

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]

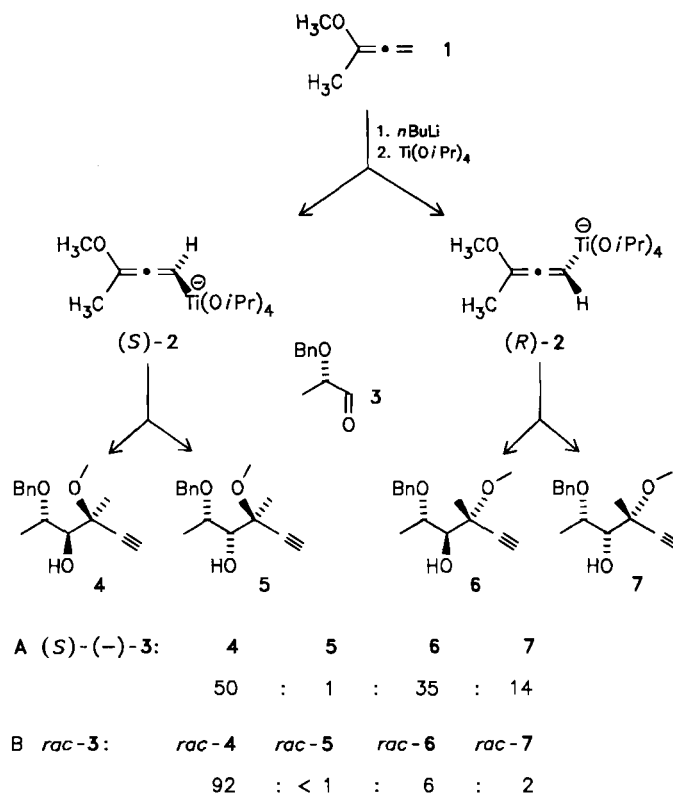
- [1] N. W. Alcock, J. M. Brown, J. C. Jeffery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 583; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 97 (1985) 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 135.
- [2] D. Parker, J. M. Lehn, J. Rimmer, *J. Chem. Soc. Dalton 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** ($\alpha_D^{20} = -66.35^\circ$ 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.

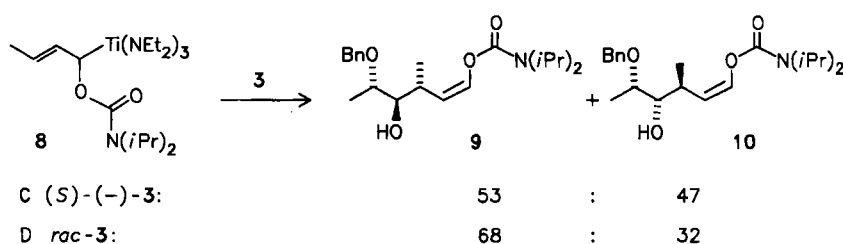
Zurück zur Frage der konfigurativen Stabilität von **2**: Im anderen Grenzfall – die Enantiomer-Äquilibration von **2** sei rasch gegenüber der Addition an **3** – müßten, wie auch für eine achirale Organometallverbindung, bei Experiment A die gleichen Zahlenverhältnisse wie bei Experiment B^[9] resultieren, 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.

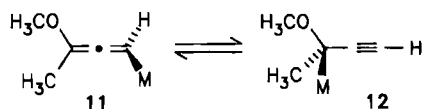
tiomerenrein ist. Für den dritten Fall – die Enantiomer-Äquilibrierung des Reagens und dessen Addition an den Aldehyd sind vergleichbar schnell – sollte bei Experiment A ein Produktverhältnis von $92:8 > [4+5]:[6+7] > 50:50$ resultieren^[10].

Dieses Verfahren sollte generell die Prüfung der konfigurativen Stabilität chiraler Organometallreagentien ermöglichen. Das hier beschriebene Beispiel ist vergleichsweise kompliziert, weil vier diastereomere Produkte entstehen. Ursache ist die geringe *syn/anti*-Selektivität von **2** bezüglich der relativen Konfiguration der beiden neuen Stereozentren. Wenn diese Art von Diastereoselektivität des Reagens hoch ist, hat man es praktisch nur noch mit zwei diastereomeren Produkten zu tun, die bei der Umsetzung eines konfigurativen stabilen racemischen Reagens mit racemischem Aldehyd als Gemisch zweier racemischer Diastereomere in einem Verhältnis $\pm 50:50$, mit enantiomerenreinem Aldehyd^[10] als 50:50-Paar von enantiomerenreinen Diastereomeren anfallen sollten. Dies trifft auf die Addi-



tion der Carbamoyltitanverbindung **8**^[3] an den Aldehyd **3** zu. Das Produktverhältnis **9** : **10** entspricht bei Experiment C fast dem erwarteten Wert von 50 : 50.

Die Enantiomere von **2**, wahrscheinlich Allenylmetallverbindungen **11**, könnten über eine metallotrope Verschiebung^[11] zu **12** äquilibrieren. Eine derartige Isomerisierung zeigt die **2** entsprechende Lithiumverbindung, die regio-unselektiv an aliphatische Aldehyde addiert^[4,12].



Die von uns gefundene konfigurative Stabilität von **2** bei -78°C spricht dafür, daß durch die Titanierung vermutlich nicht nur die Gleichgewichtslage zugunsten von **2** verschoben, sondern auch die Isomerisierungsschwelle erhöht wird^[3].

Eingegangen am 19. Juni,
veränderte Fassung am 21. August 1987 [Z 2301]

- [1] H. M. Walborsky, R. B. Banks, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 89 (1980) 849; E. Laitke, R. Knorr, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1600, zit. Lit.
- [2] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1201; J. S. Sawyer, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *ibid.* 106 (1984) 3376; V. J. Jephcote, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 800; P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinay, *ibid.* 1985, 894.
- [3] Vgl. auch D. Hoppe, T. Krämer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 160; D. Hoppe, G. Tarara, M. Wilkens, P. G. Jones, D. Schmidt, J. J. Stezowski, *ibid.* 99 (1987) 1079 bzw. 26 (1987) Nr. 10.
- [4] Allenylmetallverbindungen können mit Propargylmetallverbindungen im Gleichgewicht stehen (vgl. 11 \rightleftharpoons 12). Die Addition an Aldehyde wird unter Allenyl(Propargyl)-Inversion formuliert: K. Furuta, M. Ishiguro, R. Haruta, N. Ikeda, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984)

2768. Da bei der Addition von **2** an den Aldehyd **3** nur Produkte mit Alkin-Struktur erhalten wurden, nehmen wir an, daß die Titan-Verbindung in der Allen-Struktur **2** vorliegt.

- [5] R. W. Hoffmann, R. Metternich, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2390.
- [6] Die Strukturen von **4** und **7** wurden durch Überführung in 2,6-Didesoxy-3-O-methyl-3-methyl-L-hexosen gesichert: J. Lanz, *Dissertation*, Universität Marburg 1987.
- [7] Für die Addition anderer (Alkoxyallenyl)metallverbindungen an Aldehyde siehe: K. Mutsaers, Y. Horiguchi, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1299; F. Mercier, R. Epsztajn, S. Holand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 690.
- [8] Vgl. C. H. Heathcock, *Asymmetric Synth.* 3 (1984) 199.
- [9] Bei Experiment B kann man anstelle des racemischen Aldehyds auch einen großen Unterschub an optisch aktivem Aldehyd verwenden; vgl. G. Schmid, W. Hofheinz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 624.
- [10] Bei der Umsetzung mit dem optisch aktiven Aldehyd ist es wichtig, daß mindestens ein Moläquivalent des Aldehyds eingesetzt wird und daß das Organometallreagens „vollständig“ umgesetzt wird.
- [11] J. Klein in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Vol. 1, Wiley, New York 1978, S. 343; R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555; vgl. auch die Literaturzitate bei K. K. Wang, S. S. Nikam, C. D. Ho, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 5376.
- [12] R. Metternich, *Dissertation*, Universität Marburg 1985.

π -Solvatation von aromatischen Ringen im Übergangszustand – ein elektronischer Beitrag zur Diastereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen**

Von David A. Evans*, Kevin T. Chapman,
Deborah Tan Hung und Alan T. Kawaguchi

Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen und prochiralen Kohlenstoffatomen, die auf einer „ π -Stapelung“ beruhen, sind als Elemente der stereochemischen Kontrolle mit einer Vielzahl stereodifferenzierender organischer Reaktionen in Verbindung gebracht worden^[1–8]. In jedem der zitierten Fälle könnte die erhöhte Diastereoselektivität der Reaktion eine Folge von π - π -Wechselwirkungen im Übergangszustand zwischen einem aromatischen Ring und einem prochiralen Kohlenstoffatom sein. Es hat sich jedoch als recht schwierig herausgestellt, derartige nichtkovalente Wechselwirkungen eindeutig von begleitenden sterischen Effekten abzugrenzen, denn beide gemeinsam bestimmen die Stereoselektivität. In der bisher ausführlichsten Untersuchung an einem System haben Whitesell et al. nachgewiesen, daß in bestimmten Glyoxylat-En-Reaktionen eine benachbarte Phenylgruppe für eine hohe Diastereoselektivität unabdingbar ist^[3a–e]. Es wird von den Autoren jedoch festgestellt, daß dies nur bedeutet, irgendeine Eigenschaft des Phenylrings – sei es seine Größe, seine Form oder seine elektronischen Eigenschaften – müsse für die hohe Stereoselektivität wesentlich sein. Angesichts des gewaltigen potentiellen Nutzens solcher π -Stapelungs-Wechselwirkungen beim Entwerfen asymmetrischer Synthesen haben wir versucht, ein Vorgehen zu kon-

* Prof. D. A. Evans, Dr. K. T. Chapman, D. T. Hung, A. T. Kawaguchi
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Washington DC (USA) gefördert.