

- $b = 20.930(3)$, $c = 22.991(3)$ Å, $V = 5566.0$ Å³, $\rho_{\text{ker.}} = 2.48$ g cm⁻³; Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, $\omega/2\theta$ -Abtastung, MoK α -Strahlung/Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 1829 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 624 mit $I < 3\sigma(I)$; 168 verfeinerte Parameter (Cu4 isotrop, alle anderen Atome anisotrop, keine H-Atome), isotope Extinktionskorrektur, Absorptionskorrektur DIFABS [14], $R = 0.058$ bei Einheitsgewichten. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58250 angefordert werden.
- [11] Gleichstrommessung an Einkristallen, Kontaktierung mit Leitfähigkeitspaste (Hydrokollack), Cu-Elektroden.
- [12] R. Frydrych, T. Muschter, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *45*, 679–688.
- [13] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1032–1039.
- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, *39*, 158–166.

Durch eine chirale Eisen-Lewis-Säure katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen**

Ernst Peter Kündig*, Bernadette Bourdin und
Gérald Bernardinelli

In letzter Zeit wurden sehr eindrucksvolle Ergebnisse enantioselektiver, durch chirale Lewis-Säuren katalysierter Diels-Alder-Reaktionen veröffentlicht^[1, 2]. Bei diesen Reaktionen dominieren als Katalysatoren Hauptgruppenelemente, wobei sich bis jetzt auf chiralen Liganden basierende Aluminium- und Bor-komplexe, als am besten erwiesen haben. Wir berichten nun über eine hoch enantioselektive Diels-Alder-Reaktion, die durch eine Lewis-Säure katalysiert wird, welche von einem leicht herstellbaren und gut charakterisierten Übergangsmetallkomplex abgeleitet ist.

Wenn man von Titan^[20] und Kupfer-Komplexen^[2k, 1] ab-
sieht, sind bislang nur drei Mitteilungen über asymmetrische
Übergangsmetallkatalysatoren für die Diels-Alder-Reaktion er-
schienen. Eine in situ gebildete, auf Fe^{III} basierende Lewis-Säure
mit einem C₂-chiralen Bis(dihydrooxazol)-Liganden katalysier-
te die Reaktion von Cyclopentadien mit 3-Acryloyl-1,3-oxazoli-
din-2-on, wobei das Cycloaddukt mit 86% ee und 99:1 *endo*/
exo-Selektivität entstand^[3]. Niedrigere Enantioselektivitäten
($< 60\%$ ee) wurden für dieselbe Reaktion mit einem anderen in
situ gebildeten Fe^{III}-System mit Bis(sulfoxid)-Liganden er-
reicht^[4]. Chirale Zirkonium-Lewis-Säuren katalysierten die Re-
aktionen zwischen Cyclopentadien und Acrolein, Methacrolein
oder Methylmethacrylat^[5], allerdings auch nur mit mäßigen
Enantioselektivitäten.

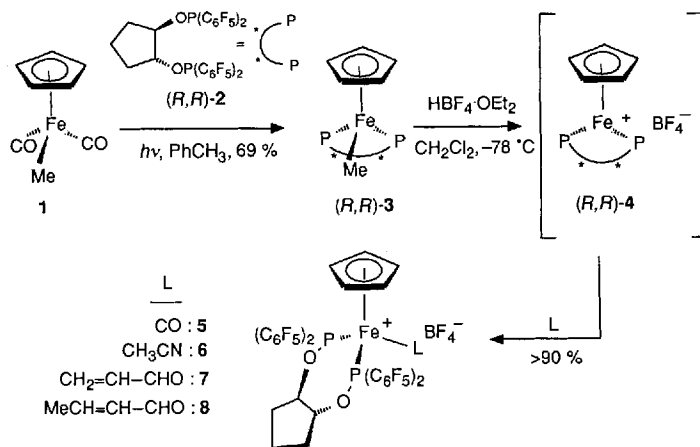
Achirale Übergangsmetallkatalysatoren für die Diels-Alder-
Reaktion wurden von mehreren Arbeitsgruppen^[6–8] unter-
sucht. Der Komplex [CpFe(CO)₂(thf)]BF₄ war einer aus einer
Reihe von Katalysatoren, die von Hersh et al. studiert wurden.
Sie fanden heraus, daß die Diels-Alder-Reaktion zwischen
Acroleinen und Cyclopentadien durch den Fe^{II}-Komplex be-
schleunigt wurde. Die katalytische Aktivität war jedoch merk-

lich größer, als auf der Basis von stöchiometrisch ermittelten
Geschwindigkeitskonstanten^[6a] erwartet werden konnte. Dies
deutete darauf hin, daß ein anderer Katalysator, eine Brønsted-
oder Lewis-Säure, als Verunreinigung vorhanden war und warf
einige Zweifel bezüglich der Rolle des Eisenkomplexes in diesem
Prozeß auf. Der beste Beweis nach Meinung der Autoren für
eine Beteiligung des Eisenzentrums wäre, wenn ein analoger
chiraler Katalysator eine asymmetrische Induktion bei dieser
Reaktion bewirken könnte. Wir erbringen nun diesen Beweis.

Die Lewis-Acidität des d⁶-Fe^{II}-Zentrums in dem oben ge-
nannten Komplex kommt durch die positive Gesamtladung und
die Gegenwart zweier CO-Acceptorliganden zustande. Durch
den Donorliganden Cp ist sie jedoch vermindert, wodurch
[CpFe(CO)₂]⁺ zu einer schwachen Lewis-Säure wird. Der direk-
teste Weg, um diesen Komplex asymmetrisch zu gestalten, be-
steht darin, einen oder beide Carbonylliganden durch einen chi-
ralen Liganden zu ersetzen. Es ist leicht einzusehen, daß die
Lewis-Acidität nur dann erhalten bleibt, wenn der neue Ligand
in seinen elektronischen Eigenschaften dem CO gleicht. Bei der
Suche nach einem am Metallzentrum chiralen Katalysator fan-
den Hossain et al., daß bereits der Ersatz der beiden CO-Ligan-
den durch PPh₃ zu einem vollständigen Verlust der katalyti-
schen Aktivität bei der Diels-Alder-Reaktion führte. Geringe
Aktivität verblieb dagegen, wenn der weniger elektronenreiche
Komplex [CpFe(CO){P(OMe)₃}(thf)]BF₄ verwendet wurde^[8b].

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese mehrerer neuer
C₂-chiraler, phosphorhaltiger Liganden, die etwa die gleichen
Bindungscharakteristika wie CO haben^[9]. In allen Fällen sind
beide Enantiomere zugänglich. Wir nahmen an, daß diese Li-
ganden bei asymmetrischen Reaktionen mit Übergangsmetall-
katalysatoren, in denen zwei *cis*-ständige CO-Liganden durch
einen der neuen Liganden ersetzt sind, nützlich sein könnten.
Durch Modifikation der Lewis-Säure [CpFe(CO)₂]⁺ läßt sich
diese Hypothese prüfen. Für die hier berichtete Untersuchung
wählten wir den Fluorphenylliganden (*R,R*)-2.

Der Komplex [CpFe(L)Me] 3 konnte leicht aus 1 durch pho-
tolytischen Ligandenaustausch hergestellt werden (Schema 1).



Schema 1. Synthese der chiralen Lewis-Säure 4 und ihrer Komplexe mit CO, Acetonitril, Acrolein und Crotonaldehyd.

Mit HBF₄ bei -78°C entsteht aus ihm vermutlich die koordinativ ungesättigte, kationische Zwischenstufe 4. In-situ-Reaktion von 4 mit CO führte zum Carbonylkomplex 5 und die Zugabe von MeCN zum Komplex 6. Die Röntgenstrukturanalyse von 6 lieferte die räumliche Anordnung der vier sperrigen Pentafluorphenylgruppen im Komplex (Abb. 1)^[10]. Die Farbe einer

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, B. Bourdin
Département de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève (Schweiz)
Telefax: Int. + 22/329-6102
Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (FNS-Fördernummer 20-32672.91).

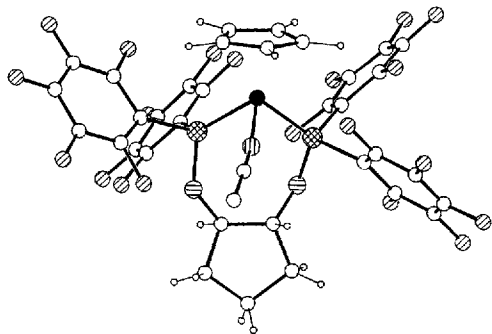


Abb. 1. Struktur von *rac*-6 im Kristall. Abgebildet ist das (*R,R*)-Enantiomer. ● = Fe, ○ = N, ⊙ = O, ⊕ = P, ⊗ = F.

CH_2Cl_2 -Lösung von **4** ändert sich von tiefgrün nach tiefrot, wenn Acrolein hinzugefügt wird. Anschließend Zugabe von Hexan fällt einen braunen Festkörper **7** aus, der als ein Acroleinkomplex mit einer $\eta^1\text{-M}-\text{O}=\text{C}$ -Bindung anzusehen ist^[11]. Wegen seiner Instabilität in Lösung und seiner hohen Reaktivität gegenüber (Lewis-Basen erwies sich die vollständige Charakterisierung von **7** als schwierig.

In Gegenwart von 5 Mol-% (*R,R*)-**7** und 2.5 Mol-% 2,6-Di-*tert*-butylpyridin reagierte Methacrolein mit Cyclopentadien zu

(1*S*,2*R*,4*S*)-2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbaldehyd **10** in 62% Ausbeute, mit 90% *ee* und 97/3 *exo/endo*-Formyl-Selektivität. Dieses und weitere Beispiele asymmetrischer Diels-Alder-Reaktionen von α,β -Enalen mit Dienen sind in Tabelle 1 aufgeführt. 2,6-Di-*tert*-butylpyridin wurde zugefügt, um verbleibende saure Verunreinigungen abzufangen. Wird darauf verzichtet, variieren in Übereinstimmung mit den Befunden von Hersh et al.^[6a] die Geschwindigkeiten der Reaktionen. Noch bedeutsamer ist, daß die Enantioselektivitäten geringer (20–60% *ee*) und nicht mehr reproduzierbar sind. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten in Gegenwart eines achiralen Konkurrenzkatalysators^[12].

Die besten Ergebnisse wurden mit α -Bromacrolein, einem sehr reaktiven Dienophil, erzielt. Corey et al. zeigten, daß damit präparativ vielseitig nutzbare Cycloaddukte erhalten werden können^[12, 13]. Bei α -substituierten Enalen fand man eine hohe *exo*-Selektivität, wie das auch schon mit anderen Lewis-Säure-Katalysatoren beobachtet wurde. Mit anderen Dienophilen waren die Ausbeuten niedriger, die Enantioselektivitäten dagegen blieben ziemlich hoch. So entsprach der *ee*-Wert für das *endo*-Produkt **9** der Reaktion von Acrolein mit Cyclopentadien dem besten Literaturergebnis^[14], doch Ausbeute und *exo/endo*-Selektivität waren niedrig. (*E*)-Crotonaldehyd reagierte nicht. Höhere Reaktionstemperaturen erwiesen sich als unpraktikabel, da sich bei $> -20^\circ\text{C}$ der Katalysator langsam zersetzt. Die Aus-

Tabelle 1. Durch (*R,R*)-**7** katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen [a].

Nr.	Dienophil	Dien	T [$^\circ\text{C}$]/t [h]	Produkt [b]	<i>exo/endo</i> [c]	Ausb. [d] [%]	<i>ee</i> [%] (Konfiguration)
1			-30/16		38/62	46	84 [e] (<i>R</i>) [f] <i>exo</i> : 64 [e]
2			-20/20		97/3	62	90 [e] (<i>R</i>) [f]
3			-20/20		98/2	55	94 [g]
4			-40/16		95/5	87	95 [h] (<i>S</i>) [i]
5			-20/18		97/3	12	88 [j]
6			-20/18		[k]	88	96 [j], 97 [g]
7			-20/18			92	97 [j], 98 [g]
8			-20/28		10/90 [m]	88 [l]	> 99 [h]

[a] Die Reaktionen wurden in frisch destilliertem CH_2Cl_2 (1 M Lösung) mit 5 Mol-% Katalysator, 2.5 Mol-% 2,6-Di-*tert*-butylpyridin und äquimolaren Mengen Dien und Dienophil durchgeführt (wenn nicht anders vermerkt). [b] Es ist jeweils die Struktur des Hauptprodukts gezeigt. [c] *exo/endo* bezieht sich auf die Stellung des Formylrests. Die Diastereomerenverhältnisse wurden durch GC-Analyse der Rohproduktgemische ermittelt. [d] Ausbeute nach Flash-Chromatographie. [e] Ermittelt durch GC-Analyse nach Umsetzung mit (2*R*,4*R*)-Pentandiol zum entsprechenden Acetal [14]. [f] Die Konfigurationszuordnung basiert auf dem Vergleich des Vorzeichens von $[\alpha]_D$ mit Literaturdaten: (*R*)-**9** [1 a], (*R*)-**10** [1 a, 14]. [g] Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Umsetzung mit (2*R*,4*R*)-Pentandiol zum entsprechenden Acetal. [h] Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Gegenwart von chiralem $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ als Verschiebungsreagens. [i] Die Zuordnung basiert auf der Umsetzung zu Norbornen-2-on und dem Vergleich des Vorzeichens von $[\alpha]_D$ dieses Produkts mit Literaturdaten [13 a, 21]. [j] Ermittelt durch GC-Analyse an chiralem MN-FS-Lipodex E. [k] Nur ein Regioisomer wurde beobachtet. [l] Fünf Äquivalente Dien wurden eingesetzt; mit einem Äquivalent betrug die Ausbeute 28%. [m] Die Zuordnung *endo*-Formyl beruht auf dem Vergleich von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und GC-Verhalten.

beute der Reaktion von α -Bromacrolein mit Cyclohexadien (Reaktion 8 in Tabelle 1) konnte durch Erhöhung des Dienanteils von einem auf fünf Äquivalente von 28 auf 88% **16** gesteigert werden. Bemerkenswert ist, daß in dieser Reaktion nur ein einziges Enantiomer des *endo*-Formyl-Diastereomers gebildet wird und daß die Diastereoselektivität gut ist.

Basierend auf der Festkörperstruktur von **6** (siehe Abb. 1) wird in Abbildung 2 ein Vorschlag für die Struktur des Übergangszustands gezeigt, der der beobachteten Stereoselektivität Rechnung trägt. Dabei nähert sich das Dien der Olefineinheit auf der *si*-Seite des *s-trans*-Konformers des koordinierten Enals. Die *re*-Seite ist durch den Pentafluorphenylring des Liganden (*R,R*)-**2** abgeschildert.

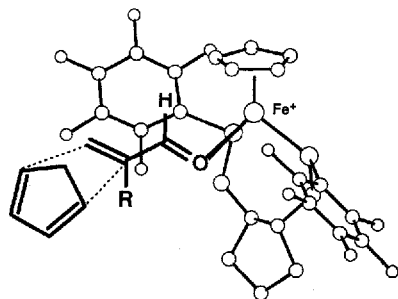


Abb. 2. Modell für den Übergangszustand der durch **7** katalysierten Diels-Alder-Reaktionen. Abgebildet ist eine Teilstruktur des Komplexes **6**, das koordinierte α -substituierte Enal und das Cyclopentadien.

Trotz der Einschränkungen wegen der schwachen Lewis-Acidität von **4**^[15] und der niedrigen thermischen Stabilität von **7** sind diese ersten Ergebnisse sehr ermutigend. Sie bestätigen die Hypothese, daß chirale Liganden, deren Bindungseigenschaften denen von CO ähnlich sind, für die asymmetrische Katalyse attraktiv sind. Weitere Studien werden sich mit dem Übergangszustand dieser Reaktionen sowie der Verbesserung des katalytischen Systems für die Diels-Alder-Reaktion und andere durch Lewis-Säure katalysierte Prozesse befassen^[15].

Experimentelles

(*R,R*)-**3**: Eine N_2 -gesättigte Lösung von **1** [**16**] (0.291 g, 1.5 mmol) und (*R,R*)-**2** (1.249 g, 1.5 mmol) [**9**] in Toluol (90 mL) wurde bei 15 °C mit Hilfe einer 125W-Quecksilberhochdrucklampe mit Pyrexfilter bestrahlt. Ein schwacher N_2 -Strom wurde fortwährend durch die Lösung geschickt und der Fortgang der Reaktion anhand der IR-Spektren (ν_{CO}) entnommener Proben ermittelt. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald das Ausgangsmaterial verbraucht war. Man filtrierte durch Celite, entfernte die flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kristallisierte bei –20 °C aus Hexan um. Ausbeute an (*R,R*)-**3**: 1.004 g (69%). Die Enantiomerenreinheit wurde durch HPLC (Daicel OD, Elutionsmittel: Hexan/*i*-PrOH 400/1) zu >99% bestimmt. Schmp. 141 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +1.83$ ($c = 0.2$ in $CHCl_3$); 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 21 °C): $\delta = 0.37$ (br. t, $^3J(H,P) = 6.5$ Hz, 3H; Me), 1.12–1.76 (m, 6H; CH_2), 3.87–4.02 (m, 1H; OCH), 3.97 (s, 5H; C_6H_5), 4.21–4.35 (m, 1H; OCH); ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 21 °C, H_3PO_4): $\delta = 156.81$ (AB(bd), $^2J(P,P) = 82$ Hz; P_1), 158.13 (AB(bd), $^2J(P,P) = 82$ Hz; P_2); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 21 °C): $\delta = -25.3$ (br. t, $^2J(C,P) = 28$ Hz; CH_3), 18.8 (CH_2), 28.8 (d, $J(C,P) = 7$ Hz; CH_2), 29.2 (d, $J(C,P) = 4$ Hz; CH_2), 80.0 (OCH), 81.8 (d, $J(C,P) = 5$ Hz; OCH), 84.9 (C_6H_5), 136.4–137.5 (m, C_{arom}), 138.9–140.0 (m, C_{arom}), 140.4–145.2 (m, C_{arom}), 146.0–147.0 (m, C_{arom}), 148.7–149.5 (m, C_{arom}). Anal.: ber. für $C_{35}H_{16}F_{20}FeO_2P_2$ (966.28): C 43.50, H 1.67; gef.: C 43.36, H 1.81.

(*R,R*)-**7**: Zu einer gerührten Lösung von (*R,R*)-**3** (0.581 g, 0.6 mmol) in CH_2Cl_2 (60 mL) gab man bei –78 °C 90 μ L einer 54proz. Lösung von HBF_4 in Ether (1 Äquiv.). Nach 15 min bei –75 °C gab man 210 μ L (5 Äquiv.) Acrolein zu der grünen Lösung, wodurch ein Farbumschlag nach rot erfolgte. Die Mischung wurde dann innerhalb von 3.5 h auf –20 °C gebracht und auf ca. 10 mL eingeeengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20 mL Hexan ausgefällt, isoliert und mehrfach mit demselben Solvens gewaschen. Ausbeute an (*R,R*)-**7**: 0.591 g, 90%, rotbraunes Pulver. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , –20 °C): $\delta = 9.79$ (br. s, 1H), 7.09–6.83 (br. d, 1H, $J = 15$ Hz), 6.82–6.60 (m, 1H), 6.35–6.10 (m, 1H), 4.47 (s, 5H), 4.23–4.02

(m, 1H), 3.90–3.70 (m, 1H), 2.15–1.25 (m, 6H); ^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , –20 °C, H_3PO_4): $\delta = 156.15$ (AB(bd), $J = 79$ Hz, P_1), 159.55 (AB(bd), $J = 79$ Hz, P_2).

Cycloadditionen: Zu 2 mL frisch destilliertem CH_2Cl_2 gab man bei –40 °C (*R,R*)-**7** (110 mg, 0.1 mmol) und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (12 μ L, 0.05 mmol). Die resultierende dunkelrote Lösung wurde dann mit Methacrolein (170 μ L, 2.0 mmol) behandelt. Nach 15 min Rühren gab man frisch destilliertes Cyclopentadien (170 μ L, 2.0 mmol) innerhalb von 5 min langsam zu und rührte weitere 20 h bei –20 °C. Durch Zugabe von Hexan wurde der Katalysator ausgefällt und anschließend dreimal mit demselben Solvens gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden der Luft ausgesetzt, um Spuren von noch vorhandenem Katalysator durch Oxidation zu entfernen. Nach Filtration durch Celite, Entfernung des Solvens und Flash-Chromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel: Hexan/Ether 10/1) erhielt man **10** (174 mg, 62%) mit einem *endo/exo*-Verhältnis von 3/97 (gaschromatographisch vor der Chromatographie bestimmt). Der *ee*-Wert von *exo*-**10** betrug 90%.

Eingegangen am 9. April 1994 [Z 6835]

- [1] a) Zur ersten erfolgreichen asymmetrischen Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktion siehe S. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 437; neuere Übersichtsartikel: b) U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 741; c) H. B. Kagan, O. Riant, *ibid.* **1992**, 92, 1007; d) K. Narasaka, *Synthesis* **1991**, 1.
- [2] a) Siehe [1c], zit. Lit.; b) J. M. Hawkins, S. Loren, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1657; c) K. Ishihara, H. Yamamoto, *ibid.* **1994**, 116, 1561; d) J. Bao, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *ibid.* **1993**, 115, 3814; e) K. Ishihara, Q. Gao, H. Yamamoto, *ibid.* **1993**, 115, 10412; f) *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6917; g) E. J. Corey, T. D. Roper, K. Ishihara, G. Sarakinos, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8399; h) E. J. Corey, Z. Wang, *ibid.* **1993**, 34, 4001; i) E. J. Corey, T.-P. Loh, *ibid.* **1993**, 34, 3979; j) K. Tanaka, H. Uno, H. Osuga, H. Suzuki, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 629; k) D. A. Evans, T. Lectka, S. J. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7027; l) D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6460; m) E. J. Corey, T.-P. Loh, T. D. Roper, M. D. Azimioara, M. C. Noe, *ibid.* **1992**, 114, 8290; n) E. J. Corey, S. Sarshar, J. Bordner, *ibid.* **1992**, 114, 7938; o) K. Narasaka, I. Yamamoto, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5743.
- [3] E. J. Corey, N. Imai, H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 728.
- [4] N. Khair, I. Fernández, F. Alcudia, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 123.
- [5] Y. Hong, B. A. Kuntz, S. Collins, *Organometallics* **1993**, 12, 964.
- [6] a) P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6070; b) R. V. Honeychuck, P. V. Bonnesen, J. Farahi, W. H. Hersh, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5293.
- [7] a) W. Odenkirk, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6392; b) T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5415; c) T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5464.
- [8] a) A. K. Saha, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3833; b) A. S. Olson, W. J. Seitz, M. M. Hossain, *ibid.* **1991**, 32, 5299.
- [9] E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunningham, Jr., D. Pons, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 421.
- [10] Kristallographische Daten für *rac*-**6**: rote Kristalle aus CH_2Cl_2 /Hexan. ($C_{36}H_{16}NO_2P_2F_{20}Fe$)(C_6H_5)(PF_6), $M_r = 1223.4$; $\mu = 0.582 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2440$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.80 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 11.893(5)$, $b = 16.213(8)$, $c = 23.402(8)$ Å, $\beta = 91.09(1)^\circ$, $V = 4512(3)$ Å³ aus 25 Reflexen ($14^\circ < 2\theta < 26^\circ$). Zellparameter und Intensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), ω -2 θ -Scans, Scanweite $1.2^\circ + 0.25 \text{ tg } \theta$, Scangeschwindigkeit 0.02–0.14° pro s. Zwei, alle 100 Reflexe gemessenen Referenzreflexe zeigten eine Variation kleiner als 3.2 $\sigma(I)$. $-11 < h < 11$, $0 < k < 16$, $0 < l < 23$; 4978 gemessene Reflexe, davon 4838 unabhängige, von denen 2862 als beobachtbar eingestuft wurden ($|F_o| > 4 \sigma(F_o)$). Die Daten wurden in bezug auf Lorentz- und Polarisierungseffekte, nicht aber auf Absorptionseffekte korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MULTAN 87 [17]) gelöst, alle anderen Berechnungen wurden mit dem XTAL-System [18] und ORTEP-Programmen [19] durchgeführt. Die atomaren Streufaktoren und die Terme für die anomale Dispersion sind aus Lit. [20] entnommen. Das Volle-Matrix/kleinst-Quadrate-Verfahren gegen F mit einer Wichtung von 1 ergab als endgültige R -Werte $R = wR = 0.010$ für 656 Variable. Die H-Atome wurden in die berechneten Positionen platziert. Sowohl die PF_6^- - als auch die Hexanmoleküle sind fehlgeordnet. Es wurden 13 Positionen für die PF_6^- -F-Atome mit Besetzungszahlen zwischen 0.25 und 1 ermittelt, während die Hexanmoleküle völlig fehlgeordnet sind. Diese Fehlordenungen bewirken, daß die endgültigen R -Werte ziemlich groß sind. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Komplex **7** ist im festen Zustand stabil und kann an Luft gehandhabt werden. Er reagiert mit CH_3CN quantitativ zu **6**. In CH_2Cl_2 zersetzt er sich allmählich oberhalb von –20 °C. Nach dem 1H -NMR-Spektrum ist **7** ein 1:1-Komplex aus Acrolein und **4**. Die Signale sind breit, doch es läßt sich eindeutig das Signalmuster eines $M-O-C-\sigma$ -gebundenen Acroleins erkennen. Das IR-

- Spektrum des stabileren Crotonaldehydkomplexes **8** zeigt eine Absorption bei 1604 cm^{-1} (in KBr). Im Vergleich zum freien (*E*)-Crotonaldehyd ist die Carbonylbande im Komplex um 88 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist mit der vorgeschlagenen Art der Koordination der Lewis-Säure in Einklang. Wichtige Arbeiten zur Lewis-Säure-Carbonyl-Komplexierung: a) Y.-H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 298; b) S. Shambayati, S. L. Schreiber in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 283–324; c) S. E. Denmark, N. G. Almstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3133, zit. Lit.
- [12] Kontrolllexperimente nur mit dem chiralen Liganden (ohne Eisen) in Kombination mit HBF_4 oder BF_3 ergaben im besten Fall sehr niedrige Ausbeuten an racemischen Diels-Alder-Produkten.
- [13] a) E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8966; b) E. J. Corey, C. L. Cywin, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 7372.
- [14] K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1481.
- [15] Niedrige Lewis-Acidität sollte bei der Hetero-Diels-Alder-Reaktion und der Mukaiyama-Reaktion von Vorteil sein. Zur Katalyse von Hetero-Diels-Alder-Reaktionen durch $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ und $[\text{CpRu}((S,S)\text{-chiraphos})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (25% ee) siehe J. W. Faller, C. J. Smart, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1189, und zu der von Mukaiyama-Aldolreaktionen durch $[\text{CpFe}(\text{dppe})]^+$ T. Bach, D. N. A. Fox, M. T. Reetz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1634. Eine Übersicht über Lewis-Säuren, die sich von Übergangsmetallkomplexen ableiten, findet sich bei W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405.
- [16] a) C. Roger, M.-J. Tudoret, V. Guerschais, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 347; b) T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104.
- [17] 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*, University of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgien, **1987**.
- [18] *XTAL3.2 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1992**.
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP II*; Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1976**.
- [20] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, **1974**.
- [21] L. A. Paquette, C. W. Doecke, F. R. Kearney, A. F. Drake, S. F. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7228.

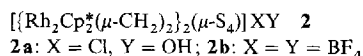
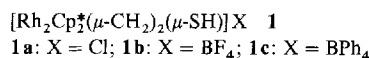
$[\{\text{Rh}_2\text{Cp}^*(\mu\text{-CH}_2)_2\}_2(\mu\text{-S}_4)]^{2+}$, ein neues vierkerniges Komplexkation mit rechteckiger S_4 -Einheit**

Kiyoshi Isobe*, Yoshiki Ozawa, Amelio Vázquez de Miguel*, Tian-Wei Zhu, Kui-Ming Zhao, Takanori Nishioka, Takashi Ogura und Teizo Kitagawa

Die Oxidation von M-SH- zu M-S-S-M-Gruppen (M = Metall) wurde wegen ihrer Bedeutung in biologischen, mineralogischen und industriellen Prozessen an Metallkomplexen intensiv untersucht^[1]. Wir interessieren uns für Oxidationen von $\text{M}(\mu\text{-SH})\text{M}$ -Einheiten, da sie kaum erforscht sind^[2] und diese funktionelle Gruppe in vielen der genannten Prozesse auftritt. Deshalb synthetisierten wir die μ -Methylenrhodiumkomplexe **1** ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit einem SH-Brückenliganden^[3]. Die Oxidation von **1a** lieferte durch intermolekulare Kupplung die neuen tetranuclearen Komplexe **2** mit einer D_{2h} -symmetrischen S_4 -Einheit, die schon seit langem sowohl für die experi-

mentelle als auch für die theoretische Chemie von großem Interesse ist^[4].

Wird Verbindung **1a** mit Sauerstoff in Gegenwart eines Überschusses an H_2S umgesetzt, so entsteht der tetranucleare Rhodiumkomplex **2a** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 81% Ausbeute. Dieser ist amphi-



phil und daher sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Aceton löslich. Der BF_4 -Komplex **2b** konnte aus einer wässrigen Lösung von **2a** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit NaBF_4 ausgefällt werden. Beide Komplexe **2** sind diamagnetisch und wurden nach dem Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ als schwarze Kristalle der Zusammensetzung **2a** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder **2b** isoliert.

Die Strukturen von **2a** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und **2b** (Abb. 1) konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden^[5], wobei die Molekülstrukturen der Kationen von **2** isostrukturell und annähernd $2/m$ -symmetrisch sind. Die Kom-

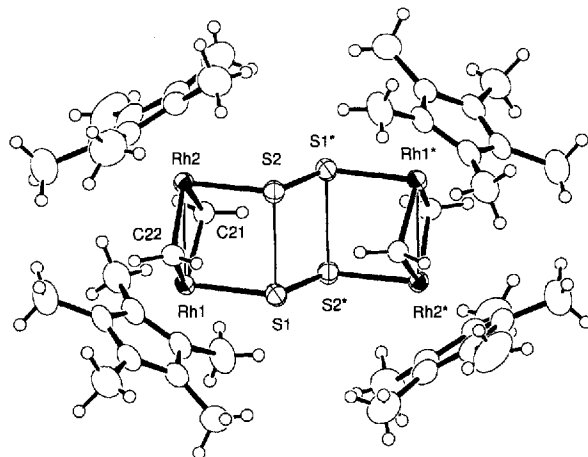


Abb. 1. Struktur des Kations von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-Rh2 2.6618(4), Rh1-S1 2.353(1), Rh2-S2 2.346(1), S1-S2* 1.979(1), S1-S2 2.702(1), Rh1-C21 2.034(3), Rh1-C22 2.054(3), Rh2-C21 2.038(3), Rh2-C22 2.062(3), Rh1-Rh2-S2 90.08(2), Rh2-Rh1-S1 90.90(2), Rh1-S1-S2* 112.15(4), Rh2-S2-S1* 111.16(4), Rh1-C21-Rh2 81.6(1), Rh1-C22-Rh2 80.6(1). Die Abweichungen von der besten Ebene für Rh1, Rh2, S1 und S2 betragen 0.0009(5), -0.0011(1) bzw. 0.010(1) Å (Atome mit * haben die äquivalenten Koordinaten $-x$, $-y$, $-z$).

plexkationen bestehen aus zwei $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2$ -Einheiten mit Rh-Rh-Einfachbindung (2.6618(4) Å) und vier S-Atomen, die in einer Ebene liegen. Die rechteckig-planare S_4 -Einheit verbrückt die zwei $\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2$ -Einheiten unter Bildung eines achteckigen Rh_4S_4 -Rings in einer neuen zentrosymmetrischen Sesselkonformation. Zwei der vier S-S-Bindungen (S1-S2* und S1*-S2 1.979(1) Å) in der S_4 -Einheit sind stark verkürzt, ihre Bindungslängen liegen zwischen der des freien S_2 -Moleküls (1.89 Å)^[6] und der des H_2S_2 -Moleküls (2.055 Å)^[7]. Kurze S-S-Bindungen in S_2 -Liganden (1.962(1) Å), die auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hinweisen^[8a], findet man auch in einigen Disulfidokomplexen^[8b] wie $[\{\text{CpRu}(\text{PMe}_2)_2\}_2(\mu\text{-S}_2)](\text{SbF}_6)_2$. Die beiden anderen S-S-Abstände in der S_4 -Einheit von **2b**, S1-S2 und S1*-S2*, sind zwar

[*] Prof. K. Isobe, Dr. Y. Ozawa, Prof. T.-W. Zhu, Prof. K.-M. Zhao, T. Nishioka, Dr. T. Ogura, Prof. T. Kitagawa
Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)
Telefax: Int. +564/54-2254

Prof. A. Vázquez de Miguel
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alcalá de Henares
E-28871 Alcalá de Henares, Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/885-4660

[**] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (A.V. de M.) und von der World Bank gefördert.