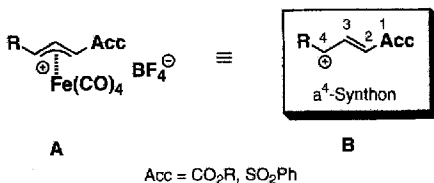


Eisen-unterstützte, regio- und stereoselektive allylische Substitutionen zu 3-substituierten Alkenylsulfonen**

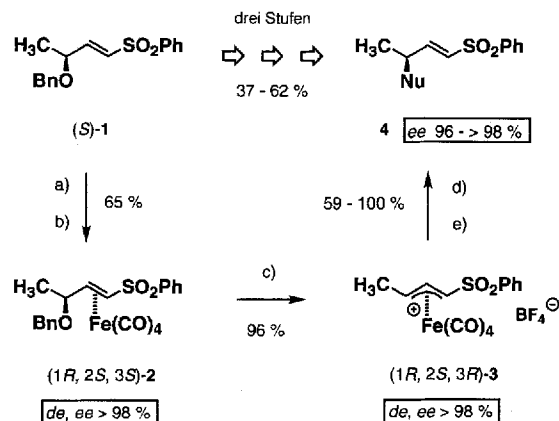
Dieter Enders*, Bernd Jandeleit und Gerhard Raabe

Katalytische und stöchiometrische Reaktionen von Übergangsmetall- π -Komplexen, die ungesättigte organische Liganden enthalten, sind als Erweiterung zahlreicher präparativer Konzepte in der organischen Synthese von wachsender Bedeutung^[1]. Ein wichtiger Grund für die Funktionalisierung durch Metallkomplexfragmente ist u.a. deren aktivierender, seiten-differenzierender und stereodirigierender Einfluß^[2]. In jüngerer Zeit sind besonders auch Komplexe mit Allyl-Liganden als stabilisierte Carbokationen-Äquivalente wegen ihrer erhöhten Reaktivität gegenüber Nucleophilen präparativ von Interesse. Alkyl-, Aryl- und Acceptor-substituierte (η^3 -Allyl)tetracarbonyl-eisen(1+)-Komplexe addieren eine Vielzahl weicher Kohlenstoff- oder Heteroatomnucleophile und ermöglichen nicht nur regio-, sondern vor allem auch stereokontrollierte Funktionalisierungen der Allyl-Einheit^[3]. Die Demetallierung führt schließlich zu komplexen und stereochemisch wohldefinierten Zielmolekülen. Neben Eisen erweitern heute vor allem Übergangsmetalle wie Palladium^[4], Molybdän^[5], Nickel^[6] oder Kupfer^[7] sowohl in katalytischen als auch in stöchiometrischen Varianten das Spektrum dieses Reaktionstyps.

Bei asymmetrischen Synthesen mit Übergangsmetall- π -Komplexen erwiesen sich diastereo- und enantiomerenreine, Acceptor-substituierte (π -Allyl)carbonyleisen-Kationkomplexe **A**^[8] als präparativ nützliche, planar chirale a^4 -Synthons **B**, die eine Umpolung^[9] der klassischen d^4 -Reaktivität ermöglichen.



Wir berichten nun über Eisen-unterstützte, regio- und stereoselektive allylische Substitutionsreaktionen unter Verwendung planar chiraler, 1-Phenylsulfonyl-substituierter (η^3 -Allyl)tetracarbonyleisen(1+)-tetrafluoroborate zur Synthese hoch enantiomerenangereicherter, Sulfonyl-substituierter Allylverbindungen. Schlüsselschritte sind hierbei die diastereoselektive Fe(CO)₄-Komplexierung des einfach zugänglichen, enantiomerenreinen Phenylsulfons (*S*)-**1**^[10] zum neutralen (η^2 -Olefin)-Komplex (*1R*, *2S*, *3S*)-**2** und dessen Transformation zum enantiomerenreinen, planar chiralen Eisen-Kationkomplex (*1R*, *2S*, *3R*)-**3**. Die regioselective nucleophile Addition von Kohlenstoff- und Stickstoffnucleophilen eröffnet nach oxidativer Dekomplexierung den Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten, 3-substituierten Alkenylsulfonen **4** mit breitem Substitutionsmuster in Allylposition (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. Synthese des planar chiralen (η^3 -Allyl)tetracarbonyleisen(1+)-Komplexes (*1R*, *2S*, *3R*)-**3** und dessen Umsetzung mit C- und N-Nucleophilen zu 3-substituierten Alkenylsulfonen **4**; a) 1.3 Äquiv. [Fe₂(CO)₉], *n*-Hexan, CO-Atmosphäre, 3 d; b) fraktionierende Kristallisation aus Ether/*n*-Hexan; c) 1.2 Äquiv. HBF₄, Ether, 30 °C; d) 2.5–5 Äquiv. Nucleophil, CH₂Cl₂ oder THF, –78 °C bis Raumtemperatur, 8 h oder CH₃NO₂, Raumtemperatur, 24 h; e) 4 Äquiv. (NH₄)₂Ce(NO₃)₆/H₂O, 8 h oder 4 Äquiv. I₂/Ether, 8 h.

Die Reaktion des OBn-geschützten Alkenylsulfons (*S*)-**1** mit Nonacarbonyldi-eisen unter Kohlenmonoxid und unter Lichtausschluß in *n*-Hexan^[11] ergibt zunächst eine Mischung der diastereomeren Komplexe (*1S*, *2R*, *3S*)-**2** und (*1R*, *2S*, *3S*)-**2** im Verhältnis 15:85 (*de* = 70 %). Fraktionierende Kristallisation

Tabelle 1. Durch Eisen-unterstützte allylische Substitution hergestellte 3-substituierte Alkenylsulfone **4**.

4 [a]	Nucleophil	Nucleophil/ Komplex	Reaktions- führung	Ausbeute [%] [b]	ee [%] [c] (Konfig.)
a	LiCH(CO ₂ Me) ₂	2.5/1	[d]	99	> 97(<i>R</i>) [e]
b	Me ₂ C = CH(OSiMe ₃)	2.5/1	[f]	79	> 97(<i>S</i>) [g]
c	Me ₂ C = C(OMe)(OSiMe ₃)	2.5/1	[f]	quant.	> 98(<i>S</i>)
d	H ₂ C = C(<i>t</i> Bu)(OSiMe ₃)	2.5/1	[f]	quant.	97(<i>R</i>)
e	HNEt ₂	5/1	[f]	87	96(<i>S</i>)
f	Pyrrolidin	5/1	[f]	76	≥ 96(<i>S</i>)
g	Piperidin	5/1	[f]	98	> 98(<i>S</i>)
h	1,3,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₃	3/1	[h]	99	≥ 97(<i>S</i>) [e]
i	C ₆ H ₅ NMe ₂	5/1	[h]	59 [i]	> 97(<i>S</i>)
j	<i>N</i> -Methylindol	5/1	[h]	99 [j]	> 96(<i>S</i>)

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen oder hochaufgelöste Massenspektren. [b] Ausbeuten der isolierten Substanzen nach Reinigung durch Flash-Chromatographie. [c] Falls nicht anders erwähnt, wurden die *ee*-Werte mit dem chiralen Cosolvens (–)-(*R*)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (Varian Unity 500 MHz-Spektrometer. [d] THF, –78 °C bis Raumtemperatur (RT), 8 h. [e] (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (CAN), 8 h. [f] Der *ee*-Wert wurde durch ¹H-NMR-Shift-Experimente mit [Eu(hfc)₃] bestimmt (500 MHz). [g] CH₂Cl₂, –78 °C bis RT, 8 h, CAN, 8 h. [h] **4b** wurde zur ¹H-NMR-spektroskopischen Bestimmung des *de*-Werts (500 MHz) mit (–)-(*2R*, *3R*)-2,3-Butandiol in das entsprechende Acetal überführt. [i] CH₃NO₂, RT, 24 h, I₂, 8 h; [j] **4j** wurde als *para*-Isomer isoliert. [j] **4j** wurde ausschließlich als 3'-substituiertes Produkt erhalten.

des chromatographisch nicht trennbaren Diastereomergemisches aus der filtrierten, eingegengten Reaktionslösung bei –25 °C liefert den neutralen, diastereo- und enantiomerenreinen (η^2 -Olefin)tetracarbonyleisen-Komplex (*1R*, *2S*, *3S*)-**2** als hellgelbe Plättchen in einer Gesamtausbeute von durchschnittlich 65 % (*de* > 98 %). Die Diastereomerenreinheit wurde einfach über die deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Dublett-Resonanzsignale der Methylgruppe im

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. B. Jandeleit, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-127

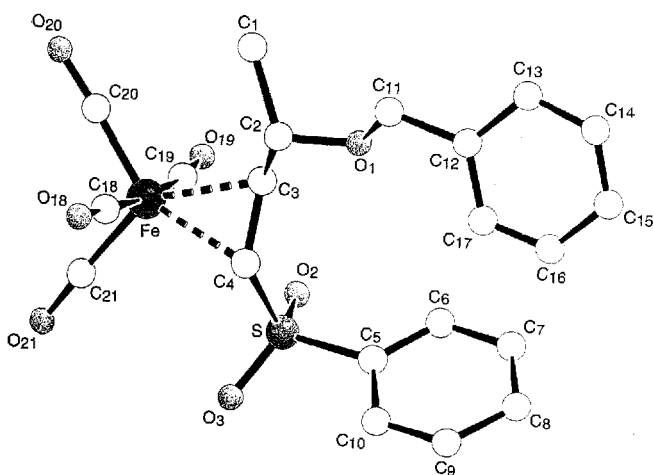
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.

Tabelle 2. Physikalische Daten der Verbindungen (1*R*, 2*S*, 3*S*)-**2** und (1*R*, 2*S*, 3*R*)-**3**.

(1*R*, 2*S*, 3*S*)-**2**: Schmp. 103 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; $[\alpha]_D^{25} = +171.8$ ($c = 1.05$ in Benzol); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.90$ (d, $^3J = 6.1$ Hz, 3H; CH_3), 3.04 (qdd, $^3J_{\text{Hc}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{Hb/Hc}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{Hb/Hc}} = 0.3$ Hz, 1H; HC_β), 3.29 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 10.4$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1H; HC_β), 3.79 (d, $^2J_{\text{gem}} = 12.1$ Hz, 1H; OCH_2), 3.86 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 10.4$ Hz, $^4J = 0.3$ Hz, 1H; HC_α), 3.93 (d, $^2J_{\text{gem}} = 12.1$ Hz, 1H; OCH_2), 6.86–6.98 (m, 5H; C_6H_5), 7.03–7.11, 7.86–7.90 (2m, 5H; $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 21.73$ (CH_3), 57.96 (C_β), 66.70 (C_α), 70.15 (OCH_2), 76.31 (C_γ), 127.83–132.53 ($\text{C}_{\text{ortho, meta, para}}$), 137.53 ($\text{CH}_2\text{C}_{\text{ipso}}$), 142.66 ($\text{SO}_2\text{C}_{\text{ipso}}$), 207.15 (CO); IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu} = 2104$, 2035, 2026, 2002 cm^{-1} (Fe-CO); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1300$, 1144 (S=O), 1084 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%) 414 (2.0) [$M^+ - 2\text{CO}$], 386 (3.6) [$M^+ - 3\text{CO}$], 358 (84) [$M^+ - 4\text{CO}$], 267 (100) [$M^+ - 4\text{CO}$, -OBn], 91 (55) [C_6H_5^+], 56 (48) [Fe^+].

(1*R*, 2*S*, 3*R*)-**3**: Schmp. 153–155 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; $[\alpha]_D^{25} = +158.3$ ($c = 0.96$ in Aceton); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3NO_2 , 25 °C, TMS): $\delta = 2.13$ (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H; CH_3), 4.64 (d, $^3J_{\text{Hb/Hc}} = 10.1$ Hz, 1H; H_β), 4.93 (dq, $^3J_{\text{Hb/Hc}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{Hc}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{Hb/Hc}} = 0.9$ Hz, 1H; H_γ), 6.23 (dd, $^3J_{\text{Hb/Hc}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{Hb/Hc}} = 10.1$ Hz, 1H; H_β), 7.70–7.92 (2m, 3H; HC_{meta} , HC_{para}), 8.07–8.15 (m, 2H; HC_{ortho}); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3NO_2 , 25 °C, TMS): $\delta = 20.77$ (CH_3), 73.73 (C_α), 90.58 (C_γ), 97.65 (C_β), 129.46 (C_{ortho}), 131.54 (C_{meta}), 136.61 (C_{para}), 139.57 (C_{ipso}), 195.35, 196.10, 197.43, 197.67 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2102$, 2032, 2000 cm^{-1} (Fe-CO); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1448$, 1303/1147 (S=O), 1084 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%) 195 (14) [$M^+ - \text{Fe}(\text{CO})_4$, - BF_4^-], 77 (41) [C_6H_5^+], 56 (44) [Fe^+], 55 (100).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt [(1*R*, 2*S*, 3*S*)-**2**: $\delta = 0.90$; (1*S*, 2*R*, 3*S*)-**2**: $\delta = 0.85$, Tabelle 2]. Der Eisenkomplex **2** ist, in Analogie zu ähnlichen Sulfonyl- oder Sulfinyl-substituierten Olefin- bzw. Dienkomplexen, bemerkenswert stabil^[1,2]. Besonders charakteristisch ist die größere Hochfeldverschiebung der NMR-Signale der Atome in β -Position des Alkenylsystems im Vergleich zu den Signalen des α -Wasserstoff- und Kohlenstoffatoms ($^1\text{H-NMR}$: H_α : $\delta = 3.86$; H_β : $\delta = 3.29$; $^{13}\text{C-NMR}$: C_α : $\delta = 66.70$; C_β : $\delta = 57.96$). Die Struktur des Komplexes **2** im Kristall ist in Abbildung 1 dargestellt^[13].

Abb. 1. Molekülstruktur von (1*R*, 2*S*, 3*S*)-**2** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung) [14].

Während die Strukturparameter das verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierte, äquatorial substituierte (η^2 -Olefin)- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment als typischen Vertreter dieser Komplexklasse ausweisen^[3m, 12, 16, 17], verdienen einige strukturelle Aspekte des komplexierten Liganden eine genauere Betrachtung. Der SO_2Ph -Rest ist vom Metallcarbonylfragment weggedreht (C2-

C3-C4-S – 137(1)°), die endständige Methylgruppe ist dagegen leicht in Richtung des Fe-Atoms geneigt (C1-C2-C3-C4 – 151(1)°). Die Festlegung der „W-förmigen“-Geometrie des Liganden bestimmt die *syn*-Stellung der Methyl- und der Sulfonylgruppe bezüglich des β -H-Atoms im resultierenden Kation-komplex **3**. Wichtigstes Merkmal ist die durch die einheitliche Konfiguration in 3-Position gesteuerte, selektive Blockierung einer Seite der Doppelbindungseinheit durch die *trans* zur OBn-Abgangsgruppe ständige $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe. Da in verwandten cyclischen Systemen eine „antisterische“ *cis*-Komplexierung^[3m, 17] kinetisch bevorzugt zu sein scheint, kann die hier beobachtete *trans*-Präferenz als Resultat einer thermodynamischen Äquilibrierung gedeutet werden.

Der kationische, planar chirale (η^3 -Allyl)tetracarbonyleisen-Komplex **3** wird durch Fällung des (η^2 -Olefin)eisen-Komplexes **2** mit wasserfreier Tetrafluoroborsäure im Überschuß in Ether bei 30 °C (Schema 1)^[11b] hergestellt. Dabei wird die OBn-Gruppe abgespalten. Der Komplex ist als hellgelbes, mäßig luftstabil Pulver in einer Ausbeute von 96% isolierbar und fällt nahezu isomerenrein an (*de*, *ee* > 98%). Die Isomerenreinheit kann u.a. anhand der deutlich voneinander verschiedenen chemischen Verschiebung der Dubletts der endständigen Methylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt werden ($^1\text{H-NMR}$: (1*R*, 2*S*, 3*R*)-**3**: $\delta = 2.13$; (1*R*, 2*S*, 3*S*)-**3**: $\delta = 1.77$)^[11b, 16]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des β -Wasserstoffatoms zeigt charakteristische $^3J_{\text{Hb/Hc}}$ - und $^3J_{\text{Hb/Hc}}$ -*anti*-Kopplungen von 12.4 Hz, bzw. 10.1 Hz, was sowohl die *syn*-Ständigkeit der Methyl-, als auch der Sulfonylgruppe beweist (Tabelle 2). Die Transformation von (*S*)-**1** zu (1*R*, 2*S*, 3*R*)-**3** verläuft demnach unter Inversion des stereogenen Zentrums in 3-Position.

Die nucleophile Addition wird so durchgeführt, daß zweieinhalb bis fünf Äquivalente des Nucleophils (Lithiumdimethylmalonat, Silylenolether, sekundäre Amine, elektronenreiche Arene) im entsprechenden Lösungsmittel zu einer Suspension (CH_2Cl_2 oder THF) oder einer Lösung (CH_3NO_2) des elektrophilen Eisen-Kationkomplexes **3** bei –78 °C bzw. bei Raumtemperatur gegeben werden (Schema 1, Tabelle 1). Der Reaktionsverlauf kann einfach durch das Auflösen des suspendierten kationischen Eisenkomplexes zum löslichen, neutralen (η^2 -Olefin)-Produktkomplex verfolgt werden. Die nucleophilen Arene werden in CH_3NO_2 in Lösung addiert; die Reaktion ist nach 24 h beendet. Oxidative Entfernung des Eisens mit wäßriger Cerammoniumnitrat-Lösung oder im Falle der Aren-substituierten Verbindungen mit etherischer Iod-Lösung, ergibt nach Aufarbeitung und Reinigung die hoch enantiomerenangereicherten 3-substituierten Alkenylphenylsulfone **4** (Tabelle 1). Die nucleophile Addition erfolgt stereoselektiv *anti* zum $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment^[18] und regioselektiv in 3-Position zur Sulfonylgruppierung, so daß die gesamte Reaktionssequenz mit nahezu vollständigem Chiralitätstransfer (*ee* $\geq 96\%$) unter Retention (doppelte Inversion) bezüglich der Stereochemie des Edukts verläuft. Die angegebenen absoluten Konfigurationen beruhen auf der Annahme dieses einheitlichen Reaktionsmechanismus und auf einer Röntgenstrukturanalyse von **4h**^[19]. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{trans}}$ zwischen den Olefinprotonen der Verbindungen **4a–j**, die 15.0–15.4 Hz groß sind, belegen, daß unter den Reaktionsbedingungen der Gesamtsequenz weder Olefin- noch Allylisomerisierung erfolgt.

Der hier vorgestellte, stereoselektive Chiralitätstransfer (zentrale \rightarrow planare \rightarrow zentrale Chiralität) über (π -Allyl)eisen-Komplexe unter Verwendung von enantiomerenreinen Vorläufern, die aus Naturstoffen oder über enzymatische Reaktionen^[20] leicht zugänglich sind, eröffnet einen effizienten Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Alkenylsulfonen mit variablem Sub-

stitutionsmuster in 3-Position. Im Hinblick auf die zunehmende Bedeutung dieser Verbindungsklasse^[21] sollte sich die Produktpalette durch Wahl des Ausgangsmaterials ((S)- oder (R)-Hydroxycarbonsäuren bzw. -aldehyde^[20]), der Doppelbindungsgeometrie des Liganden (E oder Z) und der Nucleophile sehr breit variieren lassen.

Experimentelles

(1R, 2S, 3S)-2: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (3.64 g, 13.0 mmol) und (S)-1 (3.03 g, 10.0 mmol) werden in 150 mL wasserfreiem n-Hexan unter Argon vorgelegt. Nach Sättigung der Reaktionslösung mit Kohlenmonoxid wird die Suspension drei Tage unter Lichtausschluss und unter Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit 100 mL wasserfreiem Ether wird über Celite filtriert und mit Ether nachgewaschen. Die gelbe, klare Lösung wird unter reduziertem Druck auf ein Drittel bis ein Viertel ihres Volumens eingedampft und bei -25°C fraktionierend kristallisiert. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird mit n-Hexan (-20°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge wird entsprechend fraktionierend nachgefällt. Gesamtausbeute 3.24 g (69%).

(1R, 2S, 3R)-3: 4.70 g (10.0 mmol) werden in 100 mL wasserfreiem Ether bei 30°C unter Argon gelöst und unter starkem Rühren tropfenweise mit 1.64 mL (12.0 mmol) einer 54proz. etherischen HBF_4 -Lösung versetzt. Nach 2 h wird filtriert, der schwachgelbe Feststoff mit wasserfreiem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.32 g (96%). Analysenrein wird der Komplex (1R, 2S, 3R)-3 durch fraktionierende Umfällung aus einer Lösung in Nitromethan mit kaltem Ether erhalten.

Vorschrift zur nucleophilen Addition von Lithiumdimethylmalonat, Silylenolthern und sekundären Aminen an (1R, 2S, 3R)-3: Eine Suspension von 0.450 g (1 mmol) 3 in CH_2Cl_2 (Silylenolther, sekundäre Amine) oder in THF (Lithiumdimethylmalonat) (10 mL pro 1 mmol Komplex) wird bei -78°C unter Argon mit einer Lösung des Nucleophils (2.5–5 Äquiv.) im entsprechenden Lösungsmittel (1–2 mL) bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur zum löslichen Neutralkomplex umgesetzt. Zur oxidativen Dekomplexierung wird der Ansatz mit vier Äquiv. wässriger $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ -Lösung versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 und Phasentrennung werden Fe^{III} -Ionen durch sukzessives Waschen der organischen Phase mit 10 mL gesättigter NH_4F -Lösung und mit 10 mL gesättigter NaCl -Lösung entfernt. Trocknen über MgSO_4 , Einengen unter reduziertem Druck und chromatographische Reinigung (Flash-Chromatographie, Kieselgel, Petroläther/Ether-Gemische) ergeben die Verbindungen 4a–g in analysenreiner Form.

Vorschrift zur nucleophilen Addition von elektronenreichen Arenen an (1R, 2S, 3R)-3: Eine Lösung von 0.450 g (1 mmol) 3 in CH_3NO_2 (10 mL pro 1 mmol Komplex) wird bei Raumtemperatur unter Kohlenmonoxid mit einer Lösung des Nucleophils (3–5 Äquiv. in 1–2 mL) umgesetzt. Nach 24 h wird mit dem achtfachen Volumen Ether verdünnt, die organische Phase mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und zur oxidativen Dekomplexierung mit vier Äquiv. I_2 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung von überschüssigem I_2 wird anschließend mit 10 mL einer 10proz. KHSO_5 -Lösung ausgeschüttelt. Anschließend wird wie oben angegeben weiter aufgearbeitet, was die Verbindungen 4h–j in analysenreiner Form ergibt.

Eingegangen am 18. Mai 1994 [Z 6944]

- [1] Übersichten: a) A. J. Pearson, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5415; b) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**; c) M. F. Semmelhack in Lit. [1b], S. 517; d) A. J. Pearson in Lit. [1b], S. 663; e) R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565; f) S. C. Blystone, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1663; g) G. Consiglio, R. W. Waymouth, *ibid.* **1989**, 89, 257; h) A. J. Pearson in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, Chichester, **1987**, S. 889; i) L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 525.
- [2] a) A. Rubio, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 891, zit. Lit.; b) W.-Y. Zhang, D. J. Jakiel, A. Maul, C. Knors, J. W. Lauher, P. Helquist, D. Enders, *ibid.* **1988**, 110, 4652, zit. Lit.
- [3] Fe: a) T. H. Whitesides, R. W. Arhart, R. W. Slaven, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 95, 5792; b) A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3617; c) A. Salzer, A. Hafner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1774; d) K. M. Nicholas, S. J. Landoulis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, C13; e) A. Hafner, W. von Philipsborn, A. Salzer, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1757; f) G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1986**, 5, 2117; g) J. W. Dieter, Z. Li, K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5415; h) J. R. Green, M. K. Carroll, *ibid.* **1991**, 32, 1141; i) Z. Li, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 105; j) M.-C. P. Yeh, S.-I. Tau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 13; k) C. Gajda, J. R. Green, *Synlett* **1992**, 973; l) T. Zhou, J. R. Green, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34,

- 4497; m) W.-J. Koot, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 156.
- [4] Pd: a) O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 547; b) C. G. Frost, J. Howart, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089.
- [5] Mo: a) B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9590; b) J. W. Faller, D. Linebarrier, *Organometallics* **1988**, 7, 1670.
- [6] Ni: a) G. Consiglio, A. Indolese, *Organometallics* **1991**, 10, 3425; b) E. Alvarez, T. Cuvigny, M. Julia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 339, 199.
- [7] Cu: a) T. Ibuka, K. Nakai, H. Habashita, Y. Hotta, N. Fujii, N. Nimura, Y. Miwa, T. Taga, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 652; b) T. Ibuka, K. Nakai, H. Habashita, K. Bessho, N. Fujii, Y. Chounan, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9479; c) T. Ibuka, T. Taga, H. Habashita, K. Nakai, H. Tamamura, N. Fujii, Y. Chounan, H. Nemoto, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1207; d) T. Ibuka, Y. Yamamoto, *Synlett* **1992**, 769.
- [8] a) P. Fey, Dissertation, Universität Bonn, **1985**; b) U. Frank, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1990**; c) T. Schmitz, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1990**; d) M. Finkam, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1993**; e) D. Enders, M. Finkam, *Synlett* **1993**, 401; f) D. Enders, P. Fey, U. Frank, B. B. Lohray, T. Schmitz, unveröffentlicht.
- [9] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 239.
- [10] Synthese von (S)-1: (S)-Ethyllactat wird nach Lit. [10a] in den OBn-geschützten (S)-Lactaldehyd überführt und mit dem entsprechenden Phenylsulfonyl-substituierten Phosphonat [10b] in einer modifizierten Horner-Olefinierung [10c] umgesetzt; a) Y. Ito, Y. Kobayashi, T. Kawabata, M. Takase, S. Terashima, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5767; b) I. Shahak, I. Almog, *Synthesis* **1970**, 145; c) M. W. Rathke, M. Nowak, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2624.
- [11] a) E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 288; b) J. Dieter, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 107.
- [12] a) Ibbotson, A. C. Reduto dos Reis, S. P. Saberi, A. M. Z. Slawin, S. E. Thomas, G. J. Tustin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1251, zit. Lit.
- [13] Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei 4°C aus Ether/Petrolether gewonnen. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{SFe}$, Kristallabmessungen ca. $0.4 \times 0.4 \times 0.2$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1(4)$, $a = 6.503(2)$, $b = 7.209(3)$, $c = 23.091(6)$ Å, $\beta = 93.40(1)^\circ$, $V = 1080.6$ Å³, $Z = 2$, $M_{\text{ber.}} = 470.28$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.445$ g cm⁻³. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle $F(000) = 484$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), $\mu = 8.26$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\Omega/2\theta$ -Scans, 20°C . 2670 unabhängige Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), davon 1279 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_{\text{p}} = 0.07$, $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.649$. Strukturlösung nach der Patterson-Methode (SHELXS-86) [15a]; alle anderen kristallographischen Rechnungen wurden mit dem Xtal3.2-Programmpaket [15b] ausgeführt. Wasserstoffpositionen berechnet. 270 Parameter verfeinert, $R = 0.068$ ($R_w = 0.073$), Restelektronendichte $-1.3/+1.3$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58339 angefordert werden.
- [14] SCHAKAL 86, E. Keller, Universität Freiburg, **1986**.
- [15] a) SHELXS-86, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986**; b) *Xtal3.2 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart), Universitäten von West-Australien, Genf, Maryland, **1992**, Lamb, Perth.
- [16] a) Y. Hsiou, Y. Wang, L.-K. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 721; b) R. Guillard, Y. Dusauroy, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 393; c) A. R. Luxmoore, M. R. Truter, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 1117.
- [17] a) D. Enders, T. Schmitz, G. Raabe, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 37; b) T. H. Whitesides, R. W. Slaven, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1895.
- [18] D. Enders, M. Finkam, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 551.
- [19] D. Enders, B. Jandeleit, G. Raabe, Technische Hochschule Aachen, **1994**.
- [20] D. Enders, D. Lauscher, M.-R. Kula, unveröffentlicht.
- [21] a) N. S. Simpkins in *Sulphones in Organic Synthesis*, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. 10 (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1993**; b) N. S. Simpkins, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 6951; c) *The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, C. J. Stirling), Wiley, Chichester, **1988**; d) P. L. Fuchs, T. F. Braish, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 903.