

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%, $\text{Fp} = 168-172^\circ\text{C}$.

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. $\text{Fp} = 137^\circ\text{C}$ (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. Angermann, 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) $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{BFeNO}_3$, $M_r = 455.1$, Kristallgröße $0.25 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$, triklin, $a = 8.372(4)$, $b = 11.599(4)$, $c = 12.025(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.38(3)$, $\beta = 83.22(3)$, $\gamma = 79.51(3)$, $V = 1124.2(7) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\overline{P}1$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega-2\theta$ -Abtastung, $2\theta = 2-50^\circ$ in $h/+/-k/+/-l$, 4042 gemessene Reflexe, 3767 symmetriuneabhängige Reflexe, interne Konsistenz 0.0408, 3081 beobachtete Reflexe mit $J > 3\sigma(J)$. 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 \AA^{-3} . Die Tetramethylpiperidino-Gruppe zeigte Fehlordnung an den Atomen C15, C19, C20 (Verfeinern mit einem Split-Modell und einem Besetzungs faktor 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, *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] $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BFeNO}_3\text{P}$, $M_r = 579.2$, Kristallgröße $0.35 \times 0.3 \times 0.45 \text{ mm}^3$, triklin, $a = 11.223(4)$, $b = 16.355(5)$, $c = 16.965(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.88(2)$, $\beta = 72.63(2)$, $\gamma = 86.09(3)^\circ$, $V = 2957(1) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\overline{P}1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.301 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega-2\theta$ -Abtastung, 2θ -Bereich: $2-50^\circ$ in $h/+/-k/+/-l$, 9303 gemessene Reflexe, 8610 symmetriuneabhängige Reflexe, interne Konsistenz, 0.033, 5877 beobachtete Reflexe, mit $J > 3\sigma(J)$. Strukturlösung mit direkten Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome isotrop, z. T. in berechneten Positionen und mit fixiertem U_1 . 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 \AA^{-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 $\text{B}=\text{C}$ -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.

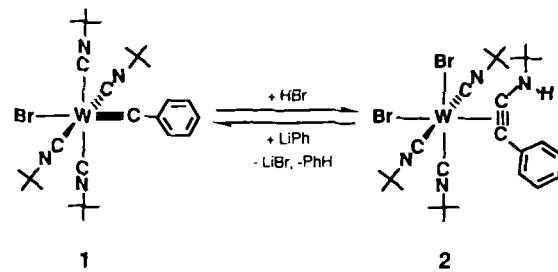
[18] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980); G. E. Herberich, H. Ohst, *ibid.* 25 (1986) 199.

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 $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{M} \equiv \text{CR}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) 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 Carbinkomplexen 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-



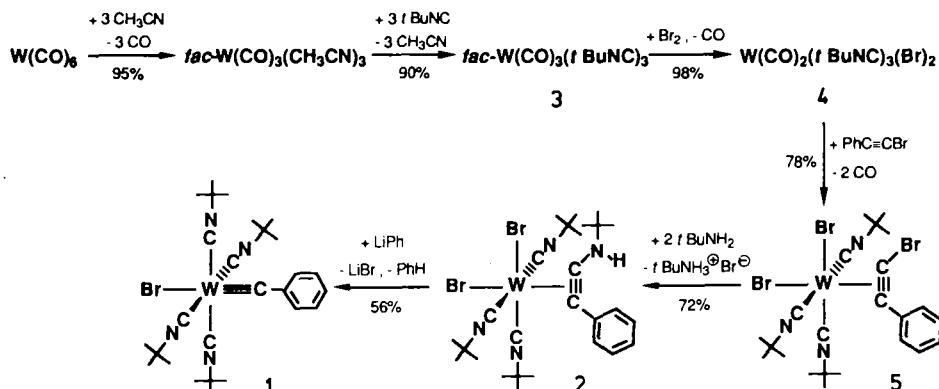
Schema 1. Säureinduzierte CC-Kupplung in **1** – baseninduzierte CC-Spaltung in **2**.

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 Carbinkomplex **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.

C_1 -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*- $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ ^[7a] in den Triisocyanid-substituierten Komplex **3**^[7b] umgewandelt, der mit Br_2 zum siebenfach koordinierten W^{II} -Komplex **4** oxidativ decarbonyliert wird. Die thermische Substitution der beiden übrigen CO-Liganden gegen $PhC \equiv CBr$ führt dann zum Bromalkinkomplex **5**^[8], der schließlich mit $tBuNH_2$ 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: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2156\text{w}, 2097\text{s}, 2064\text{m} [\nu(C \equiv NtBu)]; ^1\text{H-NMR: } \delta = 1.52\text{ (s, 36H; } Me_3C\text{), 7.06–7.15 (m, 5H; Ph); } ^{13}\text{C-NMR: } \delta = 31.3\text{ (} Me_3C\text{), 57.1 (} Me_3C\text{), 124.7–152.4 (} C_6H_5\text{), 165.4 (} Me_3CNC\text{), 260.5 (} W \equiv C\text{)}$ |
| 2: IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3394\text{w} [\nu(NH)], 2173\text{m}, 2135\text{vs}, 2060\text{m,sh} [\nu(C \equiv NtBu)], 1685\text{m} [\nu(C \equiv N)]; ^1\text{H-NMR: } \delta = 1.14\text{ (s, 9H; } Me_3CNH\text{), 1.38 (s, 9H; } Me_3C\text{), 1.45 (s, 18H; 2x} Me_3C\text{), 6.18 (s, 1H; NH), 6.88 (m, 2H), 7.16 (m, 1H) und 7.36 (m, 2H) (m-, p- und o-H von Ph); } ^{13}\text{C-NMR: } \delta = 29.7\text{ (} Me_3CNH\text{), 31.1 (2x} Me_3C\text{), 31.3 (} Me_3C\text{), 56.5 (} Me_3CNH\text{), 57.6 (2x} Me_3C\text{), 60.0 (} Me_3C\text{), 124.0–149.8 (} C_6H_5\text{), 157.6 (2x} Me_3CNC\text{), 175.1 (} Me_3CNC\text{), 193.5, 194.3 (} C \equiv C\text{)}$ |
| 3: IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2155\text{m}, 2108\text{m}, 2065\text{w,sh} [\nu(C \equiv NtBu)], 1929\text{vs}, 1858\text{s} [\nu(C \equiv O)]; ^1\text{H-NMR: } \delta = 1.47\text{ (s, 27H; } Me_3C\text{); } ^{13}\text{C-NMR: } \delta = 31.1\text{ (} Me_3C\text{), 56.1 (} Me_3C\text{), 149.1 (} Me_3CNC\text{), 205.6 (} CO\text{)}$ |
| 4: IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2175\text{s}, 2160\text{s,sh} [\nu(C \equiv NtBu)], 1975\text{s}, 1912\text{s} [\nu(C \equiv O)]; ^1\text{H-NMR: } \delta = 1.54\text{ (s, 27H; } Me_3C\text{); } ^{13}\text{C-NMR: } \delta = 30.3\text{ (} Me_3C\text{), 58.7 (} Me_3C\text{), 143.0 (} Me_3CNC\text{), 231.9 (} CO\text{)}$ |
| 5: IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2187\text{w,sh}, 2158\text{vs}, 2133\text{m,sh} [\nu(C \equiv NtBu)]; ^1\text{H-NMR: } \delta = 1.35\text{ (s, 9H; } Me_3C\text{), 1.64 (s, 18H; 2x} Me_3C\text{), 7.42–7.61 (m, 5H; Ph); } ^{13}\text{C-NMR: } \delta = 31.0\text{ (} Me_3C\text{), 31.1 (2x} Me_3C\text{), 57.9 (} Me_3C\text{), 59.7 (2x} Me_3C\text{), 128.5–138.3 (} C_6H_5\text{), 152.8 (2x} Me_3CNC\text{), 157.5 (} Me_3CNC\text{), 188.5 (} BrC \equiv C\text{), 204.9 (} PhC \equiv C\text{)}$ |

[a] Korrekte Elementaranalysen und isotopenrichtige Massenspektren liegen für alle Verbindungen vor. [b] IR-Spektren: $\nu(C \equiv NtBu)$, $\nu(C \equiv O)$ und $\nu(C \equiv N)$ in CH_2Cl_2 , $\nu(NH)$ von **2** in KBr (Nicolet-FT-5-DX-Spektrometer); NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei $20^\circ C$, δ -Werte bezogen auf das Lösungsmittel (Jeol-FT-GX-400-Spektrometer).

Die Lage der Signale der Alkin-C-Atome im $^{13}\text{C-NMR}$ -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 $C \equiv C$ -Streckschwingung beobachtet^[4a, 9a]. In der Reihe der Carbinkomplexe $Br(CO)_{4-n}(tBuNC)_nW \equiv CPh$ mit $n = 0–4$ verschiebt sich das Carbin-C-Signal im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit zunehmendem n zu höherem Feld^[3b, 4a, 9b].

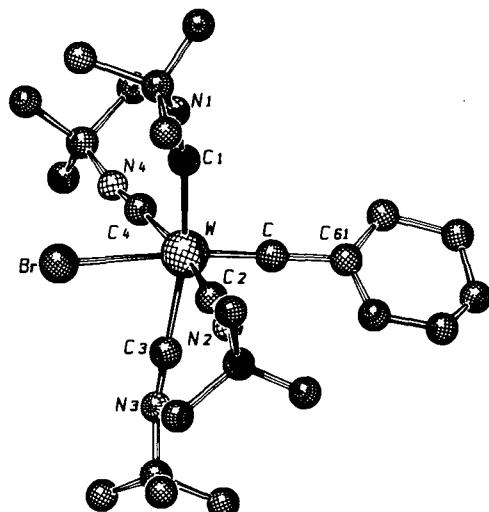


Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL) des Carbinkomplexes **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: W-C 176.4(6), W-Br 275.62(6), W-C1 211.4(7), W-C2 209.1(6), W-C3 204.8(7), W-C4 210.9(5); W-C61 172.9(4), Br-W-C1 171.0(1), Br-W-C2 80.5(1), Br-W-C3 85.5(2), Br-W-C4 88.4(1).

komplexe bemerkenswert kurze $W \equiv C$ - (176.4(6) pm) und der lange W-Br-Abstand (275.62(6) pm)^[11]. Die Atomsequenz $Br \rightarrow W \equiv C \rightarrow C$ 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-Mehrfa chbindungssysteme. 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-Methathese^[2c].

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. **4**: Eine Lösung von 0.34 g (0.66 mmol) **3** in 20 mL CH_2Cl_2 wird bei -80°C mit einer Lösung von 0.105 g (0.034 mL, 0.66 mmol) Br_1 in 20 mL CH_2Cl_2 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 Et_2O /Pentan um; Ausbeute 0.42 g (98%), gelber Feststoff, $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$ (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) $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ versetzt und 1 h bei 70°C erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von gelb nach grün. Anschließend kühlte man die Lösung auf Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 bei 0°C . Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/5) eluiert man **5**; Ausbeute 0.28 g (78%), grüner Feststoff nach Umläufen aus Et_2O /Pentan, $\text{Fp} = 66^\circ\text{C}$.

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) $t\text{BuNH}_2$ 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 Et_2O eluiert man **2**; Ausbeute 0.34 g (72%), blauer, mikrokristalliner Feststoff nach Umläufen aus Et_2O /Pentan, $\text{Fp} = 144^\circ\text{C}$.

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 Et_2O (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 Al_2O_3 bei 0°C chromatographiert und **1** mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2/1) eluiert; Ausbeute 160 mg (56%), roter, mikrokristalliner Feststoff nach Umläufen aus Et_2O /Pentan, $\text{Fp} = 122^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 22. September 1989 [Z 3563]

CAS-Registry-Nummern:

1, 124618-91-3; **2**, 124618-92-4; **3**, 42401-95-6; **4**, 102258-54-8; **5**, 124650-70-0; $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$, 932-87-6; $t\text{BuNH}_2$, 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. Grünlein, *Z. Naturforsch. B* 44 (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. Beever, 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 Auslösungen: $0k\bar{0}$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4); Gitterkonstanten aus einer Kleinste-Quadrat-Verfeinerung von 44 Reflexen bei hohen Beugungswinkel: $a = 1160.3(5)$, $b = 1019.8(6)$, $c = 1329.6(4)$ pm, $\beta = 91.67(4)^\circ$, $V = 1573 \times 10^6$ pm³; Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{BrN}_4\text{W}$ ($M_r = 685.4$), $Z = 2$, $\rho_{\text{br}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 680$; Gerät: Enraf-Nonius CAD4, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 7.1073$ 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), $\mu = 50.9 \text{ cm}^{-1}$; 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

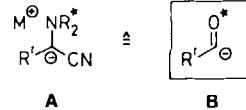
benutzt; 249 Parameter verfeinert; $R = \sum (|F_0| - |F_c|)/\sum |F_0| = 0.041$; $R_s = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2/\sum w F_0^2]^{1/2} = 0.032$; GOF = $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.96$ ($w = 1/\sigma^2 |F_0|$); Shift/err < 0.01 im letzten Verfeinerungscyclus; $\Delta e_0/\text{\AA}^3 = +2.05$ (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 Struktur faktorberechnung 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 d^1 -Bausteine zur Umpolung der klassischen α^1 -Reaktivität von Carbonylverbindungen^[3] und Aminen^[4] genutzt^[5]. Beispielhaft sei die Synthese von α -Hydroxyketonen^[6], Aminalkoholen^[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 **I** 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, H_2O , 0°C ; 1.3 Äquivalente $R^1\text{CHO}$, $0^\circ\text{C} \rightarrow$ 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.