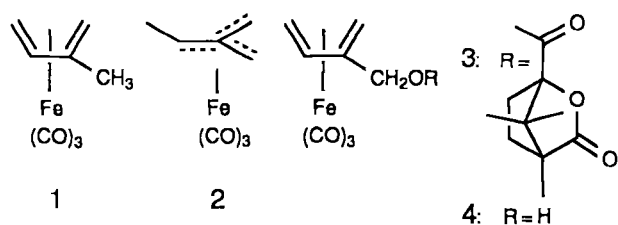


- [6] T. Klapötke, J. Passmore, E. G. Awere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1426.
 [7] $\Delta H_f^\circ(\text{AsF}_3(\text{l})) = -956.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9].
 [8] $\Delta H_f^\circ(\text{AsI}_3(\text{s})) = -58.1$ [10], $\Delta H_f^\circ(\text{AsCl}_3(\text{l})) = -305$ [2], $\Delta H_f^\circ(\text{AsCl}_3(\text{s})) = -706.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [10].
 [9] D. A. Johnson: *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge 1982, Anhang.
 [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984; *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
 [11] P. Gowik, T. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
 [12] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3167.
 [13] T. J. Richardson, F. L. Tarzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4937.
 [14] Anregungswellenlänge: 647.09 nm, Laserenergie: 100 mW, T: -110°C , $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 30(\text{s})$, 45(m), 72 (s, $\nu_2(\text{AsI}_4^+)$), 89 (s, $\nu_4(\text{AsI}_4^+)$), 111 (m, $\nu_3(\text{AlCl}_4^-)$), 144(m), 183 (m, $\nu_1(\text{AsI}_4^+)$), 281 (s, $\nu_1(\text{ICl}_2^+)$ [15]), 319 (m, $\nu_3(\text{AsI}_4^+)$), 350 (s, sh, $\nu_1(\text{AlCl}_4^-)$), 355 (s, $\nu_1(\text{ICl}_2^+)$ [16]).
 [15] W. Gabes, H. Gerding, *J. Mol. Struct.* 14 (1972) 267.
 [16] W. Wilson, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 326.
 [17] K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York 1986.
 [18] H. Stannmreich, R. Fornieris, Y. Tavares, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1278.
 [19] **Achtung:** In einem anderen Versuch photolysierten wir eine Mischung aus AsI_3 , ICl und AlCl_3 in Substanz bei tiefer Temperatur (150W-Hg-Hochdruckstrahler, gekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$, $\lambda = 254 \text{ nm}$); die Probe explodierte beim Erwärmen heftig, wobei der Experimentator verletzt wurde.

Optisch aktives Isopren(tricarbonyl)eisen(o) und Methyltrimethylenmethan(tricarbonyl)eisen(o)**

Von Dag Kappes, Hans Gerlach*, Peter Zbinden, Max Dobler, Wilfried A. König, Ralph Krebber und Gerhard Wenz

Bis jetzt sind etwa dreißig acyclische chirale 1,3-Dien(tricarbonyl)-eisen(o)-Komplexe in optisch aktiver Form hergestellt worden^[1]. Nur bei zwei Verbindungen^[2, 3] wurde auch durch Röntgenstrukturanalyse eines Derivats die absolute Konfiguration des Tricarbonyleisen(o)-Komplexes bestimmt. Wir berichten hier über die ersten Synthesen von (+)-Tricarbonyl(η^4 -2-methyl-1,3-butadien)eisen(o) (+)-1 und (–)-Tricarbonyl(η^4 -2-methylen-1,3-butadienyl)eisen(o) (–)-2 aus dem Ester (+)-3.



[*] Prof. Dr. H. Gerlach, Dipl.-Chem. D. Kappes
 Laboratorium für Organische Chemie der Universität
 Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth

Dipl.-Chem. P. Zbinden, Prof. Dr. M. Dobler
 Laboratorium für Organische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. R. Krebber
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. G. Wenz
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und im Rahmen des Forschungsprojektes „Polysaccharidforschung“, Projekt-Nr. 0319134A, vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

Der Ester (+)-3 wurde aus (±)-Tricarbonyl(η^4 -2-methylen-3-buten-1-ol)eisen(o) (±)-4^[4] und (–)-(1*S*,4*R*)-Camphanoylchlorid^[5] in Pyridin hergestellt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan als reines Diastereomer (Fp = 127.7–129.3 °C) erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse von (+)-3 ergab^[6], daß es sich um den (1*S*,4*R*)-Camphansäureester von (+)-(2*S*,3*R*)-4 handelt (Abb. 1), d. h. der Chiralitätssinn im Tricarbonyleisen-Komplexeile läßt sich aus der ermittelten Struktur ableiten.

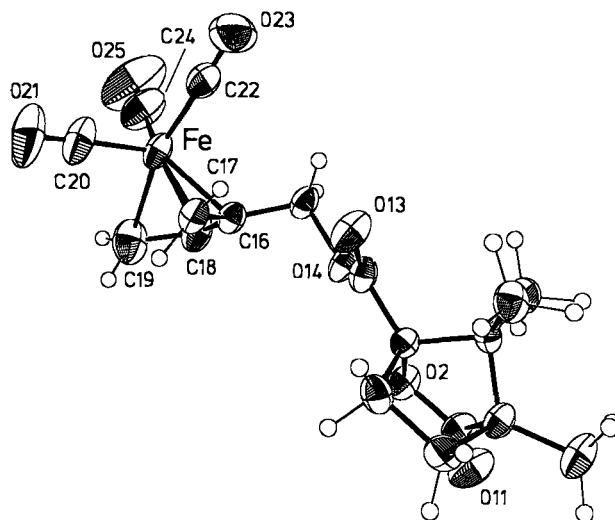


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-C16 2.040(4), Fe-C17 2.100(4), Fe-C18 2.058(5), Fe-C19 2.114(6), Fe-C20 1.778(4), Fe-C22 1.775(5), Fe-C24 1.811(5), C20-O21 1.137(5), C22-O23 1.144(7), C24-O25 1.126(6), Fe-C20-O21 177.8(7), Fe-C22-O23 179.1(6), Fe-C24-O25 177.7(6).

Reduziert man (+)-3 mit BF_3 und Et_3SiH in Dichlormethan bei -78°C , so entstehen (–)-2 und (+)-1 im Verhältnis 91:9. Bei dieser ionischen Hydrierung^[7] wird das mit BF_3 aus (+)-3 erzeugte Carbokation hauptsächlich durch Hydridübertragung auf C4 abgefangen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (–)-2 stimmt mit dem von Ehrlich und Emerson^[8] für (±)-2 angegebenen überein. Das Hauptprodukt (–)-2 isomerisiert in 85proz. H_2SO_4 (vgl. [8]) bei 25°C innerhalb von 5 min vollständig zu (+)-1, wahrscheinlich durch eine Protonierungs-Deprotonierungs-Reaktion.

Von König^[9] wurden kürzlich alkylierte Cyclodextrine als stationäre Phasen in die Kapillar-Gaschromatographie eingeführt, die hervorragend zur analytischen Trennung von Enantiomeren geeignet sind. An einer $50\text{m} \times 0.25\text{mm}$ -Glas-kapillarsäule, die mit Octakis(2,3,6-tri-*O*-penty)- γ -cyclodextrin^[10] belegt ist, können für die Enantiomere von 1 und 2 bis zur Basislinie getrennte Signale erhalten werden (Abb. 2). Die glatte Trennung dieser unpolaren Enantiomere deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung mit dem Innern des Hohlraums des perpendikularisierten γ -Cyclodextrins (Inklusion) eine Rolle spielt.

Mit dieser Trennmethode läßt sich der Enantiomerenüberschuß bei (–)-2, $[\alpha]_D = -68$, zu 96% *ee* und bei (+)-1, $[\alpha]_D = +63$, zu 88% *ee* bestimmen. Die ionische Hydrierung bei -78°C und die anschließende Isomerisierung in H_2SO_4 verlaufen anscheinend fast ohne Racemisierung. Wird dagegen auch die Hydrierung bei 25°C durchgeführt, so entstehen (–)-2 mit 58% *ee* und – durch anschließende Isomerisierung – (+)-1 mit 54% *ee*, d. h. die Carbokation-Zwischenstufe der ionischen Hydrierung racemisiert teilweise, vermutlich durch Rotation um die C2-C3-Bindung, bevor sie durch Et_3SiH reduziert wird. Die maximale spezifische Drehung

der reinen Enantiomere (+)-1 und (–)-2 läßt sich aus den gemessenen Drehwerten und den gaschromatographisch bestimmten Enantiomerenverhältnissen zu $[\alpha]_D = +72$ (CHCl_3) bzw. -71 (CHCl_3) berechnen.

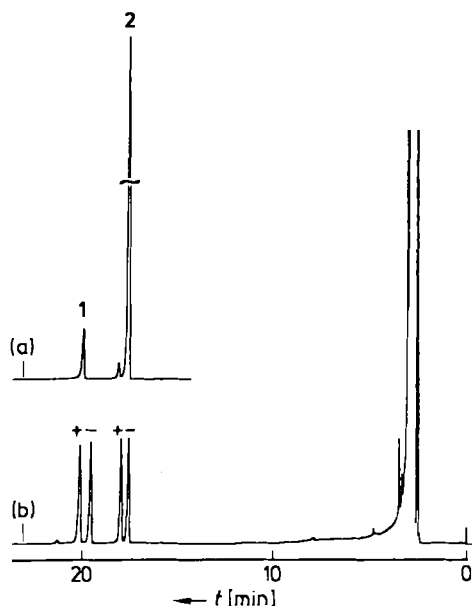


Abb. 2. a) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses der Proben von (+)-1 und (–)-2. b) Zum Vergleich Chromatogramme von (±)-1 und (±)-2 (50m- Glaskapillarsäule mit Perpentyl- γ -cyclodextrin belegt, bei 80 °C mit Wasserstoff (1 bar) als Trägergas).

Wenn man davon ausgeht, daß sich bei der ionischen Hydrierung und bei der säurekatalysierten Isomerisierung der Anordnungssinn des organischen Liganden nicht ändert, so kann aus der bekannten absoluten Konfiguration des Esters (+)-3 der (3*R*)-Chiralitätssinn für (–)-2 und der (2*S*,3*R*)-Chiralitätssinn für (+)-1, wie für die Zeichnung der Formeln zugrundegelegt, abgeleitet werden.

Es war von besonderem Interesse, die Circular dichroismus(CD)-Spektren der Komplexe 1 und 2 aufzunehmen^[11]. Der Isopren-Komplex (+)-1 zeigt bei 365 und 309 nm, der Komplex (–)-2 bei 320 und 245 nm zwei Cotton-Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen, die vermutlich (vgl. ^[3]) auf dissymmetrisch gestörte Eisen-d \rightarrow d-Übergänge zurückzuführen sind. Bei ca. 205 nm zeigen beide Komplexe einen stark negativen Cotton-Effekt, der d \rightarrow π^* -Übergängen zugeschrieben werden kann.

Experimentelles

2: Durch eine Lösung von 1.007 g (2.49 mmol) (+)-3 und 1.00 mL (730 mg, 6.3 mmol) Et_3SiH in 30 mL CH_2Cl_2 wird unter N_2 bei -78°C ca. 5 min BF_3 -Gas geleitet. Nach 2 h Rühren bei -78°C werden 20 mL 2 N KOH zugegeben, und nach dem Aufwärmen wird das Gemisch zweimal mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen werden mit H_2O gewaschen, über eine 5 cm dicke Schicht Kieselgel filtriert und eingedampft: 475 mg (91 %) (–)-2 und (+)-1 im Verhältnis 91:9 (GC). Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan erhält man reines (–)-2, $K_p = 60^\circ\text{C}/10$ Torr; $[\alpha]_D = -68$ ($c = 1.0$, CHCl_3). – UV (CH_3CN): ϵ (λ [nm]) = 13 000 (240, Schulter). – CD (CH_3CN): $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ (λ [nm]) = -0.88 (320), $+2.2$ (245), -7 (206). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 1.61 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 1.74 (s, 1 H), 2.14 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H), 2.53 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 3.06 (qd, $J = 6.8$, 2.3 Hz, 1 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.0$ (q), 50.2(t), 52.3(t), 73.2(d), 103.9(s), 211.0(s), 211.5(s), 212.0(s).

1: Die gelbe Lösung von 175 mg (0.83 mmol) (–)-2 in 2 mL 85proz. H_2SO_4 wird nach 5 min bei 25°C mit 20 mL H_2O verdünnt und zweimal mit 30 mL Pentan extrahiert. Rückstand der organischen Phasen: 95 mg (55 %) (+)-1 (nach GC rein), $K_p = 60^\circ\text{C}/10$ Torr; $[\alpha]_D = +63$ ($c = 0.9$, CHCl_3). – UV (CH_3CN): ϵ_{max} (λ [nm]) = 2100 (285). – CD (CH_3CN): $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ (λ [nm]) = -0.37

(365), $+1.95$ (309), -8.0 (202). – $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) entsprechen den für (±)-1 angegebenen [12].

Eingegangen am 26. Juli 1989 [Z 3468]

- [1] R. Grée, *Synthesis* 1989, 341, zit. Lit.
- [2] A. Monpert, *Dissertation*, Université de Rennes 1983, siehe [1].
- [3] N. W. Alcock, D. H. G. Crout, C. M. Henderson, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 746.
- [4] M. Franck-Neumann, D. Martina, M. Heitz, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 61.
- [5] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1815; *ibid.* 51 (1968) 1587.
- [6] (+)-3: Gelbe Plättchen aus Diethylether, Einkristall mit $0.5 \times 0.4 \times 0.2$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 6.262(2)$, $b = 6.804(2)$, $c = 21.828(6)$ Å, $\beta = 90.79(2)^\circ$, $V = 925.6(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.450$ g cm⁻³, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ($2\theta - \omega$)-Abtastung mit $2\theta \leq 60^\circ$, 2825 unabhängige Reflexe, davon 2475 mit $I > 3\sigma(I)$. Strukturlösung: Direkte Methoden (Programm SHELX86, G. Sheldrick, Göttingen 1986), Verfeinerung mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode für 314 Parameter (Programm SHELX76, G. Sheldrick, Göttingen 1976), alle Nicht-H-Atome anisotrop und alle H-Atome isotrop mit festem C-H = 1.09 Å verfeinert, $R = 0.040$ ($R_w = 0.037$, $w = \sigma^2(F_o)^{-1}$), maximale Restelektronendichte 0.36 e Å⁻³, minimale Restelektronendichte -0.79 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. Brossi, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 848; M. G. Adlington, M. Orfanopoulos, J. L. Fry, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2955; D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633.
- [8] K. Ehrlich, G. F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2464.
- [9] W. A. König, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 37 (1989) 471, zit. Lit.
- [10] Die Herstellung erfolgte analog zu der von perpentyltiertem α -Cyclodextrin [9].
- [11] Aufgenommen mit einem Spektropolarimeter JASCO J600. Für die Messungen danken wir Prof. Dr. G. Snatzke (Bochum).
- [12] C. M. Adams, G. Cerioni, A. Hafner, H. Kalchauer, W. von Philipsborn, A. Schwenk, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1116.

Eisen-vermittelte diastereoselektive Spiroanellierung zum Spiro[1,2,3,4-tetrahydrochinolin-4,1'-cyclohexan]-System und eine neuartige Umlagerung zu 2,3-Dihydroindol-Derivaten **

Von Hans-Joachim Knölker*, Roland Boese und Konrad Hartmann

Die Nutzung von Eisen-Dien-Komplexen in der Heterocyclen-Synthese eröffnete kürzlich einen vielseitigen Zugang zu Carbazol-Derivaten^[1]. Dieses Konzept haben wir nun auf die Synthese anderer Stickstoffheterocyclen erweitert. Statt wie bisher oxidativ wurde jetzt via nucleophiler Substitution cyclisiert. Damit lassen sich die C-C- und die C-N-Bindung in einer Eintopfreaktion schließen und so stereoselektiv Spirocyclen aufbauen.

Die in jüngster Zeit aus marinen Quellen isolierten Discorhabdine^[2] und Prianosine^[3] zeichnen sich durch ihre hohe cytotoxische und antimikrobielle Aktivität aus. Das erst kürzlich beschriebene Discorhabdin D^[4] weist auch in vivo

[*] Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. K. Hartmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Dien-Komplexe in der Organischen Synthese, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim, für die ^{13}C - und die 2D-NMR-Spektren und Dr. K.-H. Geiß, BASF AG, Ludwigshafen, für Pentacarbonylisen. – 2. Mitteilung: [1 b].