
	$\delta(\text{CH}_2)$		3.33 (dq, 2)	1.60 (m, 4)	
			3.68 (q, 2)	3.27 (dt, 2)	
				3.57 (t, 2)	
	$\delta(\text{CHO})$		8.45 (s, 1)	8.44 (s, 1)	
<sup>13</sup> C-NMR [c]	$\delta(\text{NH})$	8.40 (br, 2)	8.51 (br, 1)	8.60 (br, 1)	8.40 (br, 1)
	$\delta(\text{CH}_3)$	26.4	14.7	10.8	26.2
		32.1	16.0	11.2	31.9
	$\delta(\text{CH}_2)$		34.9	22.5, 23.3	
			40.4	41.5, 46.8	
	$\delta(\text{CO})$	154.0	152.7	152.8	153.9
		164.5	164.7	164.9	164.2 (t)

[a] KBr-Preßling (**2a**, **2e**); Film (**2b**, **2c**); [cm<sup>-1</sup>]. [b] CDCl<sub>3</sub>-Lösung, 25°C, 250 MHz. [c] CDCl<sub>3</sub>-Lösung, 30°C, 22.5 MHz.

stoff gefunden; auch Isocyanate mit verzweigten Alkylgruppen wie *i*PrNCO ergeben nur den symmetrischen Harnstoff. Bei EtNCO **1b** und *n*PrNCO **1c** treten die entsprechenden Harnstoffe immerhin noch als Nebenprodukte auf, dagegen wird *N,N'*-Dimethylharnstoff bei der Umsetzung von MeNCO **1a** nicht beobachtet.

Die Zusammensetzung der neuen *N*-Formylharnstoffe (*N*-Carbamoylformamide) **2** ist durch Elementaranalyse und (hochauflösende) Massenspektrometrie gesichert. Die IR- und Kernresonanzdaten sind mit der angegebenen Struktur in Einklang (Tabelle 2).

Da sich in allen Fällen die entsprechenden Formamide gaschromatographisch in der Reaktionslösung nachweisen lassen, besteht die Rolle des Katalysators möglicherweise in der Hydrierung des Isocyanats<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 10. Februar,  
veränderte Fassung am 19. März 1986 [Z 1665]

- [1] E. L. Muetterties, *Science* 196 (1977) 839; *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 229; R. Whyman in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*. Wiley, Chichester 1980.
- [2] E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.
- [3] G. Süß-Fink, G. Herrmann, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 880; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 71.
- [4] J. W. Koepke, J. R. Johnson, S. A. R. Knox, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3947.
- [5] Umsatzzahl (katalytischer Umsatz): mol Produkt/mol Katalysator.
- [6] H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 365.
- [7] G. Süß-Fink, G. Herrmann, unveröffentlicht; vgl. G. Herrmann, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1986.

## Direkte Aminolyse von nicht aktivierten Estern bei hohem Druck\*\*

Von Kiyoshi Matsumoto\*, Shiro Hashimoto und Shinichi Otani

In memoriam Ryozyo Goto

Die direkte Umwandlung von Estern in Säureamide ist als schwierige Reaktion bekannt<sup>[1]</sup>. Da sie jedoch die Grundlage nützlicher Synthesestrategien bilden könnte, sind mehrere Methoden ausgearbeitet worden, um sie zu erleichtern<sup>[2-5]</sup>. Die nicht katalysierte Aminolyse mit primären Aminen erfordert Temperaturen über 200°C<sup>[6]</sup>; die entsprechende Reaktion mit sekundären Aminen ist überhaupt noch nicht bekannt.

Wir fanden nun, daß sogar sekundäre Amine **2** in hoher Ausbeute bei Raumtemperatur oder 35–45°C mit einer Fülle nicht aktivierter Ester **1** zu Säureamiden **3** reagieren, wenn man unter Druck (einige kbar) arbeitet<sup>[7]</sup> (Tabelle 1). Weder Schutzgas noch wasserfreie Lösungsmittel sind erforderlich. Die Reaktion verläuft weitgehend ohne Nebenprodukte, so daß sich die Ansätze gut aufarbeiten lassen. Anders als bei der bewährten Anwendung von Alkylaluminiumamiden (vgl. <sup>[4b]</sup>) ist auch keine Hydrolyse erforderlich. Normalerweise enthält die Lösung der Produkte **3** nur die Ester **1**, falls die Ausbeute nicht quantitativ ist, sowie überschüssiges Amin **2**. Selbstverständlich ist diese Methode auch auf primäre Amine anwendbar (siehe Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. K. Matsumoto, S. Hashimoto, Prof. Dr. S. Otani  
College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University  
Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium gefördert (Nr. 61840017).