

Summe der van-der-Waals-Radien (3.35 Å). Die Diaden werden durch Wasserstoffbrücken (2.50 Å) zwischen olefinischen Wasserstoffatomen und Stickstoffatomen des Thiadiazolrings zusammengehalten. Das Molekülnetzwerk (Abb. 3) bildet coplanare Schichten, welche zu einer ungewöhnlichen, graphitähnlichen Kristallstruktur gestapelt sind.

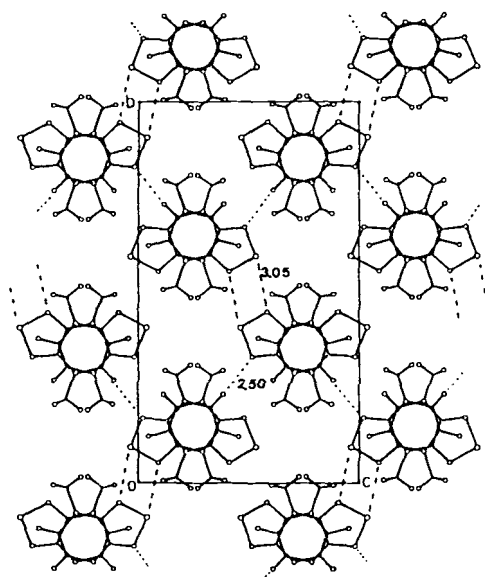


Abb. 3. Schicht-Netzwerk von 2. Gestrichelte Linien: S...N-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen.

Partialladungen, die durch MNDO-Rechnungen^[14] (Abb. 4) ermittelt wurden, sind die Ursache für die elektrostatischen Kräfte, die für die starke S...N-Wechselwirkung verantwortlich sind. Die MNDO-Rechnungen ergaben auch, daß das Schwefelatom des Thiadiazolrings einen sehr großen HOMO-Koeffizienten aufweist.

Der Elektronendonator 2 bildet keine Komplexe mit TCNQ, Chloranil und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ). Dagegen entstehen elektrisch leitfähige Kom-

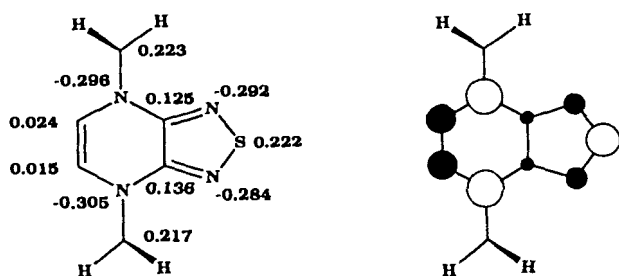


Abb. 4. Die Nettoatomladungen (links) und das HOMO (rechts) von 2 nach MNDO-Rechnungen^[14].

Tabelle 1. Eigenschaften der Charge-Transfer-Komplexe der Donors (D) 2 mit Elektronenacceptoren (A).

Acceptor	E_{red} [a] [V]	D:A-Verhältnis [b]	σ [c] [S cm ⁻¹]
3	-0.02	1:1	5.6×10^{-2}
6a	+0.12	2:3	2.6×10^{-2}
6b	+0.04	2:3	1.2×10^{-1}

[a] Gegen die gesättigte Kalomelektrode. [b] Bestimmt durch Elementaranalyse. [c] Die elektrische Leitfähigkeit ist bei Raumtemperatur an gepreßten Pillen mit der Zweipunkttechnik bestimmt worden.

plexe mit den Elektronenacceptoren 3, 6a^[15] und 6b^[16], die einen 1,2,5-Thiadiazol- bzw. -Selenadiazolring enthalten. Die Eigenschaften dieser Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, daß die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Heteroatomen eine wichtige Rolle bei der Bildung von CT-Komplexen spielt.

Eingegangen am 20. Dezember 1989 [Z 3694]

- [1] R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Z. Anal. Chem.* 224 (1967) 184-196; K. Dietz, H. J. Keller, D. Nöthe, D. Wehe, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7581-7585.
- [2] L. R. Melby, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 1448-1453.
- [3] W. Kaim, *Heterocycles* 23 (1985) 1363-1366.
- [4] W. Kaim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 621-622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 600-601.
- [5] C. Kabuto, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1986, 1433-1436; T. Suzuki, C. Kabuto, Y. Yamashita, T. Mukai, T. Miyashi, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 483-493.
- [6] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* 13 (1976) 13-22.
- [7] UV (Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon)$ = 354 (3.83), 368 (3.91), 387 (3.86), 410 nm (3.52).
- [8] Y. Yamashita, K. Saito, T. Mukai, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 7071-7074.
- [9] Gemessen an einer Platinelektrode in Acetonitril unter Zusatz von 0.1 M Et₄NClO₄-Lösung als Elektrolyt; Durchlaufgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹. Das irreversible zweite Oxidationspotential wurde aus dem anodischen Peakpotential E_{pa} - 0.03 berechnet. Die unter den gleichen Bedingungen bestimmten Oxidationspotentiale von 5 und Tetrathiafulvalen betragen +0.54 und +1.30 V (irreversibel) bzw. +0.31 und +0.68 V.
- [10] Röntgenstrukturanalysedaten für 2: orthorhombisch, Raumgruppe Cmca (Nr. 64), a = 6.707(2), b = 20.248(2), c = 11.503(1) Å, V = 1562.2(5) Å³, Z = 8, ρ_{calc} = 1.431 g cm⁻³. Rigaku AFC-5R, Mo α_K -Strahlung, Graphitmonochromator; 981 Reflexe für $2\theta_{max}$ = 52; die Lösung der Struktur erfolgte nach Standardmethoden, die Verfeinerung nach der „block-diagonal least-squares Methode“; R = 0.0637 für 458 Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Aus den Bindungslängen lassen sich wie in [12] angegebene π -Bindungsgrade berechnen: für die C5-C6-Bindung beträgt er 1.00, für die C5-N3-Bindung 0.34 und für die C6-N4-Bindung 0.15.
- [12] G. Häfelinger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2902-2921.
- [13] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7277-7281.
- [14] Den MNDO-Rechnungen [MOPAC-Programm: J. J. P. Stewart, *Q. C. P. E. Bull.* 3 (1983) 43] wurde die Geometrie zugrundegelegt, die sich aus der Röntgenstrukturanalyse ergeben hat. Die Rechnungen sind im Computerzentrum des Institute for Molecular Science durchgeführt worden.
- [15] T. Suzuki, Y. Yamashita, C. Kabuto, T. Miyashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1102-1103.
- [16] 6b ist kürzlich in unserem Arbeitskreis dargestellt worden.

Strukturelle Charakterisierung pseudoenantomerer cis-Dioxoosmium(vI)-Komplexe mit chiralen Diolen und Cinchona-Alkaloid-Liganden**

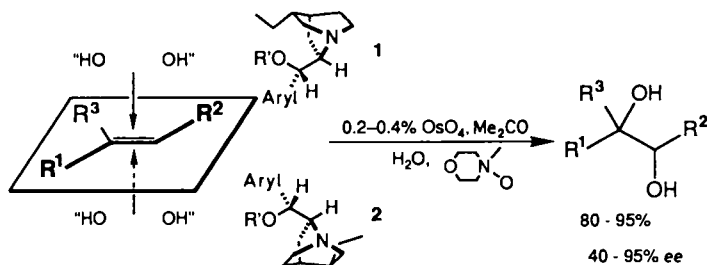
Von Ronald M. Pearlstein, Brent K. Blackburn, William M. Davis und K. Barry Sharpless*

Die allgemeine Anwendbarkeit der katalytischen asymmetrischen Dihydroxylierung (ADH, Schema 1) von Olefinen^[1] mit Cinchona-Alkaloid-Derivaten als chiralen Hilfs-

[*] Prof. Dr. K. B. Sharpless, Dr. R. M. Pearlstein, Dr. B. K. Blackburn, Dr. W. M. Davis
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (CHE-8303355).

reagentien wurde in der Vergangenheit durch das Verständnis der verfügbaren Diol-produzierenden Cyclen erheblich verbessert^[2]. Durch langsame Zugabe des Olefins und die daraus resultierende geringe Olefinkonzentration während der Reaktion kann ein nicht-enantioselektiver Cyclus vermieden werden. Dies ermöglicht die Synthese von Diolen mit ähnlich hohen Enantiomerenüberschüssen wie bei den entsprechenden stöchiometrischen Reaktionen. Weitere Verbesserungen der ADH-Reaktion werden wegen dessen determinierender Enantioselektivität in der stöchiometrischen Dihydroxylierung am wahrscheinlichsten durch die Optimierung des chiralen Hilfsreagens erreicht.



Schema 1. Katalytische asymmetrische Dihydroxylierung von Olefinen in Gegenwart der *p*-Chlorbenzoate von Dihydrochinidin oder Dihydrochinin **1** bzw. **2**. R' = *p*-ClC₆H₄CO, Aryl = 4-(6-Methoxychinolyl).

Über strukturelle Untersuchungen sowohl der freien^[3] wie auch der OsO₄-gebundenen^[4] chiralen Liganden wurde kürzlich berichtet. Obwohl einige Alkaloid-Derivate einen interessanten Konformationswechsel bei der Komplexbildung an das Metall zeigen, blieb der Ursprung der Stereoselektivität der Dihydroxylierung bisher unklar. Wir haben jetzt die Osmatester **3** und **4** strukturell charakterisiert, die bei stöchiometrischen Reaktionen gemäß Schema 1 aus den *trans*-disubstituierten Olefinen 2,5-Dimethylhex-3-en (R¹ = R² = *i*Pr, R³ = H) und 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en (R¹ = R² = *t*Bu, R³ = H) in Gegenwart von **1** bzw. **2** als Hilfsreagentien erhalten wurden, um Informationen über mögliche sterische Wechselwirkungen zwischen Teilen des Alkaloids und dem reagierenden Olefin zu gewinnen. Ziel dieser Studien ist das rationale Entwerfen neuer Alkaloid-Derivate zur Verbesserung der Enantioselektivitäten.

Der Dioxo-[(3*S*,4*S*)-3,4-hexandiolato]osmium(vi)-Komplex **3**^[5] mit dem Liganden **2** und der Dioxo-[(3*R*,4*R*)-3,4-hexandiolato]osmium(vi)-Komplex **4**^[6] mit dem Liganden **1** wurden durch Zusammengeben äquimolarer Mengen OsO₄ und Alkaloid-Derivat, gefolgt vom Olefin hergestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Dichlormethan/Heptan (**3**)^[7,8] oder Toluol (**4**)^[7,9] erhalten.

In beiden Komplexen ist das Osmiumatom angenähert trigonal-bipyrimidal koordiniert (Abb. 1). Äquatorial angeordnet sind die beiden Oxo-Liganden und eines der Diolat-Sauerstoffatome; das Osmiumatom liegt weniger als 0.11 Å außerhalb dieser Ebene. Die bisher bekannten Osmatester mit nur einem Stickstoff-Donorliganden kristallisierten als Oxo-überbrückte Dimere^[10], so daß die in Lösung angenommene Fünffachkoordination^[11] nicht zu erkennen ist. In den hier untersuchten Komplexen mit **1** und **2** gibt es jedoch in einer Entfernung bis zu 3.6 Å vom Osmiumatom keine weiteren bindenden Wechselwirkungen. Somit sind **3** und **4** monomer und damit die ersten strukturell charakterisierten fünffach koordinierten Os^{VI}-monodiolato-Komplexe^[10,11]. Ihre *cis*-Dioxo-Koordination ist für d²-Übergangsmetall-Komplexe äußerst selten^[12,13]. Das diesen Komplexen ähnlichste bereits veröffentlichte Strukturana-

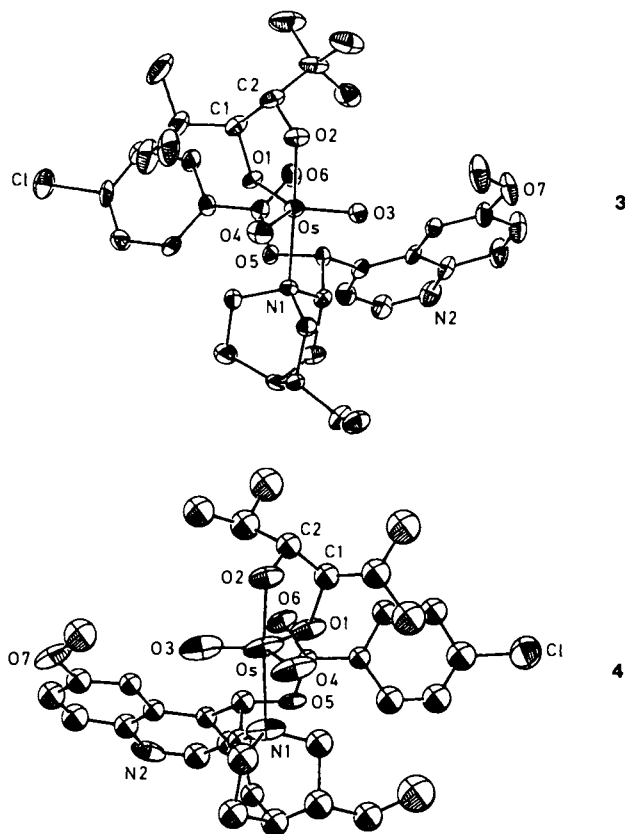


Abb. 1. ORTEP von **3** und **4**; thermische Ellipsoide für 35 bzw. 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: Os-O1 1.874(5), Os-O2 1.909(5), Os-O3 1.706(5), Os-O4 1.704(5), Os-N1 2.243(5), C1-C2 1.53(1); O1-Os-O2 83.9(2), O1-Os-O3 116.9(2), O1-Os-O4 112.9(3), O1-Os-N1 92.3(2), O2-Os-O3 96.5(2), O2-Os-O4 96.5(3), O2-Os-N1 176.1(2), O3-Os-O4 129.4(3), O3-Os-N1 84.6(2), O4-Os-N1 85.6(2). - **4**: Os-O1 1.82(1), Os-O2 1.90(1), Os-O3 1.76(2), Os-O4 1.70(1), Os-N1 2.27(2), C1-C2 1.50(3); O1-Os-O2 85.0(6), O1-Os-O3 113.1(6), O1-Os-O4 110.3(8), O1-Os-N1 91.3(6), O2-Os-O3 97.4(6), O2-Os-O4 95.9(6), O2-Os-N1 175.8(7), O3-Os-O4 135.4(8), O3-Os-N1 85.8(7), O4-Os-N1 83.6(6).

logon ist das Tris(acetato)dioxoosmat(vi)-Ion^[14] mit einem O=Os=O-Winkel von 125.2(3)°. Dieser Wert stimmt vernünftig mit den Werten für **3** (129.4(3)°) und **4** (135.4(8)°) überein.

Die Konformation von **1** im Komplex **4** ist praktisch identisch mit der des analogen Alkaloid-Dimethylcarbamats als OsO₄-Addukt^[4], und die α-CH₂-Gruppen der Chinuclidin-Einheit des Alkaloids sind in beiden Fällen bezüglich der äquatorialen Sauerstoffatome gestaffelt angeordnet. Zwei Strukturunterschiede sind jedoch bemerkenswert: 1. Der Os-N-Abstand ist in **4** kürzer (2.27(2) Å), ein Hinweis auf eine stärkere, mehr kovalente Bindung. 2. Die in β-Position zum N-Atom gebundene Ethylgruppe ist in **4** anders als im OsO₄-Carbammat-Addukt zu diesem N-Atom hingedreht. Diese unterschiedliche Rotation könnte auf einfache Kristallpackungseffekte zurückzuführen sein.

Wie erwartet entsprechen die absoluten Konfigurationen der koordinierten Diolen denen der Enantiomere, die bei den katalytischen Reaktionen als Hauptprodukte erhalten wurden. In einer Untersuchung^[15] der stöchiometrischen asymmetrischen Dihydroxylierung mit OsO₄ in Gegenwart eines C₂-symmetrischen Diamins wurde kürzlich darauf hingewiesen, daß die Erklärung der Enantioselektivität der Reaktion vom angenommenen Mechanismus abhängt; dieser steht jedoch noch nicht endgültig fest.

Aus den Strukturen von **3** und **4** lassen sich mögliche Wechselwirkungen zwischen den Substituenten des ehemaligen Olefins und Teilen der Alkaloid-Derivate ableiten. Diese

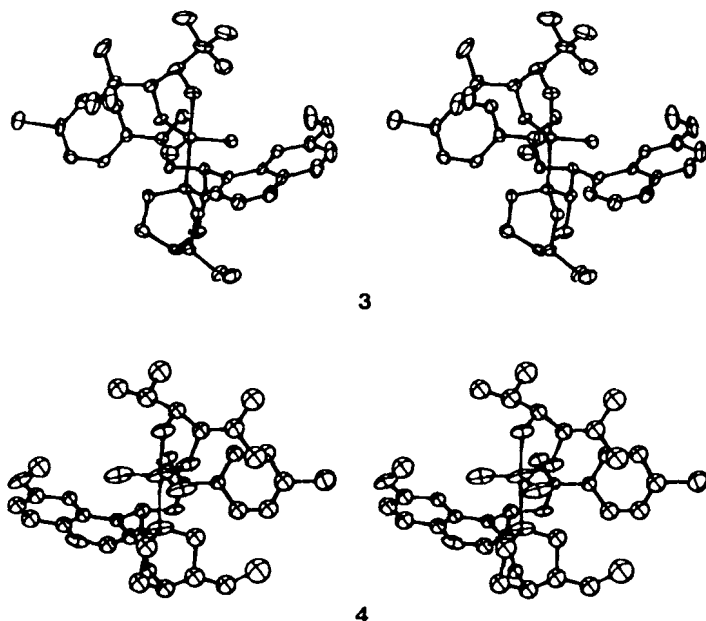


Abb. 2. Stereobilder der Strukturen von 3 und 4.

können am besten durch Stereobilder (Abb. 2) deutlich gemacht werden.

In beiden Verbindungen nähert sich die planare Carboxylgruppe O5-C-O6 auf ungefähr 3 Å dem äquatorialen Diolat-Sauerstoffatom O1 an C1, und die *t*Bu-Gruppe an C1 zeigt von dieser Carboxylgruppe weg, eine Anordnung, wie sie für die richtige relative Stereochemie der Dihydroxylierung erforderlich ist. Es hat sich gezeigt, daß der Enantiomerenüberschuß des Produkt-Diols außerordentlich stark von der Art der Derivatisierung der Hydroxygruppe des Alkaloids abhängt. Generell wurden mit Estern und verwandten Derivaten die höchsten Enantioselektivitäten erreicht.

Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, ist in beiden Komplexen der 6-Methoxy substituent der Chinolin-Einheit coplanar zum Chinolin-Gerüst und auf einen der terminalen Oxo-Liganden gerichtet. Die Natur dieser Wechselwirkung ist derzeit noch nicht geklärt. Bemerkenswert ist die außergewöhnliche Konstanz dieses Strukturmerkmals bei den Osmateestern und im OsO₄-Carbammat-Addukt.

Der wesentlichste Unterschied zwischen den „Pseudo-enantiomeren“ 1 und 2 ist die Konfiguration des ethylsubstituierten C-Atoms C-8. In 4 nähert sich dieser Ethylsubstituent der *p*-Chlorbenzoylgruppe, während er in 3 in den leeren Raum zeigt. Es ist verlockend, diesen Befund mit den einheitlich etwas besseren *ee*-Werten, die man mit Chinidin-Derivaten im Vergleich zu ihren Chinin-Analoga erhält, zu korrelieren.

Man muß sich jedoch bewußt sein, daß es in solchen konformativ flexiblen Systemen gefährlich ist, irgendeiner Festkörperstruktur-Eigenschaft eine zu hohe Bedeutung beizumessen. Doch immerhin sind die spektroskopischen Daten von 3 und 4^[16] mit einer ähnlichen Konformation in Lösung in Einklang. Die Strukturen von 3 und 4 liefern daher einen Ausgangspunkt zur Entwicklung von Struktur/Aktivitätsbeziehungen für die ADH-Reaktion.

Eingegangen am 31. August 1989,
veränderte Fassung am 7. März 1990 [Z 3529]

- [1] E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1968.
[2] J. S. M. Wai, I. Markó, J. S. Svendsen, M. G. Finn, E. N. Jacobsen, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1123.

- [3] G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. Wynberg, J. S. Svendsen, I. Markó, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
[4] J. S. Svendsen, I. Markó, E. N. Jacobsen, C. Pulla Rao, S. Bott, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2263.
[5] 3: Fp = 193–196 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.68 (d, 1), 8.06 (m, 4), 7.51 (d, 2), 7.42 (dd, 1), 7.28 (s, 1), 7.07 (br., 1), 4.11 (br., 2), 3.8 (br., 2), 3.3 (br., 2), 3.1 (br., 1), 2.6 (br., 1), 2.0 (br., 3), 1.75 (s, 1), 1.7 (br., 2), 1.5 (br., 1), 1.25 (m, 3), 0.95 (d, 6), 0.81 (m, 15). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.2, 147.6, 145.4, 143.1, 140.6, 132.3, 131.4, 129.7, 129.0, 127.1, 123.1, 118.6, 102.1, 99.6, 97.6, 75.0, 56.7, 38.1, 37.9, 28.8, 27.8, 27.2, 26.7, 25.9, 25.5, 23.9, 11.9 [α]_D²⁵ = +39 (C₆H₆, c = 0.31 g mL⁻¹). Befriedigende C,H,N,Cl-Analyse.
[6] 4: Fp = 164–167 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (d, 1), 8.14 (d, 2), 8.08 (d, 2), 7.51 (d, 2), 7.41 (dd, 1), 7.33 (d, 1), 7.28 (s, 1), 4.12 (s, 3), 3.5 (br., 2), 3.4 (br., 1), 3.2 (t, 2), 3.1 (br., 1), 2.28 (t, 1), 1.9 (s, 1), 1.7 (m, 7), 1.2 (br., 2), 1.00 (t, 3), 0.87 (d, 6), 0.60 (br., 6). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 164.2, 159.2, 147.7, 144.9, 140.3, 131.7, 131.1, 129.2, 128.7, 126.7, 123.3, 118.1, 101.6, 95.8, 74.5, 62.3, 56.4, 37.3, 31.7, 26.8, 26.2, 25.1, 22.8, 19.5, 18.3, 11.3. [α]_D²⁵ = –50 (C₆H₆, c = 0.25 g mL⁻¹).
[7] Alle Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer bei 23 °C mit Graphit-monochromatisierter MoK_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å) durchgeführt. Strukturlösung mit der Patterson-Methode, Strukturverfeinerung mit Standard-least-squares-Methoden (TEXSAN Software-Paket, Molecular Structure Corporation 1985). In beiden Fällen waren die *R*-Werte der spiegelbildlichen Struktur bedeutend größer, was die jeweils angenommene Konfiguration bestätigt. Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert, sondern auf berechneten Positionen einbezogen. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54512, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[8] 3: monoklin, *P*2₁ (Nr. 4), *a* = 9.722(1), *b* = 17.687(2), *c* = 11.1114(8) Å, β = 102.191(7)°, *V* = 1867.6(6) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.53 g cm⁻³. Insgesamt wurden 6683 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*) in die Berechnung einbezogen (beide Friedel-Paare). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; *R* = 0.038, *R*_w = 0.036. Eine empirische Absorptionskorrektur und eine Korrektur für sekundäre Extinktion wurden angewendet.
[9] 4: orthorhombisch, *P*2₁2₁2₁ (Nr. 19), *a* = 9.7226(3), *b* = 10.865(6), *c* = 33.837(6) Å, *V* = 3576(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 1.54 g cm⁻³. Insgesamt wurden 3342 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*) in die Berechnung einbezogen (beide Friedel-Paare). Die Kohlenstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren, alle anderen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert; *R* = 0.066, *R*_w = 0.067. Eine analytische Absorptionskorrektur wurde angewendet.
[10] B. A. Cartwright, W. P. Griffith, M. Schröder, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 853.
[11] M. Schröder, A. J. Nielson, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1607.
[12] R. H. Holm, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1401.
[13] Andere Beispiele: a) S. Perrier, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4165; b) J. C. Dobson, K. J. Takeuchi, D. W. Pipes, D. A. Geselowitz, T. J. Meyer, *ibid.* 25 (1986) 2357; c) G. F. Ciani, G. D'Alfonso, P. F. Romiti, A. Sironi, M. Freni, *Inorg. Chim. Acta* 72 (1983) 29.
[14] T. Behling, M. V. Capparelli, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *Polyhedron* 1 (1982) 840.
[15] K. Tomioka, M. Nakajima, Y. Iitaka, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 573.
[16] Beispielsweise sind die ungewöhnlich kleinen chemischen Verschiebungen für die Methylprotonen der koordinierten Dirole (δ = 0.81 (3) bzw. 0.87 und 0.60 (4)) [5, 6] mit ihrer Position in der abschirmenden Region des *p*-Chlorphenylrings in Einklang.

Synthese und Struktur von Ph₂P(S)N=TiCl₂ · 3 C₅H₅N, dem ersten Imidotitan-Komplex **

Von Herbert W. Roesky*, Heike Voelker, Michael Witt
und Mathias Noltemeyer

Verbindungen mit M=N-Bindungen sind von den Elementen der 5. bis 8. Nebengruppe gut bekannt^[1]. Im Gegen-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Voelker, Dr. M. Witt, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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