

Flächen (inverse  $\text{Cs}_1\text{O}_3$ -Struktur<sup>[8]</sup>) zum Dreikern-Cluster **1** mit einer gemeinsamen  $\text{CF}-\text{CF}$ -Kante verknüpft.

Der  $\text{Fe}_3$ -Cluster besetzt zwei unterschiedliche, über eine Spiegelebene verknüpfte Punktlagen jeweils mit dem Populationsparameter 1/2 (Abb. 2). Das  $\text{CO}/\text{CF}$ -Molekülgerüst ist dabei in beiden Anordnungen nahezu identisch; lediglich die Positionen der drei Carbonyl-C-Atome in der  $\text{Fe}_3$ -Ebene sind so unterschiedlich (Abstand der C-Atompaare: 52–64(2) pm), daß sie als Splitatomlagen verfeinert werden konnten. Die beiden Anordnungen sind durch eine geringfügige kooperative Verschiebung der Fe-Atome innerhalb der Oktaeder ineinander überführbar. Eine Fehlordnung durch Rotation des  $\text{Fe}_3$ -Dreiecks im Molekül, wie sie für  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  aufgrund von Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vorgeschlagen wurde<sup>[9]</sup>, erscheint auch hier möglich. Die geringe Anisotropie der Temperaturfaktoren der Fe-Atome und das Mößbauer-Spektrum<sup>[10]</sup> machen allerdings im vorliegenden Fall eine dynamische Fehlordnung unterhalb 300 K unwahrscheinlich. Ob es sich bei der beobachteten Fehlordnung um Domänenzwillinge oder statistische Fehlordnung handelt, kann derzeit noch nicht entschieden werden. In  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{As}_2]$ <sup>[11]</sup> und in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>[12]</sup> sind in festem Zustand die strukturellen Verhältnisse analog: Die  $\text{Fe}_3$ -Dreiecke sind auf zwei gleichwertige Lagen statistisch so verteilt, daß die Ligandenanordnung dabei nahezu unverändert bleibt.

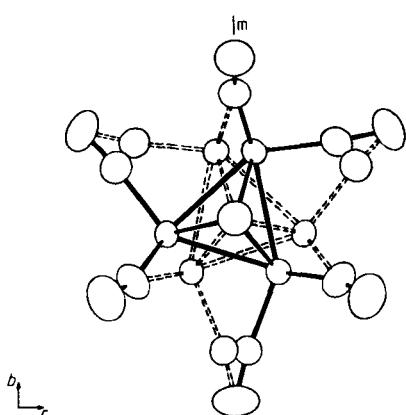


Abb. 2. Fehlgeordnete Struktur von **1**: Projektion auf die Ebene bc. Die beiden Teilstrukturen (gestrichelte und durchgehogene Linien) sind durch die Spiegelebene in  $z = 1/4$  ineinander überführbar.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> findet man nur ein Triplet der Carbonylkohlenstoffatome, die somit innerhalb der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Dies belegt eine nicht-starre Struktur in Lösung. Auch in Lösung liegen nach IR-Daten<sup>[6]</sup> keine Carbonylbrücken vor. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung waren Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zur Aufklärung der Austauschprozesse nicht möglich.

Eingegangen am 13. August,  
in veränderter Fassung am 13. Dezember 1984 [Z 964]

- [1] A. D. Clauss, J. R. Sharpley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619, zit. Lit.; R. D. W. Kammitt, D. R. Russel in G. Wilkinson: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1982, S. 162 ff, zit. Lit.
- [2] W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. Reed, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. London* 1961, 169; B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 73; P. A. Dawson, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1762.
- [3] H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2385; H. Beurich, R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *ibid.* 115 (1982) 2409.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiat. Chem.* 18 (1976) 1.
- [5] W.-K. Wong, K. W. Chin, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1557.

[6] **1**: orange Kristalle,  $F_p = 143\text{--}144^\circ\text{C}$ , in organischen Lösungsmitteln löslich. 1 sublimiert bei  $60^\circ\text{C}/10^{-1}$  mbar; MS (Massenzahlen bezogen auf  $^{56}\text{Fe}$ ):  $m/z$  482 ( $M^+$ ), 454 ( $M^+ - \text{CO}$ ), 426 ( $M^+ - 2\text{CO}$ ), 398 ( $M^+ - 3\text{CO}$ ), 370 ( $M^+ - 4\text{CO}$ ), 342 ( $M^+ - 5\text{CO}$ ), 314 ( $M^+ - 6\text{CO}$ ), 286 ( $M^+ - 7\text{CO}$ ), 258 ( $M^+ - 8\text{CO}$ ), 230 ( $M^+ - 9\text{CO}$ ) und weitere kleinere Fragmente; IR (KBr): 2057 (vs), 2009 (vs), 1989 (vs) ( $\text{CO}$ ), 1166 (m), 1125 (m), 713 (s), 596 (m), 554 (s), 507 (w), 451 (w), 428 (w), 404 (w), 383 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR ( $n$ -Hexan): 2061 (vs), 2041 (vs), 2004 (s) ( $\text{CO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (fest): 98 (vs), 115 (vs), 192 (w), 242 (s), 252 (vs), 419 (s), 427 (m), 507 (w), 1975 (w), 1988 (m), 2029 (s), 2038 (s), 2048 (w), 2102 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  ext.):  $\delta = 69.5$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS ext.):  $\delta = 206.3$  ( $\text{CO}$ ,  $^3J(\text{CF}) = 5$  Hz), 365.8 ( $\text{CF}$ ,  $^1J(\text{CF}) = 452$  Hz).

[7] **1**:  $C_mcm$ ,  $a = 1101.7(3)$ ,  $b = 1313.2(4)$ ,  $c = 1068.1(4)$  pm,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 2.07$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $R = 0.031$  ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha} = 71.06$  pm, 945 Reflexe, davon 798 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Absorptionskorrektur ( $\mu = 29.0$   $\text{cm}^{-1}$ ), anisotrope Temperaturfaktoren, 171 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51169, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] A. Simon, E. Westerberg, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1105; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 187.

[9] H. Dorn, B. H. Hanson, E. Motell, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L71.

[10] D. Lentz, B. Perscheid, unveröffentlicht.

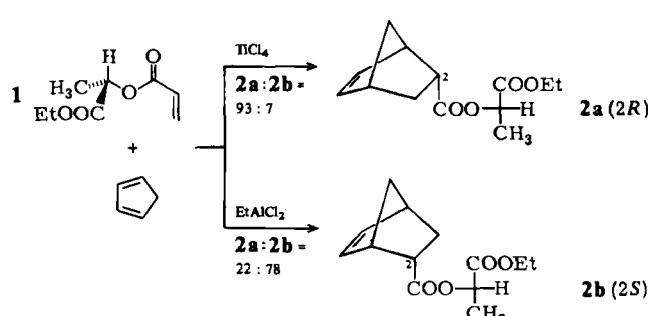
[11] L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski, D. W. McBride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 307.

[12] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1351.

## Zum Mechanismus der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion: Erste Kristallstrukturanalyse eines Lewis-Säure-Komplexes eines chiralen Dienophils\*\*

Von Thomas Poll, Joachim O. Metter und  
Günther Helmchen\*

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Dienen an chirale Acrylsäureester eignet sich gut zur enantioselektiven Herstellung wichtiger Synthesebausteine<sup>[1]</sup>. Wir fanden kürzlich, daß mit äußerst preiswerten Acrylsäureestern von Alkyllactaten wie **1**<sup>[2]</sup>, bereits sehr hohe Stereoselektivität erzielt werden kann<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz zu anderen Dienophilen reagiert **1** mit Cyclopentadien<sup>[4]</sup> in Abhängigkeit von der Lewis-Säure zu verschiedenen konfigurierten *endo*-Addukten („Stereodichotomie“): Mit  $\text{TiCl}_4$  wird bevorzugt **2a**, mit  $\text{EtAlCl}_2$ <sup>[5]</sup> dagegen bevorzugt das Diastereomer **2b** gebildet (Schema 1)<sup>[6]</sup>.



Schema 1. Stereodichotomie in der Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktion ( $-63^\circ\text{C}$ ; oberer Pfeil: 0.7 Äquiv.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (1:1); unterer Pfeil: 2.5 Äquiv.  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

[\*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. T. Poll  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Dipl.-Chem. J. O. Metter  
Institut für Kristallographie der Universität  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Resultate wurden am 28. August 1984 auf der 5th Int. Conf. Org. Synth. in Freiburg vorgelesen (G. H.). Für die Überlassung des Programms SCHAKAL danken wir Dr. E. Keller, Freiburg.

Der unterschiedliche Einfluß der Lewis-Säuren zeigt sich auch in der Abhängigkeit der Diastereoselektivität (*ds*)<sup>[7]</sup> vom Molverhältnis Lewis-Säure : 1 (Abb. 1). Mit  $\text{TiCl}_4$  findet man ein Optimum bei ca. 1:1, mit  $\text{EtAlCl}_2$  einen kontinuierlichen Anstieg über den gesamten Meßbereich. Wie angedeutet<sup>[3]</sup>, legen diese Resultate nahe, für den Bereich des Selektivitätsmaximums der  $\text{TiCl}_4$ -katalysierten Reaktion einen 1- $\text{TiCl}_4$ -Chelatkomplex als reagierende Spezies anzunehmen. Allerdings ließ sich anhand bekannter Modellvorstellungen über die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion (modifiziertes Walborsky-Modell<sup>[8]</sup>) keine Struktur vorschlagen, welche die Bevorzugung des Adduktes **2a** erklärt.

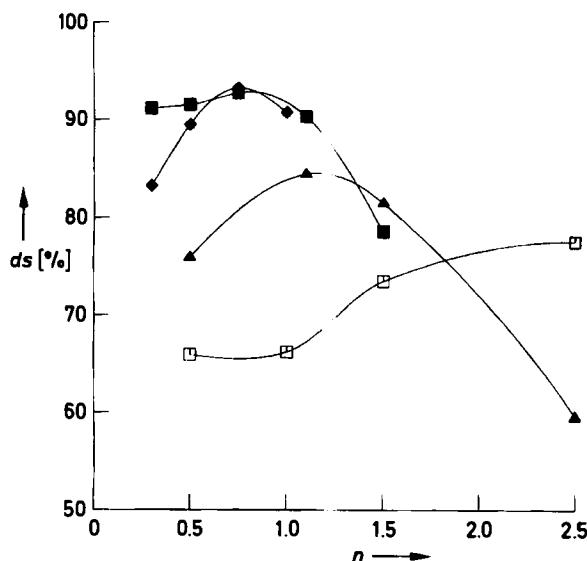


Abb. 1. Abhängigkeit der Diastereoselektivität *ds* [7] der Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktion von **1** mit Cyclopentadien (vgl. Schema 1) vom Verhältnis *n* = Lewis-Säure : 1 (*T* =  $-63^\circ\text{C}$ ). ■  $\text{TiCl}_4, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; ◆  $\text{TiCl}_4, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ ; ▲  $\text{TiCl}_4, \text{Toluol}$ ; □  $\text{EtAlCl}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Es gelang uns nun, Kristalle eines 1- $\text{TiCl}_4$ -Komplexes zu erhalten und eine Strukturbestimmung durchzuführen<sup>[9]</sup>. Der Komplex **3** (Abb. 2, Schema 2) zeigt mehrere auffällige Merkmale. Die Enoatgruppe<sup>[10]</sup> liegt nicht, wie erwartet (siehe unten), in der antiplanaren, sondern in der synplanaren Konformation vor. Ferner ist eine Siebenring-Chelatstruktur bei Titanverbindungen bisher unbekannt. Die Geometrie des Rings bedingt, daß das Ti-Atom weit außerhalb der beiden durch die Estergruppen markierten Ebenen liegt und demnach partiell  $\pi$ -koordiniert ist.

Ist **3** die in Lösung reagierende Spezies, so erklärt sich die hohe Diastereoselektivität der oberen Reaktion in Schema 1 durch eine Abschirmung der *Re*-Seite des En-Teils der Enoatgruppe durch eines der Chloratome (Abb. 2: Cl-1). Die Enoatgruppe befindet sich bemerkenswerterweise in konkaver<sup>[8]</sup> Lage relativ zur Lewis-Säure (Abb. 2); die Substituenten am Chiralitätszentrum leisten *keinen* signifikanten Beitrag zur Diastereoseitendifferenzierung.

Wie fügt sich diese Interpretation in das Gesamtbild ein? Für Komplexe „klassischer“ chiraler Acrylate (Prototyp: Menthylacrylat) mit nur *einem* koordinationsfähigem Zentrum (Carbonyl-O) werden aufgrund der Konfiguration ihrer Additionsprodukte Reaktivkonformere **4a** mit antiplanarer Enoat-Konformation postuliert<sup>[1,8]</sup>. Hiermit im Einklang steht die Struktur eines 2:1-Zimtsäuremethyl-ester-SnCl<sub>4</sub>-Komplexes im Kristall<sup>[11a]</sup>. Diese Struktur sowie zwei weitere Strukturen achiraler Ester-Komplexe<sup>[11]</sup>

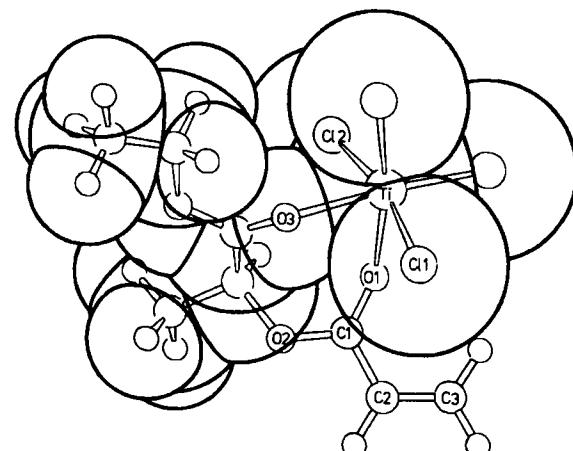
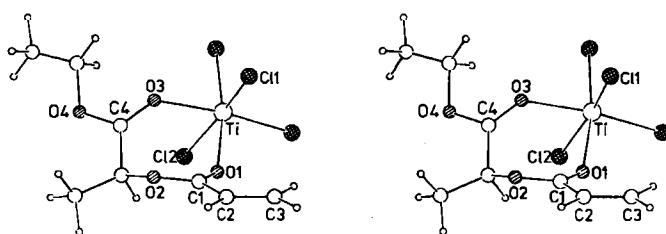
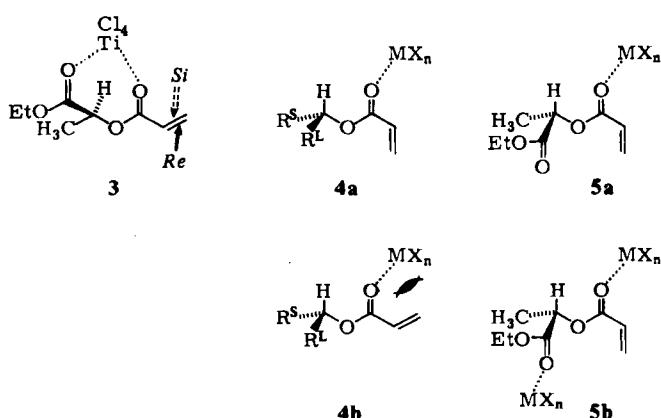


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall [9]. Oben: Stereobild. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: C3-C2 1.311(7), C2-C1 1.456(7), C1-O2 1.316(5), C1-O1 1.243(5), O1-Ti 2.109(3), Ti-O3 2.136(3), Ti-Cl (gemittelt) 2.26, O3-C4 1.215(6), C4-O4 1.294(6); C3-C2-C1 120.55(45), C2-C1-O1 123.14(41), C2-C1-O2 114.18(39), C1-O1-Ti 134.14(30), O1-Ti-O3 81.36(12), Ti-O3-C4 132.00(32); C3-C2-C1-O1 8.9, O2-C1-O1-Ti 63.6, O4-C4-O3-Ti – 132.2. – Unten: Projektion (SCHAKAL) auf die Ebene C1,C2,C3. Die Lage der Wasserstoffatome wurde durch Kraftfeldrechnungen ermittelt (MM2, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127). Kästen: Van-der-Waals-Radius nach L. Pauling: *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962; kleine Kreise: 20% des van-der-Waals-Radius.

lassen ferner den Schluß zu, daß für Nicht-Chelat-Komplexe  $\sigma$ -Koordination, mit Lage der Lewis-Säure wie in **4** angegeben, bevorzugt ist. Die synplanare Konformation der Enoatgruppe im Komplex **4b** dürfte demnach aufgrund repulsiver Wechselwirkungen benachteiligt sein<sup>[12]</sup>. Anders als bei **3** trägt die  $\sigma$ -koordinierte Lewis-Säure nicht zur Diastereoseitendifferenzierung bei.



Schema 2. Grundtypen von Lewis-Säure-Komplexen chiraler Acrylate. MX<sub>n</sub>: Lewis-Säure; R<sup>L</sup>, R<sup>S</sup>: apolare Gruppen mit hoher (L) und geringer (S) Raumfüllung; in allen Fällen liegt die Enoatgruppe in der Papierebene.

Komplexe des Typs 4 dürften auch für die Reaktionen des Lactats 1 eine Rolle spielen. Wir nehmen an, daß 3 mit den Komplexen 5 ( $\text{MX}_n = \text{TiCl}_4$ ) im Gleichgewicht steht. Für diese ist bevorzugt *Re*-Angriff des Dien (zu 2b) zu erwarten. Da die Bildung von 5b durch hohe Konzentration an  $\text{TiCl}_4$  begünstigt wird, sinkt die Stereoselektivität der Additionsreaktion, wenn das Verhältnis  $\text{TiCl}_4 : 1 > 1$  wird (Abb. 1). Auf die Alternativen 3 und 5 ist auch der Stereodichotomieeffekt zurückzuführen: Während mit  $\text{TiCl}_4$  überwiegend der zu 2a reagierende Chelatkomplex 3 gebildet wird, entstehen mit tetrakordinierenden Lewis-Säuren wie  $\text{EtAlCl}_2$  oder  $\text{BF}_3$  vorwiegend die Komplexe 5, aus denen dann selektiv 2b gebildet wird.

Eingegangen am 11. September,  
in veränderter Fassung am 7. Dezember 1984 [Z 991]

- [1] Übersichten: a) Y. Mori, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 40 (1982) 321; b) P. Welzel, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 1983, 979; c) L. A. Paquette in J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Bd. 3A, Academic Press, New York 1984; d) H. Wurzinger, *Kontakte (Darmstadt)* 1984, Nr. 2, S. 3; e) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876.
- [2] Wie der Ethylester 1 verhalten sich die entsprechenden Methyl-, Isopropyl- und Isobutylester.
- [3] T. Poll, G. Helmchen, B. Bauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2191.
- [4] Die Reaktion mit Cyclopentadien wurde besonders eingehend untersucht; entsprechende Resultate fanden wir aber auch mit Isopren.
- [5] Ähnlich wie  $\text{TiCl}_4$  wirkt  $\text{SnCl}_4$ , ähnlich wie  $\text{EtAlCl}_2$  wirken  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Hohe Enantioselektivität bei erwartungsgemäß geringer *endo-exo*-Selektivität wurde auch für die unkatalysierte Reaktion gefunden (bevorzugtes *endo*-Addukt: 2b).
- [6] Wegen der hohen *endo-exo*-Selektivität ( $> 30:1$ ) der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion werden hier nur die *endo*-Addukte berücksichtigt.
- [7] Als *ds*-Wert definieren wir den Prozentgehalt des überwiegenden Diastereomers im Gemisch der *endo*-Additionsprodukte 2a/2b.
- [8] a) G. Helmchen, R. Schmieder, *Angew. Chem.* 93 (1981) 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 205; b) R. Schmieder, Dissertation, Universität Stuttgart 1980.
- [9] Kristallstrukturanalyse von 3 (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ):  $C_{8}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{TiCl}_4$ ; orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  (No. 19),  $Z=4$ ,  $a=8.743(2)$ ,  $b=9.532(2)$ ,  $c=17.373(4)$  Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=1447.8$  Å $^3$ ; Synthes-P21-Diffraktometer, ca.  $-130^\circ\text{C}$ ,  $M_0\text{kal}$ ,  $5^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ; 1317 Reflexe (davon 1272 mit  $I > 1.96\sigma(I)$ ); direkte Methoden (MULTAN 80, SHELX-2500), Berechnung der H-Atomlagen mit Kraftfeld (MM2);  $R_1=0.032$ ,  $R_2=0.038$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51087, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Mit Enoat bezeichnet man Ester (*oat*)  $\alpha,\beta$ -ungesättigter (*En*) Carbonsäuren.
- [11] a) F. D. Lewis, J. D. Oxman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 466; b) 2:2-Komplex von  $\text{TiCl}_4$  mit *p*-Anissäureethylester: *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 305; c) 2:2-Komplex von  $\text{TiCl}_4$  mit Essigsäureethylester: L. Brun, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 739.
- [12] Von dem hier diskutierten Typ grundsätzlich verschieden sind  $\sigma$ -Komplexe, die für  $\alpha$ -Hydroxy-enone postuliert wurden: a) L. A. Reed, J. Davis, W. Choy, S. Masamune, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4441; analoge Verbindungen: b) W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1397; c) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4261.

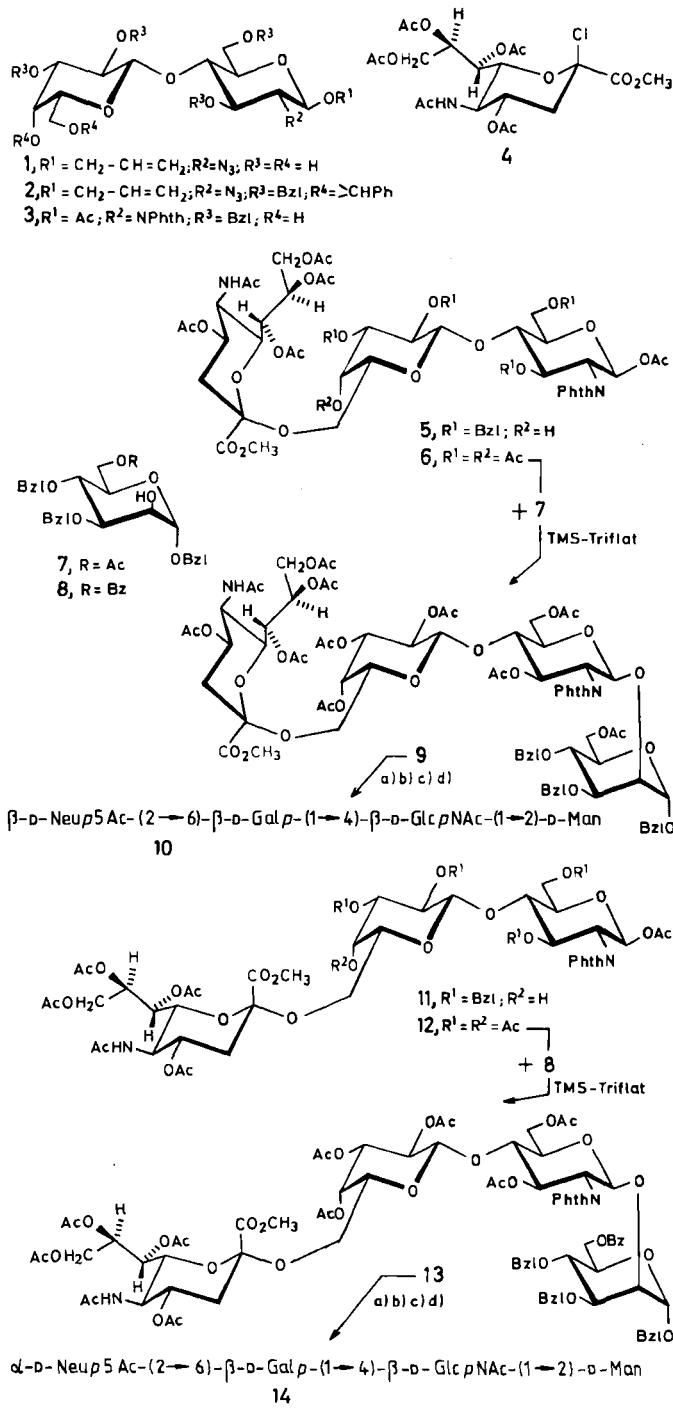
## Herstellung eines *N*-Acetylneuraminsäure-haltigen Trisaccharids und dessen Verwendung in Oligosaccharidsynthesen\*\*

Von Hans Paulsen\* und Holger Tietz

*N*-Acetylneuraminsäure, endständig an viele Glycoproteine und Glykolipide gebunden<sup>[2]</sup>, an größere Oligosaccharide zu knüpfen ist schwierig. Deshalb ist ein kupp-

lungsfähiger Oligosaccharidblock von Interesse, der schon *N*-Acetylneuraminsäure enthält. Wir haben jetzt einen kupplungsfähigen Trisaccharidblock aus *N*-Acetylneuraminsäure und Lactosamin hergestellt.

Als Edukt wird das an C-1 funktionalisierbare Allylglycosid 1 (Schema 1) gewählt, das durch Umsetzung des entsprechenden *O*-acetylierten  $\alpha$ -1-Nitrats<sup>[3,4]</sup> mit Natriumallylalkoholat herstellbar ist<sup>[5]</sup>. Benzylidenierung und Benzylie rung von 1 (Standardmethoden) ergibt 2 (73%). Nach Reduktion der Azidogruppe mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Überführung der entstehenden Aminogruppe in eine Phthalimidogruppe<sup>[6]</sup> wird die Allylgruppe mit  $\text{PdCl}_2$  abgespalten und durch einen Acetylrest ersetzt (61%); selektive Abspaltung (80proz.



Schema 1. a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1N  $\text{NaOH}$  (50:6, v/v), 3 h,  $20^\circ\text{C}$ . b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{O}$  (15:1), 3.5 h,  $80^\circ\text{C}$ . c)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$  (10:3), 20 h,  $20^\circ\text{C}$ . d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{Pd-C}$ , 6 h, 30 bar. – Bzl = Benzyl, Phth = Phthaloyl, Ac = Acetyl, Bz = Benzoyl, TMS-Triflat = Trimethylsilyltrifluoromethylsulfonat.