

Schema 1.

tadienyl-C-Atom C10 liegen 0.338 bzw. 0.916 Å unterhalb der P-Rh-P-Ebene. Andere asymmetrische Rh<sup>I</sup>-Hydrierkatalysatoren mit fünfgliedrigen Chelatringen haben Halb-

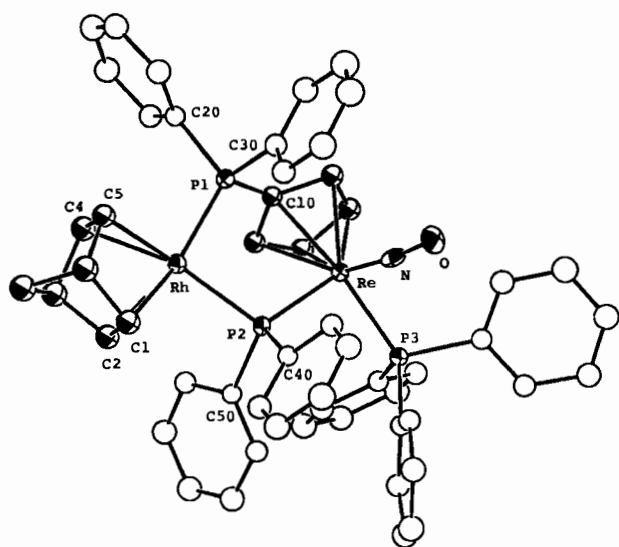


Abb. 1. Struktur des Kations von  $(\pm)$ -4·(CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Re-C10 2.217(12), Re-P1 2.487(3), Re-P2 2.392(3), Rh-P1 2.276(4), Rh-P2 2.380(3), Rh-C1 2.254(16), Rh-C2 2.258(16), Rh-C4 2.193(15), Rh-C5 2.193(15), P1-C10 1.805(13), Re-N 1.731(13); Re-P2-Rh 113.40(14), P1-Rh-P2 91.35(12), Rh-P1-C10 110.63(44), P1-C10-Re 117.09(59), C10-Re-N 112.88(46), C10-Re-P3 153.94(32), C10-Re-P2 87.42(34), C20-P1-Rh 114.78(44), C30-P1-Rh 113.30(48), C20-P1-C10 106.99(58), C30-P1-C10 106.08(60), C40-P2-Rh 102.42(42), C50-P2-Rh 108.71(40), C40-P2-Re 115.67(43), C50-P2-Re 111.39(39), Re-N-O 171.11(106), P2-Re-P3 99.55(12), P2-Re-N 99.79(38), P3-Re-N 90.81(33).

sessel-Konformationen (idealisierte C<sub>2</sub>-Symmetrie)<sup>[12]</sup>, wobei sich ein Atom unterhalb und eines oberhalb der P1-Rh-P2-Ebene befindet<sup>[3a, d, f, g]</sup>. Der PPh<sub>3</sub>- und der NO-Ligand nehmen pseudo-äquatoriale bzw. pseudo-axiale Positionen ein. Die Phenylringe an P2 sind mehr in Richtung Rhodium geneigt als die an P1 (siehe C-P-Ph-Winkel), was vermutlich auf die Raumbeanspruchung des PPh<sub>3</sub>-Liganden zurückzuführen ist. Diese Struktureigenschaften tragen zweifellos zu der einzigartigen katalytischen Aktivität von  $(+)$ -(R)-4 bei.

Brunner et al. haben kürzlich einen interessanten Rh(nbd)-Stickstoff-Chelatkomplex mit einem Mo-Atom als stereogenem Zentrum im Chelatgerüst beschrieben und ihn in katalytischen Hydrosilylierungsreaktionen erprobt<sup>[4]</sup>. Dieser und der hier beschriebene Komplex  $(+)$ -(R)-4 könnten die Prototypen einer neuen Generation asymmetrischer heterodinuclearer Katalysatoren sein.

Eingegangen am 31. März 1987 [Z 2173]

- [1] a) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 151; b) T. C. Flood, K. D. Campbell, K. D. Downs, S. Nakanishi, *Organometallics* **2** (1983) 1590; c) J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *ibid.* **1** (1982) 1204; d) J. W. Faller, K.-H. Chao, *ibid.* **3** (1984) 927; e) F. Morandini, G. Consiglio, V. Lucchini, *ibid.* **4** (1985) 1202; f) S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgcock, K. H. Sutton, J. C. Walker, C. Bourne, R. H. Jones, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 607.
- [2] Siehe Fußnote [16] in Lit. [7] und a) J. Powell, J. F. Sawyer, M. V. R. Stainer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1314; b) R. T. Baker, T. H. Tulip, *Organometallics* **5** (1985) 839; c) S. Rosenberg, W. S. Mahoney, J. M. Hayes, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *ibid.* **5** (1986) 1065.
- [3] a) J. Halpern, *Science* **217** (1982) 401; b) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, J. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5946; c) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 106; d) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6262; e) D. P. Riley, R. E. Shumate, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 5187; f) J. D. Oliver, D. P. Riley, *Organometallics* **2** (1983) 1032; g) E. P. Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri, K. R. Shirley, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3616; h) J. M. Brown, P. A. Chaloner, G. A. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 664; i) G. Pracejus, H. Pracejus, *J. Mol. Catal.* **24** (1984) 227; j) U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3326.
- [4] Siehe auch H. Brunner, J. Wachter, J. Schmidbauer, G. M. Sheldrick, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **98** (1986) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 371; *Organometallics* **5** (1986) 2212.
- [5] Abkürzungen: OTs=OSO<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; NBD=Norbornadien. Sehr wahrscheinlich verlaufen alle Reaktionen unter Konfigurationserhaltung am Rheniumatom [6], und entsprechend wurden die R/S-Zuordnungen vorgenommen; c=1.0 mg/mL (THF) für alle [α]-Werte.
- [6] J. H. Merrifield, J. M. Fernández, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4022.
- [7] W. E. Buhro, S. Georgiou, J. P. Hutchinson, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1985) 3346.
- [8] Alle neuen Verbindungen ergaben passende Elementaranalysenwerte sowie IR- und NMR-Daten (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P). Ausgewählte <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten (121 MHz, δ-Werte): (S)-2 (THF): 21.63 (d, J<sub>PP</sub>=16.0 Hz, PPh<sub>3</sub>), -41.24 (d, J<sub>PP</sub>=16.0 Hz, PPh<sub>3</sub>); (+)-(S)-3 ([D<sub>6</sub>]THF): 20.23 (d, J<sub>PP</sub>=14.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), -16.20 (s, CPh<sub>2</sub>), -45.15 (d, J<sub>PP</sub>=14.8 Hz, RePPh<sub>3</sub>); (+)-(R)-4 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 50.38 (ddd, J<sub>PRH</sub>=182.9 Hz, J<sub>PP</sub>=18.5, 5.0 Hz, CPh<sub>2</sub>), 9.83 (dd, J<sub>PP</sub>=14.0, 5.0 Hz, PPh<sub>3</sub>), -49.23 (ddd, J<sub>PRH</sub>=126.6 Hz, J<sub>PP</sub>=18.5, 14.0 Hz, RePPh<sub>3</sub>).
- [9] a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2397; b) E. W. Abel, M. A. Bennet, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3178.
- [10] Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrierungen: In einen ausgeheizten 50mL-Kolben wurden unter Inertgas ein Magnetrührstab, 0.015 g (0.012 mmol, 0.4 Mol-%)  $(+)$ -(R)-4, 0.616 g (3.00 mmol) α-Acetamidocrotylsäure und frisch destilliertes THF (ca. 25 mL) eingefüllt. Der Kolben wurde über einen Dreiweghahn mit einer Vakuumanlage und einer Gasbürette verbunden. Die resultierende, schwach orange Lösung wurde viermal entgast und nach dem letzten Entgasungszyklus mit Wasserstoff beschickt. Die Reaktionslösung wurde 6 h intensiv bei Raumtemperatur gerührt; danach war der H<sub>2</sub>-Verbrauch abgeklungen. Nach Aufarbeitung [3e] wurden 0.541 g (2.61 mmol, 87%) (R)-N-Acetylalanin isoliert. Die optische Reinheit wurde sowohl polarimetrisch [3b, e] als auch (nach Derivatisierung) chromatographisch überprüft (5% SP-300 (N-Lauroyl-L-valin-*n*-butylamid) als chirale stationäre Phase auf 100/120 Supelcoport, 130°C, 2 m × 2 mm Glassäule; siehe Technical Bulletin 765G, Supelco Inc., Bellefonte, PA).
- [11] Kristalldaten: Monoklin, P2<sub>1</sub>/C; a=12.980(4), b=15.832(4), c=29.117(7), β=91.70(3)°; Z=4; 12009 Reflexe (MoKα-Strahlung, 2θ<sub>max</sub>=29°), R=0.074, R<sub>w</sub>=0.083. Ein besserer R-Faktor konnte aufgrund der programmbedingten begrenzten Anzahl der Parameter sowie aufgrund der Fehlordnung eines Solvatmoleküls nicht erreicht werden. Einzelheiten siehe B. D. Zwick, *Dissertation*, University of Utah, Salt Lake City 1987.
- [12] B. Fuchs, *Top. Stereochem.* **10** (1978) 1.

## Triphosgen, ein kristalliner Phosgen-Ersatz\*\*

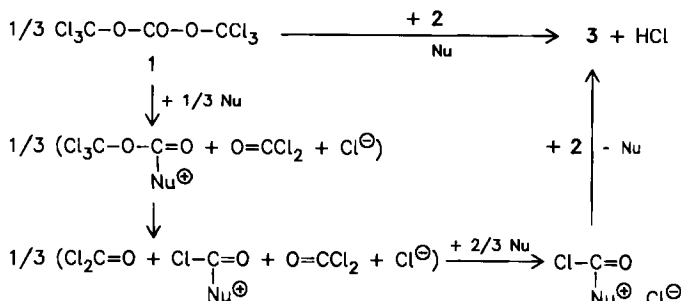
Von Heiner Eckert\* und Barbara Forster

Als Beispiel für die „Entschärfung“ gefährlicher und risikoreicher Chemikalien soll hier das Vermeiden der hochgiftigen, gasförmigen Grundchemikalie Phosgen (COCl<sub>2</sub>) als Reagens vorgestellt werden. Der als Phosgen-Ersatz bereits genutzte flüssige Chlorameisensäuretrichlormethyl-

[\*] Dr. H. Eckert, Dr. B. Forster  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

ester ( $\text{ClCO}_2\text{CCl}_3$ , „Diphosgen“)<sup>[1]</sup> hat sich in allen gängigen Phosgen-Reaktionen<sup>[2]</sup> bewährt, ist jedoch als Flüssigkeit bei Transport und Lagerung noch immer eine erhebliche Gefahrenquelle. Kohlensäure-bis(trichlormethylester) **1** („Triphosgen“)<sup>[3]</sup> hingegen ist ein kristalliner, thermisch weitgehend stabiler Feststoff ( $\text{Fp} = 80^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp} = 206^\circ\text{C}$ , am  $\text{Kp}$  nur geringfügige Zersetzung in Phosgen<sup>[3c]</sup>), der gut transportiert und leicht gelagert werden kann. **1** wurde 1880 von Counciler<sup>[3a]</sup> durch Chlorieren von Kohlensäuredimethylester hergestellt und bisher mit primären Alkoholen zu Estern<sup>[3c,d]</sup>, mit Ammoniak und Anilin zu Harnstoff<sup>[3c,d]</sup> sowie mit Aldehyden<sup>[3b]</sup> umgesetzt.



Schema 1. Triphosgen **1** als Phosgen-Ersatz.

$\frac{1}{3}$  mol **1** reagiert unter dem Einfluß eines Nucleophils Nu wie 1 mol Phosgen, das intermediär auch entstehen kann (Schema 1). Tabelle 1 zeigt eine Auswahl der Edukte **2** und der daraus erhältlichen Produkte **3**. Das Hilfsnucleophil Nu kann identisch mit **2** sein. Die Funktionen von Phosgen, z. B.

Chlorformylierung  $\frac{1}{3} \text{1} + \text{2a,b} \rightarrow \text{3a,b}$

Carbonylierung  $\frac{1}{3} \text{1} + \text{2c-f} \rightarrow \text{3c-f}$

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für die Reaktion  $\frac{1}{3} \text{1} + \text{2} \rightarrow \text{3}$ .

| 2   | 3  | Reaktionsbedingungen<br>Nu     | 1:2 | t [h] | T [°C] | Ausb. [%] |
|---|--|--------------------------------|-----|-------|--------|-----------|
| a   |  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | 1:3 | 96    | 20     | 91        |
| b $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ | $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-\text{Cl}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ | 1:3 | 72    | 20     | 85        |
| c   |  | $\text{Et}_3\text{N}$          | 1:3 | 2     | 70     | 82        |
| d   |  | <b>2d</b>                      | 1:3 | 1     | 70     | 68        |
| e   |  | <b>2e</b>                      | 2:3 | 2     | 130    | 92        |
| f   |  |                                |     | 1     | 180    |           |
| g   |  | $\text{Et}_3\text{N}$          | 1:3 | 8     | 20     | 75        |
| h   |  | Spur DMF [a]                   | 1:3 | 24    | 60     | 71        |
| i   |  | $\text{Et}_3\text{N}$          | 1:3 | 8     | 20     | 74        |
| 1   |  | $\text{Et}_3\text{N}$          | 1:3 | 2     | 20     | 94        |

[a] Dimethylformamid.

Chlorierung  $\frac{1}{3} \text{1} + \text{2g} \rightarrow \text{3g}$

Dehydratisierung  $\frac{1}{3} \text{1} + \text{2h,i} \rightarrow \text{3h,i}$

können also durch die von **1** ersetzt werden. Dabei werden in gängigen Solventien (Dichlormethan, *o*-Dichlorbenzol) oder ohne Lösungsmittel mit **2** in äquivalenter Menge gute bis sehr gute Ausbeuten an **3** erzielt. Phosgen dagegen muß in vielfachem Überschuß eingesetzt werden, und oft sind auch dann die Ausbeuten nur mäßig. Ein weiterer Vorzug von **1** ist, daß es als Feststoff durch Abwiegen bis in den mg-Bereich hinein exakt dosiert werden kann. Darüber hinaus kann wegen der relativ geringen Flüchtigkeit von **1** unter gewöhnlichen Sicherheitsvorkehrungen gearbeitet werden.

#### Arbeitsvorschrift

**1**: 45 g (0.5 mol) Kohlensäuredimethylester in 250 mL  $\text{CCl}_4$  werden unter Rühren und Kühlung ( $10\text{--}20^\circ\text{C}$  Kühlbadtemperatur) mit zwei Lampen (Philips MLU, 300 W) bestrahlt. Nun leitet man Chlorgas in die Lösung nur so schnell ein, daß es aus dieser nicht wieder austritt. Nach 28 h Gesamtreaktionszeit (Unterbrechungen der Reaktion, die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann, sind möglich) wird  $\text{CCl}_4$  im Vakuum (200 Torr) abdestilliert; die zurückbleibende Kristallmasse wird bei 0.1 Torr getrocknet. Ausbeute: 143 g (97%) **1**.  $\text{Fp} = 79^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1820, 1175, 1115, 820 \text{ cm}^{-1}$ . Während der Reaktion entstehendes HCl wird über einen Rückflußkühler in 1.6 l 20proz. SodaaLösung eingeleitet.

Eingegangen am 13. April,  
ergänzte Fassung am 4. Juni 1987 [Z 2196]

- [1] a) W. Hentschel, *J. Prakt. Chem. NF* 36 (1887) 99, 305; b) H. C. Ramsperger, H. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 214; c) K. Kurita, T. Matsuma, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2070; d) G. Skorna, I. Ugi, *Angew. Chem.* 89 (1977) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 259; e) K. Kurita, Y. Iwakura, *Org. Synth.* 59 (1979) 195.  
[2] a) H. Babad, A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* 73 (1973) 75; b) R. Gottschlich, *Kontakte* 1981, Nr. 1, S. 14.  
[3] a) C. Counciler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13 (1880) 1697; b) Bayer & Co., DRP 121 223 (1901); *Chem. Zentralbl.* 72 (1901) 69; c) D. Marotta, *Gazz. Chim. Ital.* 59 (1929) 955; d) W. Nekrassow, N. Melnikow, *J. Prakt. Chem. NF* 126 (1930) 81.