

fen, die Bindungsverhältnisse, Spektren und Reaktivität der neuartigen Komplexe zu erhellen.

Eingegangen am 9. Oktober 1987 [Z 2471]

- [1] K. A. Ostoja Starzewski, P. S. Pregosin in: *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, American Chemical Society, Washington 1982, S. 23, zit. Lit.: G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 427, 434; G. K. Anderson, C. Billard, H. C. Clark, J. A. Davies, C. S. Wong, *ibid.* 22 (1983) 439.
- [2] H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 369; A. V. Romanenko, V. L. Kuznetsov, A. P. Shepelin, V. I. Zaikovskii, P. A. Zhdan, L. M. Plyasova, Y. Z. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 21 (1982) 55; H. Singer, J. D. Umpleby, *Tetrahedron* 28 (1972) 5769; J. Kasper, R. Spogliarich, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 71.
- [3] M. Kretschmer, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* 61 (1982) 247.
- [4] A. L. Balch, H. Hope, F. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6936.
- [5] A. L. Balch, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4123.
- [6] **2a:** $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 3.55$ (m, 4 H, THF), 1.56 (br. t, $J_{\text{PH}} = 4$ Hz, 36 H, PMe₃), 1.45 (m, 4 H, THF), 1.41 (br. d, $J_{\text{PH}} = 9$ Hz, 18 H, $^2\text{PMe}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 22.50$ (d, $J_{\text{PC}} = 30$ Hz), 19.00 (t, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz); $^{19}\text{Sn-NMR}$ (149 MHz, THF): $\delta = 473.3$ (br. s, Halbwertsbreite = 450 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -4.75$ (dt, $J_{\text{RP}} = 165$ Hz, $J_{\text{PP}} = 36$ Hz, 1 P), -9.53 (dd, $J_{\text{RP}} = 116$ Hz, $J_{\text{PP}} = 36$ Hz, 1 P); $F_p = 160$ °C (Zers.); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 550.7$ nm ($\epsilon = 83500$). **2b:** $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 3.55$ (m, 4 H, THF), 1.67 (br. t, $J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 36 H), 1.61 (br. d, $J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz, 18 H), 1.45 (m, 4 H, THF); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 23.60$ (d, $J_{\text{PC}} = 39$ Hz), 19.12 (t, $J_{\text{PC}} = 17.5$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -27.73$ (d, $J_{\text{PP}} = 24$ Hz, 2 P), -44.41 (t, $J_{\text{PP}} = 24$ Hz, 1 P); $F_p = 160$ °C (Zers.); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 581$ nm ($\epsilon = 16000$).
7: T. Herskovitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
8: **2a · THF:** $C_{22}H_{62}Cl_4OP_2Rh_2Sn$: 994.89; nadelförmige Kristalle wurden durch langsames Verdampfen von Benzol erhalten; monoklin; $C_2^2 \cdot P_n$ (Nr. 7); $a = 10.296(5)$, $b = 15.628(7)$, $c = 12.960(3)$ Å; $\beta = 98.41(3)$ °; $V = 2063(3)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{her.}} = 1.60$ g cm⁻³. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; $M_{\text{MoK}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator; $23 \pm 1^\circ$; $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 3609 Reflexe; es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, $\mu = 18.7$ cm⁻¹; Strukturlösung und Verfeinerung PDP-11/60 gestütztes TEXRAY-System: Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst, die die Position der drei schweren Atome ergab. Die Lage der übrigen Atome wurde in einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen einbezogen (Annahme idealisierter Geometrie mit C-H=0.95 Å, B-H=6.0) und nicht vereinigt. Vollmatrix-kleinste Quadrate-Verfeinerung, 324 Variable, 3177 beobachtete Reflexe [$|F_0|^2 > 3\sigma(|F_0|^2)$], $R = 0.027$, $R_w = 0.034$. Fourier-Restdichte $0.55 \text{ e}^\ominus \text{ Å}^{-3}$. Die Kristallstrukturanalyse wurde von der Molecular Structure Corporation, College Station, TX, USA, durchgeführt. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52816, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
9: Bezuglich Synthese und Struktur von **1a** vgl.: R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 511.
10: J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 5176; D. P. Krut'ko, A. B. Permin, V. S. Petrosyan: Abstracts of Papers, 4th Int. Symp. Homogeneous Catalysis, Leningrad, UdSSR, September 1984, Kurzreferate PI-63.
11: Unser Komplex kann als verwandt zum $[\text{SnX}_2(\text{NMe}_3)_2]$ -System (C. C. Hsu, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2529) betrachtet werden.

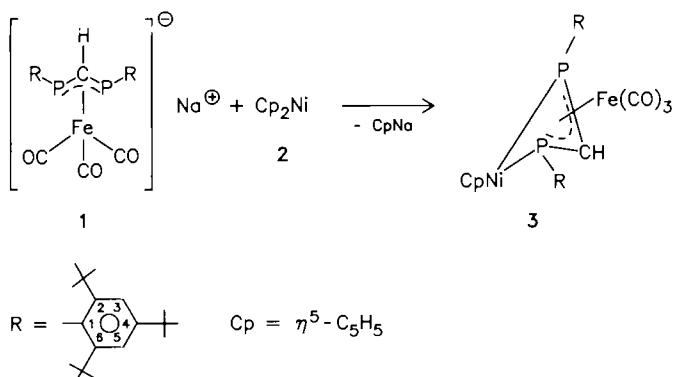
Das erste an zwei Metallzentren koordinierte Diphosphaallylsystem**

Von Rolf Appel*, Winfried Schuhn und Martin Nieger

Die Komplexierung von Verbindungen, in denen Phosphor an Mehrfachbindungen beteiligt ist, durch Übergangsmetallkomplexfragmente wurde in den letzten Jah-

ren intensiv untersucht. Dabei konnte sowohl terminale (η^1 -)Koordination, wie bei Phosphanen, als auch side-on- (η^2 -)Koordination, wie bei Alkenen und Alkinen, beobachtet werden. Die Kombination beider Bindungstypen ließ sich ebenfalls realisieren^[1]. Die beiden Koordinationsmöglichkeiten von Phosphaallylverbindungen (η^3 und η^1) konnten bisher nur mit dem 1-Phosphaallylsystem verwirklicht werden^[2].

Wir erhielten nun den ersten Diphosphaallylkomplex, bei dem zusätzlich zum η^3 -koordinierten Tricarbonyleisenfragment über die freien Elektronenpaare beider Phosphoratome ein weiteres Metallatom gebunden ist. Aus dem Natrium[(diphosphaallyl)ferrat] **1**^[3] und Nickelocen **2** entsteht in THF bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Cyclopentadienylnatrium eine schwarzbraune Lösung von **3**, aus der nach chromatographischer Aufarbeitung schwarze Kristalle von **3** isoliert wurden.



Elementaranalyse, IR- und NMR-spektroskopische Daten (Tabelle 1) sowie das Massenspektrum sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Charakteristisch ist insbesondere das Singulett im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei homem Feld für beide Phosphoratome.

Nach einer röntgenographischen Strukturbestimmung (Abb. 1)^[4] bilden die C¹-Atome der Arylreste und das PCHP-Gerüst die für Phosphaallylsysteme typische Ebene^[5]. Die η^3 -Koordination an das Eisenatom wird durch den geringen Abstand des Allyl-C-Atoms (202.5 pm) bestätigt. Die Längen der koordinativen Bindungen zum Nickelatom (220 pm) entsprechen den bei anderen (Phosphan)nickelkomplexen gefundenen Werten^[6].

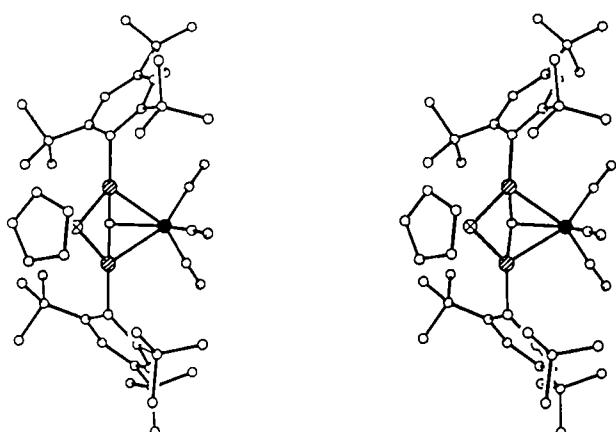


Abb. 1. Stereozeichnung der Struktur von **3** im Kristall. ● Fe, ⊗ Ni, ○ P. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Fe-P 231.0(2)/230.7(2), Fe-C(Allyl) 202.5(7), P-C(Allyl) 176.0(7)/176.8(7), Ni-P 219.4(2)/220.1(2); PCP 91.1(3), PFeP 66.1(1), PNiP 69.9(1); Diederwinkel PCP/PNiP 35.1.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR- und IR-spektroskopische Daten von **3**.

³¹ P-NMR (32.2 MHz, H ₃ PO ₄ ext., C ₆ D ₆): δ = -125.8 (s)
¹ H-NMR (90 MHz, TMS int., C ₆ D ₆): δ = 1.20 (s, 18 H; 2 × p-tBu), 1.55 (s, 18 H; 2 × o-tBu), 1.95 (s, 18 H, 2 × o-tBu), 5.05 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 6.22 (s, 1 H; CH), 7.31 (s, 2 H; 3/5-H), 7.34 (s, 2 H; 3/5-H)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (50.288 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 30.66 (s, p-CCH ₃), 33.59 (s, o-CCH ₃), 34.89 (s, o-CCH ₃), 34.43 (s, p-CCH ₃), 39.81 (s, o-CCH ₃), 40.39 (s, o-CCH ₃), 63.27 (t, J(CP) = 12.8 Hz: CH), 91.45 (s: Cp), 122.97 (s, C3/5), 123.32 (t, C3/5), 125.38 (br. s, C1), 150.66 (s, C4), 154.87 (s, C2/6), 159.07 (t, C2/6), 195.0 (br., CO)
IR (KBr): ν(CO) = 1930, 1945, 2010 cm ⁻¹

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.46 g (2 mmol) **1** in 50 mL THF wird bei Raumtemperatur in 15 min eine Lösung von 0.40 g (2.1 mmol) **2** in 50 mL THF getropft. Man läßt 6 h röhren, engt im Vakuum ein und nimmt mit 150 mL Pentan auf. Nach Abtrennen des Niederschlags wird das Filtrat säulenchromatographisch über Al₂O₃ (Aktivitätsstufe I, neutral, Laufmittel Toluol) gereinigt. Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1/1). Ausbeute: 1.24 g (75%) **3**; Fp. = 232°C.

Eingegangen am 13. Oktober 1987 [Z 2473]

- [1] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924; b) S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826; c) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 213; d) N. Hoa Tran Huy, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3475.
- [2] a) F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem.* 98 (1986) 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 357; b) J. F. Nixon, *X. Int. Conf. Phosphorus Chem.* (Bonn, 1986), Vortrag B-48.
- [3] R. Appel, W. Schuhn, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) 179.
- [4] **3:** Schwarze Kristalle aus Toluol, Kristalldimensionen 0.15 × 0.2 × 0.4 mm³. Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 949.9(5), *b* = 2650.8(23), *c* = 1816.1(9) pm, β = 90.68(4)°, V = 4.573 nm³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.20 g cm⁻³, μ = 0.83 mm⁻¹ (MoK_α); 6631 gemessene, 5957 symmetrieeunabhängige Reflexe (2θ_{max} = 45°), 3710 Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (469 Parameter) verwendet, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome (durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert (Allyl-H-Atom frei verfeinert), R = 0.063 (*R*_w = 0.055, w⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0002 *F*²). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52777, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420; b) vgl. [2]; c) R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 345.
- [6] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Vol. 1, Academic Press, New York 1974.

Enantioselektive Synthese von (*R*)-N-Boc-1-amino-2-arylcyclopropen-1- carbonsäuremethylester**

Von Ulrich Schöllkopf*, Bernd Hupfeld, Stephan Küper,

Ernst Egert* und Michael Dyrbusch

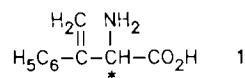
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

β,γ-Ungesättigte Aminosäuren vom Typ des β-Methylenphenylalanins **1**^[1] verdienen Beachtung als Suizid-Inhibitoren^[2] für pyridoxalphosphatahängige Enzyme. 1-Amino-2-arylcyclopropen-1-carbonsäuren (Typ **7**)^[3] – Strukturvarianten von **1** – sollten wegen ihrer äußerst gespannten und daher hochreaktiven Doppelbindung besonders

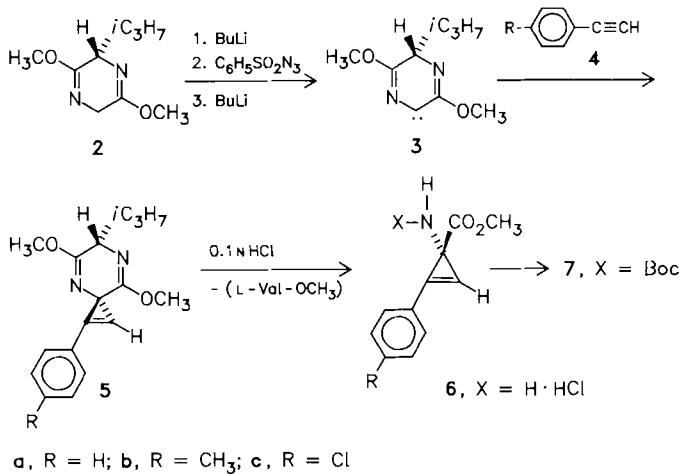
[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. B. Hupfeld,
Dipl.-Chem. S. Küper
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Dr. E. Egert, M. Dyrbusch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 37.
Mitteilung. 36. Mitteilung: U. Schöllkopf, J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 87.



wirksame Inhibitoren sein. Da – wie sonst auch^[4] – nur ein Enantiomer biologisch aktiv sein dürfte, sollte man beide Enantiomere getrennt untersuchen. Wir beschreiben hier eine enantioselektive Synthese für die *N*-Boc-1-amino-2-phenyl-, -(4-methylphenyl)- sowie -(4-chlorphenyl)cyclopropen-1-carbonsäuremethylester **7a**, **b** bzw. **c** mit Hilfe des Bislactimethercarbens **3**. Dabei erhält man die Aminosäureester **7** in praktisch enantiomerenreiner Form (>95% ee), und zwar mit **3** die (*R*)- und mit *ent*-**3** die (*S*)-Enantiomere.



a, R = H; b, R = CH₃; c, R = Cl

Die Synthese geht von **2**, dem Bislactimether von *cyclo-(L-Val-Gly)*^[5], aus. Über die 2-Li-Verbindung und die 2-Diazoverbindung wird das Bislactimethercarben **3** erzeugt^[6], das mit dem Arylethin **4** abgesangen wird. Dabei entsteht innerhalb der Analysengenauigkeit jeweils nur ein Diastereomer, und zwar (*R*)-**5**. Die Konfiguration wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **5a** bewiesen (Abb. 1)^[7].

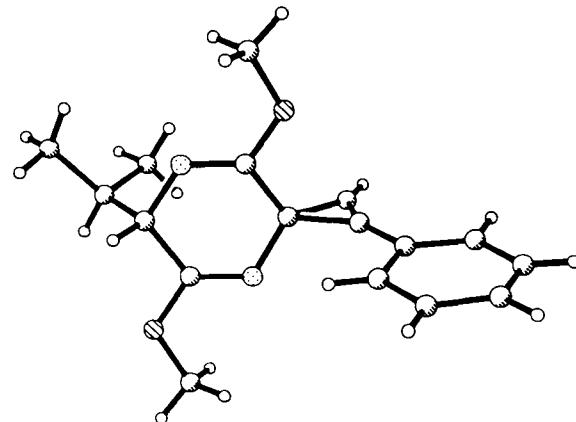


Abb. 1. Struktur des Carbenaddukts **5a** im Kristall [7]; ◑ = N, ◈ = O. Bemerkenswert ist, daß der Phenylring und die Cyclopropendoppelbindung vollständig coplanar sind. Dies läßt auf eine wirksame Konjugation der beiden π-Systeme schließen.

Die Hydrolyse von **5** zu **6**, den Hydrochloriden der Aminosäureester, gelingt mit zwei Äquivalenten 0.1 N HCl bei Raumtemperatur. Die Salze **6** werden anschließend in die *N*-Boc-Derivate **7** übergeführt.

Arbeitsvorschriften

- 5: Zu 0.55 g (3.0 mmol) **2** [5] in 7 mL THF tropft man bei -78°C 3.0 mmol nBuLi in Hexan, röhrt 15 min und gibt die Lösung bei -78°C durch einen trockeneisgekühlten Teflonschlauch zu 0.53 g (3.0 mmol) Benzolsulfonylazid