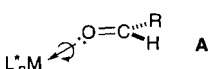


- [6] R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1121; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1263; A. L. Rheingold, S. Munavalli, D. I. Rossman, C. P. Ferguson, *ibid.* **1994**, *33*, 1723; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, D. C. Craig, M. L. Scudder, *ibid.* **1989**, *28*, 1853; M. Baumgartner, H. Schmale, E. Dubler, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1155; T. Okamura, N. Ueyama, A. Nakamura, E. W. Ainscough, A. M. Brodie, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1658.
- [7] G. W. Adamson, N. A. Bell, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 462.

Festlegung der Konformation von Lewis-Säure-Base-Komplexen: kristallographischer Beweis gleichzeitiger σ - und π -Koordination einer Carbonylgruppe an eine Lewis-Säure mit zweiwertigem Bor**

Michael C. Amendola, Kenneth E. Stockman, Diego A. Hoic, William M. Davis und Gregory C. Fu*

Lewis-Säuren sind außerordentlich vielseitige Katalysatoren,^[1] und die Entwicklung *chiraler* Lewis-Säure-Katalysatoren wurde stark vorangetrieben.^[2, 3] Die Konformation in der Nähe der dativen Bindung zwischen Substrat und Lewis-Säure festzu-



legen ist eines der wichtigen Probleme beim Design eines wirksamen Katalysators (vgl. A).^[4, 5] Mit einer Reihe von Strategien gelang es, die Rotation um die Achse Metallzentrum-Carbonylsauerstoffatom einzuschränken, beispielsweise durch eine Zwei-Zentren-Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysator.^[6, 7]

Wir gehen dieses Konformationsproblem mit Lewis-Säuren an, welche sowohl ein unbesetztes σ - als auch ein unbesetztes π -Orbital haben (Abb. 1). Diese unbesetzten Orbitale können

gleichzeitig von einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs und vom π -Elektronensystem der Carbonylgruppe Elektronendichte aufnehmen.^[8] Das besondere daran ist die π -Wechselwirkung, welche den Donor-Acceptor-Komplex organisiert und

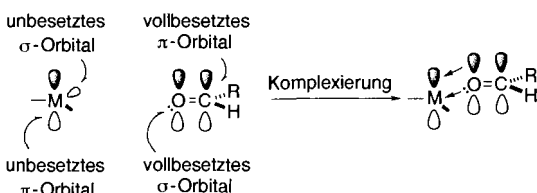


Abb. 1. Gleichzeitige σ - und π -Domierung einer Carbonylgruppe an eine divalente Lewis-Säure.

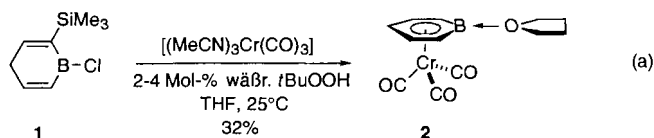
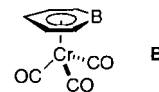
gleichzeitig von einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs und vom π -Elektronensystem der Carbonylgruppe Elektronendichte aufnehmen.^[8] Das besondere daran ist die π -Wechselwirkung, welche den Donor-Acceptor-Komplex organisiert und

[*] Prof. Dr. G. C. Fu, M. C. Amendola, Dr. K. E. Stockman, D. A. Hoic, Dr. W. M. Davis
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-7500
E-mail: gcf@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der American Cancer Society, der Camille and Henry Dreyfus Foundation, der National Science Foundation (Young Investigator Award, mit Geldern von DuPont, Merck, Pfizer, Pharmacia & Upjohn, Procter & Gamble und Rohm & Haas) sowie der Research Corporation gefördert. Dank auch den Stiftern des Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, für eine teilweise Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken Deborah Gardner und Jeanne Owens für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der HMQC-NMR-Daten.

zugleich das Substrat bezüglich nucleophiler Addition aktiviert.^[9] Wir stellen hier Strukturdaten vor,^[10] welche nahelegen, daß eine π -Wechselwirkung wie die in Abbildung 1 gezeigte tatsächlich die Konformation eines Komplexes zwischen einer Carbonylverbindung und einer Lewis-Säure festlegen kann.

Das $[(\eta^6\text{-Borabenzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gerüst (Formel B) schien gut geeignet für unsere ersten Untersuchungen, da das zweiwertige Boratom jeweils ein unbesetztes σ -symmetrisches Orbital und ein unbesetztes, energetisch relativ niedrig liegendes, π -Orbital hat, das π^* -Orbital des aromatischen Rings.^[11, 12] Durch Komplexieren von Borabenzol mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$, einer stark elektronenziehenden Gruppe, sollte die Energie des π^* -Orbitals von $[(\eta^6\text{-Borabenzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ deutlich geringer sein als die des entsprechenden Orbitals von Borabenzol.^[13] Die Umsetzung des Boracyclus 1^[14] mit $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ in THF liefert luft- und feuchtigkeitsempfindliches $[(\eta^6\text{-Borabenzol-THF})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ 2 [Gl. (a)].^[15] Die Röntgenstrukturanalyse von 2 zeigt, daß das an das Bor-



atom gebundene THF-Sauerstoffatom eine schwach verzerrte trigonal-planare Umgebung hat ($\angle \text{B-O4-C4} + \angle \text{B-O4-C7} + \angle \text{C4-O4-C7} = 356^\circ$; Abb. 2 oben und Tabelle 1).^[16] Die B-O-Bindungs-länge von 2 ist mit 1.467 Å auffällig kürzer

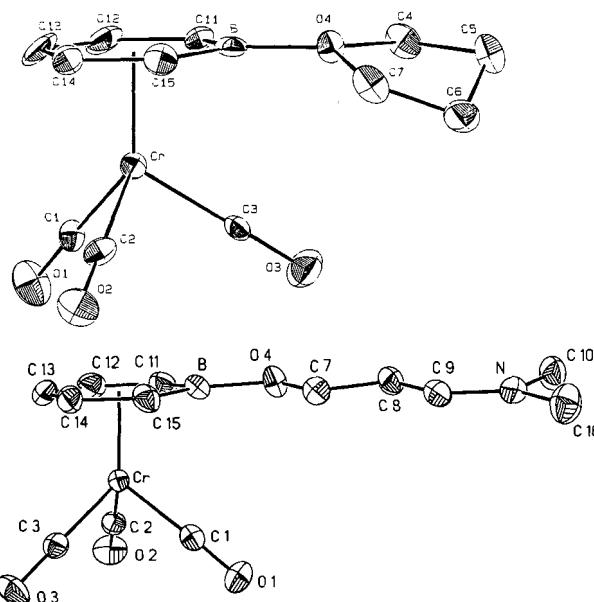


Abb. 2. Strukturen von 2 (oben) und 3 (unten) im Kristall, ORTEP-Darstellung, Ellipsoide (für 35% Wahrscheinlichkeit).

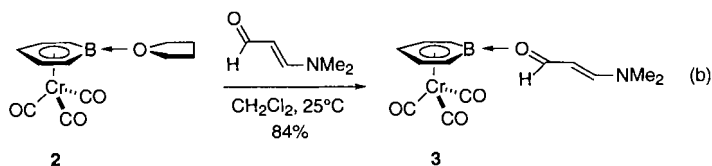
als die B-O-Bindungs-länge in allen anderen auf Bor basierenden THF-Komplexen (1.51–1.59 Å).^[17, 18] Die Struktur ist in Einklang mit einer Domierung von einem vollbesetzten Sauerstoff- π -Orbital in ein unbesetztes Borabenzol- π -Orbital.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] für 2 und 3.

Parameter	2	3
B-O4	1.467(8)	1.451(5)
B-C11	1.48(1)	1.490(6)
C11-C12	1.407(9)	1.411(6)
C12-C13	1.41(1)	1.397(6)
C13-C14	1.395(9)	1.407(6)
C14-C15	1.407(8)	1.399(5)
C(15)-B	1.50(1)	1.508(6)
Cr-C1	1.816(7)	1.821(4)
Cr-C2	1.853(7)	1.816(4)
Cr-C3	1.808(6)	1.808(4)
C1-O1	1.155(7)	1.166(5)
C2-O2	1.151(7)	1.169(5)
C3-O3	1.175(6)	1.170(4)
O4-C7	–	1.316(4)
C7-C8	–	1.345(5)
C8-C9	–	1.400(5)
C9-N	–	1.291(4)
N-C10	–	1.466(5)
N-C16	–	1.465(5)
C11-B-O4	120.3(7)	118.1(3)
C15-B-O4	121.2(7)	125.7(3)
B-O4-C7	124.2(5)	122.9(3)
B-O4-C4	123.2(6)	–
C4-O4-C7	109.1(5)	–
C11-C12-C13	121.3(7)	121.4(4)
C12-C13-C14	121.2(7)	120.9(4)
C13-C14-C15	122.0(7)	122.0(4)
C14-C15-B	118.1(7)	119.3(4)
C15-B-C11	118.4(6)	116.2(3)
B-C11-C12	119.0(7)	120.0(4)
O4-C7-C8	–	122.4(3)
C7-C8-C9	–	119.1(3)
C8-C9-N	–	126.8(3)
C9-N-C10	–	122.1(3)
C9-N-C16	–	122.2(3)
C10-N-C16	–	115.8(3)
O4-B-C11-C12	179.1(6) [a]	176.68(33)
O4-B-C15-C14	–179.4(6)	–176.59(34)
C4-O4-B-C11	–1(1)	–
C4-O4-B-C15	175.0(6)	–
C7-O4-B-C11	–157.7(6)	–173.12(33)
C7-O4-B-C15	18.4(9)	4.63(56)
B-O4-C7-C8	–	–175.59(34)
O4-C7-C8-C9	–	–179.38(32)
C7-C8-C9-N	–	175.49(35)
C10-N-C9-C8	–	–0.28(56)
C16-N-C9-C8	–	178.89(35)

[a] Das Vorzeichen des Torsionswinkels ist positiv, wenn beim Blick von Atom 2 auf Atom 3 durch eine Bewegung von Atom 1 im Uhrzeigersinn dieses auf Atom 4 zu liegen kommt.

2 reagiert mit 3-(Dimethylamino)acrolein unter Bildung von $[(\eta^6\text{-Borabenzol-3-(dimethylamino)acrolein})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ 3 [Gl. (b)].^[19] Die Kristallstrukturanalyse von 3 (Abb. 2 unten; Tabelle 1)^[20, 21] zeigt die folgenden Merkmale, jedes einzelne typisch



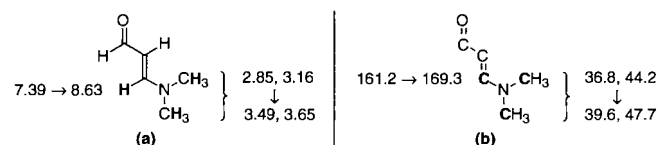
für Lewis-Säure-Aldehyd-Komplexe:^[4] 1) Das Lewis-acide Atom liegt in der Ebene der Carbonylgruppe ($\angle \text{B-O4-C7-C8} = -176^\circ$), 2) die Lewis-Säure bindet *syn* zum Wasserstoffatom des Aldehyds *syn* zum Kohlenstoffsubstituenten^[22, 23] und 3) der Lewis-Säure-Sauerstoff-Kohlenstoff-Winkel beträgt ungefähr 120° ($\angle \text{B-O4-C7} = 123^\circ$).

Das herausragende Merkmal der Struktur von Komplex 3 im Kristall ist die Coplanarität des Borabenzolrings mit dem α, β -ungesättigten Aldehyd (Abb. 2 unten; Abstand im quadratischen Mittel von der von den 13 Nichtwasserstoffatomen gebildeten Ebene = 0.05 Å), eine Konformation, welche zwischen den π -Orbitalen der beiden Einheiten eine Wechselwirkung ermöglicht (Abb. 1). Die Bindungslängen in 3 weisen auf eine ungewöhnlich starke Wechselwirkung zwischen der Lewis-Säure und der Carbonylgruppe hin. Wie im Fall des THF-Adduktes 2 ist der B-O-Abstand in 3 mit 1.451 Å extrem kurz für eine dative Bindung. Er nähert sich dem Wert von 1.400 Å , der für die kovalente B-O-Bindung in $\text{Na}[(\eta^6\text{-Borabenzol-OMe})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[24] gefunden wurde. Im Gegensatz dazu liegen alle anderen B-O-Abstände bei Komplexen zwischen Bor-Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen zwischen 1.49 und 1.59 Å .^[25, 26] Die C=O- und die $\text{C}_{\text{Carbonyl}}\text{-C}_\alpha$ -Bindung in 3 sind ähnlich lang, was nahelegt, daß die π -Elektronen von 3-(Dimethylamino)acrolein durch Komplexierung mit $[(\eta^6\text{-Borabenzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ wirksam delokalisiert werden (Tabelle 2^[27]).

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] in gebundenem und freiem 3-Aminoacrolein.

Parameter	3	freies 3-Aminoacrolein
B–O	1.451(5)	–
C=O	1.316(4)	1.23
$\text{C}_{\text{Carbonyl}}\text{-C}_\alpha$	1.345(5)	1.41

Die NMR-Daten deuten ebenfalls auf eine starke Wechselwirkung zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base des Addukts 3 hin. Wie Abbildung 3 zeigt, werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von 3-(Dimethylamino)acrolein nach Bindung an Bor zu tieferem Feld verschoben.^[28–30]

Abb. 3. NMR-chemische Verschiebungen von 3-(Dimethylamino)acrolein und Komplex 3. a) ^1H -NMR- und b) ^{13}C -NMR-Daten (freier Aldehyd \rightarrow komplexierter Aldehyd).

Diese Strukturuntersuchung liefert die erste experimentelle Stütze für die Vermutung, daß durch gleichzeitige Domierung der Elektronendichte eines freien Elektronenpaares und des π -Elektronensystems einer Carbonylgruppe an eine Lewis-Säure der daraus resultierende Komplex konformativ festgelegt wird.^[31] Im Gegensatz zu einigen früheren Strategien, die Konformation des Lewis-Säure-Lewis-Base-Adduktes festzulegen, ist bei dieser keine Zwei-Zentren-Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten nötig. Momentan arbeiten wir an der Entwicklung chiraler Katalysatoren auf $[(\eta^6\text{-Borabenzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Basis.

Experimentelles

Die Reaktionen wurden unter Stickstoff mit ofengetrockneten Glasgeräten in einer Vacuum-Atmosphäres-Glove-Box HE-43-2 durchgeführt.

2: Diese Reaktion ist empfindlich bezüglich der eingesetzten Menge an wasserhaltigem *t*BuOOH, wobei die optimale Stöchiometrie mit der Menge des eingesetzten Boracyclus 1 variieren kann. Deshalb wurden, um die passende Stöchiometrie des wasserhaltigen *t*BuOOH für eine gegebene Menge 1 zu bestimmen, drei gleiche Reaktionen routinemäßig nebeneinander durchgeführt. Bei Raumtemperatur wur-

de *t*BuOOH (1.0 µL, 2.0 µL oder 3.0 µL; 70proz. Lösung in Wasser) zu einer Lösung von Boracyclus **1** (50 mg, 0.27 mmol) in 1.5 mL THF gegeben. Die entstandenen Lösungen wurden sofort in Gefäße mit [(MeCN)₃Cr(CO)₃] (70 mg, 0.27 mmol) gegeben. Die Gefäße wurden verschlossen und solange kräftig geschüttelt, bis das meiste [(MeCN)₃Cr(CO)₃] gelöst war (\approx 2 min). Der Ansatz wurde noch 10 min bei Raumtemperatur stehengelassen (während dieser Zeit ist es möglich, daß die Kristallisation des gelben Produktes einsetzt) und anschließend auf -35°C abgekühlt. (Wenn zu wenig (dunkel-purpurbraune Reaktionslösung) oder zu viel (gelborange Reaktionslösung) *t*BuOOH vorhanden war, dann kristallisiert kein Produkt aus der Lösung aus. Die erfolgreiche Reaktion führte zu einer gelbbraunen Lösung, aus welcher **2** als ein gelbbrauner Feststoff ausfällt.) Der Überstand wurde abpipettiert, und nicht umgesetztes [(MeCN)₃Cr(CO)₃] wurde durch Waschen des festen Rückstands mit Ether entfernt, bis dieser farblos blieb. Der resultierende gelbbraune Feststoff wurde nach Waschen mit 3 \times 1 mL THF gelb. Die Et₂O- und THF-Phasen wurden zu der vorher abpipettierten Lösung gegeben und auf -35°C gekühlt, um eine zweite Fraktion von Kristallen zu erhalten. Durch Vereinigung der beiden Niederschläge erhielt man das THF-Addukt **2** in 30% Ausbeute. Einmal das Optimum der Stöchiometrie an nassem *t*BuOOH durch diese Vorgehensweise bestimmt, kann die erfolgreiche Reaktion vergrößert werden. Eine Vergrößerung des Ansatzes um den Faktor vier liefert reproduzierbar Verbindung **2** in einer Ausbeute von 30–35%. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.57 („t“, 2H, *J* = 7.2 Hz), 4.94 (t, 1H, *J* = 6), 4.88–4.84 (m, 4H), 3.91 (d, 2H, *J* = 9.9), 2.43–2.39 (br m, 4H); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 238.0, 105.5, 84.0, 80.2, 77 (br), 25.6; ¹¹B-NMR (96 MHz, CD₂Cl₂): δ = 28.5; FT-IR (THF): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926, 2681, 1967, 1932, 1846, 1829, 1460; HR-MS berechnet für C₁₂H₁₃BCrO₄: 284.0312, gef. 284.0311.

3: Reines 3-(Dimethylamino)acrolein (65 mg, 0.66 mmol) wurde zu einer Lösung von **2** (50 mg, 0.18 mmol) in 2.0 mL CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gegeben. Nach 10 min Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Lösung ca. 12 h bei -35°C gekühlt, dabei kristallisierte **3** als orange Mikrokristalle aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Dabei wurden 57 mg (84%) reine Verbindung **3** erhalten. **3** zersetzt sich bei -35°C innerhalb von Monaten. ¹H-NMR (300 MHz, [D₂]DMF): δ = 8.63 (d, 1H, *J* = 6.9), 8.46 (d, 1H, *J* = 6.6), 6.39 („t“, 1H, *J* = 6.6), 5.34 (dd, 2H, *J* = 5.4, 3.6), 4.86 (t, 1H, *J* = 3.6), 3.89 (d, 2H, *J* = 5.1), 3.65 (s, 3H), 3.49 (s, 3H); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₂]DMF): δ = 239.1, 177.1, 169.3, 106.1, 103.3, 82.1, 80 (br.), 47.7, 39.6; ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₂]DMF): δ = 28.8; FT-IR (CH₂Cl₂): 1922, 1821, 1649, 1605; Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₁₄BCrNO₄: C 50.15, H 4.54, N 4.50; gef.: C 50.13, H 4.55, N 4.36; HR-MS berechnet für C₁₃H₁₄BCrNO₄: 311.0421; gef.: 311.0422.

Eingegangen am 2. August 1996 [Z 9413]

Stichworte: Bor · Carbonylkomplexe · Katalyse · Lewis-Säuren

- [1] a) M. Santelli, J.-M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis*, CRC, New York, 1996; b) M. Yamaguchi in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, New York, 1991, Kap. 1.11; c) *Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions* (Hrsg.: D. Schinzer), Kluwer, Boston, 1989.
- [2] a) S. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 437–438; b) M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3716–3717.
- [3] a) K. Ishihara, H. Yamamoto, *Advances in Catalytic Processes*, JAI, Greenwich, CT, 1995, 29–59; b) L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* 1993, 93, 763–784; c) K. Mikami, M. Shimizu, *ibid.* 1992, 92, 1021–1050; d) K. Narasaka, *Synthesis* 1991, 1–11.
- [4] a) S. Shambayati, S. L. Schreiber in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, New York, 1991, Kap. 1.10; b) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* 1990, 102, 273–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 256–272.
- [5] Ergebnisse von Rechnungen, die eine Rotationsbarriere von 0.8–1.4 kcal mol⁻¹ für Aldehyd-Lewis-Säure-Komplexe nahelegen: T. J. LePage, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6642–6650.
- [6] Zwei-Zentren-Bindung eines Substrats an ein Metall: a) T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3510–3512; b) K. Maruoka, M. Sakurai, J. Fujiwara, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4895–4898.
- [7] π -Stapelwechselwirkung: a) J. M. Hawkins, S. Loren, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7794–7795; J. M. Hawkins, S. Loren, M. Nambu, *ibid.* 1994, 116, 1657–1660; b) E. J. Corey, Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 6289–6292; E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8966–8967.
- [8] Aktivierung einer Carbonylgruppe durch multifunktionelle Lewis-Säuren: J. Vagueois, M. Simard, J. D. Wuest, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 145, 55–73, zit. Lit.
- [9] Die entgegengesetzte Art von π -Wechselwirkung, Donierung von Elektronendichte eines vollständig besetzten, π -symmetrischen Orbitals eines Übergangsmetalls in ein π^* -Orbital einer η^1 -gebundenen Carbonylgruppe, *desaktiviert* das Substrat bezüglich nucleophiler Addition: a) P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychurch, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6070–6081; b) N. Quiros Mendez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *ibid.* 1993, 115, 2323–2334, zit. Lit.

- [10] *Structure Correlation*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, New York, 1994.
- [11] R. Boese, N. Finke, T. Keil, P. Paetzold, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B* 1985, 40, 1327–1332.
- [12] Nachweis wirksamer π -Donor-Wechselwirkung von einem Bor-gebundenen Substituenten auf den Borabenzolring: a) G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organometallics* 1993, 12, 2891–2893; b) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. Muller, M. Schneider, *ibid.* 1996, 15, 387–393, zit. Lit.
- [13] Das Cr(CO)₃-Fragment dient als stark elektronenziehender Substituent, ähnlich einer Nitrogruppe: a) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1959, 551–556; b) S. G. Davies, S. J. Coote, C. L. Goodfellow, *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2, JAI, Greenwich, CT, 1991, S. 1–57; c) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, New York, 1991, Kap. 2.4.
- [14] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* 1996, 15, 1315–1318.
- [15] Der Mechanismus dieser Reaktion wird derzeit untersucht.
- [16] Kristalldaten für **2**: Gelbe Prismen (0.22 \times 0.22 \times 0.17 mm³), orthorhombisch, *Pbca*, *a* = 12.64(1), *b* = 15.618(6), *c* = 12.517(6) Å, *V* = 2472(2) Å³, *Z* = 8, und $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.526 g cm⁻³. Mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer wurden bei *T* = $-86(1)^{\circ}\text{C}$ mit MoK α -Strahlung (λ = 0.71069 Å) ω -2 θ -Scans ($2\theta_{\text{max}}$ = 55.0 $^{\circ}$) gesammelt (Graphitmonochromator). 3215 einzelne Reflexe der Lorentz- und Polarisations-Korrektur, Absorptionskorrektur (DIFABS, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 9.03 cm⁻¹, Transmission 0.91–1.12). Die Struktur wurde mit direkten Methoden und mit Standard-Differenz-Fourier-Technik gelöst. Die Verfeinerungen (gegen *F*) wurden mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt (1005 Daten mit *I* > 3 σ (*I*) wurden für 163 Parameter im letzten Cyclus verfeinert). *R*₁ = 0.050, *R*_w = 0.037, GOF = 1.58, Max./min. Elektronendichte 0.38/–0.33 e Å⁻³. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingefügt und mit einem gemeinsamen isotropen thermischen Parameter verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit TEXSAN-Kristallographiesoftware von Molecular Structure Corporation durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-132“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] Eine Suche in der Cambridge Structural Database lieferte die folgenden wichtigen Arbeiten: a) J. W. Lott, D. F. Gaines, H. Shenhar, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 3042–3043; b) J. W. Lott, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 2261–2267; c) L. Borodinsky, E. Sinn, R. N. Grimes, *ibid.* 1982, 21, 1928–1936; d) Z.-T. Wang, E. Sinn, R. N. Grimes, *ibid.* 1985, 24, 834–839; e) H. Michel, D. Steiner, S. Wocadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 1992, 104, 629–632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 607–610; f) D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, F. G. A. Stone, S. F. Woolam, *Organometallics* 1994, 13, 157–166.
- [18] Die Kürze der B-O-Bindung könnte auch die große Lewis-Acidität des σ -symmetrischen Orbitals am Bor widerspiegeln.
- [19] Erste Daten deuten auf einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus bei der Reaktion von **2** zu **3** hin.
- [20] Kristalldaten für **3**: Rot-orange Kristalle (0.18 \times 0.14 \times 0.05 mm), triklin, *P1*, *a* = 6.6231(7), *b* = 10.6659(12), *c* = 10.9415(12) Å, α = 107.937(2), β = 92.506(2), γ = 107.189(2), *V* = 694.75(13) Å³, *Z* = 2, und $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.487 g cm⁻³. Mit einem Siemens-SMART/CCD-Diffraktometer wurden bei *T* = $-85(2)^{\circ}\text{C}$ mit MoK α -Strahlung (λ = 0.71069 Å), ω -Scans (1.98 $^{\circ}$ < θ < 23.22 $^{\circ}$) gesammelt (Graphitmonochromator). 2803 Reflexe, davon 1910 unabhängig (*R*_{int} = 0.0382), Lorentz- und Polarisationskorrektur (keine Absorptionskorrektur). Die Struktur wurde mit direkten Methoden und mit Standard-Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Verfeinerung gegen *F*² mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt (1909 Daten mit *I* > 3 σ (*I*) wurden für 181 Parameter im letzten Cyclus verfeinert). *R*₁ = 0.0400, *wR*₂ = 0.0990 für alle Daten mit *I* > 2 σ (*I*) (*R*₁ = 0.0433; *wR*₂ = 0.1052 für alle Daten). GOF = 1.207, Max./min. Elektronendichte 0.533/–0.366 e Å⁻³. Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingefügt und mit einem gemeinsamen isotropen thermischen Parameter verfeinert. Die Rechnungen wurden auf einer „Silicon Graphics INDY Workstation“ mit dem Siemens-Softwarepaket (SMART, SAINT, XPREP, SHELXTL) durchgeführt [16].
- [21] Wir waren bis jetzt nicht in der Lage, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [(η^6 -Borabenzol)Cr(CO)₃]-Komplexen anderer Carbonylverbindungen zu erhalten.
- [22] NOE-Experimente mit **3** legen nahe, daß sowohl in Lösung als auch im festen Zustand die Lewis-Säure in *syn*-Stellung zum Wasserstoffatom des Aldehyds bindet.
- [23] Für Carbonylkomplexe mit bestimmten kationischen Lewis-Säuren, die ein leeres p-Orbital haben, wurden *lineare* Strukturen postuliert: D. J. Nelson, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 3185–3186, zit. Lit.
- [24] Das Sauerstoffatom des Methoxysubstituenten von Na[(η^6 -Borabenzol-OMe)Cr(CO)₃] ist sp²-hybridisiert. Das 2p-Orbital des Sauerstoffatoms ist

passend für Wechselwirkungen mit dem Borabenzol- π -Elektronensystem ausgerichtet. Einzelheiten dieser Röntgenstrukturuntersuchung werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

- [25] Eine Suche in der Cambridge Structural Database ergab, daß nur zwei weitere Komplexe aus einem Aldehyd und einer Bor-Lewis-Säure röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden; jeder ist ein BF_3 -Addukt: a) Benzaldehyd: M. T. Reetz, M. Hullmann, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2405–2408; b) 2-Methylacrolein: E. J. Corey, T.-P. Loh, S. Sarshar, M. Azimioara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6945–6948.
- [26] a) Methylcrotonat: Lit. [7a]; b) 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff: S. Neyses, P. Paetzold, U. Englert, *Struct. Chem.* **1994**, *5*, 51.
- [27] Röntgenstrukturuntersuchung von freiem 3-Aminoacrolein: a) S. Kulpe, B. Schulz, *Krist. Tech.* **1979**, *14*, 159; b) C. Bai, Z. Yu, H. Fu, Y. Tang, *Jiegou Huaxue* **1984**, *3*, 65 (Cambridge Structural Database CIH201).
- [28] Die Spektren wurden durch kombinierte NOE- und HMQC-Experimente ausgewertet. Vergleiche hierzu: A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565–569.
- [29] In Komplexen mit Lewis-Säuren können lokale Anisotropieeffekte die chemischen Verschiebungen des Carbonyl- und des α -Kohlenstoffatoms beeinflussen sowie die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome, die an diese Kohlenstoffatome gebunden sind. Vergleiche hierzu: R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.
- [30] Unsere ersten Versuche, die Rotationsbarriere um die B-O-Bindung NMR-spektroskopisch zu bestimmen, waren nicht erfolgreich.
- [31] Theoretische Studien über Komplexe zwischen Borabenzol und Aldehyd werden gerade angefertigt (Prof. M. DiMare, University of California, Santa Barbara, unveröffentlichte Ergebnisse).

Weitere Überraschungen mit Fischer-Carbenkomplexen: formale [3+2]-Cycloadditionen mit und ohne vorgeschalteter Carbenligandmetathese**

Matthias Hoffmann, Matthias Buchert und Hans-Ulrich Reißig*

Professor Roland Mayer zum 70. Geburtstag gewidmet

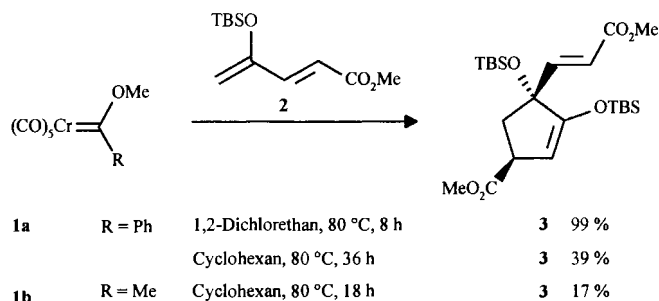
Fischer-Carbenkomplexe haben ihren Platz als außerordentlich interessante und nützliche Synthesebausteine gefunden.^[1] Häufig wurden dabei aus ihren zunächst überraschenden Reaktionen mit ungesättigten Substraten (wie Alkinen, Nitrilen, Isonitrilen, Alkenen und Iminen) gut ausgearbeitete, breit anwendbare Verfahren. Die thermischen Umsetzungen von Carbenchromkomplexen **1** mit Dienen liefern meist mit hoher Regio- und Periselectivität die erwarteten Cyclopropanderivate,^[2] wobei sich Umlagerungen zu Cycloheptadienen anschließen können, wenn α,β -ungesättigte Carbenkomplexe wie **1c** oder **1d** eingesetzt werden.^[3] Wir fanden jetzt, daß mit Dienen wie **2** und **4** eine unerwartete Reaktionssequenz durchlaufen wird: Nach einer Carbenmetathese schließt sich eine formale [3+2]-Cycloaddition der neu generierten Carbenliganden an die Diene zu hochfunktionalisierten Alkenylsiloxycyclopentenderivaten wie **3** und **5** an.

[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dr. M. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Mommensenstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. +351/463-7030
E-mail: reissig@coch01.chem.tu-dresden.de

Dr. M. Buchert
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt

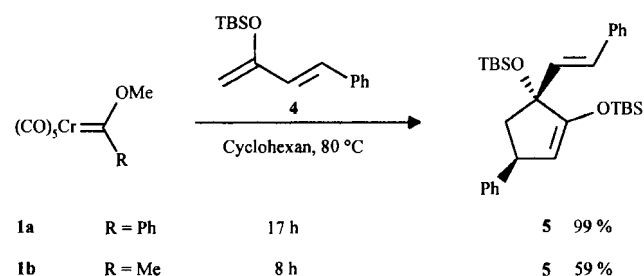
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. S. Braun und Herrn K.-O. Runzheimer (Technische Hochschule Darmstadt) danken wir für die Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Messungen. M. B. dankt dem Land Hessen für ein Promotionsstipendium.

Wird der Carbenchromkomplex **1a** mit drei Äquivalenten 4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2,4-pentadiencarbonsäuremethylester **2**,^[4] in 1,2-Dichlorethan oder Cyclohexan erhitzt, so erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Cyclopentenderivat **3** (Diastereoselektivität > 95:5) in fast quantitativer Ausbeute (bezogen auf **1a**). Dieses Produkt entsteht auch, wenn der (weniger reaktive) methylsubstituierte Carbenkomplex **1b** mit **2** umgesetzt wird (Ausbeute 17%, ein Diastereomer zu > 90%). Im Versuch mit **1a** läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch als zweites Produkt 1-Methoxy-1-phenylethen **8** nachweisen.



TBS = *t*BuMe₂Si

Mit dem phenylsubstituierten Siloxybutadien **4** und den Carbenkomplexen **1a** und **1b** werden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Beide Komplexe ergeben mit **4** im Überschuß das entsprechende Siloxycyclopenten **5** als diastereomerenreines



Produkt, wobei **1a** wieder bessere Ausbeuten liefert als **1b**. Die Konstitution und relative Konfiguration der unerwarteten Produkte **3** und **5**, in die der ursprüngliche Carbenligand C(OMe)R nicht eingebaut wurde, ließ sich mit 1D- und 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren, die die Konnektivität der Atome festlegen, sowie durch 2D-NOESY-NMR-Spektren bestimmen.^[5]

Diese Resultate sind zu erklären, wenn der Bildung von **3** und **5** eine Carbenligandmetathese^[6] vorgeschaltet wird, bei der aus den Komplexen **1a** oder **1b** ein neuer α,β -ungesättigter Carbenkomplex gebildet wird. Aus **1a** und **2** entstünde dann – über das Chromacyclobutan **6** – der vermutlich hochreaktive Donor-Acceptor-substituierte Carbenkomplex **7** sowie der Enoether **8**,

