

Die Existenz dieser Komplexe und die Reaktionsfolge nach Gleichung (a) zeigen, daß die Organolanthanoideinheit $(C_5Me_5)_2Sm$ eine interessante Metallumgebung für Umwandlungen stickstoffhaltiger Substrate bietet, die für Untersuchungen zur Stickstoff-Fixierung von Bedeutung sind^[11]. Da bei Umsetzungen mit Sm^{III} -Verbindungen keine Redoxreaktionen auftreten, kann mit diesen Organosamariumkomplexen untersucht werden, wie Protonen zwischen Stickstoffsubstraten – ohne gleichzeitige Redoxprozesse – übertragen werden können.

Arbeitsvorschriften

Komplex **1** wird durch Zugabe von THF zu $\{(C_5Me_5)_2Sm\}_2(HNNH)$ [3] unter Stickstoff in einer Handschuhshutzkammer hergestellt. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer entfernt.

Komplex **2** wird durch Zugabe einer Suspension von 75.9 mg (0.18 mmol) $(Et_3NH)BPh_4$ [aus $(Et_3NH)Cl$ und $NaBPh_4$] in 5 mL THF zu einer orangefarbenen, gerührten Lösung von 90 mg (0.09 mmol) **1** in 7 mL THF hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde ca. 15 h gerührt, danach das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt, worauf ein dunkelorange Produkt zurückblieb. Dieses wurde zur Abtrennung öiger Nebenprodukte mit 5 mL Toluol gewaschen; es verblieben 110 mg einer 2:1-Mischung (NMR-spektroskopisch bestimmt) aus **2** und **3**. Komplex **2** wurde durch Umkristallisieren aus THF/Toluol (4:1) abgetrennt.

Eingegangen am 25. März 1992 [Z 5261]

- [1] a) G. J. Leigh, *J. Mol. Cat.* **1988**, *47*, 363; b) R. R. Eady, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 77.
- [2] Z. B. a) R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 725; b) D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1271; c) R. R. Schrock, A. H. Liu, M. B. O'Regan, W. C. Finch, J. F. Payack, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3574; d) J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guillard, R. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2794; e) S. Vogel, A. Barth, G. Hüttnner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303; f) D. Sellmann, W. Kern, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 155, zit. Lit.; g) G. Hüttnner, W. Gartzke, K. Allinger, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 822; h) M. R. Churchill, Y.-J. Li, L. Blum, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 109; i) N. Y. Zhu, S. W. Du, X. T. Wu, J. X. Lu, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 87.
- [3] W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] **1**: 1H -NMR (500 MHz, $25^\circ C$; C_6D_6 , 0.032 M): δ = 3.48 (THF), 1.26 (THF), -0.97 (C_5Me_5); ^{13}C -NMR: δ = 112.9 (C_5Me_5), 68.0 (THF), 25.6 (THF), 21.4 (C_5Me_5). **2**: 1H -NMR (C_4D_8O): δ = 7.12 (br), 6.79 (t), 6.69 (t, BPh_4), 1.04 (s, C_5Me_5), 0.37 (br, NH); ^{13}C -NMR (C_4D_8O): δ = 164.9, 136.9, 125.8, 122.0 (BPh_4), 112.9 (C_5Me_5), 16.2 (C_5Me_5); ^{11}B -NMR (C_4D_8O): δ = -3.41.
- [5] **1** kristallisiert aus THF in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 14.772(2), b = 11.272(1), c = 31.424(3) Å, β = 90.745(9) $^\circ$, V = 5232(1) Å 3 , ρ_{ber} = 1.43 g cm $^{-3}$, Z = 4. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von 8864 Reflexen mit $|F_0| > 3.0\sigma(|F_0|)$ konvergierte bei R_F = 0.039. **2** kristallisiert aus THF in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 11.8026(13), b = 23.010(4), c = 15.486(2) Å, β = 91.778(10) $^\circ$, V = 4204(1) Å 3 , ρ_{ber} = 1.33 g cm $^{-3}$, Z = 4. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von 8766 Reflexen mit $|F_0| > 2.0\sigma(|F_0|)$ konvergierte bei R_F = 0.027. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314, zit. Lit.
- [7] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124.
- [8] a) D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Hüttnner, A. Frank, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1341; b) L. Blum, I. D. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8316.
- [9] *Spec. Publ. Chem. Soc.* **1965**, 18.
- [10] W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3329.
- [11] Siehe auch [3] sowie a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877; b) K. G. Wang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1992**, *11*, 1011.

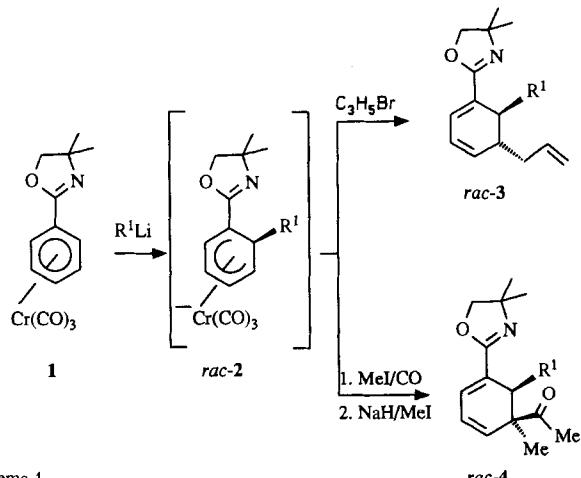
Diastereoselektive Synthese substituierter Cyclohexadiene aus enantiomerenreinen Tricarbonyl(2-phenyl-4,5-dihydrooxazol)chrom-Komplexen**

Von Ernst Peter Kündig*, Alberto Ripa und Gérald Bernardinelli

An das $[Cr(CO)_3]$ -Fragment komplexierte Arene können im Eintopfverfahren effizient regio- und stereoselektiv in *trans*-disubstituierte Dihydroarene überführt werden^[1, 2]. Im Hinblick auf Anwendungen in der Syntheschemie wäre eine asymmetrische Variante dieser Umsetzung, über die wir hier berichten, sehr wünschenswert.

Chirale 4,5-Dihydrooxazole finden in der asymmetrischen Synthese breite Anwendung^[3]. Meyers et al. berichteten über die sequentielle Addition eines Nucleophils und eines Elektrophils an durch σ -gebundene chirale 4,5-Dihydrooxazole aktivierte Naphthalin-^[4a-d] und Pyridinderivate^[4e,f]. Diese Methode eröffnete einen effizienten Zugang zu regio- und stereoselektiv substituierten Dihydronaphthalin- und Dihydropyridinderivaten, ließ sich aber nicht auf Benzol und dessen Derivate ausweiten^[5].

Vor kurzem berichteten wir, daß C-Nucleophile an den Tricarbonyl(2-phenyl-4,5-dihydrooxazol)chrom-Komplex **1** in einer durch Lithium koordinationskontrollierten Reaktion in *ortho*-Stellung addieren^[6]. Dabei kann das Zwischenprodukt **rac-2** mit primären C-Elektrophilen abgefangen werden, was zu den regio- und stereoselektiv substituierten Cyclohexadienen **rac-3** oder **rac-4** führte, deren Verhältnis stark vom Elektrophil sowie von den Reaktionsbedingungen abhängt (Schema 1)^[7].



Schema 1.

Eine asymmetrische Variante dieser Synthesemethode, basierend auf einem chiralen Dihydrooxazol, war unser Ziel, wobei die Addition des C-Nucleophils bevorzugt an eine der beiden diastereotopen *ortho*-Positionen des chiral modifizierten, komplexierten Arens gelenkt werden sollte^[8]. Die hier mitgeteilten Resultate bestätigen, daß dies möglich ist und daß die Konfiguration der beiden neuen stereogenen Zentren in hohem Maße mit den aus L-Valinol und L-*tert*-

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, Dr. A. Ripa

Département de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

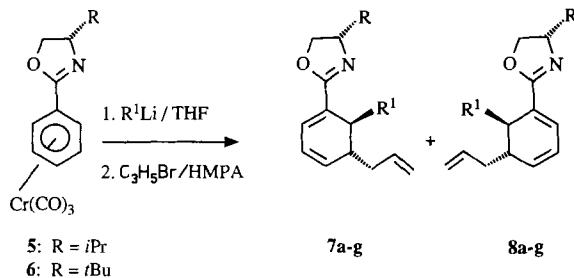
Dr. G. Bernardinelli

Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.

Butylglycinol hergestellten, enantiomerenreinen Komplexen **5** und **6** kontrolliert werden kann^[19].

Sequentielle Umsetzung von Alkyl-, Vinyl- oder Phenyllithium und Allylbromid mit **5** oder **6** ergab die Cyclohexadiene **7** und **8** (Schema 2, Tabelle 1). MeLi (\rightarrow **7a**, **8a**), *n*BuLi



Schema 2. R¹ = Alkyl, Vinyl, Phenyl; HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

(\rightarrow **7b**, **8b**) und Vinyllithium (\rightarrow **7c**, **8c**) addierten an **5** mit einem hohen Grad an Diastereoselektivität (bis 92% *de*), während PhLi nur zu einem ca. 4:1-Gemisch von **7d** und **8d** führte^[10].

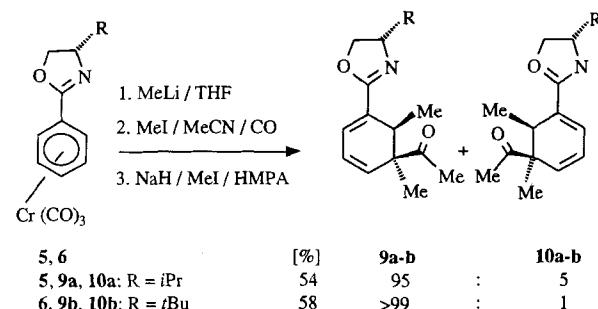
Eine weitere Erhöhung der Diastereoselektivität konnte mit Komplex **6** erreicht werden, der eine sterisch anspruchsvollere Dihydrooxazolgruppe hat. MeLi (\rightarrow **7e**, **8e**) und *n*BuLi (\rightarrow **7f**, **8f**) ergaben ein einziges Diastereomer; PhLi (\rightarrow **7g**, **8g**) addierte auch mit deutlich verbesserter Selektivität^[10].

Tabelle 1. Diastereoselektive sequentielle Addition von Organolithiumreagentien und Allylbromid an die Komplexe **5** und **6**.

R	R ¹ Li	Produkt 7, 8	Ausbeute [%] [a]	7:8 [b]
<i>i</i> Pr	MeLi	a	61	96:4
<i>i</i> Pr	<i>n</i> BuLi [c]	b	54	95.5:4.5
<i>i</i> Pr	VinylLi [d, e]	c	48	95.5:4.5
<i>i</i> Pr	PhLi [f]	d	60	81:19
<i>t</i> Bu	MeLi	e	69	$\geq 99:1$
<i>t</i> Bu	<i>n</i> BuLi	f	62	$\geq 99:1$
<i>t</i> Bu	PhLi [f]	g	51	95.5:4.5

[a] Keton-Produkte in 10–25% Ausbeute wurden ebenfalls isoliert; siehe [7].
[b] Bestimmt durch 400 MHz-¹H-NMR-Spektroskopie und HPLC. [c] Reaktion durchgeführt in THF/Toluol (1:10) bei -90°C . [d] Hergestellt *in situ* aus MeLi und Tetravinylzinn. [e] Reaktion durchgeführt bei -90°C . [f] Reaktion durchgeführt in THF/Toluol (1:5) bei -80°C .

Ähnlich hohe asymmetrische Induktion durch die beiden Hilfsgruppen wurde auch in der Tandem-Addition von MeLi und MeI, gefolgt von einer zweiten Alkylierung mit MeI, beobachtet. Dies ergab **9a** (R = *i*Pr) und **9b** (R = *t*Bu) in 54 bzw. 58% Ausbeute und mit 90% bzw. über 98% *de* (Schema 3).



Schema 3. HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

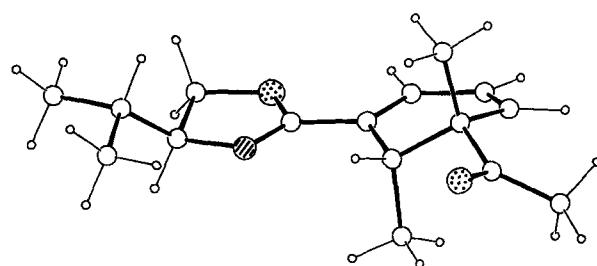
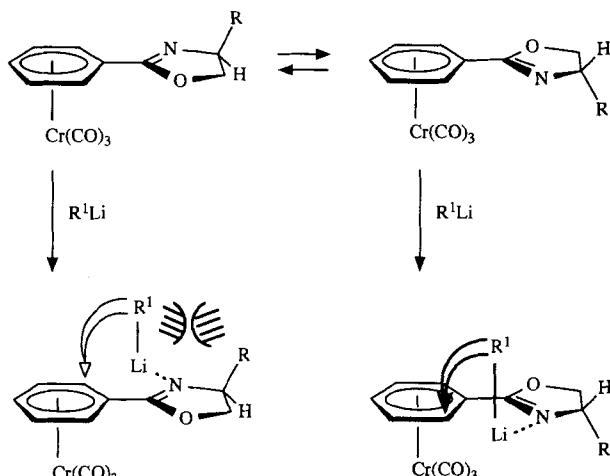


Abb. 1. Struktur von **9a** im Kristall. Punktige Kugeln sind O-, schraffierte N-, weiße C- und kleine weiße H-Atome.

Die Röntgenstrukturanalyse von **9a** (Abb. 1) zeigt die relative Konfiguration der beiden neuen stereogenen Zentren bezüglich des Chiralitätszentrums der Dihydrooxazolhilfsgruppe^[11]. Unsere mechanistische Interpretation beginnt mit einer Analyse der beiden Rotamere. Modelle und im besonderen die Kristallstruktur von **5** zeigen, daß die Isopropylgruppe nicht nur im *anti*- sondern auch im *syn*-Rotamer recht weit von der [Cr(CO)₃]-Gruppe entfernt ist. Ohne eine sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Gruppen ist es unwahrscheinlich, daß eines der beiden Rotamere in **5** oder **6** stark bevorzugt ist. Damit in Einklang enthält die Elementarzelle von **5** ein 1:1-Verhältnis der *anti*- und *syn*-Rotamere^[12]. C-Nucleophile addieren auf der dem Metall entgegengesetzten Seite des Arens (*exo*-Addition)^[1c, 2, 13] und Aldimine sowie Dihydrooxazolgruppen dirigieren sehr effizient in *ortho*-Position^[14, 6, 7]. Basierend auf diesen Beobachtungen nehmen wir an, daß vor der nucleophilen Addition – wie in Schema 4 dargestellt – das Lithiumatom an das Stickstoffatom koordiniert^[14]. Die Stereochemie des Produkts spiegelt demzufolge einen Übergangszustand des *syn*-Rotamers wider. Li-Koordinationskontrolle im *anti*-Rota-



Schema 4. Links: Koordinationskontrolle durch das Li-Atom im *anti*-Rotamer; rechts: im *syn*-Rotamer.

mer würde zu einem weit ungünstigeren Übergangszustand führen, in dem starke sterische Wechselwirkungen zwischen R und R¹ auftreten (wie üblich sind die Organolithiumreagentien als Monomere dargestellt, obwohl Aggregate die reagierenden Spezies sein können^[15]). Diese Wechselwirkungen gewinnen mit zunehmender Größe von R an Bedeutung. Dies erklärt die höhere Induktion durch das *tert*-Butylidihydrooxazol in **6** im Vergleich zum Isopropyl-Analogon **5**.

Dies zeigt, daß die kombinierte Aktivierung eines Benzolrings durch eine chirale σ -gebundene und eine π -gebundene

Gruppe es ermöglicht, regio- und diastereoselektiv zwei oder drei C-Gruppen an eine Benzol- π -Bindung zu addieren.

Experimentelles

7e: Unter N_2 wurde MeLi (133 μ L einer 1.67 M Lösung in Diethylether, 0.223 mmol, 1.2 Äquiv.) tropfenweise zu einer auf -90°C gekühlten, gerührten Lösung von Komplex **6** (63 mg, 0.186 mmol) in 1.9 mL wasserfreies THF gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf -78°C (3 h) gibt man wasserfreies HMPA (323 μ L) und Allylbromid (161 μ L, 10 Äquiv., destilliert über $P_2\text{O}_5$) zu. Die Lösung wurde unter Röhren ca. 15 h auf Raumtemperatur gebracht und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 mL Diethylether aufgenommen und mit Wasser (2×10 mL) und wässriger NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, zwecks Dekomplexierung bis zur Farblosigkeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, über Celite filtriert und eingeelegt. Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ether 3:1) ergab 33.2 mg **7e** (69%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 0.89 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, 3 H; CH_3), 1.89–2.03 (m, 1 H; CH), 2.07–2.17 (m, 2 H; CH_2), 2.87 (eq, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, < 1 Hz, 1 H; CH), 3.91 (dd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.7, 10 Hz, 1 H; CH), 4.08–4.18 (m, 2 H; CH_2), 4.91–5.03 (m, 2 H; $=\text{CH}_2$), 5.69–5.80 (m, 1 H; $=\text{CH}$), 5.94 (dd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.5, 9.6 Hz, 1 H; $=\text{CH}$), 5.99 (dd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.1, 9.6 Hz, 1 H; $=\text{CH}$), 6.56 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.1 Hz, 1 H; $=\text{CH}$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1650, 1612; MS (70 eV): m/z 259 (M^+ , 20%), 218 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 100); $[\alpha]_D^{20} = -512.4$ (c = 0.835, CHCl_3).

9a: Die Reaktion wurde in einem Druck-Schlenk-Rohr durchgeführt. Unter N_2 wurde MeLi (177 μ L einer 1.62 M Lösung in Diethylether, 0.290 mmol, 1.2 Äquiv.) tropfenweise zu einer auf -90°C gekühlten, gerührten Lösung von Komplex **5** (78.7 mg, 0.242 mmol) in 2.5 mL wasserfreies THF gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf -78°C (3 h) wurden MeI (150 μ L, 10 Äquiv., destilliert über $P_2\text{O}_5$) und wasserfreies MeCN (2.5 mL) zugegeben. Nach Ausfrieren der Mischung bei -196°C (fl. N_2) wurde das Reaktionsgefäß zuerst evakuiert und dann bei -78°C unter CO-Atmosphäre (4 bar) gesetzt. Die Lösung wurde unter Röhren ca. 15 h auf Raumtemperatur aufgetaut und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 8 mL THF aufgenommen, auf -78°C gekühlt und mit einer Kanüle zu einer Dispersion von NaH (29 mg einer ca. 60proz. Dispersion, 3 Äquiv., vorgewaschen mit Pentan) in wasserfreies THF (2 mL, -78°C) gegeben. Nach 30 min wurden MeI (10 Äquiv.) und wasserfreies HMPA (420 μ L) zugegeben und innerhalb 4 h auf 20°C erwärmt. Nach Aufarbeitung (wie für **7e**) und Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ether 2:1 nach 1:2) wurden 34.2 mg **9a** (54%) isoliert. F_p = 71 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 0.86 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.7 Hz, 3 H; CH_3), 0.88 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.8 Hz, 3 H; CH_3), 0.96 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.8 Hz, 3 H; CH_3), 1.23 (s, 3 H; CH_3), 1.80–2.00 (m, 1 H; CH), 2.21 (s, 3 H; CH_3), 3.07 (q, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.7 Hz, 1 H; CH), 3.97–4.30 (m, 3 H; CH_2), 6.01 (dd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.4, 9.8 Hz, 1 H; $=\text{CH}$), 6.37 (bd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 9.8 Hz, 1 H; $=\text{CH}$), 6.59 (bd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.4 Hz, 1 H; $=\text{CH}$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1707 (C = O); MS (70 eV): m/z 218 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 47%), 133 (100); $[\alpha]_D^{20} = -316.8$ (c = 1.12, CHCl_3). Die Analyse des Diastereomerengemisches (**9a/10a**) erfolgte mit HPLC des Rohprodukts (Silica-spheri-5 μm , 250 \times 10-mm-Kolonne; Hexane/AcOEt 3:1, 5 mL min^{-1} ; UV-Detektor bei 280 nm); R_t = 8 min (**9a**) und 10 min (**10a**).

Eingegangen am 9. März 1992 [Z 5230]

- [1] a) E. P. Kündig, D. P. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1320; b) E. P. Kündig, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1855; c) E. P. Kündig, A. F. Cunningham, Jr., P. Paglia, D. P. Simmons, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 386; d) E. P. Kündig, M. Inage, G. Bernardinelli, *Organometallics* **1991**, 10, 2921.
- [2] Übersicht über Reaktionen von [(Aren)Cr(CO)₃]-Komplexen: M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 517.
- [3] Weiterführende Literatur: a) K. A. Lutomski, A. I. Meyers in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Asymmetric Synthesis via Chiral Oxazolines), Academic Press, New York, 1984, S. 213; b) C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 542; Biarylsynthesen: c) A. I. Meyers, J. R. Flisak, R. A. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5446; d) A. I. Meyers, A. Meier, D. J. Rawson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 853; Michael-Additionen: e) A. I. Meyers, M. Shipman, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7098; Claisen-Umlagerungen: f) M. J. Kurth, O. H. W. Decker, H. Hope, M. D. Yanuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 443; g) M. J. Kurth, O. H. W. Decker, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5769; Diels-Alder-Reaktionen: h) C. Kouklovsky, A. Pouilhes, Y. Langlois, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6672; i) Y. Langlois, A. Pouilhes, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 1223.
- [4] a) A. I. Meyers, B. A. Barner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1865; b) A. I. Meyers, G. P. Roth, D. Hoyer, B. A. Barner, D. Laucher, *ibid.* **1988**, 110, 4611; c) D. J. Rawson, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2292; d) A. J. Robichaud, A. I. Meyers, *ibid.* **1991**, 56, 2607, zit. Lit.; e) A. I. Meyers, N. R. Natalee, D. G. Wetlauffer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 5123; f) A. I. Meyers, N. R. Natalee, *Heterocycles* **1982**, 18, 13.
- [5] Die Reaktion von 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazolen mit Organolithiumreagentien führte zu *ortho*-Lithiierung: M. Reuman, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1985**, 41, 837. *o*-Alkoxy- und *o*-Fluorphenyldihydrooxazole ergeben

nucleophile aromatische *ortho*-Substitution: a) A. I. Meyers, R. Gabel, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1372; b) A. I. Meyers, B. E. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3, 223.

- [6] E. P. Kündig, D. Amurrio, R. Liu, A. Ripa, *Synlett* **1991**, 657.
- [7] E. P. Kündig, G. Bernardinelli, R. Liu, A. Ripa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9676.
- [8] Für regio- und diastereoselektive *ortho*-Additionen von *t*BuLi an enantiomerenreine und racemische substituierte [(Benzol)Cr(CO)₃]-Komplexe siehe: a) J. Blagg, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, K. H. Sutton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1133; b) J. A. Heppert, J. Aubé, M. E. Thomas-Miller, M. L. Milligan, F. Takusagawa, *Organometallics* **1990**, 9, 727.
- [9] Diese Komplexe wurden ausgehend von *L*-Valinol und *L*-*tert*-Butylglycinol in drei Stufen in 53 bzw. 47% Ausbeute hergestellt. Siehe auch [6].
- [10] Die geringere Diastereoselektivität der Addition von Phenyllithium, verglichen mit Alkylolithiumreagentien wird auf dessen niedrigere Aggregationsbildung und somit höhere Reaktivität in THF zurückgeführt. Siehe: L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4627.
- [11] Kristallstrukturdaten für **9a**: gelbe Kristalle aus MeOH, $C_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$, M_r = 261.4, orthorhombisch, $P2_12_1$, $a = 7.3362(12)$, $b = 7.5273(10)$, $c = 27.700(6)$, basierend auf 20 Reflexen ($10^\circ < 2\theta < 35^\circ$), $V = 1529.6(5)$ \AA^3 , $Z = 4$, $F(000) = 568$, $\mu = 0.069$ mm^{-1} . Datenerfassung bei Raumtemperatur mit einem Philips-PW-1100-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ \AA), $4^\circ < 2\theta < 48^\circ$, 1424 unabhängige Reflexe gemessen. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden bestimmt [16], andere Berechnungen wurden mit XTAL gemacht [17]. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, 172 Parameter). Alle Koordinaten der H-Atome wurden berechnet. Endwerte: $R = 0.067$ ($\omega R = 0.034$, $\omega = 1/a^2(F_0)$) für 916 beobachtete Reflexe ($|F_0| > 4\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse von **5** werden an anderer Stelle publiziert.
- [13] M. F. Semmelhack, H. T. Hall, R. Farina, M. Yoshifumi, G. Clark, T. Barrigar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3535.
- [14] Eine π -faciale Koordination des angreifenden Nucleophils wurde zur Erklärung der Diastereoselektivität der Addition an chirale 2-Alkenyl- und 2-Naphthyldihydrooxazole, abgeleitet aus *L*-Valinol und *L*-*tert*-Butylglycinol [3e, 4c], vorgeschlagen. Dieser Mechanismus ist mit den hier mitgeteilten Ergebnissen nicht in Einklang.
- [15] Weiterführende Literatur: G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6190.
- [16] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal structures from X-Ray Diffraction Data*, Universities of York, England und Louvain-la-Neuve, Belgien, 1987.
- [17] *XTAL 3.0 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, 1987.

Leere oktaedrische Hexazirconium-Cluster mit nur zehn Elektronen, $[\text{Zr}_6\text{X}_{14}(\text{PR}_3)_4]^{**}$

Von F. Albert Cotton*, Xuejun Feng, Maoyu Shang und William A. Wojtczak

Über Verbindungen, die aus oktaedrischen Zr_6 -Clustern mit Halogenbrücken über allen Kanten sowie einer zusätzlichen Bindung zu jedem Zirconiumatom entlang einer vierzähligen Achse der $[\text{Zr}_6\text{X}_{12}]$ -Einheit aufgebaut sind, wurde bereits vor vielen Jahren erstmals berichtet^[1]. Einige Jahre später hat man erkannt^[2], daß diese Verbindungen, die alle in Hochtemperaturreaktionen hergestellt wurden, ein zusätzliches Atom, z.B. Be, B, C, N und sogar ein Übergangsmetallatom, im Oktaederzentrum haben. Daraufhin war

[*] Dr. F. A. Cotton, Dr. X. Feng, Dr. M. Shang, W. A. Wojtczak
Department of Chemistry and
Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation (Grant Nr. A494) gefördert. Wir danken Frau Bo Hong für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren und Dr. P. Kibala für wertvolle präparative Hinweise.