

3d: Wie bei 3a aus 1.62 g (4.6 mmol) $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 2.0 g (4.6 mmol) 2. Gelb-orange Kristalle aus Toluol/Hexan. Ausbeute: 52%, Fp = 168–172 °C.

3e: Trockenes CO wird durch eine Lösung von 1.5 g (3.3 mmol) 2 in 20 mL Toluol geleitet. Die Farbe ändert sich von rot nach braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in möglichst wenig Toluol gelöst und die Lösung mit 10 mL Hexan überschichtet. Es scheiden sich hellbraune Kristalle von 3e ab. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Fp = 137 °C (Zers.). Die Identität wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe festgestellt [5].

Eingegangen am 11. August 1989 [Z 3495]

CAS-Registry-Nummern:

1, 96097-03-9; 2, 124891-80-1; 3a, 124891-81-2; 3b, 124891-82-3; 3c, 124891-83-4; 3d, 124891-84-5; 3e, 116725-86-1.

- [1] P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 232; G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *ibid.* 97 (1985) 1061 bzw. 24 (1985) 1065; H. Klusik, A. Berndt, *ibid.* 95 (1983) 895 bzw. 22 (1983) 877; H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *ibid.* 100 (1988) 959 bzw. 27 (1988) 960.
- [2] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; b) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659; c) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* 120 (1987) 1069.
- [3] S. W. Helm, *Dissertation*, Universität München 1988; C. Euringer, *Dissertation*, Universität München 1988.
- [4] a) B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3856; b) B. Glaser, *Dissertation*, Universität München 1985; c) E. P. Mayer, *Dissertation*, Universität München 1989.
- [5] S. W. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1331.
- [6] L. Kruczynski, L. K. K. Li-Shin Man, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4006; H. Angermund, F. W. Grevels, R. Moser, R. Benn, C. Krüger, M. Romao, *Organometallics* 7 (1988) 1994; J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 211.
- [7] a) $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BF}_6\text{FeNO}_3$; $M_r = 455.1$, Kristallgröße $0.25 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$, triklin, $a = 8.372(4)$, $b = 11.599(4)$, $c = 12.025(4) \text{ Å}$, $\alpha = 79.38(3)$, $\beta = 83.22(3)$, $\gamma = 79.51(3)^\circ$, $V = 1124.2(7) \text{ Å}^3$, Raumgruppe $P1$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.345 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.9 \text{ cm}^{-1}$, ω -2 θ -Abtastung, $2\theta = 2 - 50^\circ$ in $h + / - k + / - l$, 4042 gemessene Reflexe, 3767 symmetrieunabhängige Reflexe, interne Konsistenz 0.0408, 3081 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket), Nichtwasserstoffatome verfeinert mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome mit isotropen; abschließendes $R = 0.058$, $R_w = 0.067$ mit $1/w = \sigma^2(F) + 0.0045(F)^2$ für 331 Variable. Größte Restelektronendichte = 0.33 e Å^{-3} . Die Tetramethylpiperidino-Gruppe zeigte Fehlordnung an den Atomen C15, C19, C20 (Verfeinerung mit einem Split-Modell und einem Besetzungsfaktor von 0.5); b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54103, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Beispiele π -gebundener Borabutadien-Gruppen mit Bor der Koordinationszahl drei im Liganden beschreiben G. E. Herberich, E. Raabe, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 143.
- [9] H. W. Quinn, J. H. Tsai, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 217; M. R. Churchill, R. Mason, *Adv. Organomet. Chem.* 5 (1967) 93; F. A. Cotton, V. W. Day, B. A. Frenz, K. I. Hardcastle, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4522.
- [10] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1477.
- [11] C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 83 (1971) 250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 261; M. Mathews, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2809.
- [12] P. Hofmann, Technische Universität München, persönliche Mitteilung, 1988; die Ergebnisse werden gemeinsam publiziert.
- [13] Details der Bindungsverhältnisse werden an anderer Stelle beschrieben.
- [14] R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 716; R. B. King, A. Fronzaglia, *ibid.* 88 (1966) 709; R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sarel, *Chem. Commun.* 1970, 1680.
- [15] $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BF}_6\text{FeNO}_3\text{P}$, $M_r = 579.2$, Kristallgröße $0.35 \times 0.3 \times 0.45 \text{ mm}^3$, triklin, $a = 11.223(4)$, $b = 16.355(5)$, $c = 16.965(5) \text{ Å}$, $\alpha = 84.88(2)$, $\beta = 72.63(2)$, $\gamma = 86.09(3)^\circ$, $V = 2957(1) \text{ Å}^3$, Raumgruppe $P1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.301 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.0 \text{ cm}^{-1}$, ω -2 θ -Abtastung, 2θ -Bereich: $2 - 50^\circ$ in $h + / - k + / - l$, 9303 gemessene Reflexe, 8610 symmetrieunabhängige Reflexe, interne Konsistenz, 0.033, 5877 beobachtete Reflexe, mit $I > 3\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome isotrop, z. T. in berechneten Positionen und mit fixiertem U_i . Abschließendes $R = 0.086$, $R_w = 0.089$ mit $1/w = \sigma^2(F) + 0.00484(F)^2$ für 679 Variable, höchste Restelektronendichte 0.67 e Å^{-3} . Eines der beiden unabhängigen Moleküle zeigte Fehlordnung der Tetra-

methylpiperidino-Gruppe. Verfeinerung mit einem Split-Modell. Es resultierte gute Konvergenz trotz hoher Standardabweichungen im fehlgeordneten Teil des Moleküls [7b].

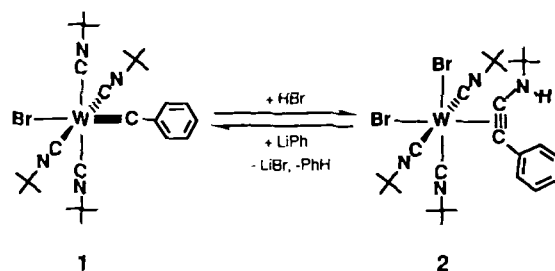
- [16] Struktur und Bindung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}(\text{olefin})]$ -Komplexen, die mit 3 verwandt sind, siehe M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3805.
- [17] Wir danken einem der Gutachter für Argumente zugunsten der tetragonal-pyramidalen Anordnung. In der trigonal-bipyramidalen Konfiguration würden sowohl die B=C-Einheit als auch das P-Atom eine äquatoriale Position besetzen; letztere wäre elektronisch ungünstig: A. R. Rossi, R. Hoffman, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 365; M. V. R. Stainer, J. Takats, *ibid.* 21 (1982) 4044.
- [18] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980); G. E. Herberich, H. Ohst, *ibid.* 25 (1986) 199.

Alkinspaltung als neuer Weg zu niedervalenten Carbinmetallkomplexen**

Von Alexander C. Filippou*, Christian Völkl, Walter Grünleitner und Paul Kiprof

Im Jahre 1973 berichtete E. O. Fischer erstmalig über die Verbindungen $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ (X = Halogen; M = Cr, Mo, W; R = Alkyl, Aryl) mit Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung^[1]. Solche Komplexe und ihre durch sukzessiven CO-Austausch zugänglichen carbonylhaltigen Substitutionsprodukte zeichnen sich durch ein vielfältiges, in zahlreichen Arbeiten wohldokumentiertes Reaktionsverhalten aus^[2]. Dagegen ist über die Reaktivität von niedervalenten, carbonylfreien Carbinmetallkomplexen wenig bekannt^[2a, b, 3].

Vor kurzem berichteten wir über eine neuartige säureinduzierte Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion, die Umsetzung des Carbinkomplexes 1 mit HBr zum Aminoalkinkomplex 2 (Schema 1)^[4]. Dieser Reaktionstyp wurde früher als der ele-



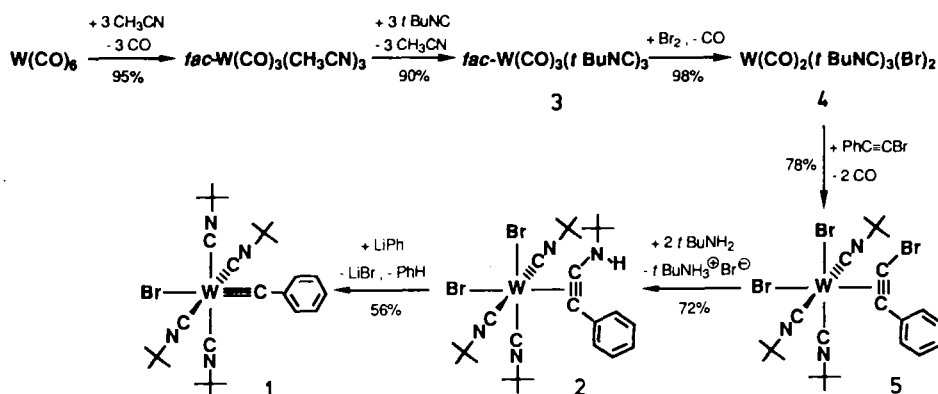
Schema 1. Säureinduzierte CC-Kupplung in 1 – baseninduzierte CC-Spaltung in 2.

mentare Schritt der CC-Bindungsbildung bei der reduktiven Kupplung von zwei Isocyanidliganden in siebenfach koordinierten Komplexen von Mo^{II} - und W^{II} postuliert, konnte jedoch experimentell nicht verifiziert werden^[5]. Die Umkehrung dieser Carbin-Isocyanid-Kupplung ist uns jetzt gelungen: Bei der Umsetzung des Alkinkomplexes 2 mit LiPh erhält man den Carbinmetallkomplex 1 (Schema 1). Diese baseninduzierte Reaktion ist nach unseren Kenntnissen das einzige bisher bekannte Beispiel für die Spaltung eines Alkins zu

[*] Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. C. Völkl, Dipl.-Chem. W. Grünleitner, Dipl.-Chem. P. Kiprof
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst und von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. O. Fischer und Prof. Dr. W. A. Herrmann für Unterstützung.

C₁-Fragmenten an einem Übergangsmetallzentrum^[6]. Darauf basierend haben wir einen neuen Syntheseweg für niedervalente Carbinkomplexe ausgehend von W(CO)₆ entwickelt, den wir hier am Beispiel von **1** vorstellen (Schema 2).



Schema 2. Neuer Syntheseweg zu **1** aus W(CO)₆ über Alkinkomplexe.

W(CO)₆ wird dabei in zwei Schritten über *fac*-W(CO)₃(CH₃CN)₃^[7a] in den Trisocyanid-substituierten Komplex **3**^[7b] umgewandelt, der mit Br₂ zum siebenfach koordinierten W^{II}-Komplex **4** oxidativ decarbonyliert wird. Die thermische Substitution der beiden übrigen CO-Liganden gegen PhC≡CBr führt dann zum Bromalkinkomplex **5**^[8], der schließlich mit *t*-BuNH₂ zum strukturell verwandten Aminoalkinkomplex **2** umgesetzt wird. **2** lässt sich mit Phenyllithium in **1** überführen. Einige Daten der Komplexe **1**–**5** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe **1**–**5** [a, b]

1 : IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2156\text{w}, 2097\text{s}, 2064\text{m}$ [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}/\text{Bu})$]; ¹ H-NMR: $\delta = 1.52$ (s, 36 H; Me ₃ C), 7.06–7.15 (m, 5 H; Ph); ¹³ C-NMR: $\delta = 31.3$ (Me ₃ C), 57.1 (Me ₃ C), 124.7–152.4 (C ₆ H ₅), 165.4 (Me ₃ CNC), 260.5 (W≡C)
2 : IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3394\text{w}$ [$\nu(\text{NH})$], 2173m, 2135vs, 2060m.sh [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}/\text{Bu})$], 1685m [$\nu(\text{C}=\text{N})$]; ¹ H-NMR: $\delta = 1.14$ (s, 9 H; Me ₃ CNH), 1.38 (s, 9 H; Me ₃ C), 1.45 (s, 18 H; 2 × Me ₃ C), 6.18 (s, 1 H; NH), 6.88 (m, 2 H), 7.16 (m, 1 H) und 7.36 (m, 2 H) (<i>m</i> -, <i>p</i> - und <i>o</i> -H von Ph); ¹³ C-NMR: $\delta = 29.7$ (Me ₃ CNH), 31.1 (2 × Me ₃ C), 31.3 (Me ₃ C), 56.5 (Me ₃ CNH), 57.6 (2 × Me ₃ C), 60.0 (Me ₃ C), 124.0–149.8 (C ₆ H ₅), 157.6 (2 × Me ₃ CNC), 175.1 (Me ₃ CNC), 193.5, 194.3 (C≡C)
3 : IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2155\text{m}, 2108\text{m}, 2065\text{w.sh}$ [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}/\text{Bu})$], 1929vs, 1858s [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; ¹ H-NMR: $\delta = 1.47$ (s, 27 H; Me ₃ C); ¹³ C-NMR: $\delta = 31.1$ (Me ₃ C), 56.1 (Me ₃ C), 149.1 (Me ₃ CNC), 205.6 (CO)
4 : IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2175\text{s}, 2160\text{s.sh}$ [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}/\text{Bu})$], 1975s, 1912s [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; ¹ H-NMR: $\delta = 1.54$ (s, 27 H; Me ₃ C); ¹³ C-NMR: $\delta = 30.3$ (Me ₃ C), 58.7 (Me ₃ C), 143.0 (Me ₃ CNC), 231.9 (CO)
5 : IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2187\text{w.sh}, 2158\text{vs}, 2133\text{m.sh}$ [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}/\text{Bu})$]; ¹ H-NMR: $\delta = 1.35$ (s, 9 H; Me ₃ C), 1.64 (s, 18 H; 2 × Me ₃ C), 7.42–7.61 (m, 5 H; Ph); ¹³ C-NMR: $\delta = 31.0$ (Me ₃ C), 31.1 (2 × Me ₃ C), 57.9 (Me ₃ C), 59.7 (2 × Me ₃ C), 128.5–138.3 (C ₆ H ₅), 152.8 (2 × Me ₃ CNC), 157.5 (Me ₃ CNC), 188.5 (BrC≡), 204.9 (PhC≡)

[a] Korrekte Elementaranalysen und isotonenrichtige Massenspektren liegen für alle Verbindungen vor. [b] IR-Spektren: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}/\text{Bu})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{N})$ in CH₂Cl₂, $\nu(\text{NH})$ von **2** in KBr (Nicolet-FT-5-DX-Spektrometer); NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei 20 °C, δ -Werte bezogen auf das Lösungsmittel (Jeol-FT-GX-400-Spektrometer).

Die Lage der Signale der Alkin-C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta \approx 200$) spricht in **2** und **5** für das Vorliegen eines 4e-Donor-Alkinliganden^[9a]. Das Wolfram(II)-Zentrum erreicht somit ebenso wie andere d⁴-Metalle in Alkinkomplexen Edelgaskonfiguration^[9a]. Im Einklang mit früheren Befunden wird für den 4e-Donor-Alkinliganden in **2** und **5**

keine C≡C-Streckschwingung beobachtet^[4a, 9a]. In der Reihe der Carbinkomplexe Br(CO)_{4-n}(*t*-BuNC)_nW≡CPh mit *n* = 0–4 verschiebt sich das Carbin-C-Signal im ¹³C-NMR-Spektrum mit zunehmendem *n* zu höherem Feld^[3b, 4a, 9b].

Die Strukturzuordnung des Carbinkomplexes **1** wurde für den festen Zustand durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bestätigt^[10]. Auffällige Merkmale der Struktur von **1** sind der für niedervalente Carbinwolfram-

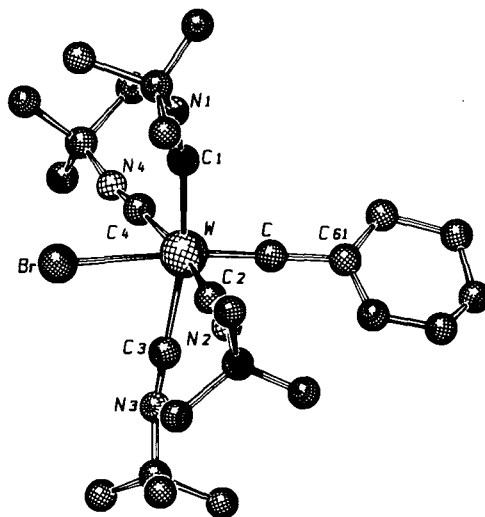


Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL) des Carbinkomplexes **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W–C 176.4(6), W–Br 275.62(6), W–C1 211.4(7), W–C2 209.1(6), W–C3 204.8(7), W–C4 210.9(5); W–C61 172.9(4), Br–W–C 171.0(1), Br–W–C1 80.5(1), Br–W–C2 82.1(1), Br–W–C3 85.5(2), Br–W–C4 88.4(1).

komplexe bemerkenswert kurze W≡C- (176.4(6) pm) und der lange W–Br-Abstand (275.62(6) pm)^[11]. Die Atomsequenz Br–W≡C–C ist nahezu linear. Vier äquatoriale *tert*-Butylisocyanidliganden vervollständigen das verzerrte Oktaeder (Abb. 1).

Der neu entwickelte Syntheseweg zum niedervalenten Carbinkomplex **1** aus W(CO)₆ ist nicht nur eine gleichwertige Alternative zur einzigen bisher bekannten Route über carbonylhaltige Carbinkomplexe^[3b, 4a], sondern eröffnet durch seine Übertragbarkeit auf Alkinkomplexe von anderen mit W^{II} isoelektronischen Metallen (z. B. Ta^I) neue Perspektiven

in der Chemie der niedervalenten Kohlenstoff-Metall-Mehrfachbindungssysteme. Der Schlüsselschritt dieser neuen Route, die baseninduzierte CC-Spaltung von **2** zu **1**, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität von Carbinmetallkomplexen in der Alkin-Metathese^[2c].

Arbeitsvorschriften

A: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. **4:** Eine Lösung von 0.34 g (0.66 mmol) **3** in 20 mL CH₂Cl₂ wird bei –80 °C mit einer Lösung von 0.105 g (0.034 mL, 0.66 mmol) Br₂ in 20 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von fahl- nach intensivgelb. Man läßt anschließend auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und fällt den Rückstand aus Et₂O/Pentan um; Ausbeute 0.42 g (98%), gelber Feststoff, Fp = 115 °C (Zers.).

5: Eine Lösung von 0.30 g (0.46 mmol) **4** in 40 mL Toluol wird mit 0.142 g (0.097 mL, 0.78 mmol) PhC≡CBr versetzt und 1 h bei 70 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von gelb nach grün. Anschließend kühlt man die Lösung auf Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Al₂O₃ bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/5) eluiert man **5**; Ausbeute 0.28 g (78%), grüner Feststoff nach Umfällen aus Et₂O/Pentan, Fp = 66 °C.

2: Eine Lösung von 0.48 g (0.62 mmol) **5** in 50 mL THF wird mit 0.223 g (0.32 mL, 3.05 mmol) *t*BuNH₂ versetzt und 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach blau. Man zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit Et₂O eluiert man **2**; Ausbeute 0.34 g (72%), blauer, mikrokristalliner Feststoff nach Umfällen aus Et₂O/Pentan, Fp = 144 °C.

1: Eine Lösung von 0.32 g (0.42 mmol) **2** in 40 mL THF wird bei –80 °C mit 1.10 mL einer 0.49 M Lösung von LiPh in Et₂O (0.54 mmol LiPh) versetzt, auf Raumtemperatur gebracht und 1.5 h gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von blau nach braunrot. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Al₂O₃ bei 0 °C chromatographiert und mit Et₂O/CH₂Cl₂ (2/1) eluiert; Ausbeute 160 mg (56%), roter, mikrokristalliner Feststoff nach Umfällen aus Et₂O/Pentan, Fp = 122 °C (Zers.).

Eingegangen am 22. September 1989 [Z 3563]

CAAS-Registry-Nummern:

1, 124618-91-3; **2**, 124618-92-4; **3**, 42401-95-6; **4**, 102258-54-8; **5**, 124650-70-0; PhC≡CBr, 932-87-6; *t*BuNH₂, 75-64-9; LiPh, 591-51-5.

- [1] Zusammenfassung: E. O. Fischer, Nobel-Vortrag, Stockholm, 11. Dezember 1973; *Angew. Chem.* **86** (1974) 651.
 [2] a) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89; b) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 51; c) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988.
 [3] a) A. C. Filippou, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **365** (1989) 317; b) *ibid.* **383** (1990) 179.
 [4] a) A. C. Filippou, W. Grünleiner, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 1023; b) A. C. Filippou in U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989, S. 101; c) A. C. Filippou, *Polyhedron*, im Druck.
 [5] S. Warner, S. J. Lippard, *Organometallics* **8** (1989) 228.
 [6] M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **4** (1985) 74.
 [7] a) D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 433; b) M. O. Albers, E. Singleton, N. J. Coville, *J. Chem. Edu.* **63** (1986) 444.
 [8] Nur wenige derartige Halogenalkinkomplexe sind bekannt: a) R. G. Beevor, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 673; b) C. Löwe, H.-U. Hund, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **371** (1989) 311.
 [9] a) J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **29** (1989) 1; b) E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1673.
 [10] **1:** Rote, längliche Platten aus *n*-Pentan/Ether; systematische Auslöschungen: $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4); Gitterkonstanten aus einer Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 44 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln; $a = 1160.3(5)$, $b = 1019.8(6)$, $c = 1329.6(4)$ pm, $\beta = 91.67(4)^\circ$; $V = 1573 \times 10^6$ pm³; Summenformel: C₂₂H₄₁BrN₄W ($M_r = 685.4$), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.447$ g cm⁻³; $F_{000} = 680$; Gerät: Enraf-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, Graphitmonochromator; $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$; ω -Scan; $t_{\text{max}} = 60$ s; 5533 gemessene Reflexe ($+h, \pm k, \pm l$); numerische Absorptionskorrektur (6 Flächen), $\mu = 50.9$ cm⁻¹; Zersetzung: in 86.8 h Meßzeit –16.3%, korrigiert; Strukturlösung: Pattersonmethode, Differenzfouriertechnik; 5096 unabhängige Reflexe, davon 4965 mit $I > 0.5 \sigma(I)$ zur Verfeinerung

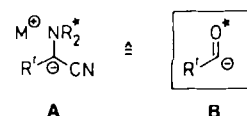
benutzt; 249 Parameter verfeinert; $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.041$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2} = 0.032$; $\text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.96$ ($w = 1/\sigma^2[F_o]$); Shift/err < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; $\Delta e_o/\text{\AA}^3 = +2.05$ (neben dem Schweratom Wolfram); die Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung bringt deutlich schlechtere R -Werte; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet ($d_{\text{CH}} = 95$ pm) und mit kollektiven isotropen Auslenkungsparametern pro C-Atom in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] a) G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **15** (1976/77) 133; b) D. Neugebauer, E. O. Fischer, N. Q. Dao, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) C41; c) F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 387.

Asymmetrische nucleophile Acylierung via metallierte chirale Aminocyanide; enantioselektive Synthese von 3-substituierten 4-Oxoestern durch asymmetrische Michael-Addition**

Von Dieter Enders*, Peter Gerdes und Helmut Kipphardt

Seit den Pionierarbeiten von Hauser *et al.*^[1] in den frühen sechziger Jahren werden metallierte Aminocyanide **A**^[2] als d¹-Bausteine zur Umpolung der klassischen α^1 -Reaktivität von Carbonylverbindungen^[3] und Aminen^[4] genutzt^[5]. Beispielhaft sei die Synthese von α -Hydroxyketonen^[6], Aminoalkoholen^[7] und α -Aminoketonen^[8] erwähnt. Die Verbindungen **A** sind synthetisch besonders wertvoll als Äquivalente von Acylcarbanionen **B**, zumal zum Aufbau von 1,4-Dicarbonylverbindungen auch konjugierte Additionen



von **A** an α,β -ungesättigte Ketone^[1b,9], Cyanide^[10,11a,b] und Ester^[1b,9c,11] entwickelt wurden^[12]. In jüngster Zeit sind zahlreiche Anwendungen von optisch aktiven Aminocyaniden veröffentlicht worden^[13–23]. Es überrascht, daß ihr synthetisches Potential zur asymmetrischen nucleophilen Acylierung bisher kaum genutzt wird. Wir berichten nun über eine effiziente enantioselektive Synthese von 3-substituierten 4-Oxoestern durch asymmetrische Michael-Addition von lithiierten chiralen Aminocyaniden an α,β -ungesättigte Ester (Schema 1).

Hierzu werden die Aldehyde **1** durch Reaktion mit dem enantiomerenreinen sekundären Amin (*S,S*)-**3**^[24] in die epimeren Aminocyanide (*S,S,R/S*)-**4** umgewandelt [(*S,S*)-**3**·HCl, KCN, H₂O, 0 °C; 1.3 Äquivalente R¹CHO, 0 °C → Raumtemperatur, 3–14 h, 90–98%] und dann mit Lithiumdiisopropylamid in Ether metalliert. Nach Zugabe der α,β -ungesättigten Ester (*E*)-**2** bei –100 °C bilden sich die teilweise kristallinen, hoch diastereomeren Michael-Adduk-

* Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. P. Gerdes, Dr. H. Kipphardt
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Boehringer Mannheim GmbH, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.