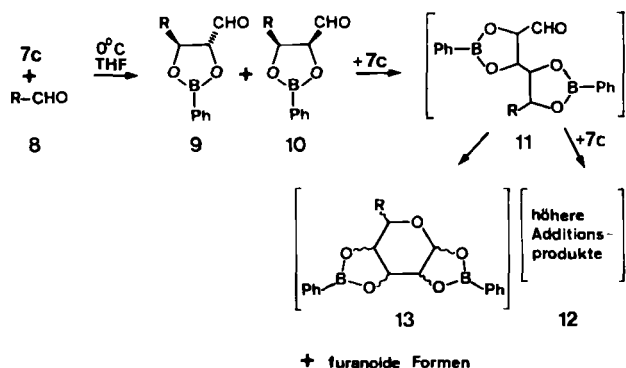
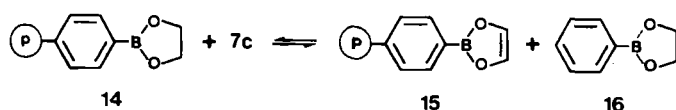


Die Addition von 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol 7c an die Aldehyde 8f-k verlief analog zu der von Mukaiyama et al.^[2a] beobachteten Addition der 4- und 4,5-substituierten Dioxaborole 1b. Wir erhielten ein Diastereomergemisch von 9f-k und 10f-k im Verhältnis 1:2 bis 1:3^[5]. Im Unterschied zu den Produkten aus 1b und Aldehyden weisen diese Produkte jedoch anstelle einer Keto- eine Aldehydgruppe auf, die erneut mit 7c reagieren kann. So sind bei Umsetzungen mit 8f-k neben größeren Anteilen an bisher nicht näher charakterisierten Additionsprodukten 12 mit offenbar höheren Molekulargewichten auch Gemische pyranoider (und furanoider) Isomere 13 in 8–40% Ausbeute isolierbar, die aus 11 durch Ringschluß entstanden sind.

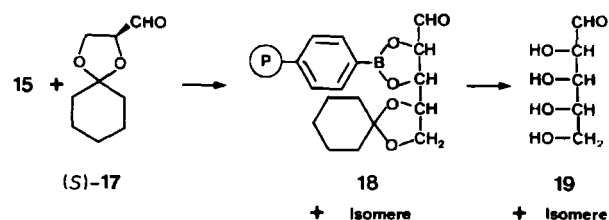


f, R = Methyl; g, R = Ethyl; h, R = Isopropyl; i, R = *tert*-Butyl; j, R = (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl; k, R = Phenyl. THF = Tetrahydrofuran

Um gezielt eine einmalige Addition an Aldehyde zu erhalten, wurde 7c an einem vernetzten Polymer immobilisiert; diese Vereinzelung verhindert die Weiterreaktion des primären Additionsproduktes. Polymergebundenes 7c ($\equiv 15$) ließ sich recht einfach durch Triethylamin-katalysierte schnelle Umesterung erhalten.



Als erste Beispiele der Nutzung von 15 seien die Synthesen von L- und D-Ribose beschrieben. 2,3-O-Cyclohexyldien-L-glycerinaldehyd (S)-17 bzw. die D-Form als 2,3-O-Isopropyliden-Derivat (R)-20 wurden mit 15^[6] (CH₂Cl₂, Raumtemperatur, 12–36 h) umgesetzt. Die Additionsprodukte ließen sich mit Methanol/Wasser vom Polymer abspalten. Entfernen der Schutzgruppe (Ionenaustauscher) ergab die Aldopentosen der L- bzw. der D-Reihe in 70–95% Ausbeute, bezogen auf eingesetzte 1,3,2-Dioxaboroleinheiten, oder 75% bezogen auf (S)-17 bzw. (R)-20.



D-Ribose : D-Lyxose : D-Arabinose : D-Xylose = 56.0 : 6.6 : 35.2 : 2.1
L-Ribose : L-Lyxose : L-Arabinose : L-Xylose = 53.8 : 10.5 : 32.5 : 3.2

L-Ribose wurde durch Chromatographie (an LiChrosorb-NH₂, Acetonitril/Wasser 85:15) enantiomerenrein erhalten ($[\alpha]_D^{20} + 19.7$ ($c = 0.22$, H₂O))^[7]. Der nucleophile Angriff des Endiolats 15 auf die Aldehydgruppe von 17 wird durch den diastereofacialen Einfluß des Isopropylidendioxy- bzw. des Cyclohexyldendioxyrestes gemäß dem Felkin-Anh-Modell^[8] *ul*-selektiv (1,2-Induktion ca. 9:1) gesteuert. Dagegen findet man kaum eine enantiofaciale Steuerung (1,3-Induktion). Das *threo-erythro*-Verhältnis an C-2 und C-3 ist mit 1:2 ähnlich wie bei achiralen Aldehyden.

Die beschriebene Synthese ermöglicht eine Verlängerung von Zuckerketten um zwei C-Atome und erweitert somit die Möglichkeiten zur Darstellung seltener Zucker^[9].

Eingegangen am 3. Februar,
ergänzte Fassung am 19. März 1986 [Z 1653]

- [1] F. Ramirez, *Synthesis* 1974, 90.
- [2] a) T. Mukaiyama, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* 1982, 509; b) J. Ichikawa, T. Mukaiyama, *ibid.* 1985, 1009, zit. Lit.
- [3] Synthese von 4: T. L. Patton, US-Pat. 2857434 (1958); *Chem. Abstr.* 53 (1959) 7127h; Retro-Diels-Alder-Reaktion von 4-Derivaten: N. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3504.
- [4] 7a–e: 2 bis 20 g 6a–e werden in einer Quarz-Thermolyseapparat (U. L. Wiersum, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* 101 (1982) 317, S. 323, Abb. 1) durch Sublimation (160–220°C/10^{–2} mbar) in die Gasphase überführt und bei 550°C/10^{–2} mbar im Quarzrohr thermolysiert. Entstehendes Anthracen 3 schlägt sich im kälteren Teil des Rohrs nieder. Die 1,3,2-Dioxaborole 7a–e werden in einer nachgeschalteten Kühlfalle analysenrein erhalten. Ausb. > 95%; korrekte ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, MS- und Elementaranalysen-Daten. Ausgewählte ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der vinyllischen Protonen und C-Atome (CDCl₃/TMS): $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C})$: 7a: 6.93/132.75; 7b: 6.76/132.57; 7c: 6.99/133.33; 7d: 7.08/133.14; 7e: 7.06/132.57.
- [5] Mengenverhältnisse wurden durch ¹³C-NMR bestimmt. Als Beispiele seien die Ausbeuten der Umsetzung von 7c mit Acetaldehyd 8f (Molverhältnis 1:2) erwähnt: 10% 9f + 10f, 40% 13, 20% Produkt der dreimaligen Addition von 7c, 30% nicht näher identifizierte höhermolekulare Additionsprodukte. Durch Verwendung von 8f in größerem Überschuß (1:7) konnten bis 30% 9f + 10f erhalten werden.
- [6] Copolymer 14: Herstellung durch radikalische Polymerisation aus Styrol, 12% Diisopropenylbenzol, 2.5% 2-(4-Vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan.
- [7] L-Ribose: $[\alpha]_D + 18.8$ ($c = 1.5$, H₂O); W. A. Van Ekenstein, J. J. Banksma, *Chem. Weekbl.* 6 (1909) 373.
- [8] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199; b) N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 145.
- [9] Die sehr elegante Synthese von Sharpless und Masamune et al. (A. W. M. Lee, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, F. J. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3515), durchgeführt in der D-Reihe, ergibt ausgehend vom 2,3-O-Isopropyliden-(R)-glycerinaldehyd in fünf Stufen das geschützte D-Ribose-Derivat (42% Ausbeute).

Reduzierte Cobalt-meso-tetraphenylporphyrin-Komplexe: Synthese und Struktur von [Na(thf)₃]₂Co(TPP)]

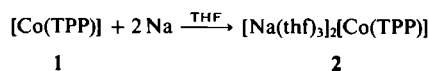
Von Stefanó Ciurli, Sandro Gambarotta, Carlo Floriani*,
Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Allgemein wird in der Chemie der Cobalt-Porphyrine angenommen, daß als einziges Reduktionsprodukt von Cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin [Co(TPP)] 1 das diamagnetische Anion [Co(TPP)][–] mit d⁸-Co^I entsteht – unabhängig von Art und Menge des Reduktionsmittels und den Reaktionsbedingungen^[1]. Dieses Anion ist eines der in der

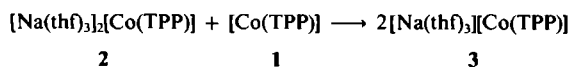
[*] Prof. Dr. C. Floriani, S. Ciurli, Dr. S. Gambarotta
Chemistry Department, Columbia University
Havemeyer Hall, Box 307, New York, NY 10027 (USA)
Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica, Centro di Studio
per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
Università di Parma
I-43100 Parma (Italien)

Anorganischen Chemie am häufigsten eingesetzten Metall-Nucleophile. Daher ist eine genaue Definition der experimentellen Bedingungen, unter denen es ohne Nebenprodukte entsteht, nötig^[2]. Erst unlängst wurde die Struktur von $[\text{Co}(\text{TPP})]^\ominus$ (im Salz $[(2,2,2\text{-crypt})\text{K}]_4[\text{Co}(\text{TPP})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) beschrieben^[3]. Wir berichten nun über das Produkt, das bei der Reduktion von $[\text{Co}(\text{TPP})]$ mit zwei Äquivalenten Natriumsand entsteht.

Wird eine Lösung von **1** in Tetrahydrofuran (THF) mit zwei Äquivalenten Na-Sand gerührt, bis das Metall in Lösung gegangen ist, und anschließend Diethylether zugegeben, so kristallisiert braunes $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Co}(\text{TPP})]$ **2** aus (Ausbeute ca. 52%)^[4].



Bei 298 K hat **2** ein magnetisches Moment μ_{eff} von 2.22 BM, was einem ungepaarten Elektron entspricht. In THF reagiert **2** mit einer äquimolaren Menge **1** unter Bildung einer rotbraunen Lösung, aus der nach Zugabe von Diethylether bei -8°C $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{Co}(\text{TPP})]$ **3** als violette, diamagnetische, kristalline Verbindung erhalten wird (Ausbeute ca. 83%)^[5].



Der Komplex **2** wirft zwei grundsätzliche Fragen auf: 1. Ist die Formulierung als Co^0 -Komplex richtig? 2. Welche d-Konfiguration beschreibt den Grundzustand? Bei ihrer Beantwortung kann eine Analyse der Strukturparameter helfen^[6]. Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung von **2**, das mit dem kürzlich beschriebenen Eisen(0)-Komplex $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Fe}(\text{TPP})]$ ^[7] isomorph ist. Das Co-Atom ist ein kristallographisches Symmetriezentrum; die beiden $[\text{Na}(\text{thf})_3]^+$ -Ionen befinden sich mit gleichem Abstand ober- und unterhalb der Ebene des Porphinato-Liganden. Tabelle 1 enthält einige Bindungslängen des Anions.

Die Konformation des Porphinatogerüsts im Anion $[\text{Co}(\text{TPP})]^{2-}$, dessen maximale Abweichung von der Planarität $-0.0105(6)$ Å für C2 beträgt, ist nicht ungewöhnlich. Die Diederwinkel zwischen den Phenylringen und dem Gerüst betragen 75.7 und 76.1° . Die Wechselwirkung zwi-

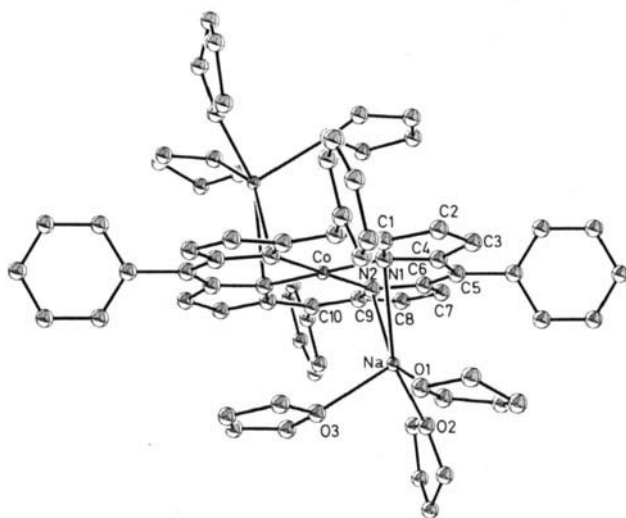


Abb. 1. Perspektivische ORTEP-Zeichnung der Struktur des Komplexes $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Co}(\text{TPP})] \mathbf{2}$ im Kristall.

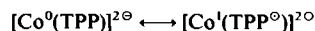
Tabelle 1. Vergleich der Bindungslängen (Mittelwerte) [\AA] von $[\text{M}(\text{TPP})]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) [a].

Bindung	[Co(TPP)(Pip)] [10] [b]	[Co(TPP)] ^o [3]	[Co(TPP)] ^{2o}	[Cu(TPP)] [11]
M-N _p	1.987(2)	1.942(3)	1.971(3)	1.981(7)
N-C _n	1.380(2)	1.397(3)	1.400(5)	1.383(12)
C _α -C _β	1.444(3)	1.434(3)	1.422(6)	1.427(16)
C _β -C _β	1.344(3)	1.337(7)	1.356(6)	1.335(23)
C _α -C _m	1.393(2)	1.380(3)	1.390(6)	1.398(13)

[a] C_α und C_β sind die α- und β-C-Atome eines Pyrrolrings, C_m ist ein Methin-C-Atom. [b] Pip steht für Piperidin.

schen den beiden $[\text{Na}(\text{thf})_3]^{\oplus}$ -Ionen und dem $[\text{Co}(\text{TPP})]^{2\ominus}$ -Ion ist die eines Kontaktionenpaares. Vergleichbare, relativ große Na-N-Abstände (Na-N1 2.766(5), Na-N2 2.757(5) Å) findet man im erwähnten Eisen(0)-Komplex^[7] und in einem Cryptatkomplex^[8]. Sie sprechen wohl auch hier für eine bindende Wechselwirkung^[7]. Die durch Na, N1 und N2 definierte Ebene schließt mit der des Anions einen Winkel von 83,4(1)° ein. Die Na-O-Abstände sind ungewöhnlich (2.312(5) bis 2.341(4) Å)^[9].

In Tabelle 1 werden Mittelwerte von Bindungslängen von $[\text{Co}(\text{TPP})(\text{Pip})_2]^{10)}$, $[\text{Co}(\text{TPP})]^\ominus^{3)}$, $[\text{Co}(\text{TPP})]^{2\ominus}$ und $[\text{Cu}(\text{TPP})]^{11)}$ verglichen. Mit den von *Reed et al.*⁷⁾ bei der Beschreibung der reduzierten Formen von $[\text{Fe}(\text{TPP})]$ benutzten Argumenten läßt sich für den Komplex **2** eine Resonanz zwischen einem Porphinat mit d⁹-Cobalt(0) im Zentrum und einem Porphinat-Radikalion mit d⁸-Cobalt(I) als Zentralatom formulieren:



Zur endgültigen Bestätigung des Radikation-Charakters sind weitere Untersuchungen erforderlich. Aus den Überlegungen folgt jedoch, daß diese Komplexe nur aus Praktikabilitätsgründen mit Cobalt(0) formuliert werden sollten. Die Ergebnisse ähneln denen in der Chemie des Eisens für die reduzierten Formen $[\text{Fe}(\text{TPP})]^\ominus$ und $[\text{Fe}(\text{TPP})]^{2\ominus[7]}$, doch wird die Stabilität der Anionen stark vom Metall beeinflusst^[1,3,7]. Ein wesentlicher, aus den Kristallstrukturuntersuchungen der Dianionen ableitbarer Aspekt ist, daß im Kristall Kontaktpaare vorliegen. Ob ein Zusammenhang zwischen der Struktur im Festkörper und in Lösung besteht, bleibt offen. Bei Komplexen mit dem Liganden *salen* (*salen* = *N,N'*-Ethylen-bis(salicylidenaminato)) wurde bereits die Existenz derartiger Ionenpaare sowohl in Lösung^[12,13] als auch im Kristall^[7,9,13,14] nachgewiesen. Die räumliche Nähe einer „sauren“ (Alkalimetall-Ion) und einer „basischen“ Stelle (Co^0 bzw. Co^I) ist bei diesen Komplexen Ursache für die „bifunktionelle“ Fixierung von CO_2 und andere Reaktionen^[13,15], die bei solchen mit nur einer reaktiven Stelle nicht beobachtet werden.

Eingegangen am 10. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1577]

- [1] H. W. Whitlock, B. K. Bower, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4827; H. Kobayashi, T. Hara, Y. Kaizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2148; D. A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A. W. Johnson, H. A. Pincock, *J. Chem. Soc. C* 1968, 881; M. Momenteau, M. Fournier, M. Rougée, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 67 (1970) 926.
- [2] Verwandte supernucleophile Systeme: U. Eckert, I. Ugi, *Angew. Chem.* 88 (1976) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 681; *ibid.* 87 (1975) 847 bzw. 14 (1975) 825.
- [3] P. Doppel, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2958, zit. Lit.: der Ligand 2,2,2-crypt ist 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazatricyclo[8.8.8]hexacosan.
- [4] Die Substanz ist gut kristallin und homogen. Weniger gut kristallines Material wird in höherer Ausbeute erhalten. Die IR-Spektren der drei

- [5] Die Zahl der THF-Moleküle in **3** ist aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet.
- [6] Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.172(3)$, $b = 11.905(2)$, $c = 11.293(2)$ Å, $a = 110.29(2)$, $\beta = 113.74(2)$, $\gamma = 77.49(1)^\circ$; $V = 1514.3(6)$ Å³; $Z = 1$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.48 \text{ cm}^{-1}$. 5314 Einzelreflexe [$I > 3\sigma(I)$], $6 < 2\theta < 50^\circ$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å] wurden an einem Philips PW-1100-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Synthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ohne Gewichtung für die gesamte Matrix anisotrop verfeinert; $R = 0.055$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSI 51788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3192; C. A. Reed, *Adv. Chem. Ser.* **201** (1984) 333.
- [8] D. Moras, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29** (1973) 396; R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1104.
- [9] J. H. Noordik, H. M. Doesburg, P. A. Prick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37** (1981) 1659; N. Bresciani-Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin, L. Randaccio, E. Zotti, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2310.
- [10] W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 84.
- [11] E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2342.
- [12] A. Giacomelli, T. Rotunno, L. Senatore, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1303.
- [13] S. Gamarotta, F. Arena, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5082.
- [14] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3469.
- [15] S. Gamarotta, F. Arena, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 835.

Von Reinhard Benn, Sigrid Holle, Peter W. Jolly*,
Richard Mynott und Carlos C. Romão

$$\begin{array}{l}
 \textbf{1} \quad [(\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3)_2] \xrightarrow{2\text{L}} 2[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Mo(L)Cl}] \\
 \hspace{10em} \xrightarrow[-2\text{MgXC l}]{2\text{RMgX}} 2[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Mo(L)R}] \quad \textbf{2} \quad (\text{a}) \\
 \textbf{1} + 2i\text{PrMgCl} \xrightarrow[-2\text{MgCl}_2]{} 2[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Mo}-\overbrace{\text{H-CH}_2\text{-CHCH}_3}] \quad \textbf{3} \quad (\text{b})
 \end{array}$$

[*] Dr. P. W. Jolly, Priv.-Doz. Dr. R. Benn, S. Holle,
Dr. R. Mynott, Prof. Dr. C. C. Romão [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Permanente Adresse: Instituto Superior Técnico
Lissabon (Portugal)

[**] C. C. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stif-
ung.

The figure displays the NMR spectrum of 3-methyl-2-butene. The x-axis represents the chemical shift δ in ppm, ranging from 2 to -8. The spectrum features several distinct peaks: a large peak for the methyl group (Me) at approximately 1.2 ppm, a multiplet for protons H^c at approximately 1.8 ppm, a multiplet for protons H^b at approximately 0.8 ppm, and a sharp peak for protons H^a at approximately -7.8 ppm. An inset shows the chemical structure of 3-methyl-2-butene, with protons labeled H^a, H^b, H^c, and Me. The structure is a trans-alkene with a methyl group on one carbon and a methyl group on the adjacent carbon. The protons are labeled as follows: H^a is the vinyl proton on the carbon with the methyl group, H^b is the vinyl proton on the other carbon, H^c is the methyl proton on the carbon with H^a, and Me is the methyl group on the carbon with H^b.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** zeigt sich die agostische Wechselwirkung: Erwartungsgemäß gibt es zwei Signale für die diastereotopen Methylgruppen des Isopropyliganden, wobei ein Signal ungewöhnlich stark hochfeldverschoben ist ($\delta = 7.3$ und 27.5). Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind nicht temperaturabhängig (bis -115°C). Das bei -60°C im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum für die hochfeldverschobene Gruppe registrierte Quartett ($J_{\text{C-H}} = 122$ Hz) wird bei -115°C zu einem Doppeltriplett ($J_{\text{C-H}} = 138$ Hz (t), $J_{\text{C-H}} = 88$ Hz (d)).

Schema 1.