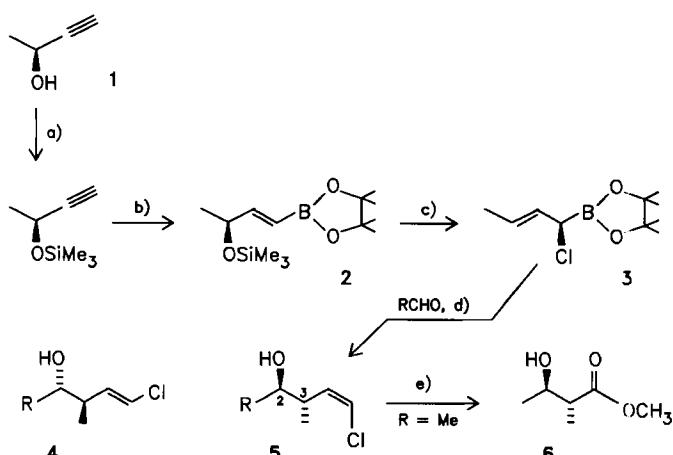


Spaltung der primär entstandenen Borsäureester mit Nitrilo-triethanol und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester ergab die Homoallylalkohole 5 (Tabelle 1).



Schema 1. a) Hexamethyldisilazan, quantitativ; b) Dicyclohexylboran/Dimethoxyethan 0–25°C, dann 2 Äquiv. Me_3NO 25°C, dann 1 Äquiv. Pinacol 25°C, 80–85% Ausbeute; c) SOCl_2 , Petrolether 25°C, ca. 75% Ausbeute; d) 12 h 20°C, Petrolether, Aufarbeitung mit Nitrilotriethanol; e) O_3 , CH_3OH .

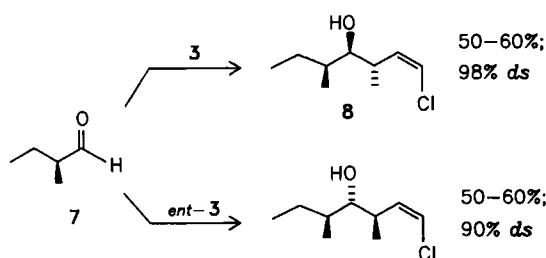
Tabelle 1. Synthese von Homoallylalkoholen 5 nach Schema 1. Ausbeute bezogen auf 2.

R	Ausb. [%]	ee [%]
5a	53–68	96 [a]
5b	53–60	92 [b]
5c	47–65	96 [b]
5d	55–84	95 [b]
5e	60–67	92 [c]

[a] Nach Überführung in das Isopropyl-urethan gaschromatographisch bestimmt [6]. [b] Nach Derivatisierung mit (*S*)-(–)-1-Phenylethylisocyanat als Urethan gaschromatographisch bestimmt. [c] Nach Hydrierung der Doppelbindung und hydrogenolytischer Spaltung der C–Cl-Bindung [1] wie unter [a] bestimmt.

Die Doppelbindung in 5 ist *Z*-konfiguriert, $^3J = 7$ Hz. Die *anti*-Konfiguration der Hydroxy- und Methyl-Gruppe folgte aus der Überführung von 5b in den bekannten^[7] Ester (–)-6. Dadurch ließ sich auch die absolute Konfiguration von 5b als (2*R*,3*S*) sichern, das aus (*S*)-1 über vermutlich (R)-3 entsteht^[11]. Die Diastereomerenreinheit der isolierten Produkte war laut ^{13}C -NMR-Spektren >95%. In den Rohprodukten ließ sich jedoch bis zu 5% 4 nachweisen, das offensichtlich bei der Chromatographie abgetrennt wurde.

So resultierten ausgehend von 1 mit 97% ee die Homoallylalkohole 5a oder 5c mit praktisch gleichem Enantiomerenüberschuss. Insofern verlaufen alle Schritte unter weitgehender Chiralitätsübertragung. Die geringfügige Racemisierung in den anderen Fällen könnte auf der Stufe von 3 eintreten. Da beide Enantiomere des Butinols 1 durch



einfache Racemat-Spaltung leicht gewonnen werden können^[5], sind damit auch beide Enantiomere der Reagentien 3 und der Homoallylalkohole 5 zugänglich.

Die Qualität eines chiralen Reagens wird an der Fähigkeit zur Übersteuerung einer von einem chiralen Aldehyd ausgehenden 1,2-asymmetrischen Induktion gemessen^[8]. Die von Aldehyd 7^[9] ausgehende asymmetrische Induktion zeigte sich bei der Addition des achiralen (unsubstituierten) (*E*)-Crotylboronsäureesters, wobei mit einer Selektivität von 83% das Produkt mit der gleichen Konfiguration wie 8 entsteht^[7]. Hier erbrachte die Umsetzung von 7 mit dem chiralen Reagens 3 eine Verstärkung der Diastereoselektivität auf 98%. Mit *ent*-3 konnte in der Tat eine weitgehende Umsteuerung erreicht werden. In diesem Fall ist die Selektivität vermutlich durch partielle Racemisierung (von 3 oder 7) begrenzt.

Ein eingegangen am 4. November,
ergänzt am 28. November 1985 [Z 1519]

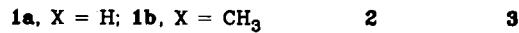
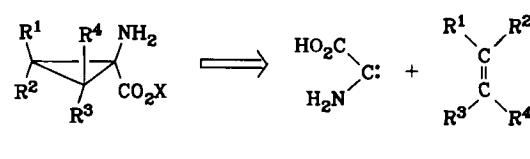
- [1] R. W. Hoffmann, B. Landmann, *Angew. Chem. 96* (1984) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 437.
- [2] M. M. Midland, S. B. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2330; D. J. S. Tsai, D. S. Matteson, *Organometallics* 2 (1983) 236; V. J. Jephcott, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 800; T. Hayashi, *Chem. Scr.* 25 (1985) 61; H. C. Brown, P. K. Jadhav, K. S. Bhat, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2564.
- [3] K. M. Sadhu, D. S. Matteson, G. D. Hurst, J. M. Kurosky, *Organometallics* 3 (1984) 804.
- [4] R. Köster, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 70.
- [5] R. Weidmann, A. Schoofs, A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 645.
- [6] W. A. König, W. Francke, I. Benecke, *J. Chromatogr.* 239 (1982) 227.
- [7] R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3966.
- [8] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem. 97* (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1.
- [9] Dargestellt durch Swern-Oxidation des Alkohols mit Tri-*n*-butylamin als Hilfsbase. Drehwert siehe R. W. Hoffmann, H. J. Zeiß, W. Ladner, S. Tabche, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2357; dort weitere Lit.

Synthese-Äquivalent für Amino-carboxy-carben; Synthese von 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure-methylestern

Von Ulrich Schöllkopf*, Manfred Hauptreif,
Joachim Dippel, Martin Nieger und Ernst Egert*

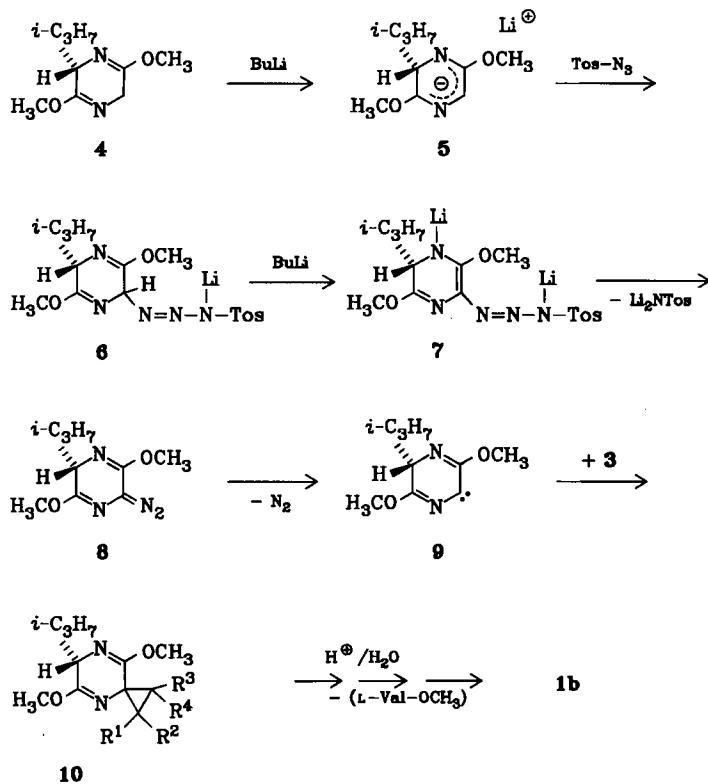
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

1-Amino-1-cyclopropancarbonsäuren vom Typ 1a verdienen Beachtung wegen ihrer nachgewiesenen oder möglichen biologischen Aktivität^[1]. Zwar kennt man schon konventionelle Synthesen für diese Klasse von Aminosäuren^[2–4], doch fehlt der Zugang auf Carben-Basis gemäß 2 + 3 → 1, weil bisher kein Synthese-Äquivalent für Amino-carboxy-carben 2 zur Verfügung stand.



[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. M. Hauptreif, Dr. J. Dippel
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen
Dr. E. Egert, cand. chem. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Bei Studien über asymmetrische Aminosäuresynthesen mit Bislactimethern von Diketopiperazinen^[5] haben wir beobachtet, daß sich beim lithiierten Bislactimether **5** von *cyclo*(-L-Val-Gly-) eine Diazogruppen-Übertragung^[6] mit Tosylazid durchführen läßt, wobei die Diazoverbindung **8** entsteht, die Vorstufe des Carbens **9**. Um gute Ausbeuten an **8** zu erzielen, ist es nötig, nach der Addition von Tosylazid ein zweites Äquivalent Butyllithium zuzusetzen. Vermutlich entsteht intermediiär die Dilithiumverbindung **7**, die bei ca. -70°C stabil ist, aber beim Erwärmen auf Raumtemperatur Dilithiumtosylamid abspaltet unter Bildung von **8**. Erzeugt man **8** in Gegenwart eines Olefins, so erhält man Spiroverbindungen vom Typ **10**, die sich zu Methyl-valinat und 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure-methylestern vom Typ **1b** hydrolysieren lassen. Wir postulieren als Zwischenstufe das Carben **9**, das sich an die Doppelbindung des Olefins addiert^[7]. **9** enthält eine latente Carboxy- und eine latente Aminogruppe und ist somit ein Synthese-Äquivalent für das Synthon **2**.



Als typisches Beispiel beschreiben wir die Synthese des 7-Aminobicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäure-methylesters **12** mit *endo*-ständiger Aminogruppe über das Addukt **11** des Carbens **9** an Cyclohexen^[8]. Die Carbenaddition vollzieht sich mit hoher Diastereoselektivität (ca. 49 : 1 zugunsten von **11**^[11]). Die Konfiguration von **12** konnten wir durch Röntgen-Strukturanalyse des Dipeptidesters **13** klären (vgl. Abb. 1)^[9], der bei der Hydrolyse von **11** als Nebenprodukt anfällt. Geht man davon aus, daß **9** ein Singulett-Carben mit einem leeren p-Orbital senkrecht zur Hetero-

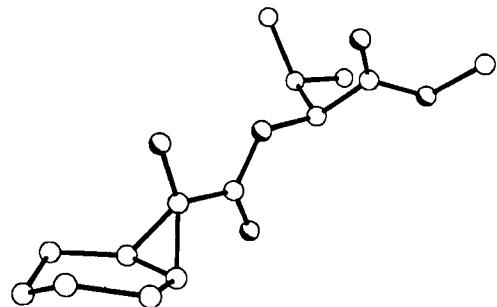
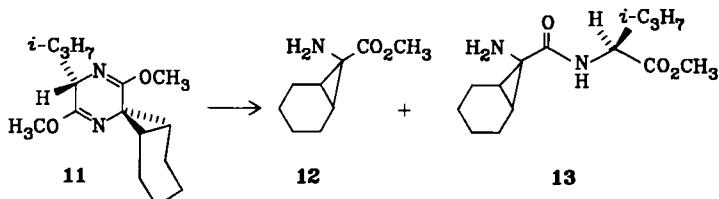


Abb. 1. Struktur des Dipeptidesters **13** im Kristall [9]. Bemerkenswert ist die offensichtlich durch den Dreiring induzierte „Envelope“-Konformation des Cyclohexanrings: Ein C-Atom ist 54 pm von der Ebene durch die übrigen Ringatome ($\sigma = 3$ pm) entfernt. Verbunden damit ist eine beträchtliche Aufweitung der Bindungswinkel im Cyclohexanring ($113^\circ < \alpha < 120^\circ$).

rocyclenebene ist, so sollten die Olefine **3** vorzugsweise von der *Re*-Seite her eintreten. Mit Olefinen ohne Symmetrieebene senkrecht zur Doppelbindung sollten optisch aktive Aminocyclopropancarbonsäuren vom Typ **1a** entstehen.

Arbeitsvorschriften

11: Zur Lösung von 0.55 g (3 mmol) **4** [10] in 5 mL Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei -70°C 3.2 mmol *n*-Butyllithium (2 mL einer 1.6*N* Lösung in Hexan), röhrt 15 min und gibt dann die Lösung bei -70°C durch einen Teflonschlauch zur Lösung von 0.59 g (3 mmol) Tosylazid in 5 mL THF. Man röhrt 2.5 h bei -70°C und gibt dann 3.2 mmol *n*-Butyllithium (2 mL einer 1.6*N* Lösung in Hexan) so zu, daß die Temperatur nicht über -70°C steigt. Nach 30 min Röhren bei -70°C wird die tiefrote Lösung durch einen (mit Trockeneis gekühlten) Teflonschlauch in 60 min zu 30 mL Cyclohexen gegeben, das sich auf Raumtemperatur befindet. Nach 18 h filtriert man und wäscht den Filterkuchen zweimal mit je 50 mL Diethylether. Das Filtrat wird zweimal mit 30 mL 5proz. wäßriger Natronlauge und einmal mit 30 mL Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum; Ausbeute 0.56 g (71%) **11** vom $K_p = 80^\circ\text{C}/0.005$ Torr (Kugelrohrdestillation), Diastereomerenverhältnis 49 : 1 [11]. IR (Film): 1685 (C=N) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.75$ und 1.02 [2d, *J*=7.2 Hz; 6H, C(CH₃)₂], 1.1–1.9 (m; 10H, CH₂ und CH), 1.95–2.40 [m; 1H, CH(CH₃)₂], 3.62 und 3.68 (2s; 6H, OCH₃), 4.14 (d, *J*=4 Hz; 1H, 2-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.88$ und 18.79 (CH), 17.94, 18.53, 21.79 und 22.91 (CH₂), 22.25 und 23.31 (CH₃), 32.35 (CH), 43.03 (C_{quart}, C-2), 52.35 und 52.52 (CH₃), 61.46 (CH), 163.42 und 164.74 (C=N).

12: 0.264 g (1 mmol) **11** werden mit 8 mL 0.25*N* Salzsäure und 4 mL THF 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Man extrahiert zweimal mit je 10 mL Diethylether, der verworfen wird. Zur wäßrigen Phase gibt man 20 mL Diethylether und unter Röhren konz. Ammoniaklösung bis pH 9. Man trennt die Etherphase ab und extrahiert die alkalische wäßrige Phase noch zweimal mit je 20 mL Ether. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat wird der Ether im Vakuum abgezogen. Den Rückstand chromatographiert man über Kieselgel (Niederdruckchromatographie, Kieselgel 60, 500 × 15 mm-Säule, eluiert mit Ether/Petrolether=2 : 1); Ausbeute 72 mg (43%) **12** als Öl ($R_F = 0.5$) und 99 mg (38%) des Dipeptidesters **13** ($R_F = 0.4$) vom $F_p = 90$ –91°C. **12**, IR (Film): 3375 und 3320 (N—H), 1720 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.0$ –2.1 (m; 12H, NH₂ und Alkyl-H), 3.63 (s; 3H, OCH₃), N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-Derivat: $F_p = 177$ –178°C.

Eingegangen am 8. November 1985 [Z 1525]

- [1] a) K. Shiraishi, K. Konoma, H. Sato, A. Ichihara, S. Sakamura, K. Nishiyama, R. Sakai, *Agric. Biol. Chem.* 43 (1979) 1753; b) D. H. Rich, J. P. Tam, *Synthesis* 1978, 46; c) I. Arenal, M. Bernabé, E. Fernández-Alvarez, A. M. Gibello, *An. Quim.* 79c (1983) 65; d) C. Walsh, R. A. Pascal, M. Johnston, R. Raines, D. Dikskit, A. Krantz, M. Honma, *Biochemistry* 20 (1981) 7509; e) M. C. Pirrung, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7207; M. C. Pirrung, G. M. McGeehan, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1044.

- [2] Cyclopropanierung von Derivaten von α,β -Dehydroaminosäuren: a) U. Schöllkopf, R. Harms, D. Hoppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 611; b) I. Arenal, M. Bernabé, E. Fernández-Alvarez, M. L. Izquierdo, S. Penades, *J. Heterocycl. Chem.* 20 (1983) 607; c) S. W. King, J. M. Riordan, E. M. Holt, C. H. Stammer, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3270; H. Kimura, C. H. Stammer, *ibid.* 48 (1983) 2440.

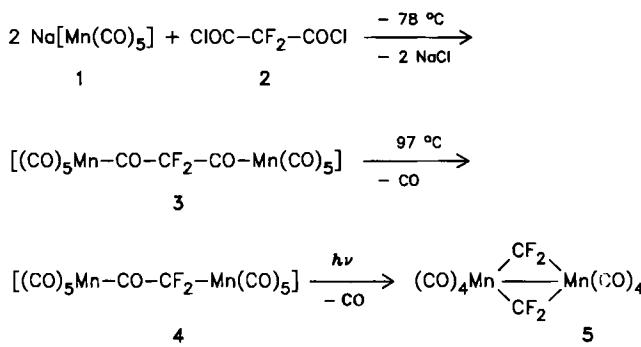
- [3] Cycloalkylierung von Glycinanion-Äquivalenten: B. Gallenkamp, R. Schröder, K. Luerssen, *Eur. Pat. Anm.* 30287 (1979); *Chem. Absir.* 95 (1981) 150043s; [1b, c, e, 2a].

- [4] Curtius-Umlagerung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuren: J. E. Baldwin, R. M. Adlington, B. J. Rawlings, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 481; M. L. Izquierdo, I. Arenal, M. Bernabé, E. Fernández-Alvarez, *Tetrahedron* 40 (1985) 215.
- [5] U. Schölkopf, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1799; *Chem. Scr.* 25 (1985) 105.
- [6] M. Regitz, *Synthesis* 1972, 351.
- [7] Den alternativen Bildungsweg für **10**, die Addition von **8** an **3** gefolgt von Stickstoffeliminierung, halten wir für unwahrscheinlich, weil sich Diazoalkane an isolierte, ungespannte oder nicht-aktivierte Doppelbindungen nicht bereitwillig addieren.
- [8] Cyclopenten und Cyclohepten reagieren analog. Andere Olefine wurden noch nicht geprüft.
- [9] **13:** Farblose Nadeln aus *n*-Hexan/Aceton. Kristalldimensionen: $0.6 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$, $P_{2_1}2_12_1$, $a = 965.7(1)$, $b = 1190.0(1)$, $c = 1304.2(1) \text{ pm}$, $V = 1.499 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$ ($\text{MoK}\alpha$); 3524 gemessene Reflexe, $2\Theta_{\max} = 50^\circ$, 1104 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma_F$ zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert (nur die Koordinaten der H-Atome der Aminogruppe und des Cyclopropanrings frei verfeinert), $R = 0.087$ ($R_w = 0.074$, $w^{-1} = \sigma_i^2 + 0.0006 \cdot F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] U. Schölkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798. Der Bislactimether **4** ist kommerziell bei Merck-Schuchardt erhältlich.
- [11] Durch Kapillar-GC bestimmt.

CF₂-verbrückte Metallkomplexe**

Von Wolfgang Schulze, Hans Hartl und Konrad Seppelt*

CH₂-verbrückte Metallkomplexe sind intensiv untersucht worden; sie sind von Interesse im Hinblick auf den Mechanismus katalytischer Prozesse wie der Fischer-Tropsch-Synthese^[1]. Trotz der Analogie zwischen CH- und CF-Verbindungen ist über CF₂-verbrückte Metallkomplexe wenig bekannt, da sich die gängigen Methoden zur Herstellung von CH₂-verbrückten Metallkomplexen nicht für CF₂-verbrückte eignen. Seel et al. haben die Komplexe [Co₂(CF₂)(CO)₇], [Co₂(CF₂)₂(CO)₆] und [Fe₂(CF₂)₂(CO)₇] beschrieben^[2,3], allerdings ohne genauere Strukturangaben. Wir berichten hier anhand von zwei Beispielen über einen Weg zu CF₂-verbrückten Metallkomplexen sowie über deren strukturelle Eigenschaften.



Natriumpentacarbonylmanganat **1** reagiert mit Difluormalonyldichlorid **2** zur Malonylverbindung **3**, die sich bei

Erhitzen fast vollständig unter CO-Abspaltung zum Di-fluoracetylkomplex **4** zersetzt. Weiteres Erhitzen führt nur zum bekannten $[(\text{CO})_5\text{MnCF}_3]$. UV-Bestrahlung ergibt jedoch neben $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ den doppelt CF₂-verbrückten Komplex **5**. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse ist **5** hochsymmetrisch (Abb. 1). Die zu den CF₂-Brücken *trans*-ständigen CO-Liganden sind enger gebunden als die *cis*-ständigen.

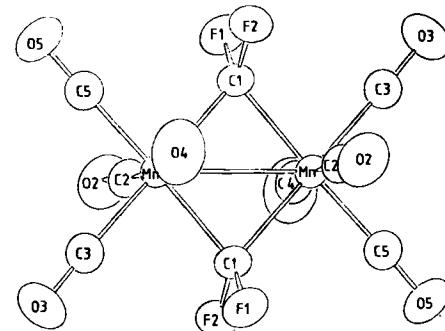
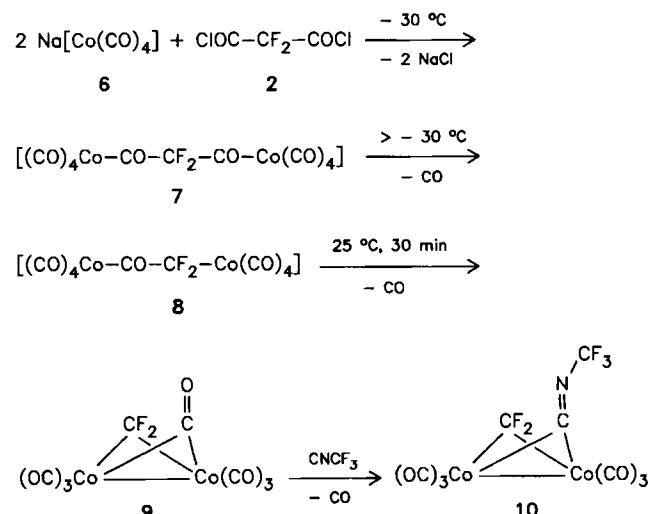


Abb. 1. Struktur von $[(\text{CO})_5\text{Mn}(\mu\text{-CF}_2)_2\text{Mn}(\text{CO})_4]$ **5** im Kristall. Kristalldaten: P_{2_1}/n , $a = 8.367(2)$, $b = 10.613(3)$, $c = 7.996(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.01(2)$, $V = 710.04 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.03 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.9 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.020$, $R_t = 0.033$; 3024 Reflexe gemessen, davon 1248 kristallographisch unabhängig beobachtet ($I > 2.0\sigma(I)$), 110 verfeinerte Parameter. Die oktaedrische Umgebung der Manganatome ist weitgehend gewahrt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Mn-Mn 2.664(3), Mn-C1 2.026(4), Mn-C2 1.880(6), Mn-C3 1.846(4), C1-Mn-C1 98.2(1), F1-C1-F2 102.7(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51697, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wird Natriumtetracarbonylcobaltat **6** mit Difluormalonyldichlorid **2** umgesetzt, so findet die mehrfache CO-Abspaltung bereits bei Raumtemperatur statt. Die intermedien austretenden Komplexe **7** und **8** wurden nur ¹⁹F-NMR-



spektroskopisch nachgewiesen ($\delta(\text{F}) = -92.3$ bzw. -32.2). Der Co₂-Komplex **9** entsteht als Endprodukt in hohen Ausbeuten; die orangefarbene Flüssigkeit ist wahrscheinlich mit der von Seel et al. beschriebenen Verbindung

* Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. W. Schulze, Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. D. Lentz für Trifluormethylisocyanid.