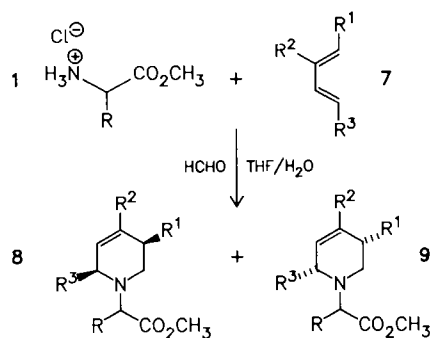


Tabelle 1. Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse in den Aza-Diels-Alder-Reaktionen bei Verwendung von (R)- oder (S)-Aminosäuremethylester-hydrochloriden als chirale Hilfsgruppen.

Aminosäure in 1	Dien	Verb.	T [°C]	Diastereomerenverhältnis 5 : 6 bzw. 8 : 9	Ausb. [%]
(S)-Ile	3	5a/6a	0	93 : 7	57
(S)-Val	3	5b/6b	0	86 : 14	74
(S)-Ser	3	5c/6c	0	87 : 13	63
(S)-Phg	3	5d/6d	0	78 : 22	97
(R)-Val	3	5e/6e	0	17 : 83	69
(R)-Ser	3	5f/6f	0	12 : 88	66
(R)-Phg	3	5g/6g	0	20 : 80	90
(S)-Ile	4	5h/6h	25	80 : 20	35
(R)-Ser	4	5i/6i	25	27 : 73	40
(R)-Phg	7a	8a/9a	0	37 : 63	22
(S)-Ile	7b	8b/9b	0	71 : 29	45
(S)-Phg	7b	8c/9c	0	66 : 34	63
(R)-Ser	7c	8d = 9d	25	—	50

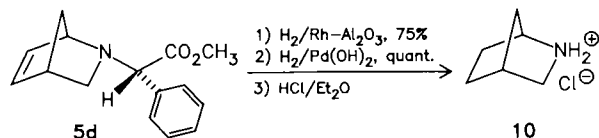
damit (S)-1-Phenylethylamin (80 : 20)^[3] deutlich überlegen. Im Falle des weniger reaktiven Cyclohexadiens 4 werden die Diastereomere (5h/6h) sogar bei 25°C noch im Verhältnis 80 : 20 gebildet. Die Hauptisomere können nach diesen leicht im 30g-Maßstab durchführbaren Reaktionen einfach, z. B. durch Flash-Chromatographie, rein erhalten werden. Verwendet man die (S)-Aminosäuremethylester als chirale Hilfsgruppen, so werden bevorzugt die (1R,4S)-2-Azabicycloheptene bzw. -octene 5 gebildet. Die (R)-konfigurierten Aminosäureester ergeben bevorzugt die (1S,4R)-Isomere 6. Die Konfigurationen der Cycloaddukte wurden mit Hilfe von NOE-Differenzspektren aufgeklärt^[5].

Auch mit offenkettigen 1,3-Dienen 7 lassen sich die Hetero-Diels-Alder-Reaktionen durchführen (Schema 2, Tabelle 1, 8a/9a–8d). Zwar sind die Diastereoselektivitäten in diesen Fällen nur moderat, jedoch können die substituierten Didehydropiperidine 8 und 9 im allgemeinen leicht chromatographisch getrennt werden. Wie für einfachere Amine bereits beobachtet, wird bei den Umsetzungen mit Isopren 7c und *trans*-2-Methyl-1,3-pentadien 7b jeweils nur ein Regioisomer und bei der Reaktion mit *trans,trans*-2,4-Hexadien 7a nur ein Diastereomerenpaar gebildet^[3].

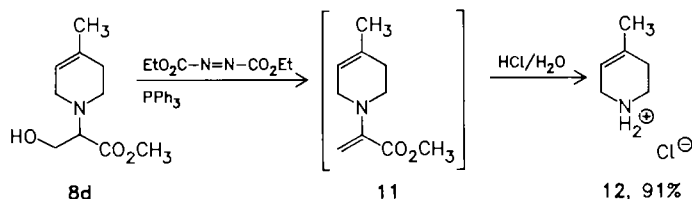


Schema 2. 7a, R¹ = R² = CH₃, R³ = H; 7b, R = H, R² = R³ = CH₃; 7c, R¹ = R² = H, R³ = CH₃.

Aus den Cycloaddukten können die zugrundeliegenden Stickstoff-Heterocyclen auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Der Benzylaminrest in den Phenylglycinderivaten (5d/6d, 5g/6g, 8a/9a, 8c/9c) kann nach selektiver Hydrierung der olefinischen Doppelbindung hydrogenolytisch quantitativ entfernt werden. So ist z. B. (–)-2-Azabicyclo[2.2.1]octan-hydrochlorid 10 enantiomerenrein zugänglich^[6]. Analog gelangt man von 8a/9a und 8c/9c zu den entsprechenden substituierten Piperidinen.



Aus den Serinderivaten kann die Aminosäureseitenkette z. B. über die Mitsunobu-Reaktion zum Enamin und dessen Hydrolyse abgespalten werden. So erhält man aus 8d über 11 das (allerdings achirale) Didehydropiperidiniumhydrochlorid 12. Die Doppelbindung im Ring (allylisch zu N) wird hierbei nicht angegriffen.



Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus 0.15 mol 1, 0.3 mol 3, 4 oder 7, 55 mL Wasser, 6.5 mL THF und 19 mL einer 35proz. Formaldehydlösung (0.22 mol Formaldehyd) wird 72 h bei der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur gerührt. Man verdünnt mit 100 mL Wasser, extrahiert mit Ether, stellt den pH-Wert auf 12 ein und extrahiert noch dreimal mit Ether. Nach Trocknen der organischen Phasen und Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Produkte durch Destillation im Hochvakuum oder durch Flash-Chromatographie gereinigt. Sie wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert.

Eingegangen am 21. September 1987 [Z 2435]

- [1] Für neuere Übersichten siehe: R. R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 250; S. Danishefsky, *Angew. Chem.* 99 (1987) 15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 15; G. Helmchen, P. Karge, J. Weetmann in R. Scheffold (Hrsg.), *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4, Springer, Berlin 1986, S. 261; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876; S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* 38 (1982) 3087.
- [2] R. Breslow, D. Rideout, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7816.
- [3] S. Larsen, P. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1768.
- [4] Zur Verwendung von Aminosäurederivaten in asymmetrischen Synthesen siehe K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 584.
- [5] Charakteristische NOE-Effekte treten zwischen den α-Protonen der Aminosäureinheit und H 1 sowie zwischen den β-Protonen der Aminosäureinheit und H 1 oder H 3_{ax} auf; H. Waldmann, unveröffentlicht.
- [6] [α]_D²⁵ = –19.1 (c = 1, CH₃OH). Die Verbindung wurde in racemischer Form bereits beschrieben: J. R. Malpass, N. J. Tweddle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 874. Das ¹H-NMR-Spektrum von 10 stimmt mit dem dort angegebenen Spektrum überein.

[Os(η²-PHS)(CO)₂(PPh₃)₂], ein stabiler η²-Thioxophosphan(H–P=S)-Metallkomplex**

Von D. Scott Bohle, Clifton E. F. Rickard und Warren R. Roper*

Eine Reihe reaktiver kleiner Moleküle wie CF₂^[1], Se₂^[2], S₂Me^{⊕[3]}, PH(OMe)Ph^[4] und PC(O)CF₃^[5] bilden stabile Komplexe mit dem 16-Elektronen-Fragment

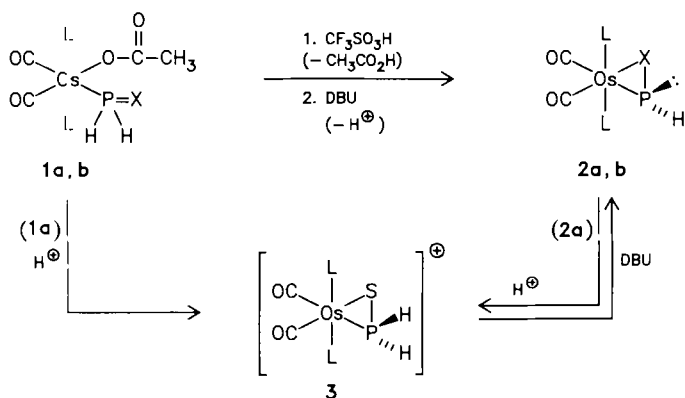
* Prof. Dr. W. R. Roper, D. S. Bohle, Dr. C. E. F. Rickard
Department of Chemistry, The University of Auckland
Private Bag, Auckland (Neuseeland)

** Diese Arbeit wurde durch Johnson Matthey (OsO₄) und das New Zealand Universities Grants Committee (Finanzierung der Geräte, Postgraduate Scholarship für D. S. B.) gefördert. Wir danken Dr. Jan Codrington für seine Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren.

[Os(CO)₂(PPh₃)₂]. Wir versuchen, terminale Phosphandiyl(Phosphiniden)komplexe [L_nM=PR]^[5] mit diesem Metallfragment zu stabilisieren. Dabei erhielten wir nun einen einkernigen Komplex mit η²-gebundenem Thioxophosphan H-P=S, das heißt das Sulfid eines terminalen Phosphinidenkomplexes. Substituierte Thioxophosphate sind beispielsweise in den beiden zweikernigen Komplexen [(OC)₄Mn(η²,μ²-PMeS)Mn(CO)₅]^[6] und [(C₆H₅)₂Mo₂(CO)₃(μ-CO)(η²,μ²-PRS)] (R=C₆H₄OCH₃)^[7] als Liganden enthalten. Freie Thioxophosphate sind sehr reaktiv und konnten nur schwingungsspektroskopisch in Matrices^[8] sowie durch Abfangexperimente mit Dienen und Alkoholen^[9] nachgewiesen werden. Thioxophosphate sind darüber hinaus eine interessante Erweiterung der Verbindungsklasse R'P=A (A=CR₂, NR, PR), über deren Chemie immer mehr bekannt wird. Wir berichten hier über die Synthese der Osmiumkomplexe **2a** und **2b** sowie über die Struktur und die Reaktionen von **2a**.

[Os(η²-PHX)(CO)₂(PPh₃)₂] **2a**, X=S; **2b**, X=Se

Gibt man zu dem Phosphansulfid- **1a** oder -selenidkomplex **1b** zunächst ein Äquivalent Trifluormethansulfonsäure und dann sofort die Base DBU im Überschuß (DBU=1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) (Schema 1), so erhält man in guten Ausbeuten den η²-Thioxo- bzw. η²-Selenoxophosphankomplex **2a** bzw. **2b**.



Schema 1. Synthese von **2a,b**. L=PPh₃; **a**, X=S; **b**, X=Se.

Obwohl alle Versuche, den kationischen H₂PS-Komplex **3** zu isolieren, fehlschlagen, läßt sich sowohl aus dem ¹H- als auch aus dem ³¹P-NMR-Spektrum (Tabelle 1) folgern, daß Verbindung **3** bei der Behandlung von **1a** oder **2a** mit starken Säuren als erstes Produkt gebildet wird. Die Lösungen von **3** zersetzen sich bei Raumtemperatur jedoch schnell. Die spektroskopischen Daten von **2a** ($\nu(\text{PH})=2196\text{ cm}^{-1}$ und $^1J_{\text{HP}}=117.5\text{ Hz}$) legen eine Schwächung der Phosphor-Wasserstoff-Bindung nahe. Dennoch gab es bei der Synthese von **2a** und **2b** mit Base im Überschuß keinerlei Hinweise auf eine Deprotonierung von **2a, b**. Wenn **1a** direkt mit Base behandelt wird, entsteht **2a** nur in sehr niedriger Ausbeute (<7%).

Sowohl die NMR-Spektren von **2** als auch die Reaktionen von **2a** legen für die Liganden HPS und HPSe ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom nahe. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2a** zeigt zwei stark koppelnde ($^2J_{\text{PP}}=285.9\text{ Hz}$), nicht äquivalente *trans*-Triphenylphosphan-Liganden an (Tabelle 1). Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** (Abb. 1)^[10] allerdings ergab, daß Phosphor- und Schwefelatom des HPS-Liganden nahezu coplanar mit dem Metall und den beiden CO-Liganden sind. Die Nicht-

Tabelle 1. Ausgewählte NMR- und IR-spektroskopische Daten von **1-3** und **5-7** [a].

1a : ¹ H: $\delta=1.44$ (s; O ₂ CCH ₃), 5.82 (dt, $^1J_{\text{HP}}=374.8$, $^3J_{\text{HP}}=7.9$; H ₂ PS); ³¹ P{ ¹ H}: $\delta=-3.48$ (d, $^2J_{\text{PP}}=27.7$; PPh ₃), -56.29 (t, $^2J_{\text{PP}}=27.7$; H ₂ PS). IR: 2050, 1969
1b : IR: 2056, 1980
2a : ¹ H: $\delta=0.82$ (dt, $^1J_{\text{HP}}=117.5$, $^3J_{\text{HP}}=6.6$; HPS); ³¹ P{ ¹ H}: $\delta=12.5$ (dd, $^2J_{\text{PP}}=285.9$, $^2J_{\text{PP}}=6.5$; PPh ₃), 1.6 (dd, $^2J_{\text{PP}}=285.9$, $^2J_{\text{PP}}=13.9$; PPh ₃), -140.4 (dd, $^2J_{\text{PP}}=13.9$, $^2J_{\text{PP}}=6.5$; HPS). IR: 1989, 1922
2b : ¹ H: $\delta=0.83$ (dt, $^1J_{\text{HP}}=118.5$, $^3J_{\text{HP}}=7.82$; HPSe); ³¹ P{ ¹ H}: $\delta=10.7$ (dd, $^2J_{\text{PP}}=282.4$, $^2J_{\text{PP}}=5.1$; PPh ₃), 0.1 (dd, $^2J_{\text{PP}}=282.4$, $^2J_{\text{PP}}=16.6$; PPh ₃), -137.6 (dd, $^2J_{\text{PP}}=16.6$, $^2J_{\text{PP}}=5.1$; HPSe); ⁷⁷ Se{ ¹ H}: $\delta=-472$ (ddd, $^1J_{\text{PSe}}=280$, $^2J_{\text{PSe}}=9.5$, $^2J_{\text{PSe}}=4.4$; HPSe). IR: 1987, 1924
3 : ¹ H: $\delta=5.01$ (dt, $^1J_{\text{HP}}=444.7$, $^3J_{\text{HP}}=8.7$; H ₂ PS); ³¹ P{ ¹ H}: $\delta=-3.66$ (d, $^2J_{\text{PP}}=21.1$; PPh ₃), -64.63 (t, $^2J_{\text{PP}}=21.1$; H ₂ PS)
5 : IR: 2050, 1968, 1957 (cs), 1924 (cs)
6 : IR: 2022, 1940
7a : IR: 2057, 2000
7b : IR: 2056, 1998

[a] NMR-Spektren: Bruker-AM400-Spektrometer, CDCl₃, 21 °C; δ -Werte bezogen auf TMS (¹H), 85proz. H₃PO₄ (³¹P) oder Me₂Se (⁷⁷Se); Kopplungskonstanten *J* in Hz. IR-Spektren von Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten; $\tilde{\nu}(\text{CO-Streckschwingung})$ in cm⁻¹; cs = „crystal splitting band“.

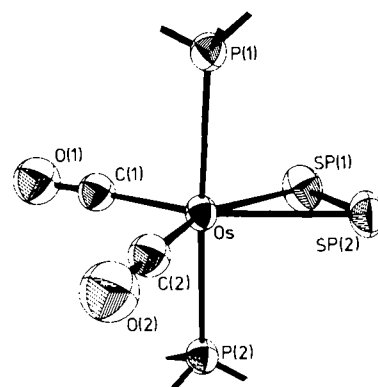


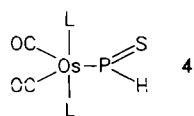
Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (ohne Phenylringe der Triphenylphosphan-Liganden [10]). Da Phosphor und Schwefel im HPS-Liganden nicht unterschieden werden konnten, werden sie mit SP(1) und SP(2) bezeichnet. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Os-P(1) 240.3(3), Os-P(2) 239.4(3), Os-SP(1) 245.7(3), Os-SP(2) 244.3(3), SP(1)-SP(2) 209.0(5); SP(1)-Os-SP(2) 50.5(1), Os-SP(1)-SP(2) 64.4(1), Os-SP(2)-SP(1) 65.1(1).

äquivalenz der Triphenylphosphan-Liganden muß daher darauf zurückgeführt werden, daß sich das freie Elektronenpaar auf der einen und das Wasserstoffatom auf der anderen Seite der P-S-Os-Ebene befindet. Da Phosphor und Schwefel kristallographisch nicht unterschieden werden konnten, sind kaum Aussagen zur spezifischen Geometrie von **2a** möglich. Es steht nur fest, daß die Phosphor-Schwefel-Bindung mit 209.0(5) pm deutlich länger ist als eine durchschnittliche Phosphor-Schwefel-Doppelbindung (193 pm). Die Bindungslänge liegt sogar am äußersten Ende des für Phosphor-Schwefel-Einfachbindungen registrierten Bereichs (203–209 pm)^[11].

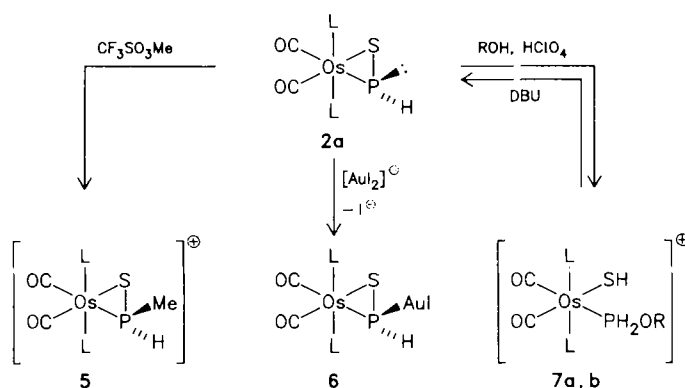
Auf eine analoge Schwächung der Phosphor-Selen-Bindung in **2b** deuten dessen ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren hin (Tabelle 1). Die Kopplung $^1J_{\text{PSe}}$ ist mit 280 Hz nur etwa halb so groß wie die entsprechende Kopplung in **1b** (531 Hz).

Diese strukturellen und spektroskopischen Befunde legen den Schluß nahe, daß in **2a** und **2b** eine ähnliche Bindung wie in den Komplexen [Os(CO)₂(PPh₃)₂L], L=Alken und Alkin, vorliegt. Die Wechselwirkung zwischen dem leeren π*-Orbital von HPS und gefüllten Metallorbitalen geeigneter Symmetrie sollte – wie beobachtet – die Phos-

phor-Schwefel-Bindung schwächen. Es gibt keinen Hinweis auf eine *monohapto*-HPS-Wechselwirkung gemäß **4**, obwohl es sich dabei um die Struktur handeln würde, die im verwandten $R_2N-\dot{P}=O$ -Komplex $[Cr(CO)_5\{P(O)NR_2\}]$, $R = iPr^{[12]}$, vorliegt. Beide Strukturtypen sind in Phosphaalkenen^[13] und Diphosphen-Komplexen^[14] von Übergangsmetallen gefunden worden.



Elektrophile addieren sich bereitwillig an das Phosphoratom in **2a** (Schema 2). Mit Methyltrifluormethansulfonat bildet sich das stabile Addukt **5**, mit $[NBu_4][AuI_2]$ stabiles **6**. In Gegenwart von Alkohol wird bei der Reaktion mit



Schema 2. Reaktionen von **2a**. $L = PPh_3$; **7a**, $R = Me$; **7b**, $R = Et$.

Säure die Phosphor-Schwefel-Bindung gespalten, und durch Addition von ROH und H^+ entstehen kationische Mercapto-alkylphosphinit-Komplexe **7**. Diese Reaktion ist reversibel: DBU abstrahiert H^+ aus **7a,b**; daraufhin wird ROH abgespalten und in hoher Ausbeute **2a** zurückgebildet. Der HPSe-Komplex **2b** verhält sich bei der Behandlung mit Alkohol+Säure ähnlich, das Produkt der Reaktion ist jedoch nur in Gegenwart der Säure stabil. NMR-spektroskopisch verfolgter H/D-Austausch mit D_2O ergab, daß die SH-Protonen von **7** schneller austauschen als die $ROPH_2$ -Protonen.

Bei tiefen Temperaturen wird der kationische Komplex **5** von DBU schnell zu $[Os(\eta^2-PMeS)(CO)_2(PPh_3)_2]^{[15]}$ deprotoniert.

Arbeitsvorschriften

2a: Eine Lösung von 0.5 g (0.59 mmol) **1a** in 10 mL wasserfreiem THF wurde mit 0.084 g (0.049 mL, 0.59 mmol) CF_3SO_3H behandelt. Zu dieser

farblosen Lösung wurden sofort 0.25 g (0.25 mL, 1.7 mmol) DBU (Überschuß) gegeben. THF wurde entfernt und **2a** aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert (0.31 g, 63%; $Fp = 188^\circ C$).

2b wurde analog aus **1b** hergestellt (70%).

Die beiden Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** wurden in drei Stufen aus $[OsCl(PH_3)(CO)(NCCCH_3)(PPh_3)_2]ClO_4$, **A** [5, 16] erhalten: 0.7 g (0.73 mmol) **A** und 1.4 g (17.1 mmol) CH_3CO_2Na wurden 20 min in 20 mL Methanol refluxiert, abgekühlt, und $[Os(PH_3)(\eta^2-O_2CCH_3)(CO)(PPh_3)_2]$ **B** wurde nach Filtration und Waschen mit Wasser, Methanol und Ethanol isoliert (0.56 g, 0.67 mmol, 92%; $Fp = 171^\circ C$). – 0.1 g **B** wurden carbonyliert (Dichlormethan, 300 kPa CO, 20 min, $25^\circ C$), und das Produkt $[Os(PH_3)(\eta^1-O_2CCH_3)(CO)_2(PPh_3)_2]$ **C** wurde aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert (0.1 g, 95%, weißer Feststoff; $Fp = 153^\circ C$).

1a wurde aus 0.28 g (0.32 mmol) **C** durch Behandlung mit 0.011 g (0.35 mmol) Schwefel (1.1 Äquivalente) in 20 mL Benzol (5 h) hergestellt. Benzol wurde im Vakuum entfernt und **1a** aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert (0.28 g, 98%; $Fp = 153^\circ C$).

1b wurde analog aus **C** und Selen erhalten.

Alle isolierten Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen.

Eingegangen am 30. September 1987 [Z 2449]

- [1] W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 167.
- [2] D. H. Farrar, K. R. Grundy, N. C. Payne, W. R. Roper, A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6577.
- [3] G. R. Clark, D. R. Russell, W. R. Roper, A. Walker, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) C1.
- [4] D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 865.
- [5] D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1594.
- [6] E. Lindner, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 320.
- [7] H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Pettrigiani, A. C. Willis, *Organometallics* 2 (1983) 1422.
- [8] H. Schnöckel, M. Lakenbrink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 507 (1983) 70; M. Binnewies, *ibid.* 507 (1983) 66.
- [9] L. D. Quin, J. Szweczyk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 844; S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamoto, *Chem. Commun.* 1971, 1186; R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 25 (1985) 201.
- [10] **2a**: Geeignete Kristalle aus Dichlormethan/Ethanol (unter N_2). Triklin, $P\bar{1}$, $a = 1052.4(4)$, $b = 1801.0(3)$, $c = 1038.9(5)$ pm, $\alpha = 103.26(3)$, $\beta = 115.63(3)$, $\gamma = 76.11(2)^\circ$, $V = 1.07562 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $\gamma(MoK\alpha) = 71.069$ pm; $R = 0.0398$, $R_w = 0.0409$ für 3455 unabhängige Reflexe [$2 < 2\theta < 46^\circ$, $I > 3\sigma(I)$]. CAD4-Diffraktometer, gelöst mit SHELX76. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974, S. 218–228.
- [12] E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 710.
- [13] J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Organometallics* 5 (1986) 2014.
- [14] K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7750; E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2608.
- [15] Seine Chemie wurde ebenfalls untersucht; W. R. Roper, unveröffentlicht.
- [16] D. S. Bohle, W. R. Roper, *Organometallics* 5 (1986) 1607.