

**d<sup>8</sup>-Komplex IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Vaskas Komplex)** umgesetzt, der zahlreiche Moleküle oxidativ addiert. In Mo(CO)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> koordiniert P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> das Metall durch das apicale P-Atom<sup>[2]</sup>. Eine metallunterstützte Fragmentierung von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> unter Bildung der dreieckigen Einheit P<sub>2</sub>S ist bekannt<sup>[3]</sup>.

Eine Lösung von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> in Benzol färbt sich bei Zusatz von IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im gleichen Solvens (Molverhältnis 1:1) bei ca. 60°C schnell rotbraun, und es fallen langsam grüne Kristalle aus. Der Komplex {Ir(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)Cl(CO)} ist luftbeständig und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; im IR-Spektrum (Nujol) tritt  $\nu$ (CO) bei 2055 cm<sup>-1</sup> auf. Die Zunahme von  $\nu$ (CO) gegenüber Vaskas Komplex (1965 cm<sup>-1</sup>) ist mit der Oxidation des Metalls bei der Adduktbildung konsistent.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Fig. 1), ist die Titelverbindung ein dimerer Iridium(III)-Komplex, bei dessen Bildung eine PPh<sub>3</sub>-Gruppe von jedem Metallzentrum abgespalten und eine PP-Bindung in P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> gebrochen wird. Unseres Wissens ist dies die erste oxidative Addition, bei der sich eine PP-Bindung öffnet.

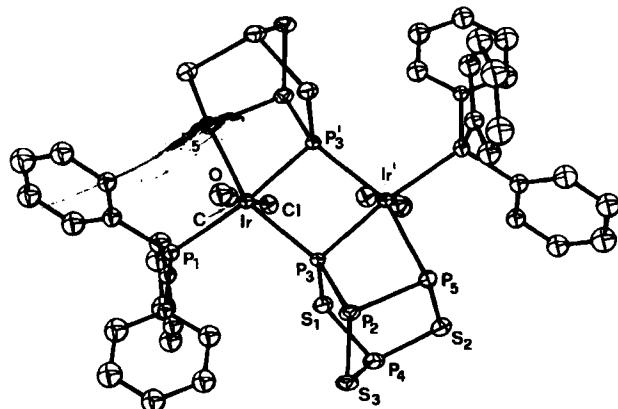


Fig. 1. Struktur von  $[\text{Ir}(\mu\text{-P}_4\text{S}_3)(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{CO})]_2$  im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 16.252(8)$ ,  $b = 11.421(5)$ ,  $c = 14.443(7)$  Å,  $\beta = 97.53(4)$ °,  $Z = 2$ ; Lösung durch Schweratommethoden, 2933 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , Verfeinerung bis  $R = 0.048$  und  $R_w = 0.046$ . Ausgewählte Bindungsängen: Ir—Cl 2.396(4), Ir—P<sub>1</sub> 2.421(4), Ir—P<sub>3</sub> 2.433(4), Ir—P<sub>3'</sub> 2.356(4), Ir—P<sub>5'</sub> 2.422(4), Ir—C 1.88(2), C—O 1.11(2), Ir···Ir 3.691(1) Å.

Die beiden Ir-Atome des zentrosymmetrischen Moleküls werden durch zwei P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Gruppen zusammengehalten. Jeder P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Käfig verbrückt die Ir-Atome als zweizähniger Ligand durch ein P-Atom; ein anderes P-Atom jedes Käfigs ist jeweils nur an ein Ir-Atom gebunden. Die verzerrt oktaedrische Koordination jedes Ir-Atoms wird von einem PPh<sub>3</sub>-Liganden, einem Cl-Atom und einer CO-Gruppe komplettiert; Cl und CO sind *trans* zueinander angeordnet (Cl—Ir—CO 177.1(6)°). Die Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie beruhen hauptsächlich auf den sterischen Ansprüchen der P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Gruppe. Wie das Inversionszentrum verdeutlicht, ist die Ir<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Einheit exakt planar (Ir—P<sub>3</sub>—Ir 100.8(1)°).

Anders als in Verbindungen, in denen sie als einzähniger Ligand fungiert, ist die P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Gruppe in der Titelverbindung gegenüber dem unkoordinierten Molekül signifikant verzerrt<sup>[5]</sup>. Die C<sub>3v</sub>-Symmetrie geht verloren, der Winkel P<sub>5</sub>—P<sub>2</sub>—P<sub>3</sub> vergrößert sich von 60.0 auf 84.8(2)°, und die P<sub>5</sub>—P<sub>3</sub>-Bindung wird gespalten. Der Abstand P<sub>3</sub>···P<sub>5</sub> beträgt 3.055(5) Å, während P<sub>2</sub>—P<sub>3</sub> bzw. P<sub>2</sub>—P<sub>5</sub> (2.249(5) bzw. 2.281(6) Å) nur wenig länger sind als im freien Molekül (Mittelwert 2.235 Å). – Es sei angemerkt, daß sich bei der oxidativen Addition des Kations Triphenylcycloprope-

nylium an IrCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ein viergliedriger Metallacyclus unter Öffnung einer CC-Bindung bildet<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 6. Juni 1983 [Z 409]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983, 1066–1074*

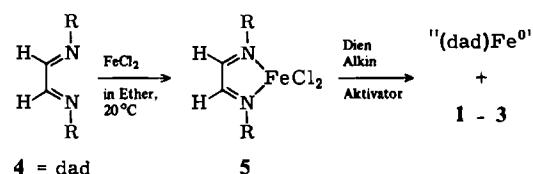
- [1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2550; P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. 91* (1979) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 469; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 229; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem. 95* (1983) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 554; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 718.
- [2] A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 132.
- [3] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 894.
- [5] Y. C. Leung, J. Waser, S. Van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 574.
- [7] R. M. Tugge, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2237.

## Diazadien-Eisen-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen von Dienen mit Alkinen\*\*<sup>[1]</sup>

Von *Heindrik tom Dieck\** und *Rainer Diercks*

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Diels-Alder-Reaktionen zwischen einfachen Dienen und Alkinen laufen thermisch nur unter drastischen Bedingungen ab. Wir fanden nun, daß Eisenverbindungen, die mit 1,4-Diaza-1,3-dienen (dad) **4** als Steuerliganden modifiziert sind, die [4+2]Cycloaddition einfacher Diene mit innenständigen Alkinen bereits bei Raumtemperatur katalysieren (R in dad siehe Tabelle 1). Die gleichen Substrate ergeben mit Ligand-Nickel-Katalysatoren **2**:1-Addukte oder auch 2:2- und 1:2-Cooligomere<sup>[3]</sup>. 1:1-Addukte wurden bisher nur in einem Fall mit Bis(cyclooctatetraen)eisen als Katalysator erhalten und genauer beschrieben<sup>[4]</sup>.



Die leicht zugänglichen Komplexe (dad)FeCl<sub>2</sub> **5** werden in Gegenwart von Dien und Alkin mit Reduktionsmitteln wie Triethylaluminium, Alkylmagnesiumhalogenid oder Magnesium-Isopren·2THF aktiviert. Auch Bis(diazadien)eisen (dad)<sub>2</sub>Fe (**6c**) liefert bei 90°C mit AlEt<sub>3</sub> einen aktiven Katalysator ebenso wie die Mehrkomponentensysteme Fe(acac)<sub>3</sub>/2 dad/4 AlEt<sub>3</sub> **7a** oder Fe(acac)<sub>3</sub>/2 dad/6 EtMgBr **8a**.

Tabelle 1 zeigt, daß die Ergebnisse von den Substituenten R der Liganden **4** abhängen. Nur *N,N'*-Dialkyldiazadiene sind unter den bisher untersuchten Bedingungen aktiv, die bei der Dien-Cyclodimerisierung ebenfalls sehr aktiven *N,N'*-Diaryldiazadiene dagegen nicht<sup>[1]</sup>. Da bei der Reaktion von *trans*-1,3-Pentadien mit 3-Hexin zu **2** ein

[\*] Prof. Dr. H. tom Dieck, R. Diercks  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. R. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Prof. A. Krebs danken wir für Cyclooctin, der Hoechst AG für *trans*-1,3-Pentadien.

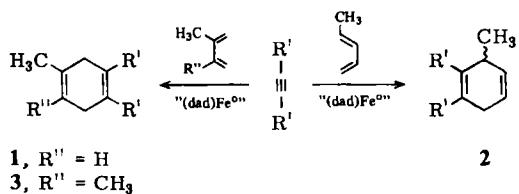


Tabelle 1. Cycloaddition von Dienen und Alkinen R'C=CR' in Ether oder Tetrahydrofuran. Verhältnis Eisenkatalysator:Dien:Alkin = 1:100:100.

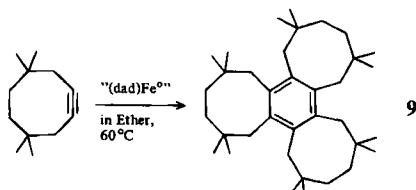
R'	R in dad	Katalysator- komponenten	t [h]	T [°C]	Pro- dukt	Selekt./ Ausb. [%] [a]
<i>Umsetzung mit Isopren:</i>						
Et	CH(iPr) <sub>2</sub>	5a, 4 AlEt <sub>3</sub>	96	90	1b	82/16
Me	CH(iPr) <sub>2</sub>	5a, 4 EtMgBr	20	20	1a	97/13
Et	tBu	5b, 4 EtMgBr	24	20	1b	96/[b]
Et	CH(iPr) <sub>2</sub>	5a, 4 EtMgBr	96	20	1b	95/33
Et	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5c, 4 EtMgBr	24	20	1b	87/[b]
Et	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5d, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
Et	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	5e, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
Et	2,6-(iPr) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	5f, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
SiMe <sub>3</sub>	CH(iPr) <sub>2</sub>	5a, 4 EtMgBr	48	60	1c	[b]/14
Et	CH(iPr) <sub>2</sub>	5a, Mg-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	72	60	1b	95/50
Et	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6c, 4 AlEt <sub>3</sub>	48	90	1b	96/72
Et	CH(iPr) <sub>2</sub>	7a	72	90	1b	91/20
Et	CH(iPr) <sub>2</sub>	8a	96	20	1b	97/19
<i>Umsetzung mit trans-1,3-Pentadien:</i>						
Et	[c]	5g, 4 EtMgBr	24	20	2	87/[b]
Et	[d]	5h, 4 EtMgBr	48	20	2	84/49
Et	[e]	5i, 4 EtMgBr	72	20	2	95/64
<i>Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien:</i>						
Et	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6c, 4 AlEt <sub>3</sub>	48	90	3	93/80

[a] Selektivität: Mol-% 1, 2 oder 3 bezogen auf flüchtige Produkte; Ausbeute bezogen auf Dien, nicht optimiert. [b] Nicht bestimmt. [c] R in dad ist (R)-CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. [d] R in dad ist (1S, 2S, 3S, 5R)-3-Pinanyl-methyl. [e] R in dad ist (1R, 3R, 4S)-3-Methyl.

chirales Zentrum entsteht, wurden auch Komplexe mit chiralem dad (4g-i) verwendet. Zwar bildet sich 2 auch mit 5g-i in guter Ausbeute, doch konnte optische Induktion – im Gegensatz zur Dien-Cyclodimerisierung mit dem gleichen Präkatalysator<sup>[1]</sup> – nicht nachgewiesen werden.

Innenständige, ungespannte Alkine allein werden in Gegenwart des Katalysators bei Raumtemperatur nicht umgesetzt. Es entstehen auch keine Dien-Dimere, wie sie bei Abwesenheit der Alkine durch den Katalysator rasch gebildet werden<sup>[1]</sup>; als Nebenprodukte wurden lediglich Alkintrimere in geringen Ausbeuten und, vermutlich als Folgeprodukt der Aufarbeitung, die aromatischen Oxidationsprodukte der Cyclohexadiene gefunden.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen, nicht optimierten Reaktionsbedingungen beträgt der Umsatz 13–80%, die Selektivität der Cyclohexadienbildung übersteigt in den meisten Fällen jedoch 90%. Cyclische Diene wie 1,3-Cyclohexadien oder 1,3-Cyclooctadien reagieren bis 90°C ebenso wenig wie das sterisch anspruchsvolle 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien mit 3-Hexin. Beim Versuch der Cycloaddition von Isopren an das gespannte 4,4,7,7-Tetramethyl-cyclooctin wurde als einziges Produkt in guter Ausbeute das Benzol-derivat 9 erhalten<sup>[9]</sup>.



Während bei Phosphan-Nickel-Katalysatoren in der Regel die Cooligomerisierungspartner der Diene erst nach Bildung der C<sub>8</sub>-Kette in das Produkt eingebaut werden<sup>[3]</sup>, verhindert beim (dad)Eisen-System ein normales, d. h. nicht gespanntes Alkin offenbar den Angriff eines zweiten Dienmoleküls. In Abwesenheit des Alkins ist die Dimerisierung des Dien selbst meist schneller als die hier untersuchte [4+2]Cycloaddition. Ein (dad)Eisen( $\eta^4$ -dien)( $\eta^2$ -Alkin) könnte ein verhältnismäßig stabiles Zwischenprodukt sein, dessen Folgereaktion zum Cyclohexadien-Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im katalytischen Cyclus wäre.

Eingegangen am 6. Juni 1983 [Z 407]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983, 1138–1146*

- [1] Diazadiene als Steuerliganden in der Homogenen Katalyse, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York 1975, Vol. 2, S. 167; W. Keim, A. Behr, M. Röper in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, London 1982, Vol. 8, S. 371; P. W. Jolly, *ibid.*, S. 649.
- [4] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3948; *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 117.
- [9] Die Trimerisierung wurde auch von A. Krebs und K.-D. Seidel an Pd<sup>II</sup> gefunden; A. Krebs, persönliche Mitteilung.

### Stereoselektive Aldolreaktion mit (R)-N-Acetyl- $\alpha$ -phenylglycinol\*\*

Von Manfred Braun\* und Ralf Devant

Chirale Enolate 1a ermöglichen Aldolreaktionen mit sehr hoher Selektivität unter Bildung nahezu diastereomeren- und enantiomerenreiner Produkte 2. Voraussetzung hierfür ist neben einer effektiven chiralen Hilfsgruppe X\* und einem geeigneten Metall M ein Substituent Y in  $\alpha$ -Stellung von 1a<sup>[1]</sup>. Das Problem der stereoselektiven Addition eines ( $\alpha$ -unsubstituierten) Acetatenolats 1b an prochirale Carbonylverbindungen zu enantiomerenreinen  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren 3 lässt sich mit der in 1b bisher verwendeten chiralen Hilfsgruppe X\* nicht zufriedenstellend lösen<sup>[2]</sup>.

Wir haben nun geprüft, ob (R)-N-Acetyl- $\alpha$ -phenylglycinol 4a einen Ausweg eröffnet. Die durch Dreifachdeprotonierung mit *n*-Butyllithium aus 4a erhältliche Trilithiumverbindung 5 setzt sich mit Aldehyden RCHO bei –70°C zu Adduktgemischen 6/7 um, deren Zusammensetzung jedoch nicht <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden kann. Zur Ermittlung der Diastereoselektivität im Additionsschritt haben wir die Rohaddukte 6/7 durch Erhitzen mit methanolischer Kalilauge in die  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren 3a-d und (R)- $\alpha$ -Phenylglycinol 4b gespalten<sup>[3]</sup>. Der Enantiomerenüberschuss der Säuren 3 ist durch Drehwertvergleich sowie durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der mit Diazomethan erhaltenen Methylester in Gegenwart chiraler Verschiebungsreagentien ermittelt worden. Daraus kann auf das Diastereomerengehältnis 6 : 7 bei der Addition von 5 geschlossen werden (Tabelle 1).

Es zeigt sich, daß 5 bei der Reaktion mit prochiralen Carbonylverbindungen<sup>[4]</sup> deutlich höhere Diastereoselektivität zeigt als die bisher untersuchten Acetatenolate 1b<sup>[1]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Braun, R. Devant

Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Br 604/5-1) unterstützt. M. B. dankt der DFG für ein Heisenberg-Stipendium.