

Abb. 1. Struktur von **10a** im Kristall.

eine Lösung von 0.36 g (2 mmol) Trichloracetylchlorid in 5 mL wasserfreiem Diethylether so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur unter 30 °C bleibt (2 h). Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur setzt man 15 mL Pentan zu und dekantiert von den dabei ausfallenden Zinksalzen. Man wäscht den Rückstand einmal mit 10 mL Pentan:Diethylether 1:1 und die organische Phase mit 10 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung, trocknet über MgSO₄ und filtriert. Danach engt man im Vakuum ein und codestilliert mehrmals mit Toluol. Der erhaltene Sirup kann in der Regel ohne weitere Reinigung NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Reduktion mit Zink: Zu einer Lösung von 1 mmol des jeweiligen Dichlorcyclobutanonderivates in 5 mL Eisessig, die bei 50 °C gerührt wird, gibt man in mehreren Portionen 10 mmol Zinkpulver. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit bis zu 7 h) wird der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt, filtriert und im Vakuum eingengt. Um die Essigsäure vollständig zu entfernen, wird mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Eingegangen am 27. Januar 1989 [Z 3145]

CAS-Registry-Nummern:

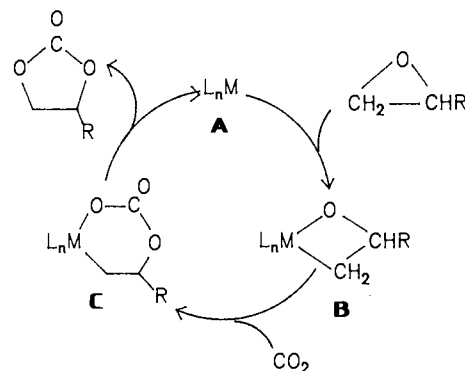
1a, 2873-29-2; **1b**, 4098-06-0; **2a**, 120497-59-8; **2b**, 120575-47-5; **3a**, 120497-60-1; **3b**, 120575-48-6; **4a**, 2774-28-9; **4b**, 120497-61-2; **5a**, 120523-82-2; **5b**, 120497-62-3; **6a**, 120576-15-0; **6b**, 120575-49-7; **7**, 120497-63-4; **8a**, 120575-50-0; **8b**, 99096-64-7; **9a**, 120497-64-5; **9b**, 120575-51-1; **10a**, 120497-65-6; **10b**, 120575-52-2; **11**, 120575-53-3; **12**, 23537-43-1; Dichlorketen, 4591-28-0; Trichloracetylchlorid, 76-02-8.

- [1] Dichlorketen wurde aus Trichloracetylchlorid und Zn/Cu-Paar hergestellt: L.-F. Tietze, T. Eicher: *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart 1981, S. 229.
- [2] **1a, b**: W. Roth, W. Pigman, *Methods Carbohydr. Chem.* 2 (1963) 405; **4a**: T. W. Flechtner, *Carbohydr. Res.* 77 (1979) 262; **4b, 8a, b**: J. B. Lenfers, *Dissertation*, Universität Hamburg 1988.
- [3] Isocyanate mit stark elektronenziehenden Substituenten addieren ebenfalls im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition – z. B. an Glycale; vgl. auch M. Chmielewski, Z. Kaluza, C. Belzecki, J. Salanski, J. Jurcazi, H. Adamowicz, *Tetrahedron* 41 (1985) 2441; M. Chmielewski, Z. Kaluza, *Carbohydr. Res.* 167 (1987) 143.
- [4] Die chlorhaltigen Cycloadditionsprodukte wurden ausschließlich ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert, die enthalogenierten Cyclobutanonderivate zusätzlich durch Elementaranalysen und Drehwerte.
- [5] D. Belluś, B. Ernst, *Angew. Chem.* 100 (1988) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 797.
- [6] Es handelt sich unseres Wissens um die erste Röntgenstrukturanalyse eines Kohlenhydratderivats mit carbocyclischem Vierring. – Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4, CuK_α-Strahlung, λ = 154.05 pm, Graphit-Monochromator. Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), orthorhombisch, a = 551.8(2), b = 1010.6(2), c = 2968.6(7) pm, ρ_{ver} = 1.28 g cm⁻³, Z = 4, μ = 9.14 cm⁻¹, 1948 Reflexe, davon 1738 beobachtet; F₀ > 3 σ(F₀), R = 0.056, R_w = 0.042. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53471, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56.

Kupplung von Epoxiden mit Kohlendioxid an Pt^{II}-Komplexen und die Struktur eines cyclischen Metallacarbonats**

Von Khin-Than Aye, George Ferguson*, Alan J. Lough und Richard J. Puddephatt*

Epoxide und Kohlendioxid finden rasch zunehmend Verwendung als Reagentien in der Organischen Synthese, wobei häufig Übergangsmetallkatalysatoren benötigt werden^[1–6]. Ein wichtiges Beispiel ist die Kupplung von Epoxiden mit CO₂, die zu cyclischen Carbonaten führt^[3–6]; bei elektronenreichen Katalysatoren wie [M(PR₃)₄] (M = Ni oder Pd) verläuft die Reaktion, so nimmt man an, nach dem in Schema 1 skizzierten Mechanismus^[5].



Schema 1.

Oxametallacyclobutane **B** als Produkte einer oxidativen Addition von Epoxiden an Metallkomplex-Fragmente wurden bisher nur mit aktivierten Epoxiden wie Tetracyanethylenoxid^[7] oder in Tieftemperaturmatrices^[8] beobachtet. Sie sind jedoch interessant, da sie als Schlüsselintermediate der Cytochrom-P-450-Oxidation von Alkenen zu Epoxiden gelten; die Stufe des Katalysezyklus, in der das Epoxid durch reduktive Eliminierung gebildet wird, entspricht der Umkehrung des ersten Schritts in Schema 1 (**A** → **B**)^[9]. Wir berichten im folgenden über die oxidative Addition einiger einfacher Epoxide an Komplexe des Typs [PtMe₂(N̄N)] (**1a**: N̄N = 2,2'-Bipyridin, **1b**: N̄N = 1,10-Phenanthrolin) zu den instabilen Komplexen **B**, die mit CO₂ als cyclische Metallacarbonat **C** abgefangen werden. Ähnliche Metallacarbonat entstehen bei der Reaktion von CO₂ mit [Ir(CH₂CMe₂O)(η-C₅Me₅)(PMe₃)] und [RhCl(CH₂COMe)(PMe₃)₃]^[10].

Die Umsetzung von **1a** und **1b** – beide Verbindungen gehen sehr leicht oxidative Additionen ein^[11, 12] – mit Ethylenoxid liefert unter Inertgas jeweils ein Produktgemisch, in CO₂-Atmosphäre (1 atm) entsteht jedoch ausschließlich **2a** bzw. **2b**. Die Reaktion läuft innerhalb von 1–2 Tagen bei 0 °C ab, und selbst der CO₂-Gehalt der Luft reicht aus, um **2a** bzw. **2b** als Hauptprodukt zu erhalten.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **2b** im Kristall^[13]. Der sechsgliedrige platinhaltige Heterocyclus hat Bootkonformation, und der 1,10-Phenanthrolin-Ligand ist deutlich gebogen.

[*] Dr. R. J. Puddephatt, K.-T. Aye
Department of Chemistry, University of Western Ontario
London, N6A 5B7 (Kanada)
Dr. G. Ferguson, Dr. A. J. Lough
Department of Chemistry, University of Guelph
Guelph, N1G 2W1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom N.S.E.R.C. (Kanada) gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe 2–4 [a].

	¹ H-NMR						IR		¹³ C-NMR							
	δ(Me ^a)	² J(PtH)	δ(Me ^b)	² J(PtH)	δ(CH ^a)	δ(CH ^b)	ν(C=O)	δ(Me ^a)	¹ J(PtC)	δ(Me ^b)	¹ J(PtC)	δ(C ^a)	δ(C ^b)	¹ J(PtC ^a)	² J(PtC ^b)	δ(C=O)
							[cm ⁻¹]									
2a	0.43	78	1.28	70	2.20	3.9	1669	−3.02	698	−2.88	698	19.2	64.6	663	45	187.6
2b	0.37	78	1.39	70	2.24	4.0	1630, 1670	−15.48	734	−2.00	721	17.5	67.9	693	56	[c]
3a	0.39	76	1.43	68	2.2	5.0	1655	−2.67	719	−2.43	719	26.3	74.9	701	38	187.2
3a'	0.32	74	1.41	68				−3.19	719	[c]	[c]	24.6	[c]	666	[c]	[c]
3b	0.35	77	1.54	68	2.3	5.1	1649	−15.59	720	−1.11	720	25.9	79.4	696	48	[c]
3b'	0.44	76	1.59	68				−15.6	720	−1.59	[c]	[c]	[c]	[c]	[c]	[c]
4a	0.48	77	1.46	68	2.3	4.3	1636, 1651	−15.39	719	−1.13	719	18.4	75.8	701	50	187.3
4a'	0.58	76	1.34	68				−15.57	719	−3.08	683	16.3	[c]	647	[c]	[c]
4b	0.39	77	1.46	68	2.3	4.2	1647, 1666 [b]	−15.53	722	−1.75	718	18.1	72.1	707	54	158.5 [d]
4b'	0.48	76	1.35	68				−19.25	720	−3.51	720	16.1	[c]	687	[c]	157.7 [d]

[a] Bei Isomerenpaaren (z. B. **3a**/**3a'**) wurde dem Hauptisomer willkürlich Struktur **a** zugeordnet. Me^a und Me^b bezeichnen unterschiedliche Methylgruppen. [b] In **4b***, hergestellt mit ¹³CO₂: ν(C=O) = 1599, 1624 cm⁻¹. [c] Nicht aufgelöst. [d] Gemessen für **4b***.

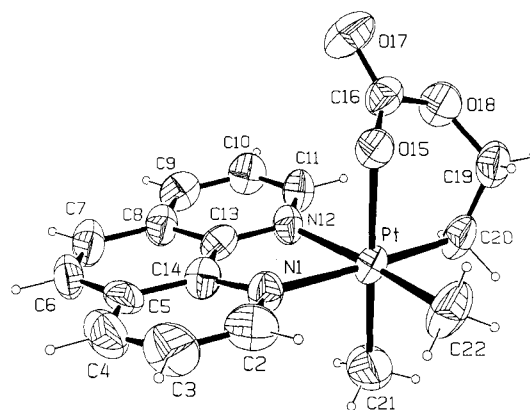
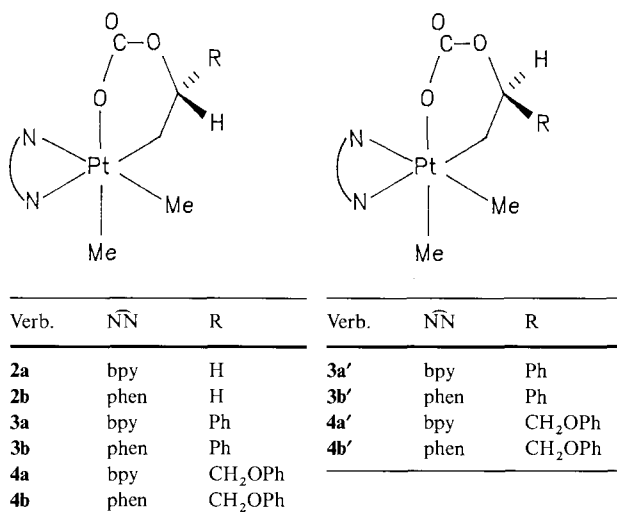


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt–O15 2.144(9), O15–C16 1.235(16), C16–O17 1.236(16), C16–O18 1.388(15), O18–C19 1.428(17), C19–C20 1.480(22), C20–Pt 2.034(14); O15–Pt–C20 89.3(5).

Die analogen Verbindungen **3a, b** und **4a, b** entstehen bei der Reaktion von Styroloxid bzw. 2-(Phenoxymethyl)oxiran mit **1a, b**. Jedesmal fallen laut NMR-Daten Isomerenmische (z. B. **3a**/**3a'**) an, die nicht aufgetrennt werden können. Insbesondere die ¹³C-NMR-Daten belegen klar, daß bei allen untersuchten Verbindungen das C-Atom in β-Stellung zum Pt-Atom R-substituiert ist: Die α-C-Atome, an-

Pt^{II}-Verbindung als auch der Epoxidkomponente. Daraus folgt, daß die oxidative Addition des Epoxids unter Bildung von **B** (Schema 1) geschwindigkeitsbestimmend ist und daß die anschließende CO₂-Insertion schnell abläuft. Die Aktivierungsparameter (Tabelle 2) sind typisch für eine oxidative Addition nach S_N2 und deuten darauf hin, daß beim nucleophilen Angriff des Pt^{II}-Zentrums am weniger substituierten Kohlenstoffatom des Epoxids eine dipolare Zwischenstufe

Tabelle 2. Kinetische Daten für die Reaktionen in Aceton [a].

Komplex	Epoxid	k ₂ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	ΔH [‡] [kJ mol ⁻¹]	ΔS [‡] [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
1a	PhCHCH ₂ O	1.7 × 10 ⁻⁴	33 ± 2	−207 ± 20
1a	PhOCH ₂ CHCH ₂ O	9.2 × 10 ⁻⁵	48 ± 2	−160 ± 15

[a] k₂ wurde bei 25 °C für das Verschwinden von **1a** gemessen, gilt aber – in Gegenwart von CO₂ – auch für die Bildung von **3a/a'** bzw. **4a/a'** (siehe Text).

hand der großen Kopplungskonstanten von ¹J_{Pt–C} = 663–707 Hz leicht zu identifizieren, wurden in APT-Messungen ausschließlich als sekundär (CH₂) nachgewiesen (Tabelle 1).

Die Kinetik der Reaktion konnte UV/VIS-spektroskopisch über das Verschwinden der Bande von **I** bei 475 nm verfolgt werden. Bei einem großen Überschuß an Epoxid handelt es sich um Reaktionen erster Ordnung, ferner besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Epoxidkonzentration; die Geschwindigkeitskonstante ist jedoch unabhängig von der CO₂-Konzentration. Insgesamt liegt also eine Reaktion zweiter Ordnung vor – erster Ordnung sowohl bezüglich der

vom Typ [Me₂(N̄N)Pt^{II}–CH₂CHRO[−]] durchlaufen wird; für die Selektivität bei der Bildung der Komplexe **3** und **4** sind dann sterische Effekte verantwortlich. Diese Befunde stützen den in Schema 1 formulierten Mechanismus^[5, 10] und legen nahe, daß die übergangsmetallkatalysierte Epoxidsynthese^[9] über dipolare Intermediate verläuft.

Eingegangen am 30. Januar 1989 [Z 3147]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 52594-52-2; **1b**, 52594-55-5; **2a**, 120610-86-8; **2b**, 120610-87-9; **2b** · 0.5 C₅H₁₂, 120610-88-0; **3a**, 120610-82-4; **3a'**, 120709-21-9; **3b**, 120610-83-5; **3b'**, 120707-80-4; **4a**, 120610-84-6; **4a'**, 120707-81-5; **4b**, 120610-85-7; **4b'**, 120707-82-6; PhCHCH₂O, 96-09-3; PhOCH₂CHCH₂O, 122-60-1; CO₂, 124-38-9; Ethylenoxid, 75-21-8.

- [1] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1987) 135.
 [2] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 215; Übersicht: A. Behr, *Angew. Chem.* 100 (1988) 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 661.
 [3] B. M. Trost, S. R. Angle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6123.
 [4] H. Kisch, R. Millini, I.-J. Wang, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1090.
 [5] R. J. De Pasquale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 157.
 [6] T. Fujinani, T. Suzuki, M. Kamiya, S. Fukuzawa, S. Sakai, *Chem. Lett.* 1985, 199.
 [7] R. Schlodder, J. A. Ibers, M. Lenarda, M. Graziani, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6893.
 [8] Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, W. E. Billups, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4775.
 [9] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 507.
 [10] D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3704; M. Farmer, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1384.
 [11] G. Ferguson, P. K. Monaghan, M. Parvez, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 4 (1985) 1669.
 [12] K.-T. Aye, D. Colpitts, G. Ferguson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 7 (1988) 1454.
 [13] Kristallstrukturdaten von **2b**: $C_{17}H_{18}N_2O_3Pt \cdot 0.5 C_5H_{12}$, $M_r = 1059.02$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 28.793(7)$, $b = 11.823(3)$, $c = 12.473(2)$ Å, $\beta = 93.30(2)^\circ$, $V = 4239.0$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.66$ g cm⁻³, $F(000) = 2056$, $M_oK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(M_oK\alpha) = 67.1$ cm⁻¹. Die Intensitäten wurden bei 23 °C gemessen (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer); Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit der Schweratommethode. Ein schwach gebundenes *n*-Pentamolekül wurde gefunden (Besetzung 0.5); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; Wasserstoffatome als starre Gruppen; $R = 0.045$, $R_w = 0.063$ für 2451 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

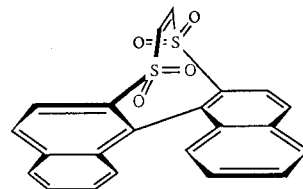
Ethylenbis(sulfonyl)-überbrücktes 1,1'-Binaphthalin, ein atropisomeres Dienophil für hochdiastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen

Von Sergio Cossu, Giovanna Delogu, Ottorino De Lucchi*, Davide Fabbri und Giulia Licini

Die kürzlich entwickelten (*Z*)- und (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylene als reaktive Äquivalente für Ethylen^[1] und Acetylen^[2] in Cycloadditionen^[3] erleichterten die Synthese einiger schwer zugänglicher Verbindungen^[1, 2] und machten andere Synthesen erst möglich^[4]. Wir berichten hier über Cycloadditionen mit der Titelverbindung **1**^[5], einer chiralen Variante der oben genannten Dienophile mit einer aufgrund der speziellen Struktur erhöhten Reaktivität^[6]. Verbindung **1** reagiert mit etlichen unsymmetrischen Dienen nahezu vollständig diastereoselektiv (ein einziges Additionsprodukt nach 200-MHz-¹H-NMR-Spektren) und ist das erste speziell für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen entwickelte Acetylenäquivalent. Dieses schwefelhaltige atropisomere Dienophil mit C_2 -Symmetrie ist aufgrund seiner Molekülgeometrie – nicht aufgrund eines Asymmetrie-zentrums – chiral^[7].

Zur Synthese von **1** setzt man racemisches^[8] oder optisch aktives^[9] Dinatrium-[1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithiolat mit (*Z*)-1,2-Dichlorethylen zum Disulfid **1**, S statt SO₂,

(Fp = 210 °C) um^[2], das zum Disulfon **1** (Fp = 320 °C) oxidiert wird. Auch optisch aktive [1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithioether, die durch kinetisch kontrollierte enantioselektive Oxidationen mit modifizierten Sharpless-Reagentien^[10] zugänglich sind, lassen sich in **1** überführen.

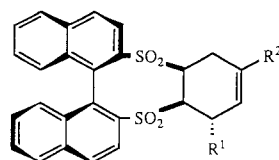


1

Wird bei Raumtemperatur im NMR-Rohr eine Lösung des Dienophils **1** in Deuteriochloroform mit 1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien versetzt, so verschwinden die NMR-Signale der Edukte, und die Signale eines einzigen Diastereomers entstehen. Bei Zugabe von Ether fällt nahezu quantitativ kristallines **2a** aus. Die wiedergegebene Ausrichtung der Substituenten relativ zur Binaphthylgruppe wurde durch NMR-Daten, NOE-Experimente sowie durch Korrelation mit den spektroskopischen Daten von **2d** (siehe unten) bestimmt, dessen räumliche Struktur aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist. Ungewöhnlicherweise ist die Methoxygruppe *trans* zu den beiden Sulfonylgruppen angeordnet, so daß ein *exo*-Übergangszustand vermutet werden muß^[11].

Im starren Dienophil **1** befinden sich zwei der vier Sauerstoffatome in der Doppelbindungsebene, während die anderen beiden parallel zueinander, aber entgegengesetzt orientiert angeordnet sind (vgl. Strukturformel von **1**). Diese Geometrie dürfte für die Diastereoselektivität der Cycloaddition entscheidend sein.

Um den Substituenteneinfluß in Abhängigkeit von der Position im Dien zu untersuchen, wurden Reaktionen mit mehreren 1- und 2-substituierten Dienen durchgeführt^[12]. Bei Reaktionen mit den 1-substituierten offenkettigen und cyclischen Dienen wurde ausschließlich ein Diastereomer gebildet (vgl. **2b–d**), auch wenn der Verlauf wie bei (*E*)-1,3-Pentadien nur durch eine Methylgruppe gesteuert wurde^[13]. Von den 2-substituierten Dienen lieferte 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien ein einziges Stereoisomer (**2e**), während mit Isopren eine 8:2-Mischung der Additionsprodukte (vgl. **2f** als überwiegendes Isomer) entstand. Die Position des Substituenten wurde jeweils ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Cyclische Diene ergaben *endo*-Produkte, wie aus den ¹H-NMR-Kopplungskonstanten gefolgert wurde (vgl. **2g, h**).



2a: $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{OSiMe}_3$
(Fp = 185–186 °C)

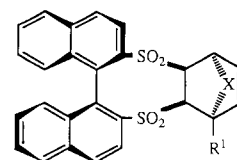
2b: $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$
(Fp = 250 °C)

2c: $R^1 = \text{OSiMe}_3$, $R^2 = \text{H}$
(Fp = 266–268 °C)

2d: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$
(Fp = 311–313 °C)

2e: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OSiMe}_3$
(Fp = 230 °C)

2f: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$



2g: $R^1 = \text{OMe}$, $X = \text{O}$
(Fp = 180 °C)

2h: $R^1 = \text{OMe}$, $X = -(\text{CH}_2)_-$
(Fp = 307 °C)

Das Addukt **2h** wurde mit Natriumamalgam in gepuffertem Methanol (NaH_2PO_4) reduziert, wobei das entsprechende bicyclische Dien entstand. Die Anwendbarkeit von **1** als Acetylenäquivalent in Cycloadditionen ist offensichtlich.

[*] Prof. Dr. O. De Lucchi, Dipl.-Chem. S. Cossu, Dr. D. Fabbri
Dipartimento di Chimica dell'Università
via Vienna 2, I-07100 Sassari (Italien)

Dr. G. Delogu
Istituto C.N.R. per l'Applicazione delle Tecniche Chimiche Avanzate
ai Problemi Agrobiologici
via Vienna 2, I-07100 Sassari (Italien)

Dr. G. Licini
Dipartimento di Chimica Organica dell'Università
via Marzolo 1, I-35131 Padova (Italien)