

beute). Mit  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$  allein betrug das Verhältnis nur 6:1. Diese hohe Enantioselektivität und Diastereokontrolle bei der Makrocyclisierung von Diazoestern zu einem 15gliedrigen Ring deutet auf eine erstaunliche Vielseitigkeit dieses Verfahrens hin.

### Experimentelles

In einem typischen Ansatz wurden  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$  (3.6 mg, 9.6  $\mu\text{mol}$ ) und **1** (3.4 mg, 11.5  $\mu\text{mol}$ ) in einer ausgeheizten Apparatur mit 10 mL frisch destilliertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und die erhaltene homogene Lösung unter Rühren 10 min unter Rückfluß erhitzt. Das Diazoacetat **2a** (250 mg, 960  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit einer Dosierpumpe in 5 h zur klaren Katalysatorlösung gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch durch Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5/1) gereinigt: Es wurden 183 mg (82%) reines **3a** als weißer Feststoff erhalten (90% ee, GC, 145 °C, Chiraldex G-DA (Alltech and Assoc., Inc.);  $[\alpha]_D^{25} = -9.2$  ( $c = 1.0$  in MeOH)).

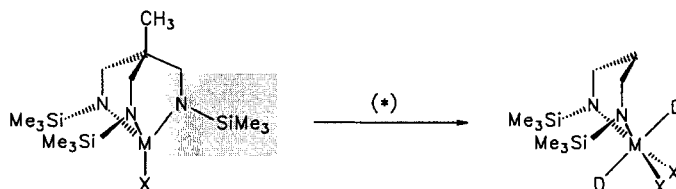
Eingegangen am 29. Januar 1996 [Z 8758]

**Stichworte:** Asymmetrische Katalyse • Cyclopropanierungen • Diazoverbindungen • Kupferverbindungen • Makrocyclen

## Ein Amidozirconiumkomplex als Baustein zur Synthese von unverbrückten dreikernigen $\text{ZrM}_2$ -Heterodimetallkomplexen ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$ )\*\*

Stefan Friedrich, Lutz H. Gade\*, Ian J. Scowen und Mary McPartlin

Mit den in jüngster Zeit entwickelten Halogeno-Komplexen mit tripodalen Amidoliganden stehen monofunktionelle Bausteine zur Synthese von Heterodimetallkomplexen mit unverbrückter Metall-Metall ( $\text{M}'\text{-M}$ )-Bindung ( $\text{M}' = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{M} =$  spätes Übergangsmetall) zur Verfügung<sup>[1,2]</sup>. Wegen der präzedenzlosen Stabilität dieser Zweikernverbindungen konnte ihr reaktives Potential systematisch erschlossen werden<sup>[3]</sup>. Wir haben die Anwendung dieser Strategie nun auf difunktionelle Bausteine erweitert (Schema 1). Diese können zur Synthese von



Schema 1. Zusammenhang zwischen mono- und difunktionellen Amido-Halogeno-Komplexen von Metallen der Titantriade. (\*): Formale Entfernung eines anionischen „Amido-Arms“ aus dem dreizähligen Liganden.

stabilen Dreikernkomplexen mit zwei äquivalenten  $\text{Zr-M}$ -Bindungen eingesetzt werden. Damit kann die mögliche kooperative Reaktivität dreier Metallzentren in Komplexen vom „Early-Late“-Typ untersucht werden.

Der hier vorgestellte Typ dreikerniger Komplexe ist bisher nur in wenigen Fällen realisiert worden: Lediglich Caseys  $\text{ZrRu}_2$ -Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ ) ist vollständig charakterisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht worden<sup>[4]</sup>, und Pályi et al. haben über die Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$  durch Salzmetathese oder Alkaneliminierung berichtet<sup>[5]</sup>. Auf früheren Arbeiten von Bürger et al. aufbauend<sup>[6]</sup> haben wir vor kurzem difunktionelle Amidozirconiumkomplexe des Typs  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2(\text{D})_2]$  ( $\text{D} = \text{thf}, \text{pyridin}$ ) synthetisiert<sup>[7]</sup>, die sich als ideal für die Synthese von Dreikernverbindungen erwiesen haben. So werden durch Umsetzung von  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2(\text{thf})_2]$  **1** mit zwei Moläquivalenten der Carbonylmetallate  $\text{K}[\text{CpM}(\text{CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) und  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  die dreikernigen  $\text{ZrFe}_2$ -,  $\text{ZrRu}_2$ - bzw.  $\text{ZrCo}_2$ -Verbindungen **2–4** erhalten (Schema 2). Während **2** und **3** in Lösung thermisch stabil sind, zersetzt sich **4** langsam unter Bildung von  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\}_2]$  und einer nicht näher charakterisierten Zr-Verbindung. Die Existenz von Metall-Metall-Bindungen in **2–4** konnte zunächst aus den IR-Spektren geschlossen werden, in denen die  $\nu(\text{CO})$ -Banden im Vergleich zu denen der Carbonylmetallate zu höheren Wellen-

[\*] Dr. L. H. Gade, S. Friedrich  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605

Dr. I. J. Scowen, Prof. M. McPartlin  
School of Applied Chemistry, University of North London  
Holloway Road, GB-London N78DB (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (L. H. G., S. F.), dem Engineering and Physical Science Research Council (M. McP., I. J. S.), dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem British Council (ARC-Projekt) für finanzielle Förderung. Herrn Professor Werner danken wir für seine Unterstützung unserer Arbeiten und der Degussa AG für eine Chemikalienspende.

- [1] Übersichtsartikel: C. J. Roxburgh, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9767–9822; H. Stach, M. Hesse, *ibid.* **1988**, *44*, 1573–1590; I. Paterson, M. M. Mansuri, *ibid.* **1985**, *41*, 3569–3624; K. C. Nicolaou, *ibid.* **1977**, *33*, 683–710; M. A. Titus, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 719–732; G. R. Newkome, J. D. Sauer, J. M. Roper, D. C. Hager, *ibid.* **1977**, *77*, 513–597.
- [2] W. Oppolzer, R. N. Radinov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1593–1594.
- [3] Übersichtsartikel: M. P. Doyle in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: L. S. Hegeudus), Pergamon, New York, **1995**, Kap. 5.1; H.-U. Reißig, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. 21 c, **1995**, S. 3179–3270; T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 857–1160; A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5385–5453. Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der asymmetrischen intramolekularen Metallcarbencyclisierungen: M. P. Doyle, A. B. Dyatkin, M. N. Protopopova, C. I. Yang, C. S. Miertschin, W. R. Winchester, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 163–170; T. G. Gant, M. C. Noy, E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8745–8748; C. Piqué, B. Fährndrich, A. Pfaltz, *Synlett* **1995**, 491–492.
- [4] M. P. Doyle, M. N. Protopopova, C. D. Poulter, D. H. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7281–7282.
- [5] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90–92.
- [6] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728; D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 429–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.
- [7] M. P. Doyle, R. E. Austin, A. S. Bailey, M. P. Dwyer, A. B. Dyatkin, A. V. Kalinin, M. M. Y. Kwan, S. Liras, C. J. Oalman, R. J. Pieters, M. N. Protopopova, C. E. Raab, G. H. P. Roos, Q.-L. Zhou, S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5763–5775.
- [8] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345; P. Müller, C. Baud, D. Ene, S. Motallebi, M. P. Doyle, B. D. Brandes, A. B. Dyatkin, M. M. See, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 459–470; H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247–1262.
- [9] Die Produktkontrolle in  $[\text{Rh}_2(\text{SS-mepy})_4]$ -katalysierten Reaktionen von **2** und **6** ist in Einklang mit den relativen Reaktivitäten von Olefinen und Arenen in intramolekularen, durch Dirhodium(II)-carboxamidate katalysierten Cyclisierungen: A. Padwa, D. J. Austin, A. T. Price, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, A. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8669–8680.

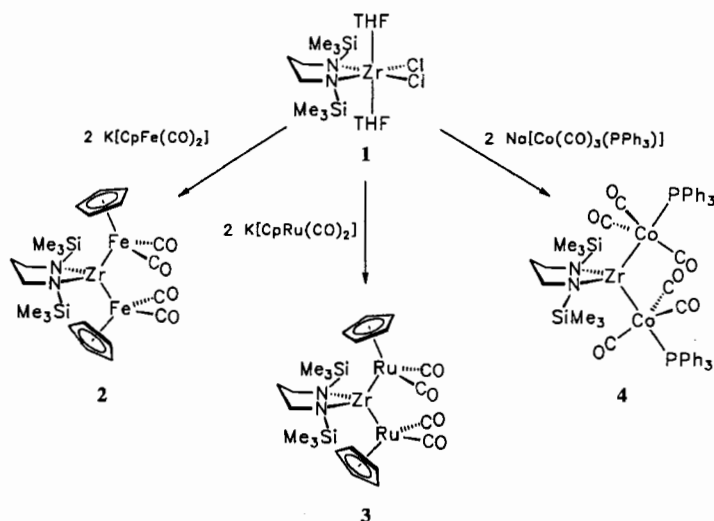
Schema 2. Synthese der  $ZrM_2$ -Heterodimetallkomplexe 2–4.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von 2–8 [a].

2: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.43 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.31 (m, 2 H, $CH_2$ ), 3.32 (m, 4 H, $CH_2N$ ), 4.56 (s, 10 H, Cp); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 1.6 ( $Si(CH_3)_3$ ), 33.0 ( $CH_2$ ), 43.4 ( $CH_2N$ ), 82.8 (Cp), 216.3 (CO); IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 2005 (s), 1941 (vs), 1888 (vs) $cm^{-1}$
3: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.48 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.34 (m, 2 H, $CH_2$ ), 3.17 (m, 4 H, $CH_2N$ ), 4.91 (s, 10 H, Cp); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 1.8 ( $Si(CH_3)_3$ ), 35.5 ( $CH_2$ ), 45.6 ( $CH_2N$ ), 85.7 (Cp), 205.1 (CO); IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 1968 (s), 1908 (s) $cm^{-1}$
4: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.37 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.22 (m, 2 H, $CH_2$ ), 3.39 (m, 4 H, $CH_2N$ ), 6.93–7.02, 7.52–7.69 (m, 30 H, $PPh_3$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 0.9 ( $Si(CH_3)_3$ ), 30.2 ( $CH_2$ ), 43.3 ( $CH_2N$ ), 128.9 (d, $C^3$ , $^3J(P,C)$ = 10.2 Hz), 130.0 ( $C^4$ ), 133.5 (d, $C^2$ , $^2J(P,C)$ = 11.6 Hz), 135.7 (d, $C^1$ , $^1J(P,C)$ = 41.4 Hz), 206.6 (br., CO); $^{31}P$ -NMR: $\delta$ = 60.0; IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 2042 (vw), 1962 (s), 1925 (vs), 1915 (vs) $cm^{-1}$
5: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.37 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.40 (m, 1 H, $H^c$ , $CHH$ ), 2.05 (m, 1 H, $H^e$ , $CHH$ ), 3.23 (ddd, 2 H, $H^a$ , $CHHN$ , $^2J(H^a,H^b)$ = 13.7 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 7.0 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 2.9 Hz), 3.44 (ddd, 2 H, $H^b$ , $CHHN$ , $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 8.8 Hz, $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 2.5 Hz), 4.47 (s, 5 H, Cp); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 0.4 ( $Si(CH_3)_3$ ), 38.4 ( $CH_2$ ), 51.8 ( $CH_2N$ ), 81.8 (Cp), 215.7 (CO); IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 2007 (w), 1947 (s), 1895 (s) $cm^{-1}$
6: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.39 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.52 (m, 1 H, $H^c$ , $CHH$ ), 2.07 (m, 1 H, $H^e$ , $CHH$ ), 3.21 (ddd, 2 H, $H^a$ , $CHHN$ , $^2J(H^a,H^b)$ = 13.0 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 7.7 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 2.8 Hz), 3.40 (ddd, 2 H, $H^b$ , $CHHN$ , $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 8.0 Hz, $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 2.7 Hz), 4.94 (s, 5 H, Cp); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 0.4 ( $Si(CH_3)_3$ ), 38.5 ( $CH_2$ ), 52.1 ( $CH_2N$ ), 84.8 (Cp), 204.9 (CO); IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 2017 (m), 1968 (vs), 1908 (vs) $cm^{-1}$
7: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.07 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.43 (m, 1 H, $H^c$ ), 2.31 (m, 1 H, $H^e$ ), 3.38 (ddd, 2 H, $H^a$ , $^2J(H^a,H^b)$ = 14.2 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 5.1 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 3.0 Hz), 3.64 (ddd, 2 H, $H^b$ , $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 10.8 Hz, $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 1.9 Hz), 3.95 (s, 3 H, $NCH_3$ ), 4.50 (s, 5 H, CpFeZr), 4.54 (s, 5 H, CpFeCp); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 0.5 ( $Si(CH_3)_3$ ), 41.2 ( $CH_2$ ), 47.0 ( $NCH_3$ ), 50.4 ( $CH_2N$ ), 80.9 (CpFeZr), 90.2 (CpFeCp), 215.0 ((CO) $_2$ FeC), 220.1 ((CO) $_2$ FeZr), 283.2 (C=N); IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 2005 (s), 1951 (s), 1924 (s), 1862 (s) $cm^{-1}$
8: $^1H$ -NMR: $\delta$ = 0.04 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ ), 1.47 (m, 1 H, $H^c$ , $CHH$ ), 2.39 (m, 1 H, $H^e$ , $CHH$ ), 3.34 (ddd, 2 H, $H^a$ , $CHHN$ , $^2J(H^a,H^b)$ = 14.0 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 5.7 Hz, $^3J(H^a,H^{e/c})$ = 2.9 Hz), 3.64 (ddd, 2 H, $H^b$ , $CHHN$ , $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 10.4 Hz, $^3J(H^b,H^{e/c})$ = 2.0 Hz), 3.89 (s, 3 H, $NCH_3$ ), 4.99 (s, 5 H, CpRuZr), 5.01 (s, 5 H, CpRuCp); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 0.4 ( $Si(CH_3)_3$ ), 40.8 ( $CH_2$ ), 48.9 ( $NCH_3$ ), 50.0 ( $CH_2N$ ), 84.1 (CpRuZr), 93.3 (CpRuCp), 200.0 ((CO) $_2$ RuC), 208.4 ((CO) $_2$ RuZr), 271.6 (C=N); IR: $\tilde{\nu}(CO)$ = 2015 (s), 1955 (s), 1942 (s), 1876 (s) $cm^{-1}$

[a] Die NMR-Spektren wurden in  $C_6D_6$  bei 200.13 ( $^1H$ ), 50.32 ( $^{13}C$ ) und 81.03 MHz ( $^{31}P$ ), die IR-Spektren in Toluol aufgenommen. Korrekte Elementaranalysen wurden für alle Verbindungen erhalten.

zahlen verschoben sind (Tabelle 1). Von besonderem Interesse ist die Lage der Bande der asymmetrischen  $^{12}C$ -O-Streckschwingung von 3 im Vergleich zu der der entsprechenden Bande von  $[Cp_2Zr\{Ru(CO)_2Cp\}_2]$ <sup>[4]</sup>: Während für 3 eine Bandenverschiebung von  $\Delta\tilde{\nu}(CO)_{as} = 97\text{ cm}^{-1}$  relativ zu der des freien Carbonylmethylats ( $\tilde{\nu}(CO)_{as} = 1896, 1811\text{ cm}^{-1}$ ) fest-

gestellt wurde, beträgt sie für Caseys  $ZrRu_2$ -Verbindung lediglich  $71\text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. Die höhere Lewis-Acidität des Amidozirconiumfragments im Vergleich zu der der  $Cp_2Zr$ -Einheit führt offenbar zu einer stärkeren Ladungsumverteilung über die Metall-Metall-Bindung vom späten zum frühen Übergangsmetall, die dadurch einen höheren kovalenten Charakter erhält.

Die hier diskutierten Unterschiede in den IR-Spektren sollten sich auch in den Molekülstrukturen der Verbindungen widerspiegeln. Um dies zu klären, vor allem aber im Hinblick auf die erstmalige Charakterisierung der Struktur einer  $ZrFe_2$ -Spezies, wurden 2 und 3 röntgenographisch untersucht (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Die

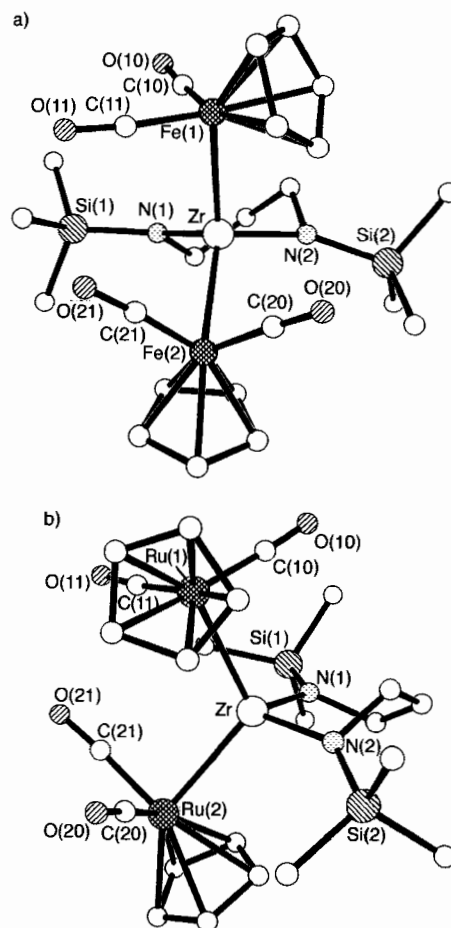
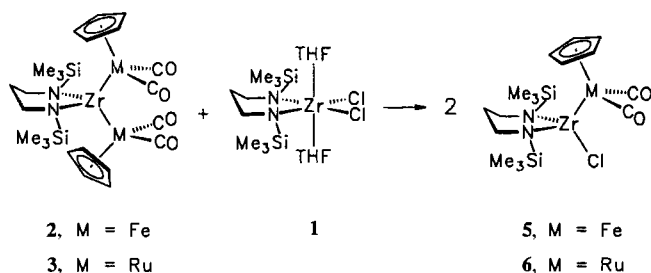


Abb. 1. Molekülstrukturen der nahezu isostrukturellen Komplexe  $[CH_2-(CH_2NSiMe_3)_2Zr\{M(CO)_2Cp\}_2]$  im Kristall. a) 2 ( $M = Fe$ ), ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr-Fe(1) 2.665(2), Zr-Fe(2) 2.664(2), Zr-N(1) 2.036(7), Zr-N(2) 2.040(7), Fe(1)-C(10) 1.720(11), Fe(1)-C(11) 1.720(11), Fe(1)-Cp 2.095(10)–2.111(11), Fe(2)-C(20) 1.722(12), Fe(2)-C(21) 1.712(12), Fe(2)-Cp 2.086(9)–2.121(11). b) 3 ( $M = Ru$ ), ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr-Ru(1) 2.7372(7), Zr-Ru(2) 2.7452(7), Zr-N(1) 2.042(5), Zr-N(2) 2.025(5), Ru(1)-C(10) 1.851(8), Ru(1)-C(11) 1.857(9), Ru(1)-Cp 2.258(7)–2.296(8), Ru(2)-C(20) 1.841(8), Ru(2)-C(21) 1.846(7), Ru(2)-Cp 2.255(7)–2.305(7).

Strukturen dieser beiden isomorph kristallisierenden Verbindungen sind im wesentlichen identisch. In beiden Fällen weist das zentrale Zr-Atom eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie auf (2: N(1)-Zr-N(2) 97.5(3), Fe(1)-Zr-Fe(2) 116.2(1)°; 3: N(1)-Zr-N(2) 97.6(2), Ru(1)-Zr-Ru(2) 115.84(2)°) und ist mit den Eisen- bzw. Ruthenium-Komplexfragmenten durch direkte, unverbrückte Metall-Metall-Bindungen verknüpft. Die Zr-Fe-Bindungslängen liegen in 2 mit 2.665(2) und 2.664(2) Å zwischen denen in  $[MeSi\{SiMe_2N(4-CH_3C_6H_4)\}_2Zr-Fe(CO)_2Cp]$ <sup>[3]</sup> und  $[CH_2(CH_2NSiMe_3)_2-$

(Cp)Zr–Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sup>[17]</sup> (2.605(2) bzw. 2.745(1) Å). Die Zr–Ru-Bindungen in **3** (Zr–Ru(1) 2.7372(7), Zr–Ru(2) 2.7452(7) Å) sind die bei weitem kürzesten in bislang beschriebenen unverbrückten Zr–Ru-Komplexen. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Bindungen in [Cp<sub>2</sub>Zr{Ru(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] (Zr–Ru(1) 2.938(1), Zr–Ru(2) 2.948(1) Å)<sup>[41]</sup> und [Cp<sub>2</sub>Zr(OrBu)Zr–Ru(CO)<sub>2</sub>Cp] (Zr–Ru 2.910(1) Å)<sup>[10]</sup> wesentlich länger. Wolczanski et al. haben in einer theoretischen Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Zr–M-Komplexen darauf hingewiesen, daß der Grad der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und damit der Ladungsumverteilung maßgeblich durch die Zr–M-Bindungslängen bestimmt wird<sup>[11]</sup>. Der Unterschied in den  $\nu$ (CO)-Bandenlagen zwischen den Amidokomplexen und den Cp<sub>2</sub>Zr-Derivaten findet damit seine Entsprechung in den jeweiligen Molekülstrukturen. Wegen der vergleichsweise „offenen“ Koordinationsgeometrie der Zirkoniumzentren in **2** und **3** sowie der sich daraus ergebenden geringeren sterischen Wechselwirkung zwischen den {CpM(CO)<sub>2</sub>}-Fragmenten in beiden Verbindungen ist eine schnelle Rotation um die Zr–M-Bindungen möglich, die auch bei 180 K nicht eingefroren werden konnte<sup>[12]</sup>.

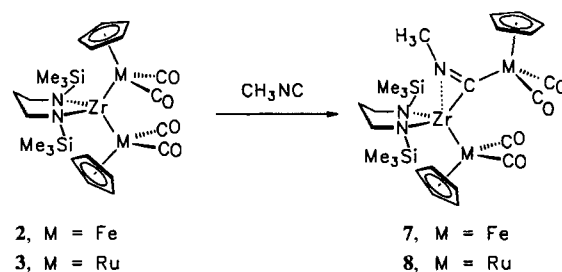
Läßt man **2** sowie **3** mit **1** im Verhältnis von 1:1 reagieren, so werden die Komplexfragmente unter Bildung der Zweikernkomplexe **5** bzw. **6** quantitativ umverteilt<sup>[13]</sup>. Versuche zur Synthese einer ZrFeRu-Heterotrimetallverbindung durch Reaktion von **5** mit [CpRu(CO)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> oder **6** mit [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> führten zu



Produktgemischen, in denen die Zielverbindung bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Daß das {CpM(CO)<sub>2</sub>}-Fragment durch ein Nucleophil verdrängt werden kann und daher mit Cl<sup>–</sup> als Nucleofug konkurriert, ist vermutlich der Grund für die Entstehung des Produktgemisches. Dabei handelt es sich offenbar um ein kinetisches Phänomen und nicht um die Folge eines Umverteilungsgleichgewichts der Dreikernkomplexe, da sich diese bei Komproportionierungsversuchen auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen inert verhalten.

Wegen der Stabilität von **2** und **3** ist es nun möglich, die Reaktivität von Komplexen mit zwei äquivalenten Zr–M-Bindungen systematisch zu untersuchen. Vor dem Hintergrund unserer früheren Studien zur Insertion von polaren ungesättigten Substraten in Zr–M-Bindungen von Zweikernkomplexen<sup>[3]</sup> war es von besonderem Interesse, den Einfluß, den die Insertion in eine der beiden Metall–Metall-Bindungen auf die Reaktivität der anderen hat, zu untersuchen. Da **2** und **3** anders als [Cp<sub>2</sub>Zr{Ru(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>]<sup>[41]</sup> gegenüber CO (1 atm) inert sind, wurde Methylisocyanid als Substrat gewählt. Beide Verbindungen reagieren mit einem Moläquivalent CH<sub>3</sub>NC unter Bildung der Monoinserionsprodukte **7** bzw. **8**, die auch in Gegenwart von Isocyanid im großen Überschuß keine weitere Insertion eingehen.

Die  $\nu$ (CO)-Banden in den IR-Spektren von **7** und **8** sind im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen signifikant verschoben (Tabelle 1): die der C-gebundenen {CpM(CO)<sub>2</sub>}-Fragmente zu höheren und die der Zr-gebundenen {CpM(CO)<sub>2</sub>}-



Einheiten zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies deutet darauf hin, daß die Insertion in eine der beiden Zr–M-Bindungen in der Tat die Eigenschaften der zweiten beeinflusst. Die Ladungsumverteilung zwischen den direkt gebundenen Metallzentren in **7** und **8** ist offenbar wesentlich geringer, wodurch die verbleibende Elektronendichte an den {CpM(CO)<sub>2</sub>}-Fragmenten größer ist, was sich in der geschilderten Weise in den IR-Spektren manifestiert.

Um näheren Aufschluß über die Folgen der Isocyanidinsertion auf die Strukturen zu erhalten, wurde **8** röntgenographisch untersucht (Abb. 2)<sup>[14]</sup>. Ähnlich wie in den Strukturen von **2**

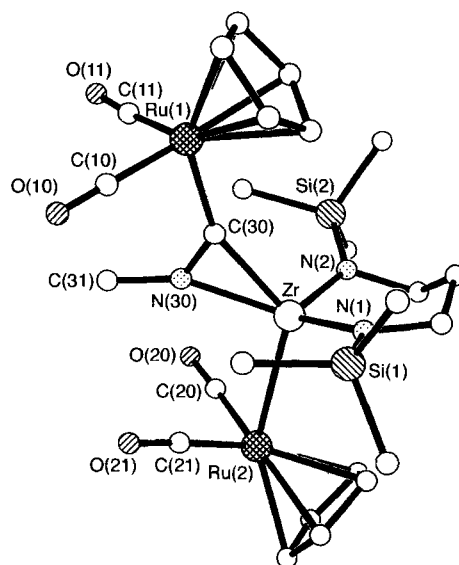


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr–Ru(1) 2.8639(6), Zr–N(1) 2.066(4), Zr–N(2) 2.025(4), Zr–N(30) 2.185(4), Zr–C(30) 2.237(4), Ru(1)–C(10) 1.858(6), Ru(1)–C(11) 1.835(6), Ru(1)–Cp 2.274(5)–2.309(5), Ru(2)–C(20) 1.866(6), Ru(2)–C(21) 1.865(6), Ru(2)–Cp 2.264(14)–2.303(8), Ru(2)–C(30) 2.040(4).

und **3** weist auch das zentrale Zirkoniumatom in **8** eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, wobei der  $\eta^2$ -„Metallaminoacylligand“ eine Bindungsstelle besetzt. Besonders bemerkenswert ist die im Vergleich zur Ausgangsverbindung größere Bindungslänge der verbleibenden Zr–Ru-Bindung (Zr–Ru(2) 2.8639(6) Å). Die daraus resultierende Verringerung der  $\pi$ -Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen diesen beiden Metallzentren ist vermutlich der Grund für die höhere verbleibende Elektronendichte an Ru(1), die sich auch in der  $\nu$ (CO)-Bandenlage im IR-Spektrum widerspiegelt. Wegen der Vergrößerung der Metall–Metall-Bindungslänge sollte man eine erhöhte Reaktivität gegenüber einem zweiten Äquivalent eines Substrats erwarten, was dem festgestellten Verhalten scheinbar widerspricht. Da **7** und **8** sterisch weniger belastet sind als **2** und **3**, muß dieser Befund die Folge einer Änderung der elektronischen Verhältnisse in den Verbindungen sein, ein Aspekt, den wir derzeit näher untersuchen.

## Experimentelles

**2-4:** Zu einem Gemisch aus  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2(\text{thf})_2]$  **1** (550 mg, 1.05 mmol) und dem Alkalimetallcarbonylat **15** werden bei Raumtemperatur 20 mL Toluol und 2 mL THF gegeben. Nach 1 h Rühren werden 20 mg Na-Pulver zugefügt und weitere 2 h gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 25 mL Pentan extrahiert. Nach Filtration wird das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 4 mL Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die Verbindungen **2-4** werden als gelbe, kristalline Feststoffe in 37, 65 bzw. 31 % Ausbeute erhalten.

**5, 6:** Ein Gemisch aus **2** oder **3** (0.5 mmol) und **1** (260 mg, 0.5 mmol) wird in 10 mL Benzol gelöst und die Lösung gerührt. Nach 24 h ist die Bildung von **5** bzw. **6** abgeschlossen. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum und Waschen des Rückstands mit kaltem Pentan werden die festen Produkte in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert.

**7, 8:** Eine Lösung von 0.29 mmol  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Zr}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ; **2**,  $\text{Ru}$ ; **3**) in 5 mL Toluol wird mit 16.5  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_3\text{NC}$  (0.29 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 5 mL Diethylether extrahiert. Nach Filtration wird der Extrakt auf ca. 3 mL eingedunstet und bei  $-60^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Verbindungen **7** und **8** werden als gelbe, kristalline Feststoffe erhalten (Ausbeute: 62 bzw. 67 %). Die gleichen Produkte werden mit  $\text{CH}_3\text{NC}$  im Überschuss isoliert.

Eingegangen am 24. Januar 1996 [Z8748]

**Stichworte:** Heterodimetallkomplexe · Zirkoniumverbindungen

- [1] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676.
- [2] a) M. Herberhold, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 964; b) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- [3] B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 219.
- [4] a) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, *3*, 504; b) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205.
- [5] T. Bartik, H. Windisch, A. Sorkau, K.-H. Thiele, C. Kriebel, A. Herfurth, M. Tschoerner, G. Zucchi, G. Pályi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 201.
- [6] a) H. Bürger, D. Beiersdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 111; b) K. Wiegel, H. Bürger, *ibid.* **1976**, *426*, 301; c) D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Gschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 343; d) H. Bürger, W. Gschwandtner, G. R. Liewald, *ibid.* **1983**, *259*, 145.
- [7] S. Friedrich, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1995**, *14*, 5344.
- [8] Die Verschiebung der asymmetrischen  $^{12}\text{C}$ -O-Streckschwingung kann als Maß für die Akzeptorstärke des Lewis-aciden Metallfragments relativ zu der der Base  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]^-$  verwendet werden: R. A. Fischer, T. Priermeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4306, zit. Lit.
- [9] Kristallstrukturdaten von **2**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 661.67$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.333(3)$ ,  $b = 13.001(3)$ ,  $c = 19.364(4)$  Å,  $\beta = 96.58(3)^\circ$ ,  $V = 2834.30$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.551$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1352$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.42$  mm<sup>-1</sup>. Gelbe Kristalle ( $0.37 \times 0.32 \times 0.32$  mm<sup>3</sup>) in Lindemann-Kapillaren unter Ar. Strukturlösung durch Schweratommethode und Verfeinerung gegen  $F^2$  für 2725 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $1/\sigma(I) > 3$ . Insgesamt 5394 gemessene Reflexe ( $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ) mit einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer bei 295 K. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme derer an der zweifach fehlgeordneten Methylengruppe C(9) (60:40); die Wasserstoffatome der Cp-Ringe wurden in Differenz-Fourier-Analysen lokalisiert, die übrigen in idealisierten Positionen mit  $U_{\text{iso}} = 0.11$  (Cp) und  $0.08$  Å<sup>2</sup> verfeinert.  $R = 0.0559$ ,  $R_w = 0.0554$  für 308 Parameter. Verwendete Programme: Lit. [16a-c]. – Kristallstrukturdaten von **3**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 752.06$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.3944(9)$ ,  $b = 13.196(2)$ ,  $c = 19.5280(14)$  Å,  $\beta = 96.191(5)^\circ$ ,  $V = 2919.1(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.711$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1496$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12.181$  mm<sup>-1</sup>. Gelbe, quaderförmige Kristalle ( $0.48 \times 0.40 \times 0.40$  mm<sup>3</sup>) in Lindemann-Kapillaren unter Ar. Strukturbestimmung mit Direkten Methoden; Verfeinerung gegen  $F^2$  für 3907 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe; 4138 gemessene Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0610$ , max./min. Transmission 0.386/0.125) mit einem Siemens-P4-Diffraktometer ( $\theta_{\text{max}} = 56.74^\circ$ ) bei 293 K. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme derer an der zweifach fehlgeordneten Methylengruppe C(9) (60:40); die Wasserstoffatome der Cp-Ringe wurden in Differenz-Fourier-Analysen lokalisiert, die übrigen in idealisierten Positionen mit  $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$  (Cp) und  $1.5 U_{\text{eq}}$  (benachbarte C-Atome) verfeinert.  $R_1 = 0.0379$ ,  $wR_2 = 0.0961$  ( $I/\sigma(I) > 2$ ) und  $R_1 = 0.0432$ ,  $wR_2 = 0.2808$  (alle Reflexe);  $\text{GOF}(F^2) = 1.113$  für 316 Parameter. Verwendete Programme: Lit. [16d]. – Lit. [14b].
- [10] C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665.
- [11] G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. Zonnevylle, *Organometallics* **1988**, *7*, 1967.
- [12] Im Unterschied hierzu konnte bei  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  die Rotation um die Zr-Ru-Bindungen bei 180 K eingefroren werden [4].
- [13] Die zweikernigen Verbindungen **5** und **6** können auch durch Umsetzung von **1** mit einem Moläquivalent  $\text{K}[\text{CpM}(\text{CO})_2]$  hergestellt werden.
- [14] a) Kristallstrukturdaten von **8**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 793.12$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.8252(9)$ ,  $b = 13.0511(9)$ ,  $c = 23.089(2)$  Å,  $\beta = 95.720(6)^\circ$ ,  $V = 3245.8(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.623$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1584$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.340$  mm<sup>-1</sup>. Gelbe Kristalle ( $0.50 \times 0.40 \times 0.38$  mm<sup>3</sup>) in Lindemann-Kapillaren unter Ar. Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung bezüglich  $F^2$  für 5665 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe aus einer Gesamtzahl von 7245 mit einem Siemens-P4-Diffraktometer gemessenen ( $R_{\text{int}} = 0.0212$ , max./min. Transmission 0.300/0.233) mit ( $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ) bei 293 K. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme derer am zweifach fehlgeordneten Cp-Ring an Ru(2) (70:30); die Wasserstoffatome an den Methyl- und Methyl-C-Atomen wurden in idealisierten Positionen fixiert mit  $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$  (Cp) und  $1.5 U_{\text{eq}}$  (benachbarte C-Atome).  $R_1 = 0.0335$ ,  $wR_2 = 0.0765$  ( $I/\sigma(I) > 2$ ) und  $R_1 = 0.0531$ ,  $wR_2 = 0.0882$  (alle Reflexe),  $\text{GOF}(F^2) = 1.050$  für 328 Parameter. Verwendete Programme: Lit. [16d]. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-36“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax.: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] a) M. Brookhart, W. B. Studabaker, R. Husk, *Organometallics* **1987**, *6*, 1141; b) K. Noak, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1555; c) A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1135; d) D. Seyferth, M. D. Millar, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 373.
- [16] a) SHELX76: G. M. Sheldrick, University of Cambridge, **1976**; b) SHELX86: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986**; c) DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158; d) SHELXTL: Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1994**.

## NMR-spektroskopische Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses ungeschützter Aminosäuren mit $\text{C}_2$ -chiralen Palladiumverbindungen

Bernd Staubach und Joachim Buddrus\*

$\alpha$ -Aminosäuren sind wichtige Verbindungen in Chemie und Biochemie. Im Mittelpunkt der Synthese stehen sowohl die *R*- als auch die *S*-konfigurierten Verbindungen sowie solche mit zusätzlichen Substituenten in  $\alpha$ - oder anderen Positionen<sup>[1-3]</sup>. Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wird die chirale Aminosäure in der Regel chemisch modifiziert und NMR-spektroskopisch oder chromatographisch analysiert. Für die NMR-Analyse<sup>[4]</sup> wird die Aminosäure mit chiralen Carbonsäurechloriden unter Schotten-Baumann-Bedingungen<sup>[5]</sup> oder mit chiralen Phosphonsäureestern<sup>[6]</sup> in Diastereomere überführt; bei beiden Methoden muß das Diastereomeregemisch vor der NMR-Analyse aufgearbeitet werden. Auch mit wasserlöslichen chiralen Lanthanoidenshiftreagentien ist die NMR-Analyse möglich, doch treten häufig Linienverbreiterungen auf, die auf paramagnetische Relaxation zurückzuführen sind<sup>[7]</sup>. Zur gaschromatographischen Analyse wird die Aminosäure in zwei Reaktionsschritten in den *N*-Acylester überführt und das Derivat an einer chiralen stationären Phase untersucht<sup>[8,9]</sup>. Die flüssigchromatographische Analyse ist entweder nach Umwandlung in Diastereomere (mit chiralen Isothiocyanaten<sup>[10]</sup>) an einer achiralen Phase oder mit den freien Aminosäuren unter Umkehrphasen-Bedingungen mit chiralen Auxiliaren in der mobilen<sup>[11]</sup> oder der stationären Phase<sup>[12]</sup> möglich; Probleme treten bei der UV-Detektion von aliphatischen freien Aminosäuren auf<sup>[13]</sup>. Die kapillarelektrophoretische Analyse gelingt

[\*] Prof. Dr. J. Buddrus, Dipl.-Chem. B. Staubach  
Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie an der Universität  
Postfach 101352, D-44013 Dortmund  
Telefax: Int. +231/1392-120