

Ba_6N -Oktaedern sind von Ba_2N bekannt^[11], über Flächen zu Ketten kondensierte Einheiten liegen in NaBa_3N und $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$ vor, und in $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ wurden diskrete Ba_6N -Einheiten gefunden. Die Suche nach oligomeren Clustern, die aus einer begrenzten Zahl von Ba_6N -Oktaedern bestehen, wie sie vielfältig mit Übergangsmetallen gefunden wurden, liegt nahe^[22].

Die diskrete Ba_6N -Einheit ergänzt auch die Strukturprinzipien, wie man sie von Alkalimetallsuboxiden kennt. In den Strukturen Rb_9O_2 und Rb_6O liegen Cluster aus zwei flächenverknüpften M_6O -Einheiten vor. In den Cs-Verbindungen Cs_{11}O_3 , Cs_7O und Cs_4O führt die Kondensation von drei M_6O -Einheiten über Flächen zu Cs_{11}O_3 -Clustern. Die Segregation der Na-Atome zwischen einzelnen Subnitridclustern in $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ erinnert unmittelbar an die Verteilung der Rb-Atome zwischen Cs_{11}O_3 -Clustern in $\text{Rb}_x\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ ($x = 1, 2, 7$).

Hypermetallierte Spezies wie Li_6C wurden in der Gasphase studiert^[23]. $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ und $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ sind Beispiele für Verbindungen, in denen derartige hypermetallierte Spezies im Feststoff durch Einbau in eine rein metallische Matrix stabilisiert sind.

Es gibt Andeutungen für die Existenz weiterer Nitride im Ag-Ca-N-System^[24] mit möglicherweise ähnlicher Variationsbreite der Strukturen wie im Na-Ba-N-System. Mit den luftunempfindlichen Kristallen von $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ werden eingehende Untersuchungen an einem System zugänglich, das als „void metal“ bezeichnet werden kann. Die Verbindung ist ein Metall, in das ein periodisches Untergitter von N^3^- -Ionen im Abstand von 8.5 \AA eingefügt ist, die auf die Leitungselektronen abstoßend wirken. Als Konsequenz sind Quantengrößeneffekte zu erwarten, die für vergleichbare Systeme wie Cs_{11}O_3 nachgewiesen wurden^[25].

Eingegangen am 2. Dezember 1993 [Z 6531]

- [1] A. Simon, *Struct. Bonding* **1979**, *36*, 81.
- [2] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [3] L. D. Calvert, C. Rand, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1175.
- [4] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [5] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 34.
- [6] a) Kristalldaten für $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$: $\text{Im}\bar{3}\text{m}$; $a = 12.5266(5)$; $Z = 2$; $\rho_c = 2.037 \text{ g cm}^{-3}$; Na1 in 8c, Na2 in 24h ($y = 0.3480(9)$), Ba in 12e ($x = 0.2255(3)$), N in 2a; $R_1 = 0.051$, $wR_2 = 0.119$ [$I > 4\sigma(I)$]; $R_1 = 0.067$, $wR_2 = 0.143$; 134 Reflexe, gemittelt aus 631 gemessenen ($R_{\text{int}} = 0.106$); Extinktionskoeffizient 0.0006(3); CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 2θ -Bereich 4.6 bis 43.4°; SHEXL-93. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57937 angefordert werden.
- [7] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [8] Destilliertes Calcium (0.0897 g) und Silbergranulat (0.7125 g) wurden im Tiegel bei 780°C unter 1 atm gereinigtem Argon verschmolzen. Nach Abkühlen auf 700°C wurde der Druck auf 1 mbar erniedrigt und durch Einlaß von 0.0052 g N_2 auf 15 mbar gebracht. Nach vier Tagen wurde ein Enddruck von 11 mbar gemessen.
- [9] Kristalldaten für $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$: $\text{Im}\bar{3}\text{m}$; $a = 9.7845(2)$; $Z = 2$; $\rho_c = 7.021 \text{ g cm}^{-3}$; Ag1 in 8c, Ag2 in 24h ($y = 0.3467(1)$), Ca in 12e ($x = 0.2565(2)$), N in 2a; $R_1 = 0.017$, $wR_2 = 0.026$ [$I > 4\sigma(I)$]; $R_1 = 0.021$, $wR_2 = 0.026$ (alle Reflexe); 162 Reflexe, gemittelt aus 792 gemessenen ($R_{\text{int}} = 0.034$); Extinktionskoeffizient 0.0043(2); CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 20-Bereich 6 bis 60° ; SHEXL-93 [6b].
- [10] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, London, **1972**.
- [11] H.-T. Künzel, Dissertation, Universität Stuttgart, **1980**.
- [12] F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1982**, *86*, 241.
- [13] X = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb; M: Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 415.
- [14] X = Au; J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709.
- [15] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [16] Gleichtstrom 10 mA mit Silber-Epoxid-Kontakten.
- [17] E. I. Hladyshevskij, P. I. Krypiakewytsch, O. I. Bodak, *Z. Anorg. Chem.* **1966**, *344*, 95.

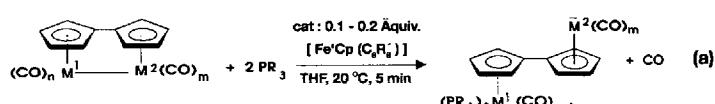
- [18] J. P. Jarmoljuk, J. N. Gryn', E. I. Hladyshevskij, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A: Fiz. Mat. Tekh. Nauki* **1978**, *40*, 759.
- [19] R. M. Rykhal', O. S. Zarechnjuk, V. M. Mandzin, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A: Fiz. Mat. Tekh. Nauki* **1980**, *42*, 77; O. S. Zarechnjuk, R. M. Rykhal', V. A. Romaka, O. K. Koval'skaja, A. I. Sharabura, *ibid.* **1982**, *44*, 81; R. M. Rykhal', O. S. Zarechnjuk, O. M. Marich, *ibid.* **1978**, *40*, 853; R. M. Rykhal', O. S. Zarechnjuk, *ibid.* **1977**, *39*, 375; R. M. Rykhal', O. S. Zarechnjuk, V. S. Protasov, V. A. Romaka, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B: Geol. Khim. Biol. Nauki* **1982**, *43*.
- [20] M. P. Dariel, M. R. Pickus, *J. Less-Common Met.* **1976**, *50*, 125.
- [21] M. Melamud, M. P. Dariel, H. Shaked, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 1978.
- [22] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159.
- [23] P. von R. Schleyer in *New Horizons of Quantum Chemistry* (Hrsg.: P.-O. Löwdin, B. Pullman), Reidel, Dordrecht, **1983**, S. 95.
- [24] Siehe [15], Fußnote 4.
- [25] M. G. Burt, V. Heine, *J. Phys. C* **1978**, *11*, 961.

Elektronenreservoirkomplexe $[\text{Fe}^1\text{Cp}(\text{Aren})]$ als selektive Initiatoren für eine neue Elektrokatalysereaktion: Synthese fulvalenverbrückter homo- und heterozweikerniger Zwitterionen**

David S. Brown, Marie-Hélène Delville-Desbois, Roland Boese, K. Peter C. Vollhardt* und Didier Astruc*

Professor Henri Bouas-Laurent zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele Reaktionen, die nach dem Elektronentransferkettenmechanismus (electron transfer chain, ETC) verlaufen, sind keine Redoxreaktionen^[1, 2]. Wir berichten nun über eine ETC-katalysierte Redoxreaktion, die intramolekulare Disproportionierung zweikerniger Carbonylfulvalenkomplexe in Gegenwart von PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$)^[3]. Das Endresultat ist die Spaltung der Metall-Metall-Bindung und der Ersatz eines CO-Liganden an einem der beiden Metallzentren unter Bildung eines Diphosphankomplexes sowie ein intramolekularer Elektronentransfer [Gl. (a)]. Die Edukte und Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



[*] Prof. K. P. C. Vollhardt, Dr. D. S. Brown
Department of Chemistry, University of California
and

Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/6435208

Prof. D. Astruc, Dr. M.-H. Delville-Desbois
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
URA CNRS n° 35, Université Bordeaux I
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 56846646

Priv.-Doz. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2535

[**] Diese Arbeit wurde von der University of California at Berkeley und der Université Bordeaux I, dem Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), der Région Aquitaine, der National Science Foundation (NSF), der NATO (CRG 900479) und dem Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Science Division des US Department of Energy (DE-AC-03 76SF00098) gefördert.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Edukte und Produkte von Reaktion (a).

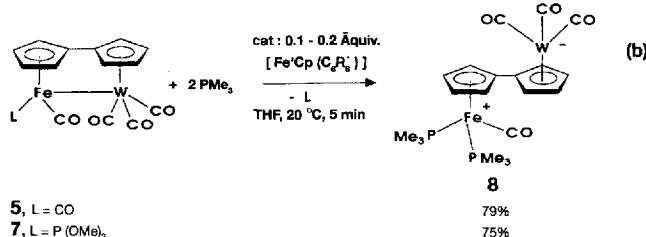
Edukt	Produkt	M ¹	M ²	n	m	R
1	2	Mo	Mo	3	3	Me
3	4	W	W	3	3	Me
5	6	Fe	W	2	3	OMe
5	8	Fe	W	2	3	Me
9	10	Ru	Mo	2	3	Me
11	13	Ru	W	2	3	Me

Die Elektronenreservoirkomplexe des Typs $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{R}_6)]$ ^[4], die elektronenreichsten bekannten stabilen, neutralen Verbindungen^[5] (laut Ionisationspotentialen^[5b]), sind ideal für Reduktionen bei sehr negativen Potentialen geeignet ($E^{\circ} = -1.3$ bis -1.9 V gegen SCE)^[5]. Sie können in exakten Mengen eingesetzt werden, und ihre Redoxpotentiale $E_{\text{Fe}^{\text{I}}, \text{Fe}^{\text{II}}}^{\circ}$ lassen sich durch die Wahl der Ringsubstituenten einstellen, was selektive Reduktionen ermöglicht, wie im folgenden gezeigt wird.

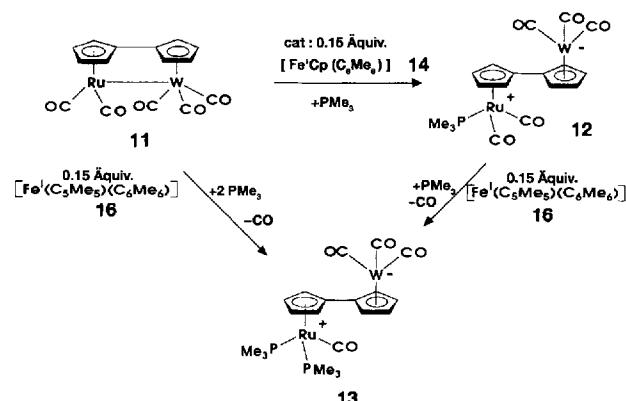
Mit diesen Fe^I-Initiatoren gelingt die ETC-katalysierte Synthese der ganzen Familie fulvalenverbrückter homo- und heteroziolkerniger Zwitterionen sehr glatt (20 °C, wenige Minuten) und in guten Ausbeuten. Diese glatte Synthese metallorganischer Zwitterionen, die einen Liganden mit delokalisiertem π -Elektronensystem als Brückenliganden enthalten, ist sehr attraktiv, beispielsweise als Zugang zu Materialien mit nicht-linearen optischen Eigenschaften^[6]. Einige Zwitterionen konnten auch thermisch synthetisiert werden, jedoch war dazu tage-langes Heizen erforderlich, die Ausbeuten waren gering, und ein Metallatom mußte dekomplexiert werden^[7].

Die prototypischen homonuclearen Mo- und W-Carbonylfulvalenkomplexe 1 bzw. 3^[8] reagieren in Gegenwart von PMe₃ im Überschuß in THF und 0.1–0.2 Äquiv. $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ 14 ($E^{\circ} = -1.55$ V gegen SCE in Dimethylformamid (DMF)) innerhalb weniger Minuten bei 20 °C zu den Zwitterionen 2 (60%) bzw. 4 (70%). Monophosphan-Zwitterionen ließen sich nicht nachweisen.

Von dem Hetero-Zweikernkomplex 5^[8] wissen wir, daß bei der Reduktion die beiden Metallzentren differenziert werden (Erkennung), da zwei getrennte Einelektronen-Reduktionswellen gefunden wurden (W-Reduktion bei -1.05 V gegen SCE, Fe-Reduktion bei -1.6 V gegen SCE in THF)^[9]. Daher liefert eine Einelektronenreduktion von 5 das Fe⁺W⁻-Radikal anion und die Ligandenaustauschreaktionen mit PR₃ (R = Me, OMe) erfolgen im Kettenfortpflanzungsschritt am Radikaleisenzentrum. Die ETC-Reaktion kann entweder mit 14 oder mit $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)]$ 15 ($E^{\circ} = -1.30$ V gegen SCE in DMF) ausgelöst werden (ΔG° für den Startelektronentransfer mit 15 < -24 kJ mol⁻¹). Cobaltocen erwies sich, wie bei seinem E° -Wert (-0.9 V gegen SCE) zu erwarten, als ineffizienter Initiator^[10]. Auch der Komplex 7 bildet (wie 5) bei ETC-Reaktionen unter Verwendung von 14 die Zwitterionen 6 und 8 [Gl. (b)]. Die Tatsache, daß bei der Umsetzung mit PMe₃ nur der Bis-PMe₃-Komplex 8 gebildet wird, deutet darauf hin, daß P(OMe)₃ während der ETC-Reaktion durch PMe₃ ersetzt wird.



Von besonderem Interesse ist der Ru-W-Komplex 11, da bei diesem cyclovoltammetrisch zwischen den beiden Metallzentren nicht differenziert werden kann, sondern eine irreversible Zweielektronenreduktion zum Dianion $[\text{Fv}\{\text{W}(\text{CO})_3\}^{\cdot-}\{\text{Ru}(\text{CO})_2^{\cdot-}\}]$ abläuft^[9]. Die ETC-Reaktion differenziert jedoch zwischen den beiden Metallzentren gut, da beide PMe₃-Liganden regiospezifisch an das Ru-Zentrum gebunden werden [siehe Gl. (a)]. Die ETC-katalysierten Synthesen liefern entweder das Monophosphan-Zwitterion 12 (das einzige in dieser Serie) oder das Diphosphan-Zwitterion 13, abhängig vom Reduktionsvermögen des Elektronenreservoirkomplexes: Mit 14 als Initiator entsteht 12, mit $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ 16 ($E^{\circ} = -1.85$ V gegen SCE in DMF) hingegen 13, das in Einklang damit auch aus 12 unter Verwendung von 16 als ETC-Initiator hergestellt werden kann (Schema 1).



Schema 1. ETC-Reaktionen ausgehend von 11.

Dabei ist zu beachten, daß die Reaktion zu 12 die ETC-Katalyse einer Netto-Phosphanaddition darstellt, eine einfache und doch neue Reaktion, während die Weiterreaktion zu 13 nur eine klassische Substitution von CO durch PMe₃ ist. Trotz der Einfachheit solcher ETC-katalysierter Substitutionsreaktionen gibt es nur wenige Berichte darüber für einkernige Komplexe^[2b, 11]. Dies liegt an Nebenreaktionen des am Kettenfortpflanzungsschritt beteiligten Radikalions. Die Effektivität wird bei den hier vorgestellten Reaktionen wie bei Clustern dadurch erreicht, daß eine Elektronensenke, hier der Fulvalenligand, existiert^[2a, 12]. Die bemerkenswerte Selektivität bei der Reaktion zwischen 12 und 14 zeigt an, daß der Elektronentransfer zu endergon ist^[13]. Die Cp-Permethylierung (14 → 16) verschiebt den E° -Wert des Initiators um 300 mV zu negativeren Werten, so daß die Reduktion von 11 durch 16 stark exergon ist.

Die Molekülstrukturen der Zwitterionen sind durch Elementaranalyse, hochauflösende ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie belegt^[14]. Im Fall von 8 zeigt die Röntgenstrukturanalyse^[15] die anti-Konformation der beiden Metallkomplexfragmente (Abb. 1), wie sie höchstwahrscheinlich bei allen hier beschriebenen

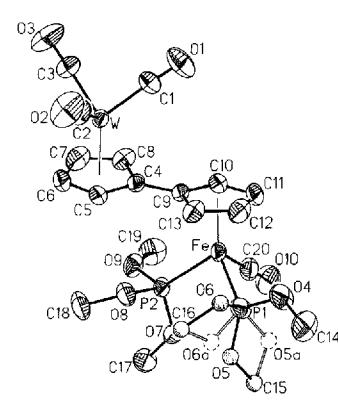


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 8 im Kristall.

nen Zwitterionen vorliegt. Cyclovoltammetrisch konnte der ETC-katalysierte Prozeß über das Verschwinden der Startkomplexe und das Auftreten der Zwitterionen verfolgt werden (Details werden in einer separaten Publikation beschrieben werden).

Experimentelles

Unter Inertgas wurde ein Schlenk-Gefäß mit dem Carbonylfulvalendimetallkomplex (0.1 mmol) und THF (10 mL) gefüllt; PR₃ (100 μL, 1 mmol) wurde mit einer Spritze zugegeben und anschließend eine Lösung des Fe⁺-Komplexes in Dimethoxyethan (0.01 mmol). Nach 5 min zeigte die dünnschichtchromatographische Analyse (Silicagel, 1/1 THF/Hexan), daß kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand in MeCN aufgenommen und durch einen Celite-Pfropfen (1 × 4 cm) filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether bei –78 °C oder –30 °C umkristallisiert.

Eingegangen am 6. Oktober 1993 [Z 6400]

- [1] a) Die erste ETC-katalysierte Reaktion: H. Taube, R. L. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2608; b) vergleichende Übersicht über ETC-Katalysen in der Moleküchemie: M. Chanon, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 23; c) L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1987**; d) J.-M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 323; e) J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 139.
- [2] a) D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 643; *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 61; *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 36; b) W. Kaim, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1980**, *22*, 173; c) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831.
- [3] Zur photochemisch induzierten Disproportionierung von Carbonylmetallkomplexen siehe a) D. R. Tyler, *Prag. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 125; b) D. R. Tyler, F. Mao, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *97*, 199.
- [4] Neben der ETC-Initialisierung sind die beiden Hauptfunktionen von Elektronenreservoirkomplexen: (1) stöchiometrischer Elektronentransfer zur Aktivierung von Molekülen und in den Materialwissenschaften sowie (2) Redoxkatalyse: D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 377; *New J. Chem.* **1992**, *16*, 305.
- [5] a) J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758; b) J. Green, M. R. Kelly, M. P. Payne, E. A. Seddon, D. Astruc, P. Michaud, *Organometallics* **1983**, *2*, 211; c) zur Synthese der Fe⁺-Komplexe siehe Lit. [5a] und D. Astruc, J.-R. Hamon, M. Lacoste, M.-H. Desbois, A. M. Madonik, E. Román in *Organometallic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: R. B. King), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 172–187.
- [6] a) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, **1992**; b) S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103; c) W. M. Laidlaw, R. G. Denning, *Nature* **1993**, *363*, 58.
- [7] a) Die nicht ETC-katalysierte Synthese von **10** beispielsweise erforderte zweitägiges Erhitzen von [Ru₂(Fv)(CO)₄] (Fv = Fulvalen) mit PMe₃ und Metallierung des gebildeten [Ru(Fv)(CO)(PMe₃)₃] mit [Mo(CO)₄(MeCN)₄]; M. A. Huffman, D. A. Newman, M. Tilset, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1986**, *5*, 1926; b) M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1985**, *4*, 2230.
- [8] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **1984**, *3*, 82.
- [9] a) M.-H. Delville-Desbois, D. Brown, K. P. C. Vollhardt, D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1355; b) D. Brown, M.-H. Delville-Desbois, K. P. C. Vollhardt, D. Astruc, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 899.
- [10] a) W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2632; zur Elektrochemie zwei- und vierkerniger Organometallkomplexe siehe b) W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 275; c) W. E. Geiger, N. G. Connelly, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 87; d) P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *58*, 55; *ibid.* **1988**, *64*, 169.
- [11] a) P. Lahuerta, M. Latorre, H. Sanau, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C27; b) B. Olbrich-Deussner, R. Gross, W. Kaim, *ibid.* **1989**, *366*, 155.
- [12] Für eine umfangreiche Studie zum ETC-Ersatz von CO durch Phosphane in Clustern siehe K. Hinkelmann, J. Heinze, H. T. Schacht, T. S. Field, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5078.
- [13] a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966; b) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochem. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- [14] **2**: siehe Lit. [7b]. – **4**: M. Tilset, Dissertation, University of California at Berkeley, **1986**. – **6**: Schmp. 128–129 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 5.63 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 5.14 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 5.12 (m, 2H), 4.96 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 3.68 (m, 18H); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 225.86, 215.06, 106.61, 90.75, 86.55, 86.32, 83.92, 79.48, 54.45 (t, J(P,C) = 3.7 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₃CN): δ = 167.97; IR (CH₃CN): ν = 1985, 1895, 1783 cm^{−1} (CO); MS: m/z (%): 700 (10) (M⁺ – CO), 672 (26.2) (M⁺ – 2CO), 616 (36.8) (M⁺ – 4CO), 520 (18.1) (M⁺ – P(OMe)₃ – 3CO), 492 (34.4) (M⁺ – P(OMe)₃ – 4CO); befriedigende C,H-Analyse. – **8**: Schmp. > 250 °C (Zers. ohne zu schmelzen); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 5.57 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 5.12 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 4.87 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 4.81 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 1.48 (m, 18H); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 226.20, 217.32, 105.08, 92.93, 86.26, 85.87,

84.93, 78.27, 21.28 (t, J(P,C) = 16.2 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₃CN): δ = 25.33; IR (CH₃CN): ν = 1958, 1895, 1785 cm^{−1} (CO); FAB-MS (Nitrobenzylalkohol): m/z: 632 (M⁺); befriedigende C,H-Analyse. – **10**, **13**: siehe Lit. [7a]. – **12**: Schmp. > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 5.69 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 5.62 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 5.57 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 5.14 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 1.68 (d, J = 11.5 Hz, 9H); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 245.82, 225.54, 110.44, 89.13, 86.84, 86.24, 85.63, 81.61, 20.76 (d, J(P,C) = 3.7 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₃CN): δ = 6.62; IR (CH₃CN): ν = 2003, 1899, 1796, 1789 cm^{−1} (CO); hochauflösendes MS (FAB): MH⁺ ber. für C₁₈H₁₈O₅P⁹⁹Ru¹⁸²W 625.9433; gef. 625.9431.

- [15] Röntgenstrukturanalyse von **8**: Ein Kristall von etwa 0.39 × 0.31 × 0.23 mm³ wurde auf einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer mit Mo_κ-Strahlung bei Raumtemperatur vermessen. Die Zelldimensionen, vereinfacht aus den Diffraktometerwinkeln von 50 zentrierten Reflexen, sind *a* = 9.766(1), *b* = 10.973(1), *c* = 12.536(2) Å, α = 77.60(1), β = 73.43(1), γ = 81.13(1) $^\circ$, V = 1242.5(3) Å³ mit *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.720 g cm^{−3}, μ = 5.33 mm^{−1}; Raumgruppe *P* $\bar{1}$; *R* = 0.0393, *R_w* = 0.0426 für 8250 Reflexe mit *F* ≥ 4σ(*F*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57238 angefordert werden.

Asymmetrische Synthese hochsubstituierter Pyrrolidine durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Azomethin-Yilden an N-Acryloylprolinbenzylester**

Herbert Waldmann*, Edwin Bläser, Martin Jansen und Hans-Peter Letschert

Professor János Rétey zum 60. Geburtstag gewidmet

1,3-Dipolare Cycloadditionen zählen zu den leistungsfähigsten Methoden der organischen Synthese. So ermöglichen z.B. die Umsetzungen von Azomethin-Yilden mit Olefinen den gleichzeitigen Aufbau von bis zu vier Stereozentren und eröffnen so einen direkten und effizienten Zugang zu hochsubstituierten Pyrrolidinen^[1]. Diese Heterocyclen kommen als Strukturelement in vielen biologisch bedeutsamen Alkaloiden vor^[1] und stoßen auch in der medizinischen Chemie auf beträchtliches Interesse, z.B. als hochwirksame Glycosidase-Inhibitoren^[2] und als Antagonisten excitatorischer Aminosäuren^[3]. Cycloadditionen mit Azomethin-Yilden sind daher immer häufiger Schlüsselschritte bei komplexen Natur- und Wirkstoffsynthesen^[4]. Die Entwicklung leistungsfähiger chiraler Auxiliare, mit deren Hilfe der sterische Verlauf solcher Cycloadditionen gelenkt werden kann, wird aus diesen Gründen seit kurzem zwar intensiv vorangetrieben, jedoch mit bislang sehr wechselhaftem Erfolg^[5]. Wir haben nun gefunden, daß hochdiastereoselektive 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Azomethin-Yilden gelingen, wenn Prolinbenzylester als stereodirigierende chirale Hilfsgruppe^[6] eingesetzt wird.

Schiff-Basen **1** von Aminosäureestern können in einfacher Weise durch Kondensation der zugehörigen Aldehyde und Aminosäureester in Dichlormethan in Gegenwart von MgSO₄ als wasserentziehendem Agens hergestellt werden^[7]. Behandelt man diese Imine mit Triethylamin oder mit 1,8-Diazabicy-

[*] Prof. Dr. H. Waldmann, Dipl.-Chem. E. Bläser
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4825

Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. H. Letschert
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Degussa AG für Chemikalienspenden.