

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-Methoxysubstituent 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 Os-matestern und im OsO₄-Carbamat-Addukt.

Der wesentlichste Unterschied zwischen den „Pseudoenantiomeren“ 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: $F_p = 193\text{--}196^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.68$ (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). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 159.2, 147.6, 145.4, 143.1, 140.6, 132.3, 131.4, 129.7, 129.0, 127.1, 123.1, 118.6, 102.1, 99.6, 97.6, 75.0, 56.7, 38.1, 37.9, 28.8, 27.8, 27.2, 26.7, 25.9, 25.5, 23.9, 11.9$. $[\alpha]_D^{25} = +39$ (C₆H₆, $c = 0.31 \text{ g mL}^{-1}$). Befriedigende C,H,N-Cl-Analyse.
- [6] 4: $F_p = 164\text{--}167^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.73$ (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). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.2, 159.2, 147.7, 144.9, 140.3, 131.7, 131.1, 129.2, 128.7, 126.7, 123.3, 118.1, 101.6, 95.8, 74.5, 62.3, 56.4, 37.3, 31.7, 26.8, 26.2, 25.1, 22.8, 19.5, 18.3, 11.3$. $[\alpha]_D^{25} = -50$ (C₆H₆, $c = 0.25 \text{ g mL}^{-1}$).
- [7] Alle Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer bei 23 °C mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71019 \text{ \AA}$) 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 Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [8] 3: monoklin, P_2_1 (Nr. 4), $a = 9.722(1)$, $b = 17.687(2)$, $c = 11.1114(8) \text{ \AA}$, $\beta = 102.191(7)^\circ$, $V = 1867.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.53 \text{ g cm}^{-3}$. Insgesamt wurden 6683 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ 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, $P2_12_1$, (Nr. 19), $a = 9.7226(3)$, $b = 10.865(6)$, $c = 33.837(6) \text{ \AA}$, $V = 3576(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.54 \text{ g cm}^{-3}$. Insgesamt wurden 3342 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ 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. Itaya, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 573.
- [16] Beispielsweise sind die ungewöhnlich kleinen chemischen Verschiebungen für die Methylenprotonen der koordinierten Diole ($\delta = 0.81$ (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 $\text{Ph}_2\text{P(S)N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dem ersten Imidotitan-Komplex **

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

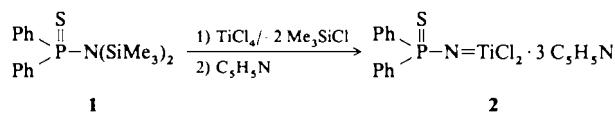
Verbindungen mit M=N-Bindungen sind von den Elementen der 5. bis 8. Nebengruppe gut bekannt^[1]. Im Gegen-

[*] 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.

satz dazu konnten von Titan und seinen Homologen bisher nur Imidozirconocene isoliert werden^[2]. Wolczanski et al. beschreiben $(t\text{Bu}_3\text{SiNH})_2\text{Zr}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ als reaktive Zwischenstufe^[3]. Über entsprechende Verbindungen des Titans ist bisher nicht berichtet worden, obwohl gerade diese für katalytische C-H-Aktivierungen oder Polymerisationen von großem Interesse wären^[4].

Bei Untersuchungen über Metall-Stickstoff-Bindungen^[5, 6] haben wir *N,N*-Bis(trimethylsilyl)diphenylthiophosphinsäureamid **1**, hergestellt aus *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminodiphenylphosphoran^[7] und elementarem Schwefel, mit Titanetrachlorid umgesetzt. Unter Abspaltung von Chlor-trimethylsilan entsteht ein gelber, amorpher Feststoff, der im ^{31}P -NMR-Spektrum drei Singulets ($\delta = 47.3, 49.0, 51.5$) zeigt. Erst durch die Behandlung der Zwischenstufe mit Pyridin entsteht die Titelverbindung **2**. Die Reaktion des Sauerstoffanalogs von **1** mit TiCl_4 führt dagegen zu einem achtgliedrigen Ring^[8]. Möglicherweise werden bei der Bildung von **2** ähnliche Zwischenstufen durchlaufen.



2 ist ein orangeroter, kristalliner Feststoff, der im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett ($\delta = 42.0$) aufweist. Aus Pyridin/*n*-Hexan (2/1) erhält man Einkristalle von **2**, die für eine Röntgenstrukturanalyse^[9] geeignet sind (Abb. 1). Das Ti-

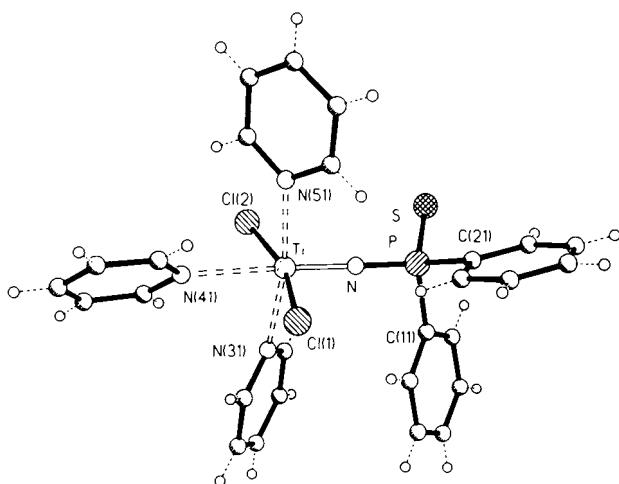


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ti-Cl1 238.4(1), Ti-Cl2 234.9(1), Ti-N 172.0(2), Ti-N31 222.9(2), Ti-N41 243.9(2), Ti-N51 222.4(3), N-P 164.7(2), P-S 195.4(1); Cl1-Ti-Cl2 163.5(1), Cl1-Ti-N 97.4(1), Cl2-Ti-N 99.1(1), Cl1-Ti-N31 90.8(1), Cl2-Ti-N31 87.8(1), N-Ti-N31 94.0(1), Cl1-Ti-N41 81.1(1), Cl2-Ti-N41 82.4(1), N-Ti-N41 177.9(1), N31-Ti-N41 84.4(1), Cl1-Ti-N51 89.7(1), Cl2-Ti-N51 88.9(1), N-Ti-N51 95.9(1), N31-Ti-N51 169.9(1).

tanatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Eckpunkte des Oktaeders von drei Pyridinmolekülen (N31, N41, N51), zwei Chloratomen (Cl1, Cl2) und dem Stickstoffatom des Imidoliganden gebildet werden. Die Ti-N-Bindungslänge (172.0(2) pm) ähnelt der in der Ti-N-Einheit im achtgliedrigen P-O-N-Ti-Heterocyclus $[\text{Ph}_2\text{PONTiCl}_2 \cdot 2 \text{ MeCN}]_2$ (173.9 pm)^[8]. Der Imidoligand ist nahezu linear (Ti-N-P 172.5(2) $^\circ$) an das Titanatom koordiniert, so daß dieser als Vier-Elektronen-Donor fungiert. Das Pyridinmolekül *trans* zum Imidoliganden ist sehr viel lockerer (Ti-N41 243.9(2) pm) gebunden als die beiden übrigen Pyridinmoleküle (Mittelwert Ti-N 222.7 pm).

Man kann also die lange gesuchten Imidotitan-Verbindungen durch Koordination mit Elektronenpaar-Donoren am Titan stabilisieren. Erste Resultate zur Chemie dieser Verbindungsklasse werden in der folgenden Zuschrift beschrieben^[4].

Experimentelles

1: 10 g (29.0 mmol) *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodiphenylphosphoran werden in 150 mL Benzol gelöst, mit 0.93 g (3.625 mmol, auf S₈ bezogen) Schwefel versetzt, und 3 h auf 50–60 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Rückstand aus MeCN umkristallisiert. Ausbeute 9.7 g (89%); Fp = 116 °C. – ^{31}P -NMR (101.26 MHz, 85% H_3PO_4 , C_6H_6 , CDCl_3): $\delta = 61.0$ (s); ^{29}Si -NMR (49.69 MHz, TMS, C_6H_6 , CDCl_3): $\delta = 10.7$ (d, $J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 1.2$ Hz); MS(EI): m/z 377 (M^+ , 16%), 362 ($M^+ - \text{Me}$, 100).

2: Zu einer Lösung von 1.5 g (4.0 mmol) **1** in 50 mL CH_2Cl_2 werden bei –15 °C langsam 0.76 g (4.0 mmol) TiCl_4 in 25 mL CH_2Cl_2 getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 20 h röhren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand aus Pyridin/*n*-Hexan (2/1) umkristalliert. Man erhält ein Gemisch eines gelben, pulverförmigen Feststoffs und orangefarbener Kristalle **2**. Der pulverförmige Feststoff wird dekantiert, und die Kristalle werden aussortiert. Auf diese Weise wird ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten. Ausb. 0.63 g (27%) **2**. Fp = 125 °C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 1605$ (st), 1377 (st), 1110 (sst, 1070 (st), 1012 (st), 698 (st), 520 (st) cm^{-1} .

Eingegangen am 10. Januar 1990 [Z 3731]

[1] W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988.

[2] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8729.

[3] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8731.

[4] Ein weiterer Imidotitan-Komplex wird in der direkt folgenden Zuschrift von Rothwell et al. beschrieben: J. E. Hill, R. D. Profleet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **102** (1990) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 6.

[5] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2173.

[6] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 754.

[7] H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349** (1967) 225.

[8] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

[9] $C_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PSTi}$, $M_r = 587.3$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 969.2(1)$, $b = 1392.2(2)$, $c = 2103.3(5)$ pm, $\beta = 91.74(1)$ °, $V = 2.8368(8)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.375$ g cm^{−3}, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.636$ mm^{−1}, Kristallgröße: 0.6 × 0.4 × 0.3 mm³, Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, 7950 Reflexe mit 2θ von 7.0° bis 45°, davon 3690 symmetriuneunabhängige und 3099 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ in der Verfeinerung (SHELXTL Plus) verwendet: $R = 0.0335$, $R_w = 0.0345$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0001(F_o^2)$, GOF 1.58. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese, Struktur und Reaktivität von Aryloxo(imido)titan-Komplexen **

Von John E. Hill, Robert D. Profleet, Phillip E. Fanwick und Ian P. Rothwell*

Die Chemie von Übergangsmetallkomplexen mit endständigen Oxo-(M=O)^[1–3] oder Alkylimido-Liganden (M=NR)^[1, 4–7] ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. So berichteten kürzlich Bergman et al.^[6] und Wol-

[*] Prof. I. P. Rothwell, J. E. Hill, R. D. Profleet, Dr. P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.