

d⁸-Komplex IrCl(CO)(PPh₃)₂ (Vaska Komplex) umgesetzt, der zahlreiche Moleküle oxidativ addiert. In Mo(CO)₃P₄S₃ koordiniert P₄S₃ das Metall durch das apikale P-Atom^[2]. Eine metallunterstützte Fragmentierung von P₄S₃ unter Bildung der dreieckigen Einheit P₂S ist bekannt^[3].

Eine Lösung von P₄S₃ in Benzol färbt sich bei Zusatz von IrCl(CO)(PPh₃)₂ im gleichen Solvens (Molverhältnis 1:1) bei ca. 60°C schnell rotbraun, und es fallen langsam grüne Kristalle aus. Der Komplex {Ir(P₄S₃)(PPh₃)Cl(CO)} ist luftbeständig und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; im IR-Spektrum (Nujol) tritt ν(CO) bei 2055 cm⁻¹ auf. Die Zunahme von ν(CO) gegenüber Vaska Komplex (1965 cm⁻¹) 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 PPh₃-Gruppe von jedem Metallzentrum abgespalten und eine PP-Bindung in P₄S₃ gebrochen wird. Unseres Wissens ist dies die erste oxidative Addition, bei der sich eine PP-Bindung öffnet.

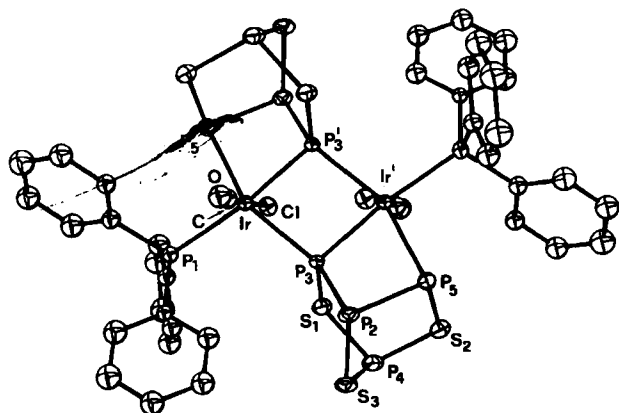


Fig. 1. Struktur von [Ir(μ-P₄S₃)(PPh₃)Cl(CO)]₂ im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 16.252(8), *b* = 11.421(5), *c* = 14.443(7) Å, β = 97.53(4)°, *Z* = 2; Lösung durch Schweratommethoden, 2933 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*), Verfeinerung bis *R* = 0.048 und *R*_w = 0.046. Ausgewählte Bindungslängen: Ir–Cl 2.396(4), Ir–P1 2.421(4), Ir–P3 2.433(4), Ir–P3' 2.356(4), Ir–P5' 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 P₄S₃-Gruppen zusammengehalten. Jeder P₄S₃-Käfig verbrückt die Ir-Atome als zweizähliger 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 PPh₃-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 P₄S₃-Gruppe. Wie das Inversionszentrum verdeutlicht, ist die Ir₂P₂-Einheit exakt planar (Ir–P3–Ir 100.8(1)°).

Anders als in Verbindungen, in denen sie als einzähliger Ligand fungiert, ist die P₄S₃-Gruppe in der Titelverbindung gegenüber dem unkoordinierten Molekül signifikant verzerrt^[4]. Die C_{3v}-Symmetrie geht verloren, der Winkel P5–P2–P3 vergrößert sich von 60.0 auf 84.8(2)°, und die P5–P3-Bindung wird gespalten. Der Abstand P3...P5 beträgt 3.055(5) Å, während P2–P3 bzw. P2–P5 (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)(PMe₃)₂ ein viergliedriger Metallacyclus unter Öffnung einer CC-Bindung bildet^[7].

Eingegangen am 6. Juni 1983 [Z 409]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1066–1074

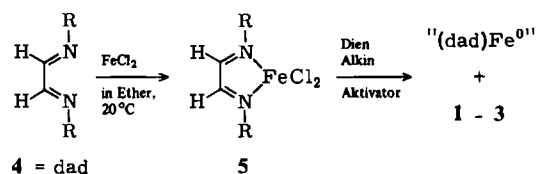
- [1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550; P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 469; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 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. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2237.

Diazdien-Eisen-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen von Dienen mit Alkinen**^[1]

Von Heindirk 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^[3]. 1:1-Addukte wurden bisher nur in einem Fall mit Bis(cyclooctatetraen)eisen als Katalysator erhalten und genauer beschrieben^[4].



Die leicht zugänglichen Komplexe (dad)FeCl₂ 5 werden in Gegenwart von Dien und Alkin mit Reduktionsmitteln wie Triethylaluminium, Alkylmagnesiumhalogenid oder Magnesium-Isopren·2 THF aktiviert. Auch Bis(diazdien)eisen (dad)₂Fe (6c) liefert bei 90°C mit AlEt₃ einen aktiven Katalysator ebenso wie die Mehrkomponentensysteme Fe(acac)₃/2 dad/4 AlEt₃ 7a oder Fe(acac)₃/2 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^[1]. 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.

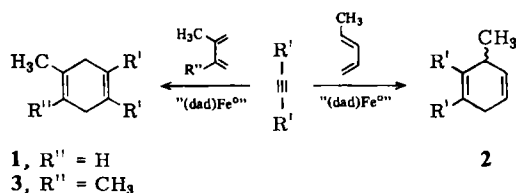


Tabelle 1. Cycloaddition von Dienen und Alkinen R'C≡CR' in Ether oder Tetrahydrofuran. Verhältnis Eisenkatalysator : Dien : Alkin = 1 : 100 : 100.

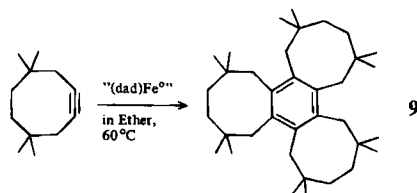
R'	R in dad	Katalysator-komponenten	t [h]	T [°C]	Pro- dukt	Selekt./ Ausb. [%] [a]
Umsetzung mit Isopren:						
Et	CH(<i>i</i> Pr) ₂	5a, 4 AlEt ₃	96	90	1b	82/16
Me	CH(<i>i</i> Pr) ₂	5a, 4 EtMgBr	20	20	1a	97/13
Et	<i>t</i> Bu	5b, 4 EtMgBr	24	20	1b	96/[b]
Et	CH(<i>i</i> Pr) ₂	5a, 4 EtMgBr	96	20	1b	95/33
Et	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	5c, 4 EtMgBr	24	20	1b	87/[b]
Et	4-MeOC ₆ H ₄	5d, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
Et	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	5e, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
Et	2,6-(<i>i</i> Pr) ₂ C ₆ H ₃	5f, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
SiMe ₃	CH(<i>i</i> Pr) ₂	5a, 4 EtMgBr	48	60	1c	[b]/14
Et	CH(<i>i</i> Pr) ₂	5a, Mg-C ₃ H ₈	72	60	1b	95/50
Et	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	6c, 4 AlEt ₃	48	90	1b	96/72
Et	CH(<i>i</i> Pr) ₂	7a	72	90	1b	91/20
Et	CH(<i>i</i> Pr) ₂	8a	96	20	1b	97/19
Umsetzung mit trans-1,3-Pentadien:						
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
Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien:						
Et	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	6c, 4 AlEt ₃	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(CH₃)C₆H₅. [d] R in dad ist (1*S*, 2*S*, 3*S*, 5*R*)-3-Pinanylmethyl. [e] R in dad ist (1*R*, 3*R*, 4*S*)-3-Menthyl.

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^[1] – 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^[1]; als Nebenprodukte wurden lediglich Alkintrimer 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 ebensowenig 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 Benzolderivat 9 erhalten^[9].



Während bei Phosphan-Nickel-Katalysatoren in der Regel die Cooligomerisierungspartner der Diene erst nach Bildung der C₈-Kette in das Produkt eingebaut werden^[3], 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 Diens selbst meist schneller als die hier untersuchte [4 + 2]Cycloaddition. Ein (dad)Eisen(η⁴-dien)(η²-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^{II} gefunden; A. Krebs, persönliche Mitteilung.

Stereoselektive Aldolreaktion mit (*R*)-*N*-Acetyl-α-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 α-Stellung von 1a^[1]. Das Problem der stereoselektiven Addition eines (α-unsubstituierten) Acetatenolats 1b an prochirale Carbonylverbindungen zu enantiomerenreinen β-Hydroxycarbonsäuren 3 läßt sich mit der in 1b bisher verwendeten chiralen Hilfsgruppe X* nicht zufriedenstellend lösen^[2].

Wir haben nun geprüft, ob (*R*)-*N*-Acetyl-α-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 ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden kann. Zur Ermittlung der Diastereoselektivität im Additionsschritt haben wir die Rohaddukte 6/7 durch Erhitzen mit methanolischer Kalilauge in die β-Hydroxycarbonsäuren 3a–d und (*R*)-α-Phenylglycinol 4b gespalten^[3]. Der Enantiomerenüberschuß der Säuren 3 ist durch Drehwertvergleich sowie durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der mit Diazomethan erhaltenen Methylester in Gegenwart chiraler Verschiebungsreagentien ermittelt worden. Daraus kann auf das Diastereomerenverhältnis 6 : 7 bei der Addition von 5 geschlossen werden (Tabelle 1).

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

*] 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.