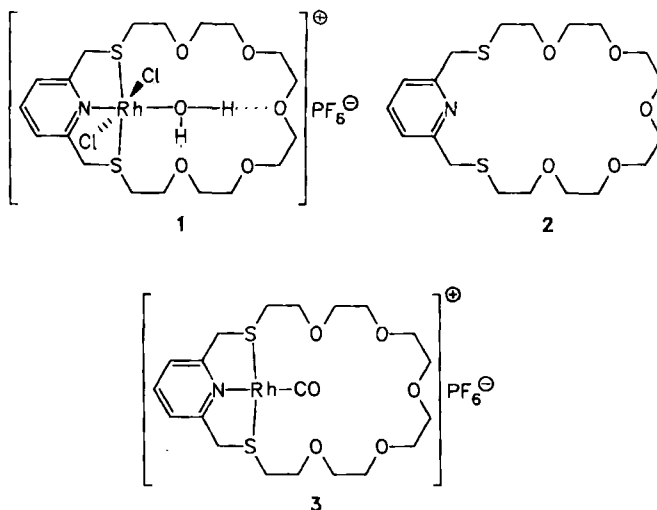


- [14] Die Umsetzung von **1** ($n=4$, $X=Ph$) mit 2.3 Moläquivalenten Me_3SiCl ergab in 51% Ausbeute 1-Phenylcyclopenten. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß Me_3SiCl die Cyclisierung von **1** zu Zinkcycloalkanolaten **3** unterstützt.
- [15] Bei der Aufnahme des 1H -NMR-Spektrums von **1** ($n=3$, $X=Ph$) in $CDCl_3$ /Benzol/DMA wurde eine Intensitätsabnahme und Verbreiterung des Signals beobachtet, das den zinkbenachbarten Methylenprotonen zuzuordnen ist ($\delta=0.29$ (t), $J=7.3$ Hz). Ein derartiger Hinweis auf eine allmähliche Zersetzung von **1** wurde in $CDCl_3$ /Benzol/HMPA nicht gefunden.
- [16] R. D. Miller, D. R. McKean, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2305.
- [17] R. D. Smith, H. E. Simmons in H. E. Baumgarten (Hrsg.): *Organic Syntheses, Col. Vol. V*, Wiley, New York 1973, S. 855.
- [18] J. K. Stille, *Angew. Chem.* 98 (1986) 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 508.
- [19] Vor der Zugabe von Allylchlorid wurde das Zinkketon unter N_2 von unumgesetztem Zink abfiltriert.
- [20] Der Faktor γ betrug bei diesen Versuchen 1.05, und die in den Gleichungen angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das jeweilige Elektrophil. Alle Produkte sind spektroskopisch charakterisiert (IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektrum, hochaufgelöstes Massenspektrum) und ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [21] A. Alexaxis, G. Cahiez, J. F. Normant, *Org. Synth.* 62 (1984) 1.
- [22] G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2753.
- [23] Durch Chelatisierung wird die Absorption der CO-Streckschwingung um $40\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben [2d, 7].



bei **3** könnte durch ein Kippen des Ringes hervorgerufen werden, bei dem die Polyetherkette über den Rh-CO-Vektor klappt.

Simultane primäre und sekundäre Koordination eines neutralen Liganden in einem makrocyclischen Rhodium(III)-Komplex**

Von George Ferguson*, Karen E. Matthes und David Parker*

Die Bindung eines neutralen Liganden an ein Metallzentrum innerhalb eines makrocyclischen Komplexes ist in der Koordinationschemie makrocyclischer Systeme nicht ungewöhnlich. Es gibt jedoch nur sehr wenige Beispiele^[1], in denen der Komplex durch sekundäre Bindung des neutralen Liganden an das Rezeptormolekül stabilisiert wird. Bei Untersuchungen zur Erforschung der Rezeptoreigenschaften heterotoper makrocyclischer Liganden^[2] haben wir nun den bemerkenswerten Rh^{III} -Komplex **1** charakterisiert. Er enthält ein Wassermolekül, das an das Metallzentrum gebunden ist, und wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen diesem Wassermolekül und der Polyetherkette stabilisiert.

Reaktion des Makrocyclus **2**^[3] mit Rhodiumtrichlorid in siedendem Methanol und anschließende Zugabe von NH_4PF_6 führen zum orangenen, kristallinen Komplex **1**. Das FAB-Massenspektrum von **1** (8 keV, Ar-Atome, Glycerin) zeigt Peaks bei m/z 608 [M^+], 573 [$M^+ - Cl$], 555 [$M^+ - Cl - H_2O$] und 520 (M^+ bedeutet hier: Kation von **1** - H). Der Komplex **1** kann auch durch Luft-Oxidation des kationischen Carboxylrhodium(I)-Komplexes **3** in chloridge-sättigtem Methanol erhalten werden. Im 1H -NMR-Spektrum von **1** (298 K, CD_2Cl_2) sind die benzyllischen Methylenprotonen diastereotop ($\delta=4.92, 2.70$). Dieser Befund ist mit stereogenen Schwefelzentren mit stabiler Konfiguration in Einklang. Dieses Verhalten läßt sich aber mit dem von Verbindung **3** in Lösung nicht vereinbaren: **3** zeigt bei 298 K in CD_2Cl_2 ein austauschverbreitertes Spektrum (CH_2S - und CH_2O -Resonanzen) und bei Kühlung scharfe Signale ($\Delta G_c=63.8\text{ kJ/mol}$). Die Inversion am Schwefel

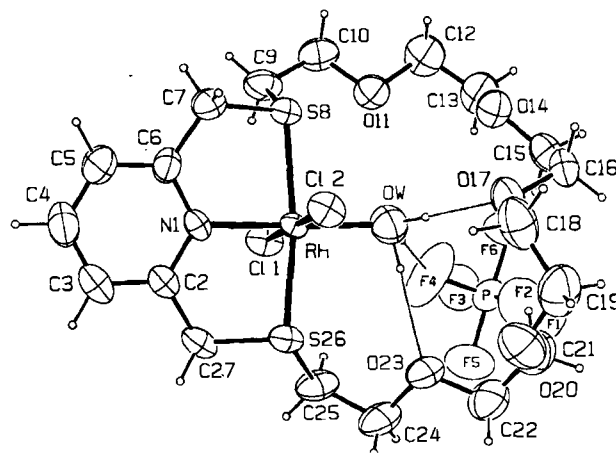


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Monoklin, $P2_1/n$, $a=10.767(2)$, $b=23.479(4)$, $c=11.577(2)\text{ Å}$, $\beta=95.04(1)^\circ$, $V=2915.4\text{ Å}^3$, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.72\text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=1528$, $\mu(MoK\alpha)=10.3\text{ cm}^{-1}$; 4637 unabhängige Reflexe, CAD4-Diffraktometer, $2\theta\leq 54^\circ$, Absorptionskorrektur, 2103 Parameter verfeinert, $R=0.024$, $R_w=0.032$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Rh-N1 2.025(4), Rh-OW 2.070(4), Rh-Cl1 2.332(1), Rh-Cl2 2.330(1), Rh-S8 2.329(1), Rh-S26 2.327(1), OW...F4 3.133(6), OW...O17 2.986(6), OW...O23 3.128(6); S8-Rh-S26 166.76(5), OW-Rh-N1 178.2(2), Cl1-Rh-Cl2 179.50(5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Im Kristall von **1** ist das Rh^{III} -Zentrum oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Die Verzerrung des Oktaeders kommt hauptsächlich dadurch zustande, daß die Längsachse abgelenkt ist ($S8-Rh-S26\ 166.76(5)^\circ$), und dies wiederum resultiert aus den kleinen „Bißwinkeln“ der beiden Fünfringchelat. Das koordinierte Wassermolekül ist fest an das Rh^{III} -Zentrum^[4] gebunden ($Rh-OW\ 2.070(4)\text{ Å}$), wodurch die in Richtung Polyetherkette weisenden O-H-Bindungen stärker polarisiert werden. Differenzelektrodenrichte-Diagramme bei $R=0.025$ zeigen, daß sich die beiden Wasser-H-Atome über drei Positionen verteilen und drei Wasserstoffbrücken bilden (die Besetzungen wurden aus den Peakdichten abgeleitet und betragen 0.80, 0.72 und 0.48): zwei Brücken zu O17 und O23 innerhalb des Kations und die dritte Brücke zu einem Fluoratom des

[*] Prof. G. Ferguson
Department of Chemistry, University of Guelph
Guelph NG1 2W1, Ontario (Canada)
Dr. D. Parker, K. E. Matthes
Department of Chemistry, University of Durham
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council of the United Kingdom und vom NSERC (Canada) gefördert.

PF₆⁻-Gegenions. Die Bildung dieser sekundären Bindungen ist eine Konsequenz der erhöhten Acidität des koordinierten Wassermoleküls.

Unter der Voraussetzung, daß sich Rh–Cl-Bindungen durch Zugabe von Ag⁺ in Lösung leicht spalten lassen, könnten über den Komplex **1** (und seine Edelmetall-Analoga^[5]) einige koordinativ ungesättigte – möglicherweise katalytisch aktive – d⁸-Komplexe zugänglich werden, in denen ein neutrales Molekül (H₂O, NH₃, C₂H₄) oder ein Kation (Na⁺, K⁺) in einem Makrocyclus gebunden sind^[6].

Eingegangen am 15. Juni 1987 [Z 2297]

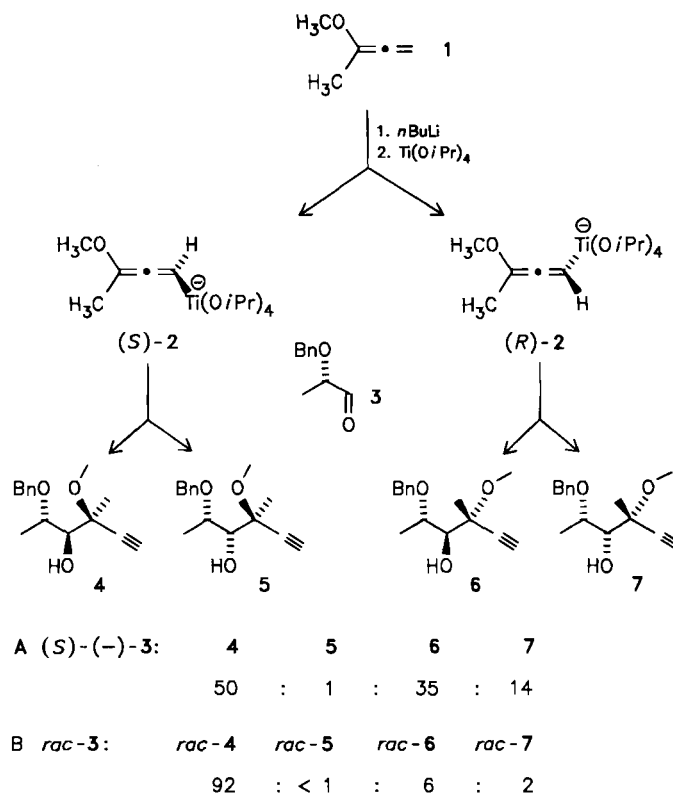
- [1] N. W. Alcock, J. M. Brown, J. C. Jeffery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 583; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 97 (1985) 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 135.
- [2] D. Parker, J. M. Lehn, J. Rimmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1517; D. Parker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1129; siehe auch A. Carroy, J. M. Lehn, *ibid.* 1986, 1232.
- [3] E. Weber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1803; G. Weber, *Inorg. Chim. Acta* 58 (1982) 27.
- [4] Andere Rh^{III}-Aqua-Komplexe: C. K. Thomas, J. A. Stanko, *J. Coord. Chem.* 2 (1973) 211, 231; K. Wieghardt, W. Schmidt, B. Nuber, B. Priker, B. Weiss, *Chem. Ber.* 113 (1980) 36; G. H. Y. Lin, J. D. Leggett, R. M. Wing, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1023; T. Glowiak, M. Kubiak, T. Szymanska-Buzar, *ibid.* B33 (1977) 1732.
- [5] **2** bildet auch mit anderen Edelmetallen wohldefinierte kationische Komplexe, z. B. [2 · PdCl]⁺Cl⁻ und [2 · PtCl]⁺Cl⁻. Alle neuen Verbindungen ergeben zufriedenstellende Elementaranalysen und spektroskopische Daten, die mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang sind (¹H-NMR, IR, FAB-MS).
- [6] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 98 (1986) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 487.

Abschätzung der konfigurativen Stabilität chiraler Organometallreagentien**

Von Reinhard W. Hoffmann*, Joachim Lanz, Rainer Metternich, Gerhard Tarara und Dieter Hoppe*
Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Ausmaß der konfigurativen Stabilität von Organometallverbindungen zu kennen ist für deren Anwendung in der stereoselektiven Synthese von großer Bedeutung. So weiß man z. B. um die konfigurative Stabilität von Vinylolithium^[1] oder (α-Alkoxyalkyl)lithium-Verbindungen^[2,3]. Untersucht wird diese Stabilität häufig, indem man ein zweites stereogenes Zentrum in der Organometallverbindung als Bezugspunkt benutzt und das Eintreten oder Ausbleiben einer Epimerisierung an den Folgeprodukten abliest^[2]. Wir möchten hier ein anderes, einfacheres Verfahren vorstellen, das darauf beruht, daß man die Organometallverbindung als Racemat mit einem chiralen Aldehyd umsetzt, und zwar einmal mit dem enantiomerenreinen und einmal mit dem racemischen Aldehyd. Als Beispiel diene die Umsetzung der Allenyltitanverbindung **2**^[4] mit α-Benzoyloxypropionaldehyd **3**. Das Reagens **2** wurde durch Metallierung von 3-Methoxy-1,2-butadien **1**^[5] mit *n*-Butyllithium bei –30°C und Titanierung mit Titanetetrakisopropoxid bei –78°C erzeugt. Die Lösung von **2** wurde dann bei –78°C mit einem Äquivalent des Aldehyds **3**

[*rac*- oder (*S*)-(-)-**3** (*a*_D²⁰ = –66.35° in Substanz, *l* = 1 dm)] umgesetzt, wobei in 70–90% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren Addukte **4–7**^[6] erhalten wurde^[7]. Die Produktverhältnisse wurden gaschromatographisch bestimmt.



Die Aussage, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Enantiomeren von **2** langsam gegenüber der Addition von **2** an **3** ist, beruht darauf, daß die Produktverhältnisse bei den beiden Experimenten unterschiedlich sind. Man erkennt weiterhin, daß bei Experiment A je zwei Zahlenpaare so zusammengefaßt werden können, daß innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit (±1%) das Verhältnis 50:50 resultiert (50+1 und 35+14). Dies basiert darauf, daß (*S*)-**2** zu den Produkten **4** und **5** führt, das Enantiomer (*R*)-**2** zu den Produkten **6** und **7**. Da die beiden Enantiomere von **2** im Verhältnis 50:50 vorliegen, muß dies nach vollständiger Reaktion äquimolarer Mengen **2** und **3** auch für die Produkte **4** + **5** und **6** + **7** gelten. Experiment A stellt damit den Grenzfall dar, bei dem die Enantiomer-Äquilibration (Racemisierung) von **2** sehr viel langsamer ist als die Addition an **3**.

Allerdings reagieren die Kombinationen (*R*)-**2** + (*S*)-**3** und (*S*)-**2** + (*S*)-**3** unterschiedlich schnell, wie sich aus dem Experiment B entnehmen läßt: Hier wurde bei der Reaktion der Racemate durch gegenseitige kinetische Resolution^[8] elfmal soviel an Produkt **4** + **5** (92%) als an den Produkten **6** + **7** (8%) gebildet. Die Kombinationen (*S*)-**2** + (*S*)-**3** und (*R*)-**2** + (*R*)-**3** reagierten damit erheblich schneller als die *R/S*-Paarungen.

Zurück zur Frage der konfigurativen Stabilität von **2**: Im anderen Grenzfall – die Enantiomer-Äquilibration von **2** sei rasch gegenüber der Addition an **3** – müßten, wie auch für eine achirale Organometallverbindung, bei Experiment A die gleichen Zahlenverhältnisse wie bei Experiment B^[9] resultieren, weil bei rascher Enantiomer-Äquilibration von **2** das bevorzugt reagierende Enantiomer sofort nachgebildet würde, d. h. es spielte keine Rolle, ob der Reaktionspartner (Aldehyd) racemisch oder enan-

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. J. Lanz, Dr. R. Metternich
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. G. Tarara
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.