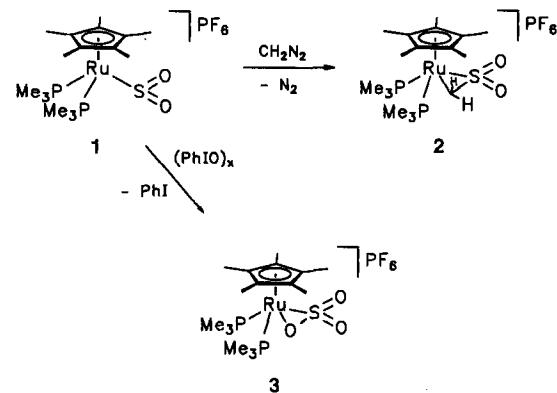


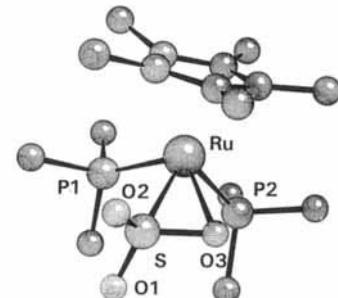
- [4] a) E. D. Edstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6690; b) M. M. Cid, E. Pombo-Villar, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1591; c) M. M. Cid, U. Eggnauer, H. P. Weber, E. Pombo-Villar, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7233.  
 [5] Edstrom [4a] beschreibt die Synthese eines Hexahydroazononins 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 Allylalkohol 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. Serratosa, 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 Azononin in schlechter Ausbeute gewonnen werden (analoge Resultate erhielten Belluš 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:  $[\alpha]_D^{22} = -70.8$  ( $c = 3.3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 3:  $[\alpha]_D^{22} = -70.6$  ( $c = 2.9$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 5:  $[\alpha]_D^{22} = -33.7$  ( $c = 3.52$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 6:  $[\alpha]_D^{22} = -38.9$  ( $c = 8.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 8:  $[\alpha]_D^{22} = 46.7$  ( $c = 5.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 9:  $[\alpha]_D^{22} = 51.2$  ( $c = 2.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 14:  $[\alpha]_D^{22} = 86.3$  ( $c = 3.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 15:  $[\alpha]_D^{22} = 17.0$  ( $c = 1.8$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 16:  $[\alpha]_D^{22} = -116.1$  ( $c = 3.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Mosher-Derivat von 17:  $[\alpha]_D^{22} = -15.0$  ( $c = 1.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).  
 [21] B. Lüning, C. Lundin, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2136.

Vor kurzem haben wir aus  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  **1** durch nucleophilen Methylen-Transfer **2**, einen stabilen Komplex des in freier Form nicht existenzfähigen Sulfens ( $\text{H}_2\text{C}=\text{SO}_2$ )<sup>[4b]</sup>, erhalten. Es schien denkbar, auf analogem Wege auch einen  $\text{SO}_3$ -Komplex zu synthetisieren. Als Reagens wählten wir Iodosobenzol, das sich für die nucleophile Übertragung von Sauerstoff auf koordiniertes CO und  $\text{CH}_2$  bereits bewährt hat<sup>[6]</sup>. Tatsächlich erhält man auf diesem Weg aus **1** die ionische Verbindung **3**, die spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> als der erste Schwefeltrioxid-Komplex identifiziert werden konnte.



Die Struktur von **3** (Abb. 1) unterstreicht augenfällig die enge Verwandtschaft zum Sulfen-Komplex **2**<sup>[4b]</sup>. 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** ·  $\text{Me}_2\text{CO}$  im Kristall. Bindungsängen [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 [ $^\circ$ ]: 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).



$\text{SO}_3$  (142.0 pm<sup>[8]</sup>), jedoch noch deutlich kürzer als S-O-Einfachbindungen (z.B. 158 pm in Sulfonsäureestern<sup>[9]</sup>). Die Differenz zwischen dem exo- und endocyclischen S-O-Abstand in **3** gleicht der in  $\eta^2\text{-SO}_2$ -Komplexen, beispielsweise der von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-O}=\text{SO})]$ <sup>[10]</sup>. Nach diesen Befunden lassen sich die Bindungsverhältnisse in **3** am besten als side-on-Koordination einer S-O-Doppelbindung des  $\text{SO}_3$ -Liganden an ein 16-Valenzelektronen-Komplexfragment im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells<sup>[11]</sup> beschreiben. Wider Erwarten kann also Schwefeltrioxid<sup>[11]</sup>, trotz seiner ausgeprägten Lewis-Acidität, noch als Ligand in Übergangsmetall-Komplexen fungieren.

Komplex **3** zeigt in Lösung dynamisches Verhalten; die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale sind infolge eines Austauschprozesses, durch den die beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden äquivalent werden, verbreitert ( $\Delta G^\ddagger = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Zwei unterschiedliche Prozesse kommen hierfür in Frage: eine Rotation des  $\text{SO}_3$ -Liganden um

## $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\eta^2\text{-O}=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$ , der erste Schwefeltrioxidübergangsmetall-Komplex \*\*

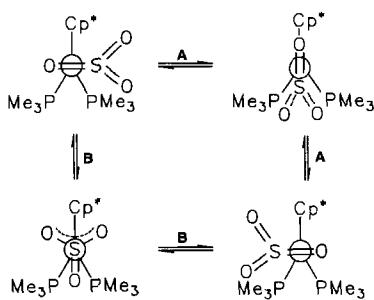
Eberhard Dombrowski und Wolfdieter A. Schenck\*

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<sup>[1, 2]</sup>. Dabei standen zum einen nucleophile Additionsreaktionen am Schwefelatom<sup>[3, 4]</sup>, zum anderen die Reduktion von  $\text{SO}_2$  zu SO und anderen Spezies<sup>[2, 5]</sup> im Vordergrund. Wir berichten hier über die Oxidation von Metall-koordiniertem Schwefeldioxid, die zum ersten Schwefeltrioxidübergangsmetall-Komplex führt.

\* Prof. Dr. W. A. Schenck, 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. Schenck, J. Frisch, W. Adam, F. Prechtl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1609.



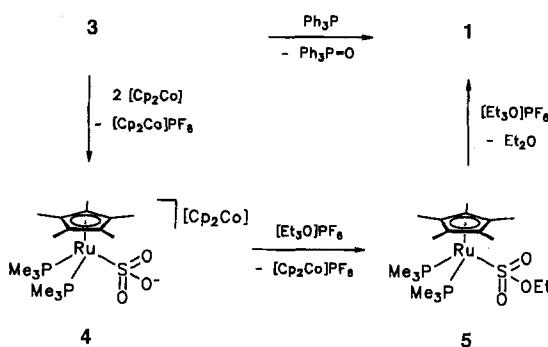
Schema 1. Austauschprozesse, die zur Äquivalenz der  $\text{PMe}_3$ -Liganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren führen.

$180^\circ$  (Weg A, Schema 1) oder eine  $60^\circ$ -Rotation, die mit einer 1,2-Verschiebung des Metallatoms einhergeht (Weg B).

Erste Untersuchungen zur Reaktivität von **3** weisen auf die leichte Reduzierbarkeit des koordinierten Schwefeltrioxids hin. Mit einer stöchiometrischen Menge Triphenylphosphan erhält man aus **3** wieder die Ausgangsverbindung **1** zurück. Ein Überschuß an Phosphan muß vermieden werden, da dann Zersetzung unter Phosphaustausch am Komplex und weitere Reduktion des komplexgebundenen  $\text{SO}_2$  eintritt. Cobaltocen reduziert **3** zum Sulfito-Komplex **4**, der seinerseits durch zweifache Alkylierung über die Stufe des Ethylsulfito-Komplexes **5**<sup>[3a]</sup> wieder in das Edukt **1** überführt werden kann. Damit ist auch auf chemischem Wege die Identität von **3** zweifelsfrei gesichert.

hält man aus **3** wieder die Ausgangsverbindung **1** zurück. Ein Überschuß an Phosphan muß vermieden werden, da dann Zersetzung unter Phosphaustausch am Komplex und weitere Reduktion des komplexgebundenen  $\text{SO}_2$  eintritt. Cobaltocen reduziert **3** zum Sulfito-Komplex **4**, der seinerseits durch zweifache Alkylierung über die Stufe des Ethylsulfito-Komplexes **5**<sup>[3a]</sup> wieder in das Edukt **1** überführt werden kann. Damit ist auch auf chemischem Wege die Identität von **3** zweifelsfrei gesichert.

- [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. Stähfeldt, 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. Ncher, 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. Shriner, *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. McCormick, 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 · Me<sub>2</sub>CO**: Klare, braunrote Kristalle aus Aceton/Ether. Träglin,  $a = 873.3(8)$ ,  $b = 1176.5(3)$  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  $\overline{\text{P}1}$  (Nr. 2), 4732 Intensitäten gemessen, 4072 symmetrieeinabhängig, 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-58842 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. Rapaport), 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*, C71; J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.



### Experimentelles

**3:** Zu einer Lösung von 95 mg **1** (0.16 mmol) in 5 mL Dichlormethan gibt man bei  $-20^\circ\text{C}$  88 mg Iodosobenzol (0.40 mmol). Nach 5 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird die leicht trübe, braune Lösung über Celite filtriert und das Produkt durch Zutropfen von 15 mL Hexan bei  $0^\circ\text{C}$  gefällt. Ausbeute 86 mg (88%), gelbbraunes Kristallpulver (korrekte Elementaranalyse für C, H und S). IR (Nujol):  $\nu(\text{SO}) = 1224, 1124 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{Aceton}$ , 400 MHz):  $\delta = 1.82$  (vt,  $N = 11.2$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 1.93 (t,  $J = 0.7$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 9.6, 7.6$  (AB-System,  $J(\text{AB}) = 55$  Hz).

**1 aus 3:** 7 mg **3** (11  $\mu\text{mol}$ ) werden im NMR-Rohr in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 2.6 mg  $\text{Ph}_3\text{P}$  (10  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Nach 30 min bei  $20^\circ\text{C}$  besteht das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum im wesentlichen aus den Signalen von **1** ( $\delta = 0.8$ ) und  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ( $\delta = 27.5$ ).

**4:** Zu einer Lösung von 74 mg **3** (0.12 mmol) in 15 mL THF gibt man bei  $20^\circ\text{C}$  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):  $\nu(\text{SO}) = 1154, 1036 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 1.43$  (vt,  $N = 8.9$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 1.71 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 5.72 (s,  $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Co}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 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  $20^\circ\text{C}$  40 mg (0.16 mmol)  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$ . 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

### Erste dynamische kinetische Enantiomerentrennung von $\alpha$ -Aminoaldehyden\*\*

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

Die Vielseitigkeit von  $\alpha$ -Aminoaldehyden für die Synthese von biologisch wichtigen Verbindungen ist in zahlreichen Studien dokumentiert worden<sup>[11]</sup>. Aufgrund der Tendenz von  $\alpha$ -Aminoaldehyden zu racemisieren ist jedoch besondere Sorgfalt bei deren Synthese, Handhabung und Aufbewahrung nötig<sup>[21]</sup>. Diese zunächst unerwünschte Eigenschaft kann allerdings von Vorteil sein, da es so möglich sein sollte, racemische  $\alpha$ -Aminoaldehyde in enantiomereneine Derivate zu überführen. Hierzu müssen chirale Reagenzien gefunden werden, die mit den beiden enantiomeren Aldehyden unterschiedlich schnell reagieren – und dies unter Reaktionsbedingungen, unter denen der Aldehyd nicht konfigurationsstabil ist<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier, daß solch eine dynamische Enantiomerentrennung erfolgreich

[\*] Dr. T. Rein

Organic Chemistry, Royal Institute of Technology  
S-1044 Stockholm (Schweden)  
Telefax: Int. + 8/791-2333  
E-mail: trein@orgchem.kth.se

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

[+] Austauschstudent am Royal Institute of Technology, Stockholm

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (313/S-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.