

0.40 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren wurde das leicht gelbe Gemisch mit Et₂O (\approx 5 mL) versetzt. Ein weißer Niederschlag bildete sich, wurde abgetrennt, mit Et₂O gewaschen und unter N₂ getrocknet. Nach Umkristallisieren aus THF/Et₂O resultierte ein weißer, mikrokristalliner Komplex (0.30 g, 87%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 3.18 (s, 4H), 3.15 (sept, J = 6.5 Hz, 4H), 2.96–2.77 (m, 16H), 2.67–2.55 (m, 8H), 2.30 (s, br, 6H), 1.26 (d, J = 6.5 Hz, 12H), 1.24 (d, J = 6.5 Hz, 12H); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 58.9, 57.9, 54.9, 50.4, 50.2, 19.9, 19.0; FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2253 (C≡N), 1093 (ClO₄⁻), 624 (ClO₄⁻). Korrekte C, H, N Analyse.

[(*i*Pr₄dtne)Cu₂(μ -O)₂] (ClO₄)₂: Bei –80 °C wurde trockener Sauerstoff 15 min durch eine Lösung von [<(*i*Pr₄dtne)Cu₂(CH₃Cl₂)₂] (ClO₄)₂ (0.20 g, 0.23 mmol) oder vom analogen Komplex mit [D₂]₂*i*Pr₄dtne in CH₂Cl₂ (10 mL) geleitet, was zu einer tief orangefarbenen Lösung des Komplexes führte. Der Komplex wurde umgehend spektroskopisch untersucht.

Ligand-Oxidationsprodukte: Erwärmung einer Lösung von [<(*i*Pr₄dtne)Cu₂(μ -O)₂] (ClO₄)₂ [0.080 g (0.093 mmol) Kupfer(I)-Komplex] in CH₂Cl₂ (5 mL) auf Raumtemperatur führte zu einer blaugrünen Lösung. Nach Zugabe von wässriger NH₃-Lösung (5 mL) wurde das Gemisch mit CH₂Cl₂ (3 × 5 mL) extrahiert. Entfernung des Lösungsmittels führte zu *i*Pr₄dtne als Öl (0.035 g, 92%). ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.89–2.84 (m, 7H), 2.69–2.60 (m, 12H), 2.56–2.50 (m, 8H), 0.98 (d, J = 6.5 Hz, 6H), 0.94 (d, J = 6.5 Hz, 12H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 56.6, 56.0, 55.7, 54.8, 54.5, 53.2, 52.8, 52.7, 18.7, 18.3. LREI-MS *m/z* (rel. Int.) 410.3 (2, M^+), 312.2 (25, [M – 2*i*-Pr – Me]⁺), 226.2 (100, [M – *i*Ptaac – CH₂]⁺). Als zusätzliches Produkt wurde [D₆]₂Aceton durch GC/MS-Analyse der Lösung (nach Silicagel-Filtration) als Zerfallsprodukt des deuterierten Analogons in THF nachgewiesen.

Eingegangen am 22. Juli 1996 [Z 9366]

Stichworte: Enzymmimetica · Kupfer · N-Liganden · Sauerstoffaktivierung

- [1] Übersichtsartikel: a) K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 219–328; b) K. D. Karlin, Z. Tyeklár, *Adv. Inorg. Biochem.* **1994**, *9*, 123–172; c) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737; d) S. Fox, K. D. Karlin, in *Active Oxygen in Biochemistry* (Hrsg.: J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Lieberman), Blackie, Glasgow, **1995**, S. 188–231.
- [2] a) Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubietka, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677–2689; b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *ibid.* **1992**, *114*, 1277–1291; c) K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *ibid.* **1994**, *116*, 12079–12080; d) J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2040–2042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1969–1971; e) A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **1996**, *273*, 1848–1850.
- [3] a) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400; b) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. D. Wilkinson, G. Pan, C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8865–8866; c) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *ibid.* **1996**, im Druck; d) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *ibid.* **1994**, *116*, 9785–9786.
- [4] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, im Druck.
- [5] N. Tanaka, Y. Kobayashi, S. Takamoto, *Chem. Letters* **1977**, 107–108; K. Wieghardt, I. Tolksdorf, W. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1230–1235; A. Geilenkirchen, K. Wieghardt, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1333–1335; D. Hanke, K. Wieghardt, B. Nuber, R.-S. Lu, R. K. McMullan, T. F. Koetzle, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4300–4305; A. J. Blake, T. M. Donlevy, P. A. England, I. A. Fallis, S. Parsons, S. A. Ross, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1981–1982.
- [6] UV-Vis (CH₂Cl₂, –80 °C): λ_{max} (ε [M⁻¹ cm⁻¹]) 414 (14000), 316 nm (13000); EPR (CH₂Cl₂, 9.4 GHz, –154 °C): kein Signal; Raman-Resonanz-Spektroskopie (gefrorene CH₂Cl₂-Lösung, –154 °C, $\lambda_{\text{ex}} = 457.9$ nm, nur ¹⁸O-empfindliche Peaks aufgeführt): 600 (¹⁸O₂; 582, 574) cm⁻¹.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von [<([D₂]₂*i*Pr₄dtne)Cu₂(μ -O)₂] (SbF₆)₂ · 3CH₂Cl₂-braune Nadel (0.75 × 0.16 × 0.16 mm): C₂₉H₄₄D₂Sb₂Cl₆Cu₂F₁₂N₄O₂, *M* = 1366.35, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 9.8046(1), *b* = 14.3591(2), *c* = 18.4060(2) Å, α = 93.921(1), β = 103.611(1), γ = 102.646(1)°, *V* = 2437.70(5) Å³, *Z* = 2 bei 173(2) K; $\rho_{\text{ber.}}$ 1.864 g cm⁻³; *D*_{max} = 49.98; Mo-K_α-Strahlung. Die Datensammlung erfolgte mit einem Siemens-SMART-System, und die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Niedrigwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoff-Atomlagen wurden berechnet und mit fester Geometrie am Trägeratom isotrop verfeinert. Die Verfeinerung von 602 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*²-Werte mit SHEXLXTL V5.0 ergab mit 8216 Reflexen [*I*>2σ(*I*)] einen *R*1-Wert von 0.0544 und einen *wR*2-Wert von 0.1318. Die letzten Maxima und Minima der Elektronendichte betragen 1.207 bzw. –0.952 e⁻ Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-133“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinter-

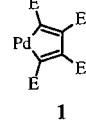
legt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [8] a) K. Wieghardt, U. Bossek, L. Zsolnai, G. Huttner, G. Blondin, J.-J. Girerd, F. Babonneau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 651–653; b) J. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H.-R. Chang, Q. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1988**, 700–702; c) U. Bossek, T. Weyhmüller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6387–6388; d) S. Pal, M. M. Olmstead, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4708–4715.
- [9] Experimentelles, siehe Lit. [3a] und K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506–9514.
- [10] H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 408–415.
- [11] K. D. Karlin, M. S. Haka, R. W. Cruse, G. J. Meyer, A. Farooq, Y. Gultneh, J. C. Hayes, J. Zubietka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1196–1207.
- [12] a) R. P. Houser, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., N. J. Blackburn, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10745–10746; b) J. A. Halfen, W. B. Tolman, *Inorg. Synth.* **1996**, *32*, im Druck.

Herstellung enantiomerenreiner 5-Palladatricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptane und deren Umsetzung zu enantiomerenreinen, helical chiralen Pd-Komplexen**

A. Stephen K. Hashmi,* Frank Naumann,
Ralf Probst und Jan W. Bats

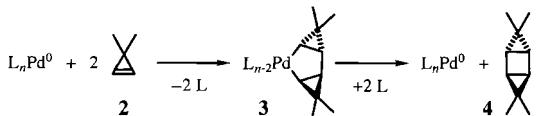
1971 stellten Maitlis et al. fest, daß aus Pd⁰-Komplexen und Acetylendicarbonsäuredialkylestern stabile Palladole **1** (E = CO₂R) entstehen.^[1] In der Folgezeit wurde die Chemie dieser Verbindungen von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht.^[2] Von herausragender Bedeutung für die Organische Chemie war schließlich die von Trost und Tanoury^[3a] 1987 gemachte Entdeckung, daß Palladole als Cycloisomerisierungskatalysatoren einzigartige, synthetisch hochinteressante Reaktionen ermöglichen (Enin-Metathese und verwandte Umsetzungen). In einigen dieser Cycloisomerisierungen werden aus achiralen Ausgangsverbindungen racemische Produkte mit einem oder mehreren Stereozentren gebildet.^[3] Während die Diastereoselektivität dieser Reaktionen bezüglich im Edukt vorhandener Stereozentren bereits untersucht wurde, ist bislang kein chiraler Katalysator bekannt, der eine asymmetrische Induktion bewirkt.^[4] Wir haben uns daher die Synthese chiraler Komplexe mit Palladol-ähnlicher Grundstruktur, die enantioselektive Varianten der genannten Reaktionen katalysieren, zum Ziel gesetzt. Ermutigend waren dabei neuere Berichte über eine äußerst erfolgreiche Verwendung von achiralen Palladacyclen mit Kohlenstoffliganden als Katalysatoren für Heck- und Kreuzkupplungs-Reaktionen.^[5]



Um das Chiralitätszentrum möglichst nahe an das Metallzentrum heranzubringen, wählten wir Cyclopropane als Homologe Olefine. Aus Arbeiten von Binger et al. ist bekannt,^[6a, b, f] daß Pd⁰-Komplexe an 1- und 2-Position unsubstituierte Cyclopropene **2** zu Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexanen **4** dimerisieren.^[6] Mit

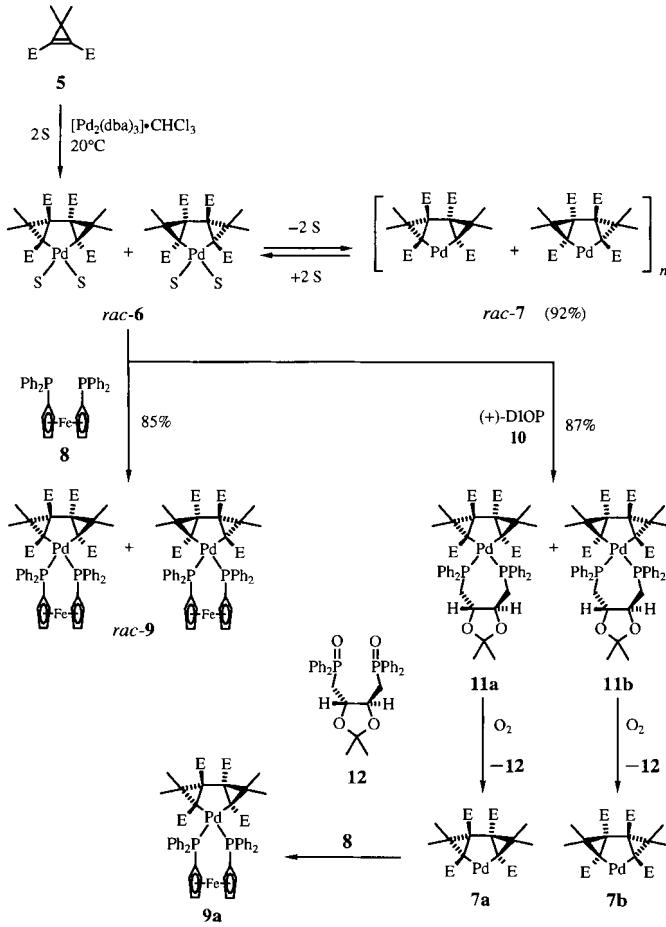
[*] Dr. A. S. K. Hashmi, Dipl.-Ing. F. Naumann, Dipl.-Chem. R. Probst, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. +69/79829464
E-mail: hashmi@chemie.uni-frankfurt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. A. S. K. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Justus-von-Liebig-Stipendium und Prof. Dr. J. Mulzer für dessen großzügige Unterstützung. Die Edelmetallsalze wurden von der Degussa AG gespendet.



stabilisierenden Liganden L konnten die als Zwischenstufen vermuteten 5-Palladatricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptane (PTHe) 3 isoliert werden.^[17] Diese Komplexe weisen die gezeigte C_2 -Symmetrie auf, die C_s -symmetrischen Verbindungen treten nur bei analogen Nickelkomplexen als Nebenprodukte auf. Bekannt war aber auch, daß Cyclopropene von Übergangsmetallen unter Bildung von Vinylcarben-Komplexen geöffnet werden können^[6f, 8] und daß mit den bislang untersuchten 1,2-disubstituierten Cyclopropenen keine PTHe gebildet werden.^[9]

Wir hofften nun, in Analogie zu den von Maitlis beschriebenen Palladolen mit Estergruppen-substituierten Cyclopropenen die PTHe auch ohne zusätzlich stabilisierende Liganden isolieren zu können. Die dazu notwendigen 1,2-Dicarboxyalkyl-3,3-dimethylcyclopropene **5** sind nach der Methode von Franck-Neumann leicht zugänglich.^[10] Aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{dba} = \text{Dibenzylidenaceton}$) und **5** erhielten wir das PTH *rac*-**7** in 92 % Ausbeute (Schema 1). Diese intensiv gelb gefärbte Verbindung ließ sich problemlos säulenchromatographisch reinigen und konnte ohne merkliche Zersetzung mehrere Monate gelagert werden.^[11] Vermutlich weist *rac*-**7** wie **1**, in dem die beiden freien Koordinationstellen am Palladiumatom von den Carbonylgruppen der Carbonsäureestersubstituenten benachbarter PTHe besetzt werden, eine polymere Struktur auf.^[11] Die gute Löslichkeit von *rac*-**7** in Aceton lässt sich durch ein Aufbrechen



Schema 1. Synthese und Reaktionen von *rac*-6/*rac*-7. E = CO₂Me, S = Aceton.

des Polymers zu Monomeren **6** erklären. Produkte mit drei oder vier Cyclopropaneinheiten, wie sie von Binger et al. bei der Reaktion von **2** mit Pd^0 -Verbindungen ebenfalls beschrieben wurden,^[6, 7] konnten wir nicht nachweisen.

Es stellte sich nun die Frage, ob in **rac-7** die in diesem Fall für eine chirale Verbindung notwendige C_2 - oder eine C_s -symmetrische Anordnung vorliegt. Durch Komplexbildung mit 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen **8** wurde die gut kristallisierende Verbindung **rac-9** erhalten, dessen Röntgenstrukturanalyse den Beweis für die Konstitution und die *anti*-Anordnung der beiden Dreiringe in **7** lieferte.^[12] Unmittelbarer ließ sich die C_2 -Symmetrie durch Koordination an den zweizähnigen, C_2 -symmetrischen und chiralen Liganden (+)-2,3-*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphanyl)butan ((+)-DIOP) **10** nachweisen. Hierbei entstanden die beiden diastereomeren Komplexe **11a** und **11b**, die sich mit HPLC problemlos trennen ließen. Bei einer C_s -symmetrischen Anordnung wäre nur ein Produkt zu erwarten. Durch diese Trennung des racemisch gebildeten PTHs sind beide Enantiomere von **7** gleich gut zugänglich. Allerdings blockiert nun das zweizähnige Diphosphan die Koordinationsstellen für ein Substrat. Um zu einem potentiellen Katalysator zu gelangen, muß der (+)-DIOP-Ligand abgespalten werden, was z. B. durch Oxidation mit Luftsauerstoff gelingt.^[13] Dabei wird enantiomerenreines **7** und das chirale Bis(phosphinanoxid) **12** erhalten.^[12, 14, 15]

Da die relative Konfiguration in den beiden Diastereomeren von **11** noch nicht zugeordnet worden war, wurde mit dem aus **11a** erhaltenen Enantiomer **7a** der Komplex **9a** gebildet (Tabelle 1) und röntgenographisch untersucht (Abb. 1).^[12] Die abso-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **7a** und **9a**.

7a: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2985, 2946, 2905, 2867, 1695, 1671, 1433, 1224, 1106 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 1.30 (s, 6 H, Me), 1.87 (s, 6 H, Me), 3.35 (s, 6 H, OMe), 3.49 (s, 6 H, OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 20.30 (q, 2 C), 27.31 (q, 2 C), 35.84 (s, 2 C), 39.50 (s, 2 C), 47.76 (s, 2 C), 50.37 (q, 2 C), 50.93 (q, 2 C), 173.42 (s, 2 C), 173.90 (s, 2 C); MS(FAB): m/z : 474 (10) [$(^{106}\text{Pd})\text{M}^+$], 415 (16), 391 (30), 131 (16), 87 (36); $[\alpha]_D^{25}$ = -216 (c = 1.25 in Aceton)

9a: Schmp. 215 $^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2938, 2903, 2865, 1705, 1664, 1435, 1304, 1212, 1094, 745, 693 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.05 (s, 6 H, Me), 1.24 (s, 6 H, Me), 2.98 (s, 6 H), 3.48 (s, 6 H), 3.76 (s, 2 H), 4.14 (s, 2 H), 4.21 (s, 2 H), 4.53 (s, 2 H), 7.43 (m, 12 H), 7.64 (m, 4 H), 8.14 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; erste Multiplettizität ($^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplung); zweite ($^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ -Kopplung(en)) mit Angabe der Kopplungskonstante(n)): δ = 19.91 (q, d, J = 12.0 Hz, 2 C), 26.82 (q, d, J = 11.6 Hz, 2 C), 36.06 (s, 2 C), 49.77 (q, 2 C), 50.98 (q, 2 C), 52.29 (s, t, J = 24.0 Hz, 2 C), 54.68 (s, dd, J = 114.4 Hz, 719.6 Hz, 2 C), 72.17 (d, t, J = 15.2 Hz, 2 C), 73.02 (d, d, J = 18.0 Hz, 2 C), 74.20 (d, t, J = 27.2 Hz, 2 C), 75.58 (d, t, J = 30.8 Hz, 2 C), 76.55 (s, t, J = 57.4 Hz, 2 C), 127.74 (d, t, J = 28.0 Hz, 4 C), 127.97 (d, t, J = 28.0 Hz, 4 C), 129.69 (d, 2 C), 130.15 (d, 2 C), 132.82 (s, t, J = 104.0 Hz, 2 C), 134.32 (d, t, J = 40.0 Hz, 4 C), 134.87 (d, t, J = 36.0 Hz, 4 C), 135.70 (s, t, J = 116.0 Hz, 2 C), 174.10 (s, 2 C), 175.01 (s, t, J = 20.0 Hz, 2 C); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ = 13.22; MS(FAB): m/z : 1027 (3) [$(^{106}\text{Pd}^{56}\text{Fe})\text{M}^+ - \text{H}$], 997 (4), 969 (1), 660 (69), 154 (100); C,H-Analyse für $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{FeO}_8\text{P}_2\text{Pd}$: ber. C 60.69, H 5.09; gef. C 60.42, H 5.35; $[\alpha]_D^{25}$ = +95 (c = 0.35 in CHCl_3)

lute Konfiguration wurde über den anomalen Dispersionseffekt zu ($1R,2R,4R,6R$) bestimmt.^[12] Bemerkenswerterweise liegt in **9a** nicht die für Pd-Zentren in der formalen Oxidationsstufe + II zu erwartende quadratisch-planaren Koordination vor. Die C-Pd-C- und die P-Pd-P-Ebenen sind gegeneinander verkippt. Der Phosphanligand wird auf die Seite des nach hinten gebogenen Dreirings und damit weg von der Estergruppe verschoben – diese Wechselwirkung soll später zum Chiralitätstransfer auf ein Katalysesubstrat genutzt werden. Daß die Verkippung im wesentlichen kein Packungs-, sondern ein intramolekularer Effekt

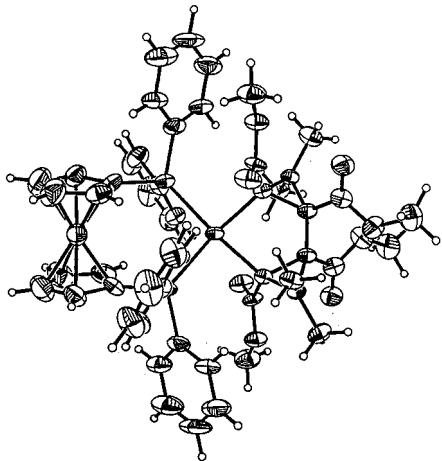


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 9a.

ist, wird durch die Ähnlichkeit der Strukturen von *rac*-9 und 9a bewiesen. Die Abweichung von einer quadratisch-planaren Geometrie beträgt im ersten Fall 28.4(1) und im zweiten Fall sogar 30.4(2) $^{\circ}$ (Winkel zwischen der C-Pd-C- und der P-Pd-P-Ebene)! Daher sind in 9 nicht nur die vier Kohlenstoffatome des fünfgliedrigen Palladacyclus Chiralitätszentren, sondern 9 ist darüber hinaus helical chiral bezüglich des Metallzentrums.^[16] Das Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-Gerüst setzt sich damit ausschließlich aus quartären Kohlenstoffatomen zusammen, von denen nur zwei keine stereogenen Zentren sind. Nach unserer Kenntnis ist 9a das erste Beispiel für ein enantiomerenreines, bezüglich des Palladiumatoms helical chirales Palladacyclopantan.^[17]

Die röntgenographischen Analysen von *rac*-9 und 9a ergaben, daß die beiden Molekülstrukturen im Kristall weitgehend deckungsgleich sind: 9a ist exakt C_2 -symmetrisch (Achse durch Fe und Pd), *rac*-9 nähert sich einer C_2 -Symmetrie gut an. Der Winkel zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden der Ferroceneinheit beträgt 4 $^{\circ}$. Die Pd-C-Bindungslängen stimmen mit bekannten Werten ähnlicher Verbindungen überein. Die Pd-P-Bindungslängen sind mit 2.39 Å signifikant länger als die von anderen Pd^{II}-Komplexen mit 8 bislang bekannten Werte.^[18] Dies könnte die vergleichsweise leichte Entferbarkeit dieser zweizähnigen Liganden erklären.

Zwar gelingt die Diasteromerentrennung von 11a und 11b durch HPLC, doch sollte man den Umweg über die Komplexbildung mit chiralen Phosphanen und die an die Trennung anschließende Dekomplexierung durch den Einbau von chiralen Substituenten in die Cyclopropene vermeiden können – dann würden statt der Enantiomere 7a und 7b zwei chromatographisch (an achiraler Phase) trennbare Diastereomere entstehen. Hierzu untersuchen wir derzeit Cyclopropencarbonsäureester chiraler Alkohole.

Experimentelles

400 mg (2.17 mmol) in 20 mL Aceton gelöstes 5 wurden bei Raumtemperatur zu einer gut gerührten Suspension von 400 mg (386 μ mol) [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃ in 100 mL Aceton gegeben. Die zunächst dunkelviolette Reaktionsmischung wird unter vollständiger Auflösung von [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃ innerhalb von etwa 3 h gelb. Nach insgesamt 15 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Aceton/n-Hexan (3/2) gereinigt (337 mg, *rac*-7, 92%, gelber Feststoff).

Eingegangen am 10. Juli 1996 [Z9320]

Stichworte: Cyclopropene · Palladium · P-Liganden · Sandwichkomplexe · Zweikernkomplexe

- [1] a) K. Moseley, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* 1971, 1604–1605; b) P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russel in Lit. [1 c], Vol. 6, S. 455–469; c) *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford 1982.
- [2] T. Ito, S. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1972, 629–630; D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, P. M. Maitlis, *ibid.* 1972, 1273–1274; K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 169–175; T. Ito, S. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 1974, 73, 401–409; H. Suzuki, K. Itoh, I. Matsuda, Y. Ishii, *Chem. Lett.* 1975, 197–198; H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 8494–8500; L. D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai, J. A. Ibers, *ibid.* 1978, 100, 8232–8238. Für die umfangreichen Arbeiten von tom Dieck siehe exemplarisch: H. tom Dieck, C. Munz, C. Müller, *J. Organomet. Chem.* 1990, 384, 243–255.
- [3] a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4753–4755; b) *ibid.* 1988, 110, 1636–1638; c) B. M. Trost, M. K. Trost, *ibid.* 1991, 113, 1850–1852; d) *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 3647–3650; e) B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1130–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1085–1087; f) B. M. Trost, M. Yanai, K. Hoogsteen, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5294–5295; g) B. M. Trost, V. K. Chang, *Synthesis* 1993, 824–832; h) B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2183–2184.
- [4] Für Enin-Metathesen und verwandte Reaktionen sind bisher nur Palladole als Katalysatoren bekannt, Diphosphane wirken inhibierend. Daher ist es nicht möglich, wie jüngst für die Enin-Cycloisomerisierung erstmals beschrieben (A. Goeke, M. Sawamura, R. Kuwano, Y. Ito, *Angew. Chem.* 1996, 108, 686–687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 662–663), auf einen der zahlreichen bekannten chiralen, nichtracemischen Diphosphanliganden zurückzugreifen.
- [5] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1844–1848; M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *ibid.* 1995, 107, 1992–1993 bzw. 1995, 34, 1848–1849; W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *ibid.* 1995, 107, 2602–2605 bzw. 1995, 34, 2371–2374.
- [6] a) P. Binger, J. McMeeking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 1980, 113, 2372–2382; b) P. Binger, U. Schuchardt, *ibid.* 1981, 114, 1649–1655; c) W. Keim, A. Behr, M. Röper in Lit. [1 c], Vol. 8, S. 371–461; d) P. W. Jolly in Lit. [1 c], Vol. 8, S. 615–647; e) D. B. Grotjahn, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, L. S. Hegedus), Pergamon, Oxford, 1995, S. 741–770; f) P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* 1987, 135, 77–151. Für neuere Befunde siehe: g) S. Untied, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 1994, 127, 1511–1515.
- [7] P. Binger, H. M. Büch, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 1982, 94, 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 62–63.
- [8] H.-H. Stechl, *Chem. Ber.* 1964, 97, 2681–2688; R. P. Hughes, M. E. King, D. J. Robinson, J. M. Spotts, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8919–8920; S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *ibid.* 1992, 114, 3974–3975.
- [9] H. M. Büch, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1982.
- [10] C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* 1977, 33, 745–749, 751–755; T. Ohta, H. Takaya in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford 1991, S. 1185–1205.
- [11] Auch nach längerem Erhitzen auf 70 °C in Toluol trat wie mit 1 keine reduktive Eliminierung ein.
- [12] Kristallstrukturanalysen von *rac*-9 und 9a: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu_{Kα}-Strahlung, Raumtemperatur, empirische Absorptionskorrektur basierend auf Φ -Scans, Strukturbestimmung mit Direkten Methoden (SIR 92), Wasserstoffatome aus Differenzdichten und verfeinert mit isotropen Temperaturfaktoren für *rac*-9; C-, Fe-, O-, P- und Pd-Atome anisotrop. – *rac*-9: C₅₂H₅₂FeO₈P₂Pd·C₃H₆O, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$; $a = 11.650(2)$, $b = 14.107(5)$, $c = 15.904(5)$ Å, $\alpha = 90.42(3)$, $\beta = 103.68(2)$, $\gamma = 97.94(2)$ °; $V = 2513$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.437$ g cm⁻³, $\mu = 63.4$ cm⁻¹; Halbkugel bis $2\theta = 110$ °; 6646 Reflexe mit $I > 0$; 835 Parameter verfeinert, $R = 0.033$; $R_w = 0.037$; max. Restelektronendichte 0.43 e Å⁻³. – 9a: C₅₂H₅₂FeO₈P₂Pd, orthorhombisch, Raumgruppe C22₁; $a = 15.284(2)$, $b = 19.290(5)$, $c = 16.560(3)$ Å; $V = 4882$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.400$ g cm⁻³; $\mu = 64.8$ cm⁻¹; Quadrant bis $2\theta = 114$ °; 3281 Reflexe mit $I > 0$; 311 Parameter verfeinert, $R = 0.040$; $R_w = 0.049$; min./max. Restelektronendichte –1.42/0.65 e Å⁻³; Flack-Parameter $x = 0.00(1)$. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-143“ 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@chemistry.cam.ac.uk).
- [13] Die Dekomplexierung gelingt mit [PdCl₂(H₃NNC)]₂ oder [Cu(OAc)₂] ebenfalls in guten Ausbeuten.
- [14] Die Oxidation von Phosphanliganden zu Phosphanoxiden ist bekannt: P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russel in Lit. [1 c], Vol. 6, S. 243–263 (speziell S. 257).
- [15] S. Blanchet, P. G. Potvin, *Can. J. Chem.* 1992, 70, 2256–2265.

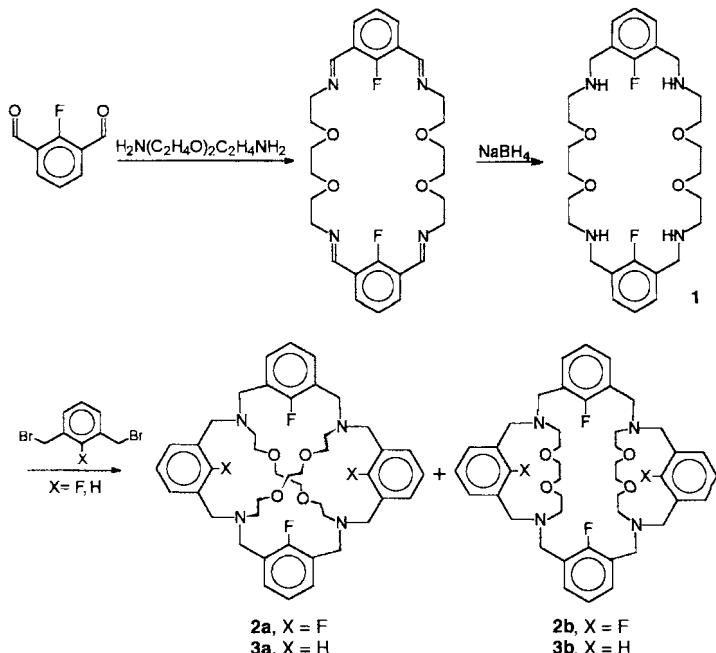
- [16] M. Gianini, A. Forster, P. Haag, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4889–4895.
- [17] Für die einzige bislang beschriebene, ähnlich signifikante Abweichung von einer quadratisch-planaren Koordination (15°) in einem Palladacyclopentan siehe H. M. Büch, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 28–30.
- [18] Der größte bislang bestimmte Wert beträgt 2.36 \AA : C. E. Housecroft, S. M. Owen, P. R. Raithby, B. A. M. Shaykh, *Organometallics* **1990**, *9*, 1617–1623; ansonsten wurden Werte zwischen 2.28 und 2.32 \AA erhalten: T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158–163; I. R. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, *4*, 972–980; C. Lin, Y. Lin, L. Lin, *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1991**, *10*, 201–203; T. F. Baumann, J. W. Sibert, M. M. Olmstead, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2639–2640; J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, N. W. Alock, H. J. Clase, *Organometallics* **1995**, *14*, 207–213.

Synthese und Koordinationschemie fluorhaltiger Käfigverbindungen**

Herbert Plenio,* Ralph Diodone und Dirk Badura

Nach einer Strukturdatenbank-Recherche vermuteten Glusker, Murray-Rust et al.^[1a] bereits in den frühen achtziger Jahren, daß kovalent gebundene Fluoratome im Festkörper als effektive Donoren gegenüber harten Acceptorien wie Alkali- und Erdalkalimetallionen auftreten können.^[1] Wir konnten in jüngerer Zeit nachweisen, daß diese Vermutung richtig ist und Fluor nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung als Donoratom gegenüber Metallionen fungiert, wobei diese Wechselwirkung zu einer signifikanten Stabilisierung der Komplexe führt.^[2, 3] In den bisher von uns hergestellten Liganden war allerdings nur ein Fluoratom an der Koordination des Metallions beteiligt, und alle anderen Koordinationsstellen wurden durch Sauerstoffdonoratome belegt. Wenn das Konzept von kovalent gebundenen Fluoratomen als Donorelementen tragfähig ist, sollte es nach den vorliegenden Erkenntnissen möglich sein, mit entsprechenden Liganden Metallkomplexe herzustellen, in denen die Koordinationssphäre des Metallions durch Fluordonorzentren dominiert wird und die Metall-Fluor-Wechselwirkung wesentlich zur Komplexstabilität beiträgt. Makropolycyclische Liganden scheinen der ideale Ligandentyp zu sein, um diesen Anforderungen gerecht zu werden, und wir möchten hier die erfolgreiche Synthese solcher Liganden sowie die Struktur eines Cs^+ -Komplexes vorstellen.

Die Synthese dieser neuartigen Käfigliganden ist ausgehend von 2-Fluorisophthalodialdehyd^[4] und 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan in drei Stufen problemlos möglich (Schema 1). Bei der Kondensation des Dialdehyds mit dem Diamin entsteht neben Polymeren ausschließlich das (2 + 2)-Additionsprodukt, das durch Reduktion mit NaBH_4 in nahezu quantitativer Ausbeute in das Tetraamin **1** überführt werden kann. Ausgehend von Isophthalodialdehyd konnte der analoge fluorfreie Kronenether nicht hergestellt werden: Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen wurden hierbei stets nur polymere Kondensationsprodukte gebildet. Im letzten Syntheseschritt wird **1** mit 1,3-Bis(brommethyl)-2-fluorbenzol^[5] unter den Bedingungen hoher Verdünnung umgesetzt, wobei das Cross-Produkt **2a** und



Schema 1. Synthese der fluorhaltigen Käfigverbindungen **2** und **3**.

das Parallel-Produkt **2b** in jeweils ca. 20% Ausbeute entstehen.^[6] Diese Isomere können leicht getrennt werden, da sich lediglich **2b** in Petrolether löst. Die Reaktion von **1** mit 1,3-Bis(brommethyl)benzol lieferte analog die Liganden **3a** und **3b**.

Zur Bestimmung der Fluor-Metall-Abstände, wurde eine Strukturanalyse von $(\text{Cs}^+ \cdot \text{2a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ durchgeführt (Abb. 1).^[7] Das erste bemerkenswerte Resultat dieser Untersu-

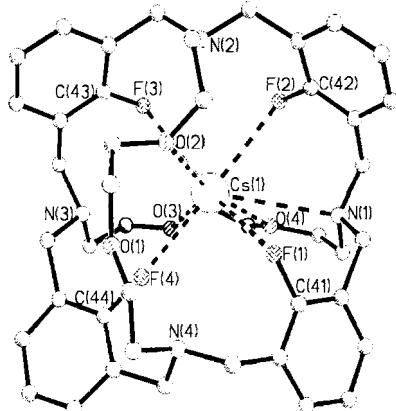


Abb. 1. Struktur des Komplexkations von $(\text{Cs}^+ \cdot \text{2a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ im Kristall (die H-Atome sind nicht dargestellt). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Cs}(1)\text{-F}(3)$ 284.3(3), $\text{Cs}(1)\text{-F}(2)$ 304.7(3), $\text{Cs}(1)\text{-O}(2)$ 305.4(3), $\text{Cs}(1)\text{-F}(3)$ 308.2(2), $\text{Cs}(1)\text{-O}(4)$ 311.0(3), $\text{Cs}(1)\text{-O}(3)$ 322.2(3), $\text{Cs}(1)\text{-F}(1)$ 337.3(3), $\text{Cs}(1)\text{-N}(1)$ 344.6(4), $\text{F}(1)\text{-C}(41)$ 135.5(5), $\text{F}(2)\text{-C}(42)$ 136.9(6), $\text{F}(3)\text{-C}(43)$ 135.9(5), $\text{F}(4)\text{-C}(44)$ 135.0(4); $\text{C}(41)\text{-F}(1)\text{-Cs}(1)$ 111.8(2), $\text{C}(42)\text{-F}(2)\text{-Cs}(1)$ 108.4(2), $\text{C}(43)\text{-F}(3)\text{-Cs}(1)$ 112.1(2), $\text{C}(44)\text{-F}(4)\text{-Cs}(1)$ 161.0(2).

chung ist, daß das Cs^+ -Ion im Kristall eine $\text{F}_4\text{O}_3\text{N}_1$ -Koordinationssphäre aufweist. Das Cs^+ -Ion wird dabei zwar von allen F-Atomen, nicht aber von allen O-Atomen koordiniert. Die Analyse der Cs^+ -Ligandatom-Abstände ergibt außerdem, daß die beiden kürzesten sowie die viertkürzeste Bindung zum Metallion $\text{Cs}-\text{F}$ -Bindungen sind. Der $\text{Cs}(1)\text{-F}(4)$ -Abstand

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. R. Diodone, D. Badura
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-5987
E-mail: plenio@ruf.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Vahrenkamp für seine Unterstützung.