

- [4] a) E. D. Edstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6690; b) M. M. Cid, E. Pombo-Villar, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1591; c) M. M. Cid, U. Eggner, H. P. Weber, E. Pombo-Villar, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7233.
- [5] Edstrom [4a] beschreibt die Synthese eines Hexahydroazoninons ohne Chiralitätszentrum.
- [6] R. N. Icke, B. B. Wisegarver, G. A. Alles, *Org. Synth. Coll. Vol.* **3** **1955**, 723.
- [7] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-Chemischen Praktikum*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 135.
- [8] E. J. Corey, A. Venkatesvarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- [9] Versuche, die Esterfunktion selektiv zu reduzieren, um die Racemisierungsgefahr im Umlagerungsschritt zu vermindern, ergaben regelmäßig neben dem erwarteten Allylkohol auch erhebliche Anteile (20 bis 50%) des gesättigten Systems. Wegen der schlechten Trennbarkeit der Produkte und der insgesamt unbefriedigenden Ausbeute wurde dieser Weg schließlich nicht weiter verfolgt. Vgl. T. Moriwake, S.-I. Hamano, S. Saito, S. Torii, *Chem. Lett.* **1987**, 2085.
- [10] H. A. Hagemann, *Org. React.* **1953**, *7*, 158.
- [11] Die von Edstrom [4a] beschriebenen Reaktionsbedingungen führten ausschließlich zu Abbauprodukten.
- [12] E. C. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow, R. Worall, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2006.
- [13] a) E. Valenti, M. A. Pericas, F. Serratos, D. Maha, *J. Chem. Res. (S)* **1990**, 118; b) W. T. Brady, Y.-F. Giang, A. P. Marchand, A.-H. Wu, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3457; c) R. J. Clemens, J. A. Hyatt, *ibid.* **1985**, *50*, 2431; d) W. T. Brady, R. A. Owens, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1553; e) G. H. Olah, A.-H. Wu, O. Farooq, *Synthesis* **1989**, 568.
- [14] Lediglich mit Dichlorketen konnte ein entsprechendes Azoninon in schlechter Ausbeute gewonnen werden (analoge Resultate erhielten Bellu et al. [1, 2] bei den Allylsulfiden). a) W. T. Brady, W. L. Vaughn, H. G. Liddell, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 626; b) M. Diederich, Diplomarbeit, Berlin, **1992**.
- [15] E. Vedejs, M. Gringas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 579.
- [16] K. Soai, H. Oyamada, A. Okawa, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 463.
- [17] D. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543.
- [18] a) F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1429; b) W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T. Li, D. J. Faulkner, M. R. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741; c) D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1030; d) T. Tsunoda, M. Sakai, O. Sakai, Y. Sako, Y. Honda, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1651.
- [19] a) R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868; b) R. E. Ireland, R. H. Mueller, *ibid.* **1972**, *94*, 5897.
- [20] 2: $[z]_D^{22} = -70.8$ ($c = 3.3$, CHCl_3); 3: $[z]_D^{22} = -70.6$ ($c = 2.9$, CHCl_3); 5: $[z]_D^{22} = -33.7$ ($c = 3.52$, CHCl_3); 6: $[z]_D^{22} = -38.9$ ($c = 8.1$, CHCl_3); 8: $[z]_D^{22} = 46.7$ ($c = 5.6$, CHCl_3); 9: $[z]_D^{22} = 51.2$ ($c = 2.0$, CHCl_3); 14: $[z]_D^{22} = 86.3$ ($c = 3.1$, CHCl_3); 15: $[z]_D^{22} = 17.0$ ($c = 1.8$, CHCl_3); 16: $[z]_D^{22} = -116.1$ ($c = 3.6$, CHCl_3); Mosher-Derivat von 17: $[z]_D^{22} = -15.0$ ($c = 1.6$, CHCl_3).
- [21] B. Luning, C. Lundin, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2136.

[Cp*(Me₃P)₂Ru(η²-O=SO₂)]PF₆, der erste Schwefeltrioxidübergangsmetall-Komplex**

Eberhard Dombrowski und Wolfdieter A. Schenk*

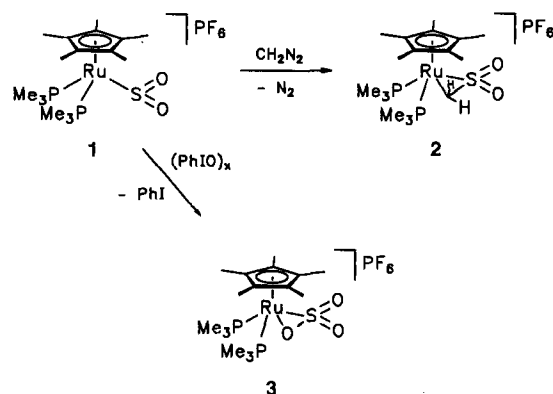
Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktivität ungesättigter Moleküle wird bei ihrer Koordination an Übergangsmetall-Komplexfragmente in erheblichem Maße verändert. Auch die Komplexchemie von Schwefeldioxid hat unter diesem Aspekt wieder zunehmend Beachtung gefunden^[1-2]. Dabei standen zum einen nucleophile Additionsreaktionen am Schwefelatom^[3, 4], zum anderen die Reduktion von SO₂ zu SO und anderen Spezies^[2, 5] im Vordergrund. Wir berichten hier über die Oxidation von Metall-koordiniertem Schwefeldioxid, die zum ersten Schwefeltrioxidübergangsmetall-Komplex führt.

[*] Prof. Dr. W. A. Schenk, Dipl.-Chem. E. Dombrowski
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

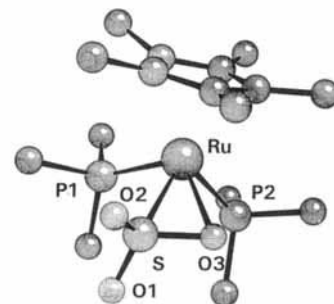
[**] Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 21. Mitteilung: W. A. Schenk, J. Frisch, W. Adam, F. Prechtel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1609.

Vor kurzem haben wir aus [Cp*Ru(PMe₃)₂(SO₂)]PF₆ **1** durch nucleophilen Methylen-Transfer **2**, einen stabilen Komplex des in freier Form nicht existenzfähigen Sulfens (H₂C=SO₂)^[4b], erhalten. Es schien denkbar, auf analogem Wege auch einen SO₃-Komplex zu synthetisieren. Als Reagens wählten wir Iodosobenzol, das sich für die nucleophile Übertragung von Sauerstoff auf koordiniertes CO und CH₂ bereits bewährt hat^[6]. Tatsächlich erhält man auf diesem Weg aus **1** die ionische Verbindung **3**, die spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse^[7] als der erste Schwefeltrioxid-Komplex identifiziert werden konnte.



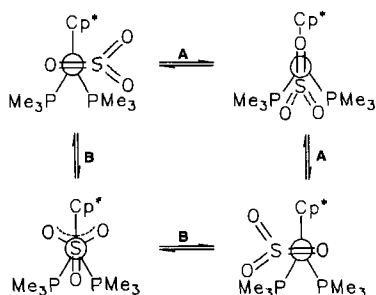
Die Struktur von **3** (Abb. 1) unterstreicht augenfällig die enge Verwandtschaft zum Sulfen-Komplex **2**^[4b]. So sind in **2** und **3** die Ru-S-Abstände nahezu gleich lang; der Ru-O-Abstand in **3** ist um 15 pm kleiner als der Ru-C-Abstand in **2**, was etwa der Differenz der Kovalenzradien von Sauerstoff und Kohlenstoff entspricht. Die S-O₃-Bindung ist um 10 pm länger als die in freiem

Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von **3** · Me₂CO im Kristall. Bindungslängen [pm]: Ru-P1 237.0(1), Ru-P2 238.1(1), Ru-S 227.15(8), Ru-O3 218.2(2), Ru-Cp(Ringmittelpunkt) 192.4(0), S-O1 144.1(3), S-O2 145.4(3), S-O3 152.3(3); Bindungswinkel [°]: P1-Ru-P2 86.81(3), P1-Ru-S 87.00(3), P1-Ru-O3 118.02(8), P2-Ru-S 103.15(3), P2-Ru-O3 80.26(7), S-Ru-O3 39.94(8), O1-S-O2 113.7(2), O1-S-O3 112.4(2), O2-S-O3 112.7(2).



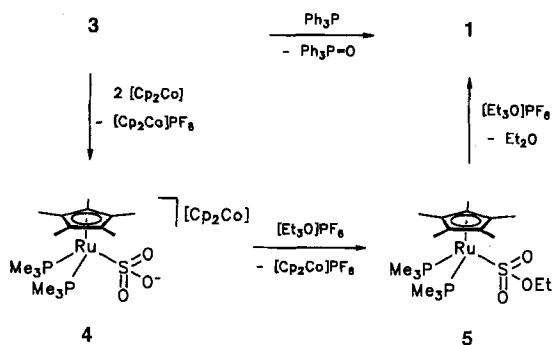
SO₃ (142.0 pm^[8]), jedoch noch deutlich kürzer als S-O-Einfachbindungen (z.B. 158 pm in Sulfonsäureestern^[9]). Die Differenz zwischen dem exo- und endocyclischen S-O-Abstand in **3** gleicht der in η²-SO₂-Komplexen, beispielsweise der von [Mo(CO)₂(PMe₃)₃(η²-O=SO)]^[10]. Nach diesen Befunden lassen sich die Bindungsverhältnisse in **3** am besten als side-on-Koordination einer S-O-Doppelbindung des SO₃-Liganden an ein 16-Valenzelektronen-Komplexfragment im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells^[11] beschreiben. Wider Erwarten kann also Schwefeltrioxid^[11], trotz seiner ausgeprägten Lewis-Acidität, noch als Ligand in Übergangsmetall-Komplexen fungieren.

Komplex **3** zeigt in Lösung dynamisches Verhalten; die ¹H- und ³¹P-NMR-Signale sind infolge eines Austauschprozesses, durch den die beiden PMe₃-Liganden äquivalent werden, verbreitert (ΔG[‡] = 61 kJ mol⁻¹). Zwei unterschiedliche Prozesse kommen hierfür in Frage: eine Rotation des SO₃-Liganden um



Schema 1. Austauschprozesse, die zur Äquivalenz der PMe_3 -Liganden in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren führen.

hält man aus **3** wieder die Ausgangsverbindung **1** zurück. Ein Überschuß an Phosphan muß vermieden werden, da dann Zersetzung unter Phosphanaustausch am Komplex und weitere Reduktion des komplexgebundenen SO_2 eintritt. Cobaltocen reduziert **3** zum Sulfito-Komplex **4**, der seinerseits durch zweifache Alkylierung über die Stufe des Ethylsulfito-Komplexes **5**^[3a] wieder in das Edukt **1** überführt werden kann. Damit ist auch auf chemischem Wege die Identität von **3** zweifelsfrei gesichert.



Experimentelles

3: Zu einer Lösung von 95 mg **1** (0.16 mmol) in 5 mL Dichlormethan gibt man bei -20°C 88 mg Iodosobenzol (0.40 mmol). Nach 5 h bei 20°C wird die leicht trübe, braune Lösung über Celite filtriert und das Produkt durch Zutropfen von 15 mL Hexan bei 0°C gefällt. Ausbeute 86 mg (88 %), gelbbraunes Kristallpulver (korrekte Elementaranalyse für C, H und S). IR (Nujol): $\nu(\text{SO}) = 1224, 1124\text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 400 MHz): $\delta = 1.82$ (vt, $N = 11.2\text{ Hz}$, PCH_3), 1.93 (t, $J = 0.7\text{ Hz}$, CCH_3). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz, -70°C): $\delta = 9.6, 7.6$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 55\text{ Hz}$).

1 aus 3: 7 mg **3** (11 μmol) werden im NMR-Rohr in 0.5 mL CD_2Cl_2 gelöst und mit 2.6 mg Ph_3P (10 μmol) versetzt. Nach 30 min bei 20°C besteht das ^{31}P -NMR-Spektrum im wesentlichen aus den Signalen von **1** ($\delta = 0.8$) und Ph_3PO ($\delta = 27.5$).

4: Zu einer Lösung von 74 mg **3** (0.12 mmol) in 15 mL THF gibt man bei 20°C 46 mg Cobaltocen (0.24 mmol). Nach 3 h wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus dem eingedampften Extrakt erhält man das Produkt nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether. Ausbeute 52 mg (66 %), gelbes Kristallpulver. IR (Nujol): $\nu(\text{SO}) = 1154, 1036\text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.43$ (vt, $N = 8.9\text{ Hz}$, PCH_3), 1.71 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.72 (s, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): $\delta = 9.3$ (s).

1 aus 4: Zu einer Lösung von 52 mg **4** (0.08 mmol) in 20 mL Dichlormethan gibt man bei 20°C 40 mg (0.16 mmol) Et_3OPF_6 . Die gelbe Lösung hellt sich sofort auf, durch Fällen mit Diethylether erhält man 45 mg (95 %) **1**.

Eingegangen am 15. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 10. Februar 1995 [Z 7553]

Stichworte: Komplexe mit Schwefelliganden · Rutheniumverbindungen · Schwefeltrioxid

- [1] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 98, zit. Lit.
- [2] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 183, zit. Lit.
- [3] a) W. A. Schenk, U. Karl, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 993; b) W. A. Schenk, P. Urban, T. Stährfeldt, E. Dombrowski, *ibid.* **1992**, 47, 1493.
- [4] a) W. A. Schenk, P. Urban, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, C27; b) W. A. Schenk, P. Urban, E. Dombrowski, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 679.
- [5] a) A. Neher, I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1342; b) O. Heyke, I.-P. Lorenz, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 71, 139; c) G. B. Karet, C. C. Stern, D. M. Norton, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9979.
- [6] a) A. T. Patton, C. E. Strouse, C. B. Knobler, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5804; b) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. Mc Cormick, M. C. Etter, *ibid.* **1983**, 105, 1056; c) J. K. Shen, Y. L. Shi, Y. C. Gao, O. Z. Shi, F. Basolo, *Organometallics* **1988**, 7, 531.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von $3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$: Klare, braunrote Kristalle aus Aceton/Ether. Triklin, $a = 873.3(8)$, $b = 1176.5(3)$, $c = 1404.7(3)\text{ pm}$, $\alpha = 83.97(2)$, $\beta = 80.02(4)$, $\gamma = 86.24(4)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.581\text{ mg mm}^{-3}$. Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), 4732 Intensitäten gemessen, 4072 symmetrieunabhängig, davon 3962 als beobachtet klassifiziert mit $I_o > 3\sigma(I_o)$, $R = 0.027$, $R_w = 0.034$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58 842 angefordert werden.
- [8] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie (Schwefel, Ergänzungsband 3)*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1980**.
- [9] H. Basch, T. Hoz in *The Chemistry of Sulfonic Acids, Esters and their Derivatives* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rapoport), Wiley, New York, **1991**, S. 1.
- [10] F. E. Baumann, C. Burschka, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1211.
- [11] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C 71; J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.

Erste dynamische kinetische Enantiomeren-trennung von α -Aminoaldehyden**

Tobias Rein*, Reinhard Kreuder,
Paultheo von Zezschwitz, Christian Wulff und
Oliver Reiser*

Die Vielseitigkeit von α -Aminoaldehyden für die Synthese von biologisch wichtigen Verbindungen ist in zahlreichen Studien dokumentiert worden^[1]. Aufgrund der Tendenz von α -Aminoaldehyden zu racemisieren ist jedoch besondere Sorgfalt bei deren Synthese, Handhabung und Aufbewahrung nötig^[2]. Diese zunächst unerwünschte Eigenschaft kann allerdings von Vorteil sein, da es so möglich sein sollte, racemische α -Aminoaldehyde in enantiomerenreine Derivate zu überführen. Hierzu müssen chirale Reagentien gefunden werden, die mit den beiden enantiomeren Aldehyden unterschiedlich schnell reagieren – und dies unter Reaktionsbedingungen, unter denen der Aldehyd nicht konfigurationsstabil ist^[3]. Wir berichten hier, daß solch eine dynamische kinetische Enantiomeren-trennung erfolgreich

[*] Dr. T. Rein
Organic Chemistry, Royal Institute of Technology
S-10044 Stockholm (Schweden)
Telefax: Int. + 8/791-2333
E-mail: trein@orgchem.kth.se

Dr. O. Reiser, Dipl.-Chem. R. Kreuder^{†1}, P. von Zezschwitz^{†1}, C. Wulff^{†1}
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9475
E-mail: oreiser@gwdg.de

^{†1} Austauschstudent am Royal Institute of Technology, Stockholm

[**] Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (313/5-PPP), vom Swedish National Sciences Research Council, von Pharmacia AB, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Re 948/1), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Dr.-Otto-Röhm-Stiftung und vom Erasmus-Austauschprogramm für Studenten sowie durch großzügige Chemikalienspenden der Raschig AG, Ludwigshafen, gefördert.