

pen beobachtet wird, was auf eine eingeschränkte Drehbarkeit der Vinylidenliganden um die Rh-C-Bindung hinweist. Die Ursache hierfür ist vermutlich eine sterische Hinderung zwischen den zwei Substituenten am β -C-Atom des Vinylidens und den sperrigen $\text{P}(\text{Pr}_3)_2$ -Liganden. Für die Komplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=C=CHR})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$ ist eine ähnliche Rotationshinderung bis -80°C nicht nachweisbar^[4].

Die C-Si-Bindung in **6a–e** lässt sich protolytisch sehr leicht spalten. Werden die Silylvinyliden-Komplexe in Benzol oder Hexan an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) chromatographiert, eluiert man nicht die aufgetragenen Verbindungen, sondern die desilylierten Komplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=C=CHR})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$ ^[4]. Verwendet man durch D_2O deaktiviertes Aluminiumoxid, so erhält man die deuterierten Derivate $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=C=CDR})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$.

Überraschenderweise zeigt das SiMe_2H -substituierte Alkin **7** ein gänzlich anderes Verhalten gegenüber **3** als das SiMe_3 -Analogen **4a**. Es reagiert unter gleichen Bedingungen in Pentan mit **3** zu der Zweikernverbindung **8**^[8]. Die oxidative Addition der Si-H-Bindung ist offensichtlich gegenüber der π -Koordination des Alkins am Metall eindeutig bevorzugt. Einkernige Rhodiumkomplexe der Zusammensetzung $[\text{RhH}(\text{SiX}_3)(\text{Y})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{X} = \text{Cl}, \text{OEt}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) sind bekannt^[9], jedoch für $\text{X} = \text{Alkyl}$ in Lösung wenig stabil.

Die Verwendung von Silylalkinen zur Synthese von Vinylidenkomplexen ist vermutlich nicht auf Rhodium beschränkt^[10]. Vahrenkamp und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, daß bei der Umsetzung von $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}]$ und **4b** der Silylalkin-verbrückte Cluster $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-MeC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ entsteht sowie als Nebenprodukt durch Umlagerung $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=C(Me)SiMe}_3)]$ ^[11]. Aus $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}]$ und **4a** entsteht kein Vinylidenkomplex, sondern Clusterfragmentierung tritt ein. Am Rhodium ist dagegen der Reaktionsverlauf mit allen bisher verwendeten Silylalkinen eindeutig. Hervorzuheben ist die Leichtigkeit, mit der die [1,2]- SiMe_3 -Verschiebung gelingt, die bei freien Alkinen nur unter extremen Temperaturbedingungen möglich ist^[12].

Arbeitsvorschriften

6a: Eine Lösung von 287 mg (0.63 mmol) **3** in 25 mL Pentan wird bei -20°C mit 1 mL **4a** versetzt. Nach einer raschen Farbänderung von violett nach orangefarben schlägt die Farbe der Lösung innerhalb weniger Minuten wieder nach violett um. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in wenig Hexan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Die erhaltenen Kristalle werden durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet; $\text{Fp} = 72^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 242 mg (61%). **5b–e:** Eine Lösung von 397 mg (0.87 mmol) **3** in 30 mL Pentan wird bei 0°C mit einer äquimolaren Menge **4b–e** versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerüttelt. Aufarbeitung analog **6a**; orangegelbe Kristalle: **5b:** $\text{Fp} = 86^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 53%; **5c:** $\text{Fp} = 86^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 57%; **5d:** $\text{Fp} = 69^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 84%; **5e:** $\text{Fp} = 74^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 89%. **6b:** Eine Lösung von 171 mg (0.30 mmol) **5b** in 20 mL Pentan wird 6 h bei 35°C gerüttelt und danach im Vakuum auf ca. 3 mL eingeeengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich dunkelviolette Kristalle; $\text{Fp} = 83^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 53%. **6c:** Analog **6b**, jedoch 25 h bei 60°C in Hexan; $\text{Fp} = 97^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 67%. **6d:** Eine Lösung von 189 mg (0.30 mmol) **5d** in 20 mL Benzol wird ca. 5 h bei Raumtemperatur bestrahl, wobei ein Farbwechsel von orange nach rotviolett erfolgt; Aufarbeitung analog **6a**; $\text{Fp} = 116^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 54%. **6e:** Analog **6d**; $\text{Fp} = 107^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 59%. **8:** Eine Lösung von 397 mg (0.87 mmol) **3** in 30 mL Pentan wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge **7** versetzt. Es fällt sofort ein hellgelber Feststoff aus, der mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird; $\text{Fp} = 102^\circ \text{C}$ (Zers.); Ausbeute 415 mg (90%). Von allen Komplexen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 2. Januar 1991 [Z 4367]

[1] a) M. I. Bruce, A. G. Swineer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197; c) A. B. Antonova, A. A. Johansson, *Usp. Khim.* 58 (1989) 1197; d) H. Werner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1077.

- [2] Für Umlagerungen von 1-Alkinen in Vinylidene an Metallclustern siehe:
a) E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2858;
b) T. Albiez, W. Bernhardt, C. von Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *ibid.* 120 (1987) 141; c) H. Vahrenkamp in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis* 2, Springer, Heidelberg 1989, S. 235.
- [3] Theoretische Arbeiten: a) N. M. Kostić, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974; b) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1461.
- [4] M = Rh: a) H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 397; b) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch.* B43 (1988) 722; c) H. Werner, U. Brekau, *ibid.* 44 (1989) 1438.
- [5] M = Ir: a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 406; b) A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 852; c) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 255.
- [6] Sakurai et al. erwähnen in einer Zuschrift, daß das makrocyclische Trisalkin [-O-SiMe₂-C≡C-SiMe₂-]₃ mit C₆H₅Mn(CO)₃ zu einem Vinyliden-Mangankomplex reagiert; nähere Angaben dazu sind nicht bekannt; H. Sakurai, K. Hirama, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6880.
- [7] a) Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 395; b) **3** ist in Benzol monomer (ber. $M_r = 458.85$; gef. $M_r = 498$), im Kristall jedoch dimer. Röntgenstrukturanalyse: J. Haas, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1990. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Binger für diese Mitteilung.
- [8] Spektroskopische Daten: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2108 \text{ cm}^{-1}$ (Rh); ¹H-NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 2.71$ (m, PC₂H), 1.35 (dvt, J(HH) = 7.0, $N = 13.9 \text{ Hz}$, PCH₂CH₃), 1.25 (dvt, J(HH) = 6.6, $N = 13.5 \text{ Hz}$, PCH₂CH₃), 0.93 (s, SiMe₂), \cdots 16.34 (dt, J(RhH) = 21.5, J(PH) = 13.1 Hz, RhH); ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, -35 C, 17.8 MHz): $\delta = 14.52$ (dt, J(RhSi) = 36.4, J(PSi) = 9.7 Hz); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, -35 C, 36.2 MHz): $\delta = 44.74$ (d, J(RhP) = 115.7 Hz, dd in off-resonance).
- [9] R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, *J. Chem. Soc. A* 1969, 683.
- [10] Bei Photolyse von $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{C}_4\text{H}_{14})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$ und **4d** entsteht sehr wahrscheinlich der Vinylidenkomplex $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{=C=(SiMe}_3)\text{CO}_2\text{Et})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$; R. Lass, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [11] H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 123 (1990) 661.
- [12] a) M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1852; b) T. J. Barton, B. L. Groh, *Organometallics* 4 (1985) 575.

β -Alkyl- und β -Alkyl- α -hydroxycarbonsäure-Derivate über radikalische oder ionische 1,4-Addition von Dialkylaluminiumchloriden an α,β -ungesättigte *N*-Acylurethane **

Von Karola Rück und Horst Kunz*

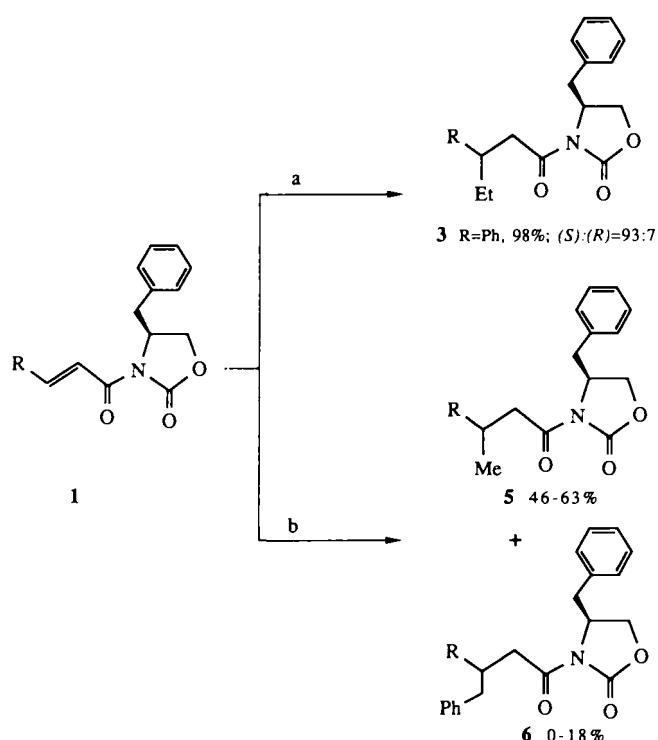
Professor Leopold Horner gewidmet

Chirale, β -verzweigte Carbonsäuren sind interessante Bausteine für Synthesen von Naturstoffen. Gleichermaßen gilt für β -Alkyl- α -hydroxycarbonsäure-Derivate, wobei diese – verglichen mit den Produkten von Aldolreaktionen an Enolaten – vertauschte α - und β -Substituenten haben. Kürzlich berichteten wir über einen neuen Zugang zu chiralen β -Alkylcarbonsäuren durch 1,4-Addition von Dialkylaluminiumhalogeniden an α,β -ungesättigte *N*-Acylurethane^[1]. Besonderes Merkmal dieser Reaktion ist, daß Diethylaluminiumchlorid glatt den Ethylrest auf die Aczeptoren überträgt, während Dimethylaluminiumchlorid unter gleichen Bedingungen nicht reagiert. Letzteres katalysiert vielmehr die 1,4-Addition höherer Alkylreste. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen^[1] beobachteten Evans et al.^[2a] bei Diels-Alder-Reaktionen zwar auch 1,4-Addition von Organoaluminium-Verbindungen als Nebenreaktion, jedoch nicht nur mit Et₂AlCl, sondern auch mit Me₂AlCl.

[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. K. Rück
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18 20, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Karola Rück dankt für ein Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie und für ein Stipendium der Adolf-Todt-Stiftung.

Wir haben daraufhin die neue Reaktion an α,β -ungesättigten Acyl-Derivaten **1** des von Evans verwendeten chiralen Oxazolidinons näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Verbindungen **1**, wie die von Xylofuranose abgeleiteten Oxa-zinon-Derivate^[11], mit Et_2AlCl **2** unter 1,4-Addition reagieren (Schema 1). In Toluol/*n*-Hexan bei -78°C wird unter Sauerstoffausschluß mit 4 Äquivalenten **2** das ethylsubstituierte Derivat **3** in hoher Ausbeute und mit einem Diastereomerenverhältnis von 93:7 zugunsten des (*S*)-konfigurierten Produkts gebildet. Unter gleichen Bedingungen reagiert Me_2AlCl **4** trotz erhöhter Temperatur (-20°C) nicht. Bei Anwesenheit von Luft während der Reaktion beobachtet man jedoch eine langsame Umsetzung. Präparativ nutzbar wird die 1,4-Addition von **4** an die Aczeptoren **1** bei photo-chemischer Induktion ($\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$), die unter Bildung verzweigter (β -Methylacyl)oxazolidinonen **5** verläuft.



Schema 1. a) 4 Äquivalente Et_2AlCl **2** (1 M) in *n*-Hexan/Toluol bei -78°C unter Argon. b) 4 Äquivalente Me_2AlCl **4** in *n*-Hexan/Toluol bei 5 h Belichtung. Gesamtreaktionszeit 30–48 h.

Die Methylübertragung läuft demnach radikalisch ab und kann durch 5 Mol-% Galvinoxyl^[13] völlig inhibiert werden. Auch die Bildung der Produkte **6** durch Addition von Benzylradikalen belegt die radikalische Natur des Prozesses. Radikalreaktionen der starken Lewis-Säure **4** mit polaren Verbindungen wie **1** waren bisher unbekannt^[14]. Die Stereoselektivität der radikalischen Methylübertragung liegt zwischen 4:1 und 12:1 (Tabelle 1). Wie für die Ethylverbindung **3**^[5] gelingt auch bei den aromatischen Verbindungen **5b, c** ($R = \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) die Diastereomerentrennung durch Flash-Chromatographie^[16]. Durch Hydrolyse des Diastereomengemisches **5b** erhält man überwiegend (*S*)-3-Phenylbuttersäure^[17].

Den radikalischen Methylgruppentransfer aus Me_2AlCl haben wir zu einer kaskadensartigen doppelten Funktionalisierung der α,β -ungesättigten Carbonsäure-Derivate **1** zu β -Methyl- α -hydroxycarbonsäure-Derivaten ausgebaut. Die aus dem Radikalprozeß intermediär und stereoselektiv gebildeten Aluminiumenolate **7** reagieren interessanterweise mit Tripletsauerstoff glatter zu den Zielverbindungen **8–11**

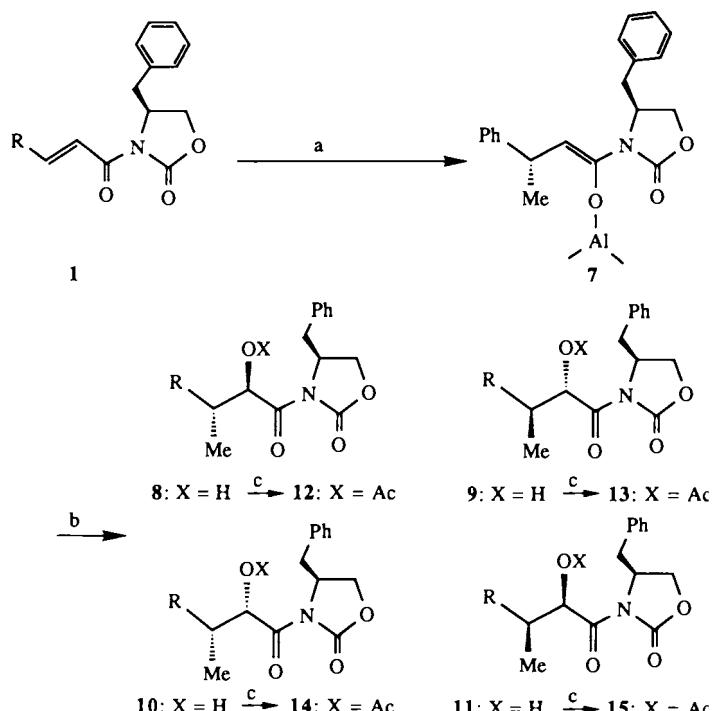
Tabelle 1. Diastereoselektive radikalische 1,4-Addition von Me_2AlCl **4** an die Aczeptoren **1** bei 5 h Bestrahlungsduer.

R (1)	T / [a]	Prod.	Ausb. [b]	(S):(R) [c]	6 [d]
nPr	– 45 31	5a	61	19:81	–
C ₆ H ₅	20 48	5b	63	88:12	10
C ₆ H ₅	– 40 30	5b	56	92:8	15
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	45 35	5c	46	90:10	18 [e]

[a] T = Reaktionstemperatur [$^\circ\text{C}$], t = Reaktionszeit [h]; [b] Ausbeute [%] nach Flash-Chromatographie; [c] Diastereomerenverhältnis, bestimmt durch HPLC an RP-18 in MeOH/H₂O-Gemischen und ¹H-NMR-Spektroskopie (400 MHz, CDCl₃); [d] Ausbeute des Nebenprodukts **6** [%]; [e] laut ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) des Rohprodukts **6c** beträgt das Diastereomerenverhältnis 82:18.

als mit polaren Oxidationsmitteln. Mit Sauerstoff waren bisher Alkalienolate nicht befriedigend zu oxidieren^[18], was dagegen mit *N*-Sulfonyloxaziridin^[9] und einem MoO₃/Pyridin/Hexamethylphosphorsäuretriamid-Komplex^[10] auch stereoselektiv gelang^[11–13].

Zur Durchführung der Reaktionsfolge werden die Verbindungen **1** (siehe Tabelle 2) mit 4 Äquivalenten **4** (1 M in *n*-Hexan) in Toluol bei -40°C mit einer Quecksilber-Niederdruck-Tauchlampe ($\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$) 5 h bestrahlt (Schema 2). Man lässt 24–48 h ohne Bestrahlung nachreagieren und leitet danach trockene Luft bei gleicher Temperatur für etwa 1 h in die Reaktionslösung ein. Nach einer Gesamtduer von



Schema 2. a) 4 Äquivalente Me_2AlCl **4** in Toluol/*n*-Hexan werden 5 h bestrahlt; danach 24 h weiterreagieren lassen ohne Bestrahlung bei -40°C . b) Oxidation: 1 h O_2 einleiten; 48–72 h weiterreagieren lassen. c) Acylierung mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{DMAP}$.

72–96 h bricht man die Reaktion durch Hydrolyse mit NH_4Cl -Lösung ab und isoliert nach Flash-Chromatographie in Petrolether/Essigester die Diastereomeren (β -Methyl- α -hydroxyacetyl)oxazolidone **8–11** in Ausbeuten von 50–92%. Das *syn-/anti*-Produktverhältnis wird ¹H-NMR-spektroskopisch direkt mit dem Rohprodukt bestimmt^[14]. Nach Acylierung des rohen Produktgemisches mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{DMAP}$ (4-Dimethylaminopyridin)^[15] bei 0°C in Dichlormethan

können direkt aus der Reaktionslösung die Verhältnisse der Diastereomeren *O*-acetylierten Hydroxycarbonsäure-Derivate **12–15** durch analytische HPLC ermittelt werden (Tabelle 2). Sie stimmen mit den Diastereomerenverhältnissen, die aus den ¹H-NMR-Spektren der Gemische **12–15**^[16] erhalten wurden, überein. Durch Flash-Chromatographie können die Diastereomere **8–11** getrennt werden. Den jeweiligen Hauptdiastereomeren **8a–d** bzw. **12a–d** wird die *anti*-Konfiguration zugeordnet, da ihre ¹H-NMR-Spektren die größere Kopplungskonstante $J_{\alpha,\beta}$ für die Signale der Acylseitenkette zeigen^[17]. Dies gilt auch für die Diasteromere **9a–d** und **13a–d**. Diese Strukturzuordnung wird außerdem dadurch gesichert, daß für die Diastereomere **9d** und **13d** sowohl die Zugehörigkeit zur *anti*-Reihe als auch die absolute Konfiguration durch Vergleich seines ¹H-NMR-Spektrums mit dem von authentischem Material, das aus L-Isoleucin gewonnen wurde^[18], bewiesen werden konnte.

Tabelle 2. Synthese von (β -Methyl- α -hydroxyacetyl)oxazolidinonen **8–11**.

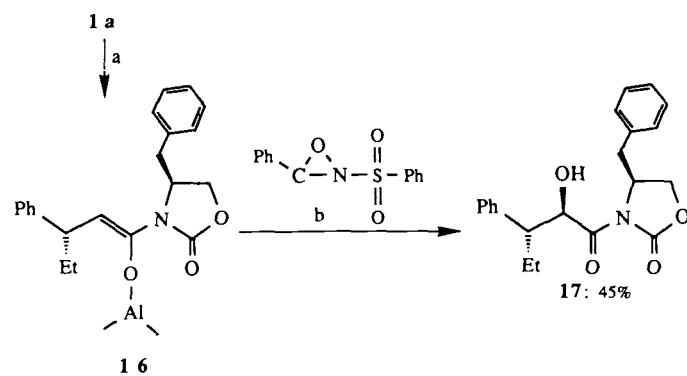
R	T / [a]	Produkte	Ausb. [b]	12 (R,R)	13 (S,S)	14 (R,S)	15 [c] (S,R)
1a nPr	– 40; 108	8a–11a	82	48.8	8.4	26.1	16.7
1b C ₆ H ₅	– 40; 80	8b–11b	50	77	12	6.5	4.5
1c p-C ₆ H ₄ Cl	– 45; 72	8c–11c	55	78.3	13.8	5.9	2.0
1d C ₂ H ₅	– 55/81	8d–11d	48	50.4	8.9	26.9	13.8
1e CH ₃	– 40/96	8e–11e 9c–10c	92	<i>(R):(S) = 67:33</i> [d]			

[a] T = Reaktionstemperatur [°C], t = Gesamtreaktionsdauer [h]; [b] Ausbeute [%] nach Flash-Chromatographie in Petrolether-Essigester-Gemischen; [c] Diastereomerenverhältnis durch HPLC an RP-18-Säulen in MeOH·H₂O ermittelt bzw. durch ¹H-NMR-Spektroskopie (400 MHz, CDCl₃) bei den *O*-acetylierten Derivaten **7–10**; [d] siehe [22].

Die Stereoselektion der vorliegenden Reaktionsfolge wird entscheidend von der einleitenden 1,4-Addition der Methylgruppe bestimmt. Das durch diese 1,5-Induktion neugebildete Chiralitätszentrum in β -Stellung des Enolats **7** beherrscht die nachfolgende Enolatoxidation. In diesem Sinn bilden bei den arylsubstituierten Enolaten **7b, c** in der intramolekularen doppelten Stereodifferenzierung die (*βS/4S*)-Diastereomere das „matched-pair“. Sie reagieren mit dem Sauerstoff mit hoher Stereoselektivität [*(R):(S) ≈ 93:7*] bevorzugt zu den (*βR,αR*)-Diasteromeren **8b, c**^[19]. Die (*βR,4S*)-Enolate verkörpern für die nachfolgende α -Oxidation das „mismatched pair“. Ihre Oxidation zeigt eine niedrigere Selektivität von *(R):(S) ≈ 1:4*^[20]. Bei den aliphatischen Vertretern **7a, d** ist die Selektivität der 1,4-Methyl-Addition, besonders aber der induzierende Einfluß des neugebildeten Chiralitätszentrums deutlich geringer^[20].

Obwohl der Reaktionsmechanismus weiterer Klärung bedarf, bleibt festzuhalten, daß während des Oxidationsprozesses keine langlebigen Hydroperoxide entstehen, da Alkyaluminiumperoxyde schnell intra- oder intermolekular zu Alkoxyaluminimumoxid-Verbindungen reagieren würden^[21]. Das macht verständlich, warum in unserer Synthesefolge nach der Hydrolyse direkt die freien Hydroxycarbonsäure-Derivate **8–11** isoliert werden. Das Beispiel **1e** (R = Me) macht darüber hinaus deutlich, daß die eigentliche Oxidation des Aluminiumenolats durch den Oxazolidinon-Hilfsstoff in **7** nur wenig beeinflußt wird. Dabei wird das (*R*)-Hydroxycarbonsäure-Derivat nur in geringem Überschuß gebildet^[22].

Die geschilderte doppelte Funktionalisierung der ungesättigten Acyloxazolidinone **1** erfährt eine bedeutende Erweiterung dadurch, daß auch die ionische Alkylgruppenübertragung von höheren Alkyaluminiumhalogeniden auf diese Akzeptoren^[11] durch anschließende Oxidation ergänzt werden kann. Bei diesen ionischen Prozessen entstehen Enolate



Scheme 3. a) 4 Äquivalente **2** in Toluol *n*-Hexan bei – 78 °C, 9 h Reaktionszeit. b) Reaktionstemperatur von – 78 °C auf + 5 °C, 15 h Reaktionszeit. **17**: *anti*-syn-Verhältnis > 95.5. (*βR*):(*βS*) ≈ 9:1.

wie **16** (Schema 3), deren Oxidation mit Luftsauerstoff im Gegensatz zu derjenigen von **7** nur unbefriedigend abläuft. Mit dem ionisch reagierenden *N*-Sulfonyloxaziridin^[19] reagiert **16** dagegen unter hoher *anti*-Selektivität, wobei das Diastereomer **17** der β -Ethyl- α -hydroxycarbonsäure in einem Anteil von > 85% entsteht.

Eingegangen am 28. Januar 1991 [Z 4404 4405]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 133812-16-5; **1b**, 133812-17-6; **1c**, 133812-18-7; **1d**, 133729-81-4; **1e**, 133729-82-5; **1f**, 133729-83-6; **2**, 96-10-6; **3a**, (Isomer 1), 133729-84-7; **3a** (Isomer 2), 133729-85-5; **3b** (Isomer 1), 133729-86-9; **3b** (Isomer 2), 133729-87-0; **3c** (Isomer 1), 133729-88-1; **3c** (Isomer 2), 133729-89-2; **3d** (Isomer 1), 133729-90-5; **3d** (Isomer 2), 133729-91-6; **3e** (Isomer 1), 133729-92-7; **3e** (Isomer 2), 133729-93-8; **3f** (Isomer 1), 133729-94-9; **3f** (Isomer 2), 133729-95-0; **4**, 1184-58-3; **5a** (Isomer 1), 133729-96-1; **5a** (Isomer 2), 133729-97-2; **5b** (Isomer 1), 128677-87-2; **5b** (Isomer 2), 128677-88-3; **5c** (Isomer 1), 133729-98-3; **5c** (Isomer 2), 133729-99-4; **6b**, 133730-00-4; **6c**, 133730-01-5.

[1] a) H. Kunz, K.-J. Pees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 1169; b) K. J. Pees, *Dissertation*, Universität Mainz, 1988.

[2] a) Siehe Fußnoten 11 und 21 in D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1238; b) D. A. Evans, T. C. Britton, J. A. Ellmann, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6141.

[3] H. J. Shine, J. A. Waters, D. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3613.

[4] Eine radikalinierte Reaktion von Tri-*n*-propylaluminium mit Enonen beschreiben: G. W. Kabalka, R. F. Daley, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4428.

[5] **3c**: $F_p = 91$ C; $[\alpha]_D^{25} = + 62.9$ ($c = 1.2$; CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.45$ (m, 1 H, C//N-Oxazolidinon), 3.38 (dd, 1 H, $J_{\text{gem}} = 9.0$ Hz, $J_{\text{gem}} = 16.2$ Hz, CH₂(C = O)N).

[6] **5b**: $F_p = 85$ C; $[\alpha]_D^{25} = + 84.0$ ($c = 0.2$; CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.53$ (m, 1 H, C//N-Oxazolidinon), 3.36 (dd, 1 H, $J_{\text{gem}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{gem}} = 16.0$ Hz, CH₂(C = O)N); **5c**: $F_p = 96$ C; $[\alpha]_D^{25} = + 66.3$ ($c = 1.0$; CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.55$ (m, 1 H, C//N-Oxazolidinon), 3.32 (dd, 1 H, $J_{\text{gem}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{gem}} = 16.0$ Hz, CH₂(C = O)N).

[7] 3-Phenylbuttersäure aus Diastereomeren-Gemisch **5b**: $[\alpha]_D^{25} = + 39.9$ ($c = 1.0$, Benzol); (S)-3-Phenylbuttersäure: $[\alpha]_D^{25} = + 54.4$ ($c = 1.4$, Benzol); G. Sörlin, G. Bergson, *Ark. Kemi* 29 (1969) 593, 606.

[8] a) J. N. Gardner, F. E. Carbone, O. Guo, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3294; b) H. H. Wasserman, B. H. Lipschutz, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1731.

[9] a) F. A. Davis, L. c. Vishawakarma, J. M. Billmers, J. Finn, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3241; b) F. A. Davis, A. C. Sheppard, *Tetrahedron* 45 (1989) 5729.

[10] E. Vedejs, S. Larsen, *Org. Synth.* 64 (1985) 127.

[11] D. Boschelli, A. B. Smith, O. D. Stringer, R. H. Jenkins, Jr., F. A. Davis, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4385.

[12] R. Gamboni, P. Mohr, N. Waespe-Sarevic, C. Tamm, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 203.

[13] D. A. Evans, M. M. Morrissey, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4346.

[14] *anti*-**8b** **9b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.3$ (dd, 1 H, $J = 5.8$ Hz, C//OH); *syn*-**10b** **11b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.25$ (dd, 1 H, $J = 3.3$ Hz, C//OH).

[15] W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 981.

[16] **12b** **13b** **14b** **15b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.27$ (d, $J = 6$ Hz, CHOAc, **15a**); $\delta = 6.17$ (d, $J = 6$ Hz, CHOAc, **14a**); $\delta = 6.13$ (d, $J = 7.5$ Hz, CHOAc, **12a**); $\delta = 6.10$ (d, $J = 7.5$ Hz, CHOAc, **13a**).

- [17] Vgl. die Zuordnung von *syn anti*- α -Hydroxy- β -alkylketonen bei S. Hüning, C. Marschner, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1329.
- [18] (2S,3S)-*O*-Acetyl-2-hydroxy-3-methylvaleriansäure kann aus L-Isoleucin (Isoamylnitrit, Eisessig, Natriumacetat, 15 °C, 48 h, 53%, $K_p = 85 \text{ C}^{-3} \times 10^{-2} \text{ mbar}$, $[\alpha]_D^{25} = -14.0$ ($c = 1.25; \text{CHCl}_3$) [P. A. Plattner, K. Vogler, R. O. Studer, P. Quitt, W. Keller-Schierlein, *Helv. Chem. Acta* 46 (1963) 927] hergestellt, und nach Überführung ins Säurechlorid (SOCl_2 , $K_p = 89 \text{ C}^{-1} 18 \text{ Torr}$, 91%) zum (4S)-3-(2S,3S)-(O-Acetyl-2-hydroxy-3-methyl-1-oxopentyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon[8,13] [$F_p = 77 \text{ C}$; $[\alpha]_D^{25} = +47.7$ ($c = 1.0, \text{CDCl}_3$); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.89$ (d, 1 H, $J_{2,3} = 4.2 \text{ Hz}$; C/OAc); 96%] umgesetzt werden.
- [19] Diastereoselektivität der Enolatoxidation: ($\beta R,4S$)-7b: 92:8 (*R,S*) matched pair, ($\beta S,4S$)-7b: 27:73 (*R,S*) mismatched pair; ($\beta R,4S$)-7c: 93:7 (*R,S*) matched pair, ($\beta S,4S$)-7c: 13:87 (*R,S*) mismatched pair.
- [20] Diastereoselektivität der Enolatoxidation: ($\beta R,4S$)-7a: 64:36 (*R,S*); ($\beta S,4S$)-7a: 67:33 (*R,S*).
- [21] a) A. G. Davis, C. D. Hall, *J. Chem. Soc.* (1963) 1192; b) A. G. Davis, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. B* 1968, 1074.
- [22] (4S)-(2-Hydroxy-3-methyl-1-oxobutryyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon im Diastereomerenverhältnis 67:33 (2*R*:2*S*). Nach Trennung der Diastereomeren durch Flash-Chromatographie und Abspaltung des Hilfsstoffs [2b] ergibt sich für die Minorkomponente ein Drehwert $[\alpha]_D^{25} = +12.6$ ($c = 1.0; \text{CHCl}_3$), der aufgrund des Vergleichs mit Literaturdaten $[\alpha]_D^{25} = +16.9$ ($c = 1.0; \text{CHCl}_3$), der 1- α -Hydroxyisovaleriansäure zukommt [vgl. A. H. Cook, S. E. Cox, T. H. Farmer, *J. Chem. Soc.* 1949, 1026].

Oxidative Spaltung von Triethylentetramin (trien) unter Bildung von Diethylentriamin (dien) und Struktur des siebenkernigen $\text{Mn}^{II}/\text{Mn}^{III}$ -Komplexes $[\text{Mn}_7(\text{trien})_2(\text{dien})_2\text{O}_4(\text{OAc})_8](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{**}$

Von Rajumati Bhula und David C. Weatherburn*

Mehrkerne Mangankomplexe mit dem Metall in den Oxidationsstufen II, IV und V haben interessante spektroskopische und magnetische Eigenschaften und können darüber hinaus auch Modellverbindungen für manganhaltige Biomoleküle sein^[1–4]. Wir untersuchen Mangankomplexe linearer Polyamine und haben Mn^{III} -Komplexe mit Diethylentriamin (dien)^[5] sowie Mn^{III} - und gemischtvalente $\text{Mn}^{III}/\text{Mn}^{IV}$ -Komplexe mit 1,5,8,12-Tetraazadodecan (3,2,3-tet)^[6] beschrieben. Verwendet man nun den Liganden Triethylentetramin (trien), so lässt sich eine Spezies isolieren, die belegt, daß unter bestimmten experimentellen Bedingungen der Polyamin-Ligand oxidiert werden kann.

Wird trien mit Mangan(III)-acetat und Natriumacetat in Methanol umgesetzt, so fallen nach Zugabe von NH_4PF_6 rote Nadeln des neuartigen siebenkernigen Mangansalzes **1** aus. Dieselbe Verbindung kann auch isoliert werden, wenn bei sonst gleicher Reaktionsführung Mangan(II)-acetat eingesetzt wird.



Im strukturell charakterisierten^[7] Kation von **1** (Abb. 1) liegt Mn1 auf einem Inversionszentrum, alle anderen Atome haben dagegen keine speziellen Lagen. Insgesamt lässt sich die Struktur des Kations am besten als bestehend aus zwei $[\text{Mn}_4(\mu_3-\text{O})_2]$ -Einheiten mit Schmetterlingsstruktur^[6, 8–10] und einem gemeinsamen Manganatom (Mn1) an den „Flügelspitzen“ beschreiben. Aufgrund der Gesamtladung liegen im Kation von **1** vermutlich sechs Mn^{III} - und ein Mn^{II} -Zentrum vor. Die Abstände von Mn1 zu den Nachbaratomen (Abb. 2) legen dieses als das Mn^{II} -Zentrum nahe und zeigen

[*] Dr. D. C. Weatherburn, Dr. R. Bhula
Department of Chemistry, Victoria University of Wellington
P.O. Box 600, Wellington (Neuseeland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Internal-Grants-Committee der Victoria-University gefördert. Wir danken Dr. W. T. Robinson, University of Canterbury, für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

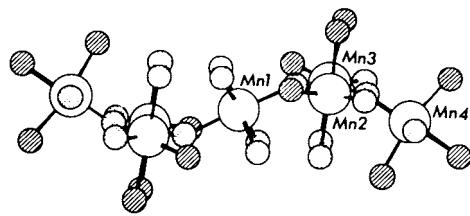


Abb. 1. Anordnung der Manganatome und der an Mangan koordinierten Atome im Kation von **1**.

auch, daß der Komplex valenzfixiert ist. Die Abstände der μ_3 -Oxo- und μ_2 -Acetato-Sauerstoffatome zu Mn2, Mn3 und Mn4 sind vergleichbar mit den Abständen zu Mn^{III} -Zentren in ähnlichen Komplexen^[5, 6, 8–16].

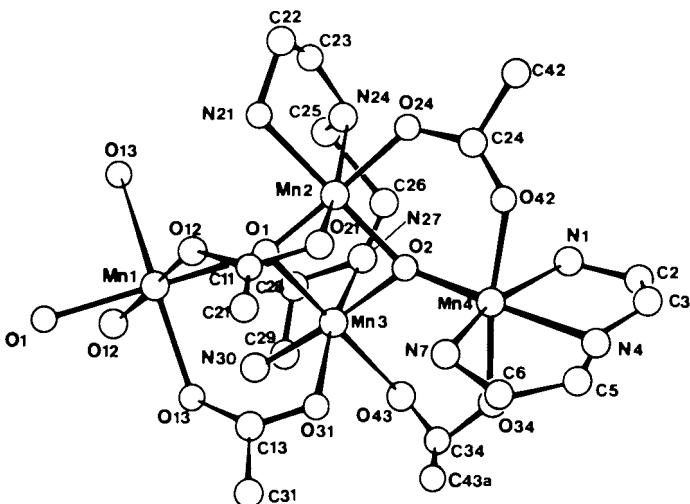


Abb. 2. Struktur der asymmetrischen Einheit des Kations von **1** im Kristall.

Bemerkenswert sind die Abstände von Mn2 und Mn3 zu den N-Atomen des Aminliganden: Sie sind kurz im Falle der primären und lang im Falle der sekundären Amingruppen. Diese Verzerrung ist viel größer als die normalerweise für Mn^{III} -Zentren beobachtete und ist vermutlich eher auf die sterische Belastung des trien-Liganden, der zwei Metallzentren verbrückt, zurückzuführen als auf eine Jahn-Teller-Verzerrung. Die Mn-O_{oxo}-Bindung ist *trans* zur kurzen Mn-N-Bindung. Ein ähnlicher Fall, bei dem ein struktureller *trans*-Effekt der Mn-O_{oxo}-Bindung ausblieb, wurde kürzlich beschrieben^[15]. Die Mn4-N-Bindungslängen liegen in dem für Mn^{III} -Zentren mit Jahn-Teller-verzerrter Koordinationsphäre erwarteten Bereich^[6, 15].

Das ESR-Spektrum von **1** in glasartig erstarrtem DMF weist ein Sechsliniensignal mit Zentrum bei $g = 1.97$, $A = 100 \text{ G}$, sowie ein intensitätsschwaches, breites Signal bei

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] im Kation von **1**.

Mn1	Mn2	3.601 (3)	Mn1	Mn3	3.551 (3)
Mn2	Mn3	2.781 (4)	Mn3	Mn4	3.344 (5)
Mn2	Mn4	3.418 (4)	Mn1	O1	2.208 (11)
Mn1	O12	2.148 (13)	Mn1	O13	2.167 (12)
Mn2	O1	1.836 (12)	Mn2	O2	1.924 (12)
Mn2	O21	2.258 (13)	Mn2	O24	1.950 (14)
Mn2	N24	2.385 (17)	Mn2	N21	2.101 (15)
Mn3	O1	1.864 (12)	Mn3	O2	1.914 (13)
Mn3	O31	2.263 (14)	Mn3	O34	1.987 (14)
Mn3	N27	2.378 (18)	Mn3	N30	2.059 (16)
Mn4	O2	1.830 (12)	Mn4	O42	2.156 (15)
Mn4	O43	2.171 (18)	Mn4	N1	2.078 (14)
Mn4	N4	2.069 (15)	Mn4	N7	2.147 (15)