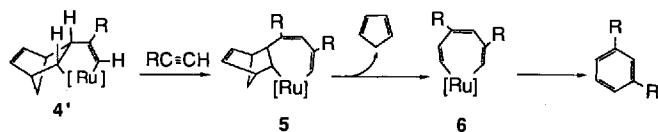


Schema 3. Möglicher Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition. [Ru] = Cp*RuCl.

[Cp*RuCl(norbornen)]₂ noch [Cp*RuCl(cod)] nachgewiesen werden. Die katalytische Aktivität von [Cp*RuCl(cod)] war hier so hoch, daß der Komplex **4** nicht beobachtet werden konnte. Ferner wurde die stöchiometrische Umsetzung von [Cp*RuCl(nbd)] mit Diphenylethin bei 100 °C ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt; hier traten nur die Signale der Substrate, von [Cp*RuCl(nbd)] und des Produkts auf. Die Komplexe **3** und **4** konnten nicht nachgewiesen werden, was darauf schließen läßt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion die simultane Koordinierung der Norbornadien- und Ethinmoleküle zu **3** ist.

Die Bildung der 1,3-disubstituierten Benzolderivate wird durch den Reaktionsweg über den Ruthenacyclopentenkomplex **4'** in Schema 4 erklärt. Ein zweites Ethinmolekül inseriert in **4'** unter Bildung von **5**, aus dem Cyclopentadien durch Retro-Diels-Alder-Reaktion eliminiert^[12] wird. Anschließend reduktive Eliminierung führt zu den 1,3-disubstituierten Benzolderivaten.



Schema 4. Möglicher Mechanismus für die Bildung 1,3-disubstituierter Benzole. [Ru] = Cp*RuCl.

Die hier besprochenen Reaktionen sind unseres Wissens die ersten Beispiele für C-C-Verknüpfungen, die durch einen neutralen, hochaktiven Cp*Ru-Komplex katalysiert werden.

Eingegangen am 16. September 1993 [Z 6359]

- [1] J. E. Baldwin in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 63.
- [2] M. T. Crimmins in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 123.
- [3] T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takagami, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4492, zit. Lit.; T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 157.
- [4] R. N. Warrener, I. G. Pitt, D. N. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1340.
- [5] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258.
- [6] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* **1984**, 1161.

- [7] C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4273; J. Meinwald, J. C. Meinwald, T. N. Baker, *ibid.* **1964**, *86*, 4074.
- [8] K. Masuda, H. Ohkita, S. Kurmatani, K. Itoh, *Organometallics* **1993**, *12*, 2221, zit. Lit.; R. Carreno, B. Chaudret, D. Labroure, S. Sao-Etienne, *ibid.* **1993**, *12*, 13; B. M. Trost, A. Indolese, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4361.
- [9] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4054.
- [10] A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Sharpley, R. White, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 597.
- [11] M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 376.
- [12] Die Möglichkeit einer Retro-Diels-Alder-Reaktion nach der reduktiven Eliminierung von **5** sollte diskutiert werden. Ein aus der solchen Eliminierung stammendes Cyclohexadienderivat wurde nicht nachgewiesen. Einzelheiten werden veröffentlicht.

Kinetische Enantiomerentrennung des Acrolein-Dimers durch asymmetrische Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen**

Tobias Rein*, Nina Kann, Reinhard Kreuder, Benoit Gangloff und Oliver Reiser*

Professor Björn Åkermark zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Diels-Alder-Dimer **1** von Acrolein^[1] ist in großen Mengen verfügbar und hat aufgrund seiner Aldehyd- und Enoletherfunktionalität ein beträchtliches Synthesepotential. Dennoch ist **1** bislang nur begrenzt als Synthesebaustein verwendet worden^[2], da es nur in racemischer Form zugänglich ist. Als Teil unserer Studien zur asymmetrischen Synthese von Alkenen^[3] und zur Verwendung von vinylsubstituierten Dihydropyranen als Homoaldoläquivalente^[4] haben wir die kinetische Enantiomerentrennung von racemischen **1** durch Reaktion mit chiralen Phosphonaten zu Dihydropyranen **3** untersucht. Alle bisherigen Berichte über kinetische Enantiomerentrennungen durch asymmetrische Olefinsynthesen gehen von Ketonen aus^[5]; wir zeigen hier, daß diese Trennung auch bei racemischen Aldehyden mit hoher Diastereoselektivität gelingt und daß je nach den Bedingungen das (*E*)- oder das (*Z*)-konfigurierte Olefin als Hauptprodukt entsteht.

Erste Untersuchungen wurden mit dem chiralen Phosphonat **2a** durchgeführt^[6], das bereits früher für asymmetrische Al-

- [*] Dr. T. Rein, Dipl.-Chem. N. Kann
Organic Chemistry, Royal Institute of Technology
S-100 44 Stockholm (Schweden)
Telefax: Int + 46/8 791 23 33
Dr. O. Reiser, R. Kreuder^[+]
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammanstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int + 49/5513994 75
B. Gangloff^[+]
Université de Marseille, Marseille (Frankreich)

- [**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Sciences Research Council, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Re 948/1-2), der Carl Tryggers Foundation for Scientific Research, der Foundation Bengt Lundqvists Minne, der Helge Ax:son Johnsons Foundation und vom Royal Institute of Technology, Stockholm, gefördert. Wir danken Dr. D. Yu, Degussa AG, für eine großzügige Spende des Aldehyds **1**. Finanzielle Unterstützung in Form von Reisestipendien wurde vom Erasmus-Austauschprogramm für Studenten (B. G. und R. K.) und vom Bundesamt für Ausbildungsförderung, Flensburg, (R. K.) gewährt. Wir danken den Professoren B. Åkermark, Royal Institute of Technology, Stockholm, A. de Meijere, Universität Göttingen, und P. Helquist, Universität Notre Dame, Indiana, USA, für ihre Unterstützung und ihr stetes Interesse sowie Frau Gurli Hammarberg für die Assistenz bei den spektroskopischen Analysen.

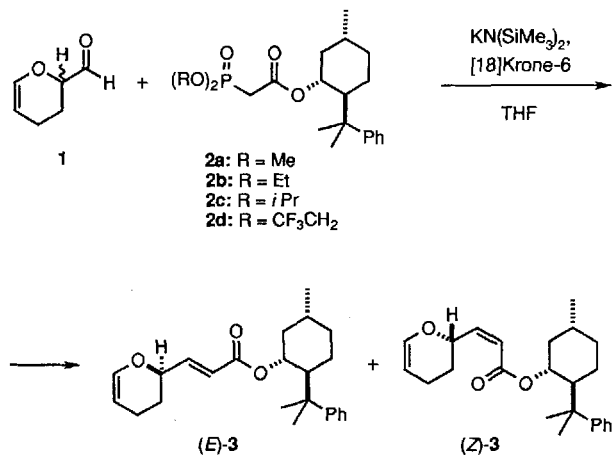
- [+] Erasmus-Austauschstudient am Royal Institute of Technology, Stockholm.

Tabelle 1. Reaktionen der Phosphonate **2** mit dem racemischen Aldehyd **1** [a].

Nr.	Phosphonat	T [°C]	(E)/(Z), Rohprod. [b]	Diast.-Verh., Rohprod. (E) [b]	Diast.-Verh., isol. (E) [b]	Ausb., (E) [%] [c]	Diast.-Verh., Rohprod. (Z) [b]	Diast.-Verh., isol. (Z) [b]	Ausb., (Z) [%] [c]
1	2a	−78	39:61	95:5	96:4	20	91:9	91:9	55
2	2b	−78	73:27	92:8	92:8	70	82:18	81:19	24
3	2b	−100	68:32	93:7	94:6	68	90:10	90:10	29
4	2c	−78	95:5	84:16	87:13	89	72:28	69:31	3
5	2c	−100	91:9	79:21	80:20	81	86:14	88:12	8
6	2d	−78	20:80	96:4	96:4	20	98:2	98:2	77
7	2d	−100	15:85	96:4	97:3	14	99:1	99:1	81
8 [d]	2d	−78	44:56	95:5	95:5	43	92:8	92:8	52

[a] Bedingungen: 2.1–3 Äquiv. **1**, 1.1 Äquiv. Phosphonat, 1.0 Äquiv. Kaliumhexamethyldisilazanid, 5 Äquiv. [18]Krone-6, 0.01–0.02 M in THF. [b] Bestimmung anhand der Integrale der vinylichen Protonen im ¹H-NMR (400 MHz). Bei Nr. 2 und Nr. 7 wurden die Diastereomerenverhältnisse zusätzlich durch HPLC (Chiralcel-OD-Säule) bestimmt. [c] Isolierte Ausbeuten, nach Säulenchromatographie (>95% rein laut NMR und DC). [d] Nur 1.0 Äquiv. **1** eingesetzt.

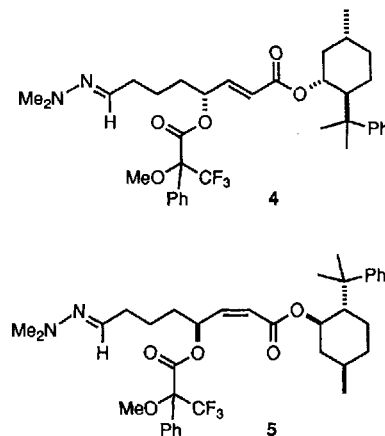
kensynthesen mit Ketonen eingesetzt wurde^[7] und das sich ebenfalls bei der Reaktion mit *meso*-Dialdehyden bewährt hatte^[3]. Bei der Umsetzung von **1** mit **2a** wurde eine hohe Diastereoselektivität sowohl für (*E*)-**3** als auch für (*Z*)-**3** erzielt (Tabelle 1, Nr. 1), allerdings war die (*E*)/(*Z*)-Selektivität nur gering (39:61)^[8, 9]. Um den Einfluß der Struktur der Phosphonate auf die Selektivität abzuschätzen^[10], wurden das neue Phosphonat **2b**^[11] und das schon bekannte Phosphonat **2c**^[6] analog **2a** synthetisiert. Mit **2b** entstand nun bevorzugt das (*E*)-Isomer (Nr. 2 und 3); durch Senken der Reaktionstemperatur auf −100 °C (Nr. 3) wurde (*E*)-**3**^[11] in guter Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität gebildet (88% *de* nach chromatographischer Reinigung). Mit dem Phosphonat **2c** (Nr. 4 und 5) konnte die (*E*)/(*Z*)-Selektivität sogar noch verbessert werden; allerdings waren nun die Diastereoselektivitäten geringer^[12].



Es ist bekannt, daß die Bildung von (*Z*)-Alkenen in Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen durch Trifluorethoxysubstituenten am Phosphor begünstigt wird^[13]. Daher wurde das neue Phosphonat **2d**^[11] auf die gleiche Weise wie die anderen Reagentien **2** hergestellt. Erfreulicherweise führte **2d** zu hohen Diastereoselektivitäten für (*Z*)-**3** bei befriedigenden (*E*)/(*Z*)-Selektivitäten (Nr. 6 und 7). Nach chromatographischer Trennung ließ sich (*Z*)-**3**^[11] in ausgezeichneter Diastereomerenreinheit (96–98% *de*) und in hoher Ausbeute isolieren.

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der Kondensationsprodukte gelang durch NMR-Analyse^[14] der Mosher-Ester **4** und **5**, die aus (*E*)-**3** bzw. (*Z*)-**3** durch direkte Umwandlungen erhalten wurden. Laut NMR-Analyse werden die (*E*)- und (*Z*)-Produkte aus unterschiedlichen Enantiomeren von **1**

gebildet. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Reaktion von nur einem Äquivalent **1** mit **2d** (Nr. 8) gestützt, die (*E*)-**3** und (*Z*)-**3** mit hoher Diastereoselektivität in annähernd gleichen Anteilen ergab. Die alternative Erklärung einer schnellen Racemisierung von **1** während der Reaktion erscheint unwahrscheinlich, da dann in Nr. 6 und 8 ähnliche (*E*)/(*Z*)-Selektivitäten und Ausbeuten erhalten werden sollten.



Bevor eine fundierte mechanistische Erklärung für die beobachteten Selektivitäten gegeben werden kann, müssen mehrere Aspekte eingehend untersucht werden^[10]. Es ist nicht klar, ob die anfängliche Addition des Phosphonat-Ions oder die anschließende Eliminierung geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Sachlage wird noch dadurch kompliziert, daß im Prinzip alle diastereomeren β -Alkoxyanionvorläufer sowohl (*E*)- als auch (*Z*)-konfigurierte Olefine bilden können.

Gegenwärtig untersuchen wir andere Aldehyde mit den hier besprochenen Reaktionen und prüfen die Anwendung einiger Produkte in der Synthese. Kinetische Enantiomerenentrennungen sollten sich ganz allgemein durch ein hohes Synthesepotential auszeichnen.

Experimentelles

Zu einer Lösung des Phosphonats **2** (1.1 Äquiv., 0.01–0.02 M) und [18]Krone-6 (5 Äquiv.) in THF bei −78 °C unter Argon wurden 1.0 Äquiv. KN(SiMe₃)₂ (0.5 M in Toluol) gegeben. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch mit einer Kanüle zu einer vorgekühlten (−78 oder −100 °C) Lösung von **1** (2.1–3.0 Äquiv.) in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2–4 h bei −78 oder −100 °C gerührt und dann mit 1 M Essigsäure in MeOH und anschließend Phosphatpuffer (pH 7) hydrolysiert. Nach Extraktion (EtOAc), Trocknen (MgSO₄) und Einengen erhielt man das rohe Kondensationsprodukt, welches durch Flashchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc 98/2) gereinigt wurde. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten (400 MHz, CDCl₃): (*E*)-**3**: δ = 6.57 (dd, *J* = 15.8, 4.4 Hz, 1 H, CH=CHC(O),

Hauptdiastereomer), 6.37 (dd, $J_1 = 5$ Hz, J_2 nicht bestimmbar (überlappende Signale), 1 H, $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})$, Nebendiastereomer), 6.35 (dt, $J = 6.2, 1.9$ Hz, 1 H), 5.50 (dd, $J = 15.7, 1.8$ Hz, 1 H), 4.84 (td, $J = 10.7, 4.4$ Hz, 1 H), 4.70–4.66 (m, 1 H), 4.40–4.34 (m, 1 H). (Z)-3: $\delta = 6.33$ (dd, $J = 6.2, 1.7$ Hz, 1 H), 6.11 (dd, $J = 11.7, 7.3$ Hz, 1 H), 5.22 (tm, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 5.16 (dd, $J = 11.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})$, Nebendiastereomer), 5.09 (dd, $J = 11.8, 2.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})$, Hauptdiastereomer), 4.78 (td, $J = 10.7, 4.4$ Hz, 1 H), 4.73–4.68 (m, 1 H).

Eingegangen am 17. September 1993 [Z 6363]

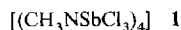
- [1] R. W. Fourie, G. H. Riesser in *Acrolein* (Hrsg.: C. W. Smith), Wiley, New York, 1962, S. 181–210.
 [2] A. C. Oehlschlager, S. M. Singh, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 209–213, zit. Lit.
 [3] N. Kann, T. Rein, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3802–3804.
 [4] S. Hillers, A. Niklaus, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3169–3171.
 [5] a) S. Musierowicz, A. Wróblewski, H. Krawczyk, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 437–440; b) S. Hanessian, S. Beaudoin, *ibid.* **1992**, *33*, 7655–7658; c) C. R. Johnson, N. A. Meanwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7667–7669; d) C. R. Johnson, R. C. Elliott, N. A. Meanwell, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5005–5008.
 [6] S. Hatakeyama, K. Satoh, K. Sakurai, S. Takano, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2713–2716.
 [7] a) H.-J. Gais, G. Schmiedl, W. A. Ball, J. Bund, G. Hellmann, I. Erdelmeier, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1773–1774; b) H. Rehwinkel, J. Skupsch, H. Vorbrüggen, *ibid.* **1988**, *29*, 1775–1776.
 [8] Da **1** relativ instabil ist, wurde ein leichter Überschuß (2.1–3 Äquivalente) verwendet. Die *ee*-Werte des nicht umgesetzten Aldehydes wurden in keinem Fall bestimmt.
 [9] Nur die Hauptisomere von (*E*)-**3** und (*Z*)-**3** [das heißt (*R,E*)-**3** bzw. (*S,Z*)-**3**] sind abgebildet. Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis der Rohprodukte bezieht sich auf die Gesamtmenge an (*E*)- und (*Z*)-Produkten. Genau genommen sind alle vier Isomere Diastereomere; der Klarheit halber wurden jedoch nur Diastereomerenverhältnisse von Produkten mit der gleichen Olefineometrie angegeben [das heißt Vergleich von (*R,E*)-**3** mit (*S,E*)-**3** und von (*S,Z*)-**3** mit (*R,Z*)-**3**].
 [10] Neuere Übersichten der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion, einschließlich mechanistischer Betrachtungen: a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927; b) S. E. Kelly in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 761–773.
 [11] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert (^1H - und ^{13}C -NMR, IR, MS) und gaben befriedigende Elementaranalysen.
 [12] Erste Versuche, die (*E*)-Selektivität durch Verwendung des Phosphonats **2b** in Kombination mit *n*-Butyllithium anstelle von Kaliumhexamethyldisilazid/[18]Krone-6 weiter zu verbessern, ergaben eine deutlich verringerte Diastereoselektivität für das (*E*)-Produkt.
 [13] W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4405–4408.
 [14] a) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519; b) I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *ibid.* **1991**, *113*, 4092–4096, zit. Lit.

$[\text{SbN}(\text{SbCl}_2)_3(\text{NSbCl}_2)(\text{NSiMe}_3)_2 \cdot \text{SbCl}_3]$, ein ungewöhnlicher Nitridoantimonkomplex mit Heterocubanstruktur

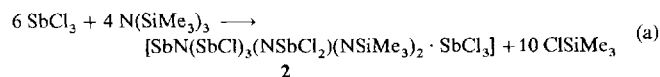
Markus Rhiel, Frank Weller, Jürgen Pebler und Kurt Dehnicke*

Nitridokomplexe von Hauptgruppenelementen, insbesondere der schweren Elemente, sind im Gegensatz zu den zahlreichen Komplexen von Übergangsmetallen^[1] in ihren jeweils höchsten Oxidationsstufen nur in sehr begrenztem Umfang bekannt^[2]. Einer der Gründe hierfür wird in der Instabilität der Element-Stickstoff-Bindungen gesehen, so daß solche Komplexe erst durch eine Herabsetzung der Basizität der Stickstoffatome durch elektronenziehende Gruppen oder durch mesomere Effekte energetisch begünstigt werden^[2]. Eine dieser Verbindun-

gen ist der Imidoantimon(V)-Komplex **1** mit Sb_4N_4 -Heterocubanstruktur^[3]. Diese Tendenz scheint auch bei den Nitriden von Hauptgruppenelementen niedrigerer Oxidationsstufen vorhanden zu sein, wie der Vergleich von explosivem Se_4N_4 mit dem deutlich stabileren Chloridnitrid Se_2NCl_3 zeigt^[4].



Wir fanden dieses Konzept bei dem ersten Nitridoantimon(III)-Komplex **2** bestätigt, dessen Nitridbaustein offenbar durch die anderen Strukturelemente des Heterocubangerüsts stabilisiert wird. **2** entsteht nahezu quantitativ aus Antimontrichlorid und Tris(trimethylsilyl)amin in Dichlormethan als sehr schwer löslicher, weißer, feuchtigkeitsempfindlicher Niederschlag [Gl. (a)]. Trotz der Komplexizität dieser Reaktion ent-



steht, unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte, stets dasselbe Produkt. Einkristalle von **2** ließen sich in verdünnter Lösung nach Vereinigung der Reaktanten bei -60°C und anschließend sehr langsamem Aufwärmen des Ansatzes auf 20°C erhalten.

Nach den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse^[5] hat **2** die in Abbildung 1 wiedergegebene Heterocubanstruktur. Jedes Einzelmolekül **2** ist chiral; symmetriebedingt liegt in der Elementarzelle jedoch das Racemat vor. Von den vier Stickstoffatomen des Heterocubangerüsts hat nur das N4-Atom Nitridcharakter (N^{3-}), während die restlichen drei N-Atome Imidcharakter haben. An das N2- und N3-Atom ist jeweils eine

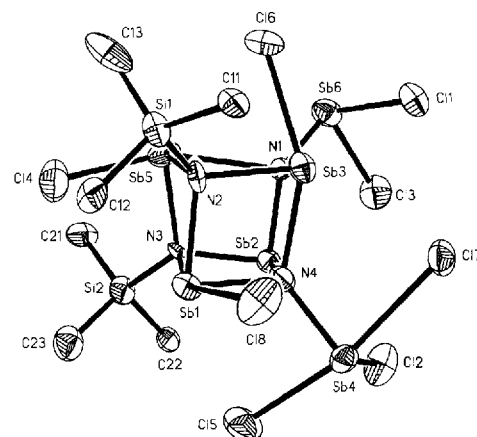


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 19°C . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Sb1–Cl8 261.4(5), Sb1–N4 209(1), Sb(2)···Cl7 315.6(5), Sb2–N1 209(1), Sb3–Cl6 271.3(5), Sb2–N3 209(1), Sb4–Cl2 240.0(6), Sb2–N4 213(1), Sb4–Cl5 254.5(6), Sb3–N1 211(1), Sb4–Cl7 279.0(5), Sb3–N2 216(1), Sb5–Cl4 247.4(6), Sb3–N4 234(1), Sb6–Cl1 240.7(5), Sb4–N4 208(1), Sb6–Cl3 239.1(6), Sb5–N1 258(1), Sb6···Cl7 315.5(6), Sb5–N2 214(1), Sb1–N2 217(1), Sb5–N3 213(1), Sb1–N3 235(1), Sb6–N1 200(1), Sb1–N4–Sb2 104.8(6), Sb2–N4–Sb3 97.7(5), Sb1–N4–Sb3 97.1(5), Sb2–N4–Sb4 119.1(6), Sb1–N4–Sb4 113.0(7), Sb3–N4–Sb4 121.7(6).

Trimethylsilylgruppe, entsprechend (NSiMe_3)^{2−}, an das Stickstoffatom N1 dagegen eine Dichloroantimongruppe, entsprechend (NSbCl_2)^{2−}, gebunden. Im Nitridbaustein erreicht N4 die Koordinationszahl vier durch Addition eines SbCl_3 -Moleküls, wobei eine für diesen Bindungstyp auffällig kurze Sb–N-Bindung von 208 pm vorliegt. Typische Sb–N-Abstände in Donor-

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dipl.-Chem. M. Rhiel, Dr. F. Weller, Prof. Dr. J. Pebler
 Fachbereich Chemie der Universität
 D-35032 Marburg
 Telefax: Int. + 6421/28-5547