

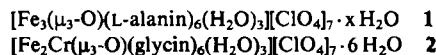
- [7] G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1373.
 [8] a) IR-Spektrum von **4** (in THF; $\bar{\nu}$ [cm⁻¹]): ν_{Acyl} 1564 (R=Me) bzw. 1565 (R=*n*Bu); vgl. H. Strutz, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1983. - b) ν_{Acyl} 1640 (**5**) bzw. 1627 (**6**).
 [9] K. H. Theopold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 464.
 [10] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1049.
 [11] M. Röper, H. Strutz, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C5.
 [12] Über eine direkte CH₂-CO-Wechselwirkung wurde kürzlich berichtet: E. D. Morrison, G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, W. C. Fultz, A. L. Rheinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4104.
 [13] J. Hackenbruch, W. Keim, M. Röper, H. Strutz, *J. Mol. Catal.*, im Druck; T. H. Maugh II, *Science* 220 (1983) 1032.

Struktur eines neuen μ_3 -Oxo-Fe^{III}₂Cr^{III}-Glycin-Komplexes**

Von William Clegg, O. Mi Lam und Brian P. Straughan*

Dreikernige Übergangsmetallkomplexe mit einer zentralen Oxo-Dreifachbrücke und peripheren Carboxylatliganden sind von Vanadium^[1], Chrom^[2], Mangan^[3] und Eisen^[2] bekannt; es gibt Spezies, die verschiedene Metallatome enthalten, und auch solche, in denen die Metallatome gemischte Valenzzustände aufweisen. Bei den letztgenannten Spezies interessiert vor allem, ob die unterschiedlichen Valenzzustände lokalisiert sind („valence trapping“) oder Strukturen höherer Symmetrie mit äquivalenten Metallatomen vorliegen. Bisher wurde noch über keine Kristallstrukturanalyse für ein Heterometallsystem des Typs (M^{III}_A)₂M^{III}_B berichtet.

Unter biochemischem Aspekt kommt die Struktur des μ_3 -Oxo-Fe^{III}-Alanin-Komplexes **1** als ein Modell für den eisenhaltigen „Kern“ von Ferritin in Betracht^[4]. Der Komplex **1** enthält das L-Alanin als Zwitterionen, an deren koordinativer Bindung die Stickstoffatome nicht beteiligt sind.



Bei Untersuchungen an Metallkomplexen von Carboxylaten und Aminosäuren haben wir jetzt sehr große (1-1.5 cm), dunkelrot-braune Kristalle der Verbindung **2** erhalten; sie entstehen, wenn eine warme wässrige Lösung (60°C) von Cr(ClO₄)₃, Fe(ClO₄)₃ und Glycin (Molverhältnis 1:2:6) nach dem Abkühlen aufbewahrt und der Vorgang Erwärmen-Abkühlen während zwei Monaten mehrmals wiederholt wird. Die Elementaranalyse (C, H, N, Fe) bestätigt die Zusammensetzung von **2**, die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigt den Aufbau des kationischen Dreikernkomplexes (Abb. 1).

Ein Strukturvergleich von **2** und anderen Komplexen mit *triangulo*-Anordnung von Metallatomen führt zu bemerkenswerten Ergebnissen:

1) Im Kristall von **2** sind die Fe₂Cr-Dreiecke *geordnet*, was in den thermischen Parametern zum Ausdruck kommt (Verfeinerung mit drei Fe-Atomen ergibt für ein Atom einen wesentlich höheren Temperaturfaktor). Die vier symmetriäquivalenten Kationen in jeder Elementarzelle sind so angeordnet, daß alle Cr-(μ_3 -O)-Bindungen in eine von

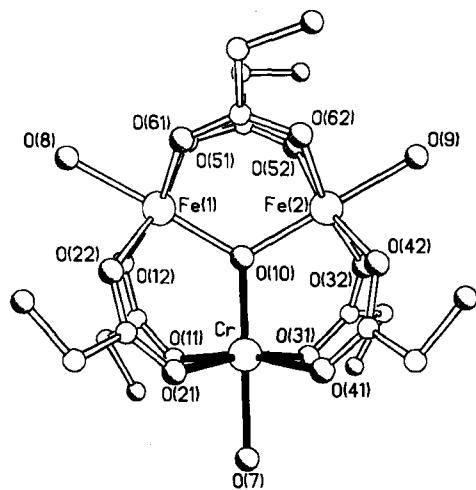


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations $[\text{Fe}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-O})(\text{glycin})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{7+}$ von **2** im Kristall. Raumgruppe Cc, $a = 19.576(5)$, $b = 14.555(3)$, $c = 19.812(5)$ Å, $\beta = 106.80(2)$ °, $Z = 4$; $R = 0.074$ für 6632 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Wichtige Abstände [Å]: Cr-O10 1.900(2), Fe1-O10 1.910(2), Fe2-O10 1.921(4), Cr-O7 2.043(9), Fe1-O8 2.053(6), Fe2-O9 2.079(7), Cr...Fe1 3.322(3), Cr...Fe2 3.288(3), Fe1...Fe2 3.316(3), Mittelwert Cr-O(Glycin) 2.03(2), Mittelwert Fe-O(Glycin) 2.01(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50867, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zwei Richtungen (gemeinsamer Winkel 35.4°) orientiert sind. Diese Orientierung deutet auf einen magnetischen Ordnungszustand hin.

2) Der Austausch eines Fe-Atoms im dreikernigen Kation durch ein Cr-Atom hat keinen wesentlichen Einfluß auf die dreizählige Symmetrie der zentralen Koordinationseinheit; die etwas verzerrte Anordnung der Glycinliganden ist eine Folge der niedrigeren Symmetrie der gesamten Kristallstruktur.

3) Die Struktur solcher Komplexe erweist sich als weitgehend unabhängig von der genauen Natur der sauerstoffhaltigen Liganden (Carboxylat, Aminosäure, H₂O etc.) an der Peripherie der dreikernigen Einheit und auch von der Natur des Gegenions (ClO₄[⊖], NO₃[⊖] etc.).

Im Fe₂Cr(μ_3 -O)-Glycin-Komplex **2** finden wir für die Abstände M...M den Mittelwert 3.309(3) Å. Bei analogen Acetat-Komplexen von Cr^{III} und Fe^{III} ist der entsprechende Wert sehr ähnlich (3.274-3.307 Å)^[2]. Bei gemischt-valenten Analoga (M^{II}/M^{III}) von Ruthenium^[5], Chrom^[6] und Mangan^[7] ist der mittlere Abstand M...M etwas größer (3.329-3.363 Å). In Abwesenheit direkter Metall-Metall-Bindungen scheinen die geometrischen Parameter der zentralen Koordinationseinheit solcher Komplexe vor allem von der Größe des μ_3 -O-Atoms bestimmt zu werden, denn der mittlere Abstand M...M bei [Pd₃^{II}(acetat)₆]O·5H₂O, einem Komplex ohne zentrale Oxo-Dreifachbrücke, beträgt nur 3.154 Å^[8]. Hingegen sind in den doppelt oxo-überdachten Dreikernkomplexen von Molybdän^[9] und Wolfram^[10] mit Metall-Metall-Wechselwirkungen die Bindungslängen M-M wesentlich kleiner (2.766 bzw. 2.745 Å); aus sterischen Gründen erscheint hier der Aufenthalt eines zentralen Sauerstoffatoms in der Ebene des umgebenden M₃-Dreiecks nicht möglich.

Eingegangen am 1. März 1984 [Z 731]

CAS-Registry-Nummern:
2: 90295-75-3.

- [1] F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3127.
 [2] B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature (London)* 205 (1965) 694; S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 673.

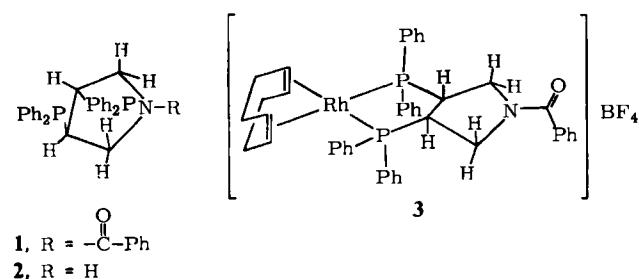
* Dr. B. P. Straughan, O. M. Lam
 Department of Inorganic Chemistry
 University of Newcastle upon Tyne
 Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)
 Dr. W. Clegg
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
 ** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. O. M. L. dankt der University of Newcastle upon Tyne für eine Ridley Fellowship.

- [3] L. W. Hessel, C. Romers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 545; T. Lis, B. Jezowska-Trzebiatowska, *Acta Crystallogr.* B 33 (1977) 2112.
 [4] E. M. Holt, S. L. Holt, W. F. Tucker, R. O. Asplund, K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2621; W. F. Tucker, R. O. Asplund, S. L. Holt, *Arch. Biochem. Biophys.* 166 (1975) 433.
 [5] F. A. Cotton, J. G. Norman Jr., *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 411.
 [6] F. A. Cotton, W. Wang, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2675.
 [7] A. R. E. Baikie, M. B. Hursthouse, D. B. New, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 62.
 [8] A. C. Skapski, M. L. Smart, *Chem. Commun.* 1970, 658.
 [9] A. Birnbaum, F. A. Cotton, Z. Dori, D. O. Marler, G. M. Reissner, W. Schwotzer, M. Shaia, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2723.
 [10] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, S. Koch, H. Küppers, M. Millar, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3245.

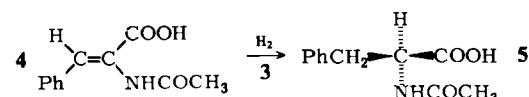
Asymmetrische Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure mit einem neuen Rhodiumkomplex; die Konzeption eines optimalen Liganden**

Von Ulrich Nagel*

Rhodiumkomplexe mit optisch aktiven Bisphosphanen ermöglichen die asymmetrische Hydrierung von prochiralen Olefinen in zum Teil hohen optischen Ausbeuten^[1]. In diesem Beitrag wird das neue 1,2-Bisphosphan 1 (Benzoylpyrphos) vorgestellt, das für die Hydrierung von α -(Acetylamino)acrylsäuren zu (S)-N-Acetylaminosäuren konzipiert wurde.



Der neue Komplex $\{(R,R)\text{-}P,\text{P}'\text{-}[N\text{-Benzoyl}]\text{pyrrolidin-3,4-diyl]}\text{bis}(\text{diphenylphosphan})\text{-}1,5\text{-cyclooctadienrhodium-tetrafluoroborat}$ 3 katalysiert die Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure 4 zu (S)-N-Acetylphenylalanin 5 mit 99% ee. Die Hydrierung kann – im Gegensatz zu Hydrierungen mit anderen enantioselektiven Katalysatoren – ohne Verlust an Selektivität unter Druck durchgeführt werden. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (0.8 min^{-1} bei 1 bar, 40 min^{-1} bei 50 bar) linear mit dem Wasserstoffdruck zu. Auch hohe Umsatzzahlen (10000 mol Substrat pro mol Katalysator) verringern die Selektivität nicht und können bei 50 bar Wasserstoffdruck in nur 10 h erreicht werden.

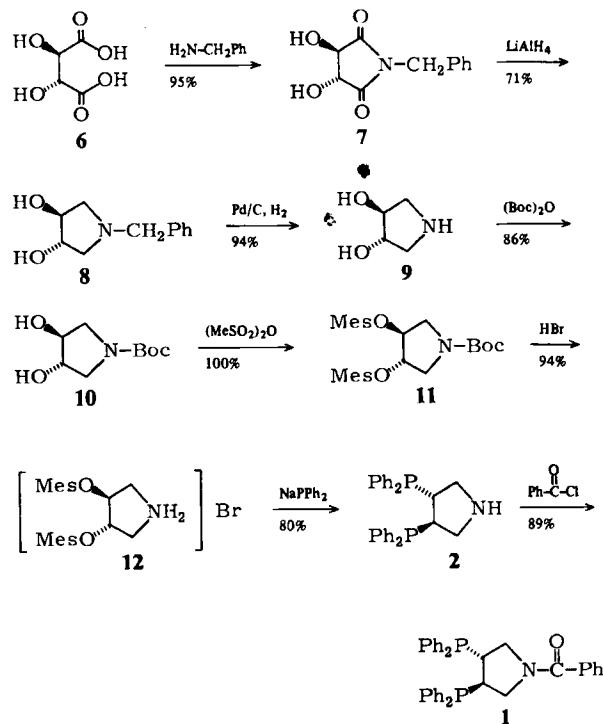


Im Liganden 1 wurden sämtliche bekannten Struktur-elemente, die die optische Ausbeute bei der Hydrierung von Acrylsäurederivaten erhöhen können, vereinigt. Der Ligand ist unter den Katalysebedingungen chemisch stabil.

[*] Dr. U. Nagel
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Degussa AG, Hanau, unterstützt.

Er enthält keine P–O- oder P–N-Bindungen, die bei langen Reaktionszeiten solvolysiert werden^[2], und er erzwingt eine eindeutige, starre Konformation (λ -Konformation) des fünfgliedrigen Metallacyclus^[3]. Variation des Substituenten am Stickstoffatom von 1 hat keinen großen Einfluß auf die katalytische Aktivität und die Selektivität der resultierenden Rhodiumkomplexe. Nur mit 2 (R = H) ist die katalytische Hydrierung langsamer, was auf einer oxidativen Addition von N–H an Rh¹ beruhen könnte. Auch Substituenten an der Phenylgruppe von 4 beeinflussen die optische Ausbeute nur wenig; so ergeben z. B. die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Hydroxy-3-methoxy- oder 3,4-Methylendioxy-Derivate alle über 95% ee.



Boc = $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; Mes = $-\text{SO}_2-\text{CH}_3$

Schema 1.

1 wurde aus natürlicher (R,R)-(+)-Weinsäure 6 in acht Stufen (Gesamtausbeute 36%) erhalten (Schema 1). Versuche, (S,S)-3,4-Dihydroxypyrrrolidin 9 über Tartrimid herzustellen, schlugen fehl; daher wurde N-Benzyltartrimid 7 verwendet. Über 8, 9 und 10 gelangt man zum Bismesylat 11, in dem die Boc-Schutzgruppe abgespalten werden muß, da 11 mit Natriumdiphenylphosphid unter Eliminierung reagiert. Die Umsetzung von 12 ist kritisch und verläuft nur in Dimethylformamid (DMF) in brauchbaren Ausbeuten^[5]. – Als einziges optisch aktives 3,4-Dihydroxypyrrrolidin wurde bisher nach Abschluß unserer Arbeiten das N-Phenyl-derivat beschrieben^[2].

Ein besonderer Vorteil des neuen Liganden liegt darin, daß der N-Substituent variiert werden kann, so daß sich der Ligand an seinen Verwendungszweck anpassen läßt. Zwei an Polymere gebundene chirale Bisphosphane (DIOP und PPM) sind bekannt^[1, 4]. Vorversuche mit an Merrifield-Harz oder Silicagel gebundenem 2 ergaben Heterogenkatalysatoren, die 4 in Methanol mit 95% ee hydrieren – eine Enantioselektivität, die bei Heterogenkatalysen vorher nie erreicht wurde. Dabei ist die Hydrierung mit dem Silicagel-gebundenen Katalysator nur wenig langsamer als in Lösung; der abfiltrierte Katalysator konnte