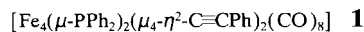


Verknüpfung von zwei Acetylideinheiten durch eine Fläche aus vier Eisenatomen hindurch**

John E. Davies, Martin J. Mays,* Paul R. Raithby und Koshala Sarveswaran

Die Natur der Bindung in oktaedrischen metallorganischen Clustern des Typs $trans-[E_2(ML_n)_4]$, bei denen M ein Übergangsmetall und E ein Hauptgruppenatom oder ein konisches Fragment wie BH, CR, GeR, NR, PR, S oder Se ist, hat viel Interesse gefunden.^[1–4] Bemerkenswert ist bei diesen Strukturen der kleine E...E-Abstand, der häufig nur 12–25% größer ist als bei einer entsprechenden E-E-Einfachbindung. So ist beispielsweise bei $[Co_4(\mu_4-PPh)_2(\mu_2-CO)_2(CO)_8]$ ^[5] der P...P-Abstand mit 2.537(6) Å nur um 0.3 Å größer als der P-P-Abstand in einer P-P-Einfachbindung,^[6] und beim $[Co_5(CO)_{13}(\mu-CO)B_2H]$, das ein Co_4B_2 -Zentralgerüst enthält,^[7] liegt der B-B-Abstand mit 1.85(4) Å innerhalb des bei polyedrischen Boranen mit B-B-Bindungen beobachteten Bereichs.^[8] Diese kleinen Abstände sind einer anziehenden direkten E...E-Wechselwirkung zugeschrieben worden; die Notwendigkeit der Optimierung der M-M- und M-E-Abstände wird jedoch ebenfalls als wichtiger Faktor angesehen.^[1,5]

Wir berichten hier von der Synthese von **1** durch Thermolyse von $[Fe_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-C\equiv CPh)(\mu-PPh_2)]$ in Toluol bei



100 °C. Wie eine Kristallstrukturuntersuchung von **1** zeigt,^[9] beträgt der C-C-Abstand der beiden μ_4 -C-Atome durch die Fe_4 -Fläche hindurch nur 1.610(8) Å und ist damit um weniger als 5% größer als der einer normalen C-C-Einfachbindung (Abb. 1).

Das Molekül ist zentrosymmetrisch; die vier Eisenatome bilden ein Rechteck. Jedes Eisenatom ist von zwei Carbonylgruppen terminal koordiniert. Die von den PR_2 -Gruppen verbrückten gegenüberliegenden Fe-Fe-Kanten sind kürzer (2.5534(9) Å) als die unverbrückten Kanten (2.8722(9) Å). Die $\mu_4-\eta^2$ -Acetylidliganden auf jeder Seite der Fe_4 -Fläche sind *trans*-ständig und so zueinander angeordnet, daß die C-Ph-Kohlenstoffatome die beiden durch die PPh_2 -Gruppen verbrückten Fe-Fe-Kanten ebenfalls symmetrisch verbrücken. Die beiden μ_4 -C-Atome und die vier Eisenatome können als verzerrtes Oktaeder betrachtet werden, bei dem die beiden CPh-Gruppen über zwei einander gegenüberliegenden Flächen liegen. So betrachtet, hat der Cluster eine Polyederelektronenbilanz von 68 und acht Gerüstelektronenpaare statt der nach den Wade-Mingos-Regeln erforderlichen sieben.^[10]

Der kleine C-C-Abstand durch die Fe_4 -Fläche hindurch muß teilweise von der Notwendigkeit der Optimierung der Fe-Fe- und Fe-C-Bindungslängen herrühren. Eine solche Optimierung führt bei dem verwandten oktaedrischen Cluster $[Ru_5(CO)_{13}(\mu_4-\eta^2-C\equiv CPh)(\mu-PPh_2)]$ mit einem oktaedrischen Ru_5C -Zentralgerüst dazu, daß das μ_4 -C-Atom nur 0.841 Å oberhalb der Ru_4 -Fläche liegt, auf dessen anderer Seite sich das fünfte Ru-Atom befindet.^[11] Bei **1** muß jedoch auch eine direkte Wechselwirkung durch die Fe_4 -Fläche

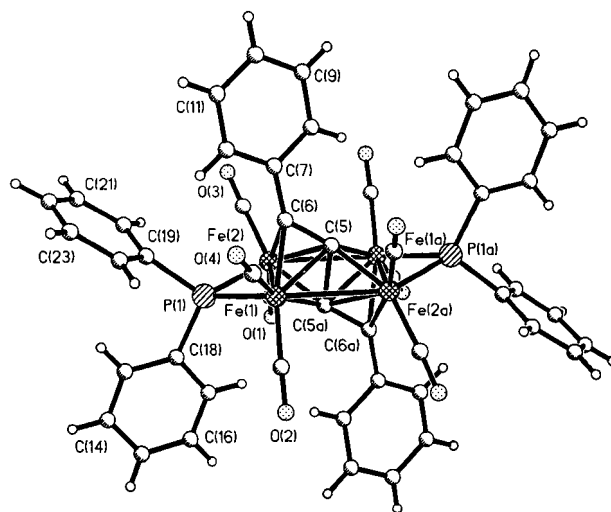
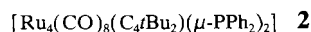
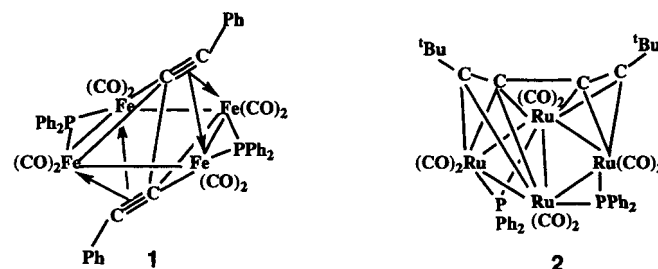


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)-C(6) 2.011(4), Fe(1)-C(5) 2.143(4), Fe(1)-Fe(2) 2.5334(9), Fe(2)-C(5A) 1.993(4), Fe(2)-C(5) 2.154(4), Fe(1)-Fe(1A) 2.8722(9), C(5)-C(5A) 1.610(8), C(5)-Fe(1A) 2.014(4), Fe(1)-C(5A) 2.014(4), Fe(1)-P(1) 2.2045(13), Fe(1)-Fe(2A) 2.8721(9), Fe(2)-C(6) 2.044(4), Fe(2)-P(1) 2.2037(13), C(5)-Fe(2A) 1.993(4), C(5)-C(6) 1.388(5); Fe(1)-Fe(2)-Fe(1A) 90.14(3), Fe(2)-P(1)-Fe(1) 70.16(4), Fe(2A)-C(5)-Fe(1A) 78.4(2), Fe(2A)-C(2)-Fe(1A) 87.9(2), Fe(1A)-C(5)-Fe(2) 87.1(2), Fe(1)-C(5)-Fe(2) 72.26(12), Fe(2)-Fe(1)-Fe(2A) 89.86(3).

hindurch zwischen Orbitalen der beiden Kohlenstoffatome vorliegen, um das verzerrte Oktaedergerüst zu vervollständigen; MO-Rechnungen für verwandte μ_4 -P- und μ_4 -B-Spezies lassen darauf schließen, daß diese Wechselwirkung wahrscheinlich bindend ist.^[1–5] Dementsprechend kann man die beiden Acetylidliganden in **1** als zu einem Zehnelektronendonordiinliganden gekuppelt betrachten, der die Fe_4 -Fläche durchzieht und an diese gebunden ist. Eine ähnliche Kuppelung der beiden Acetylidliganden an einem Ru_4 -Schmetterlingsgerüst im Komplex **2** wurde kürzlich beschrieben; der



gebildete Diinligand war hier jedoch, wie Schema 1 zeigt, nur von einer Seite an die Schmetterlingsstruktur gebunden.^[12]



Schema 1. Strichformeln der Strukturen von **1** und **2**.

Komplex **2** hat die gleiche Polyederelektronenbilanz wie **1**, doch liegt hier eine zusätzliche Metall-Metall-Bindung vor, und der Diinligand fungiert gegenüber dem Metallgerüst als Acht- statt als Zehnelektronendonor.

Die C-C-Abstände innerhalb der C_4 -Dieneinheit von **1** betragen 1.388(5) (außen) und 1.610(8) Å (innen); in **2** sind die entsprechenden Abstände 1.332(7), 1.321(7) (außen) und 1.366(7) Å (innen). Die Tatsache, daß die innere C-C-

[*] Dr. M. J. Mays, Dr. J. E. Davies, Dr. P. R. Raithby, K. Sarveswaran
Department of Chemistry
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336-362
E-mail: mjm14@cam.ac.uk

[**] K. S. dankt dem Cambridge Commonwealth Trust und Professor B. F. G. Johnson für finanzielle Unterstützung.

Bindung bei **1**, formal eine Einfachbindung, länger ist als bei **2**, kann damit erklärt werden, daß auch der die C-C-Achse umschließende Fe₄-Ring Platz benötigt. Man kennt jedoch bei zweikernigen Titan- und Zirkoniumkomplexen auch die Kupplung von zwei Acetylidliganden unter Bildung von längeren C-C-Bindungen als bei **1**.^[13] Lange C-C-Einfachbindungen wurden auch für eine Reihe weiterer Moleküle beschrieben und waren Gegenstand theoretischer Untersuchungen.^[14]

Zur Zeit untersuchen wir die Reaktivität von **1** und die Möglichkeit der Synthese von damit verwandten polymeren Kohlenwasserstoffliganden, die Metallatomgerüste durchziehen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von [Fe₂(CO)₉(μ₂-η²-C≡CPh)(μ-PPh₂)] (0.80 g, 1.41 mmol) in Toluol (50 mL) wurde unter Rühren 24 h auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in sehr wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Das Kieselgel wurde im Vakuum getrocknet und auf eine Kieselgelsäule gegeben. Elution mit *n*-Hexan/Dichlormethan (4/1) und Abziehen des Lösungsmittels ergaben **1** als braunes Pulver (0.35 g, 21%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdunsten einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung (1/1) des Komplexes erhalten. Ausgewählte spektroskopische Daten für **1**: IR (CH₂Cl₂), intensivste Banden: ν_{CO} = 2003 (vs), 1976 cm⁻¹ (s); ¹H-NMR (400.16 MHz, +25 °C, CDCl₃, SiMe₄): δ = 8.16 (3H, mult, Aryl-C-H), 7.62 (6H, mult, Aryl-C-H), 7.33 (3H, mult, Aryl-C-H), 7.20 (3H, mult, Aryl-C-H), 7.03 (6H, mult, Aryl-C-H), 6.88 (3H, mult, Aryl-C-H), 6.65 (6H, mult, Aryl-C-H); ³¹P-NMR (162.000 MHz, +25 °C, CDCl₃, relativ zu P(OMe)₃, dabei Verschiebungen zu höherem Feld negativ): δ = 95.5 (μ-PPh₂); ¹³C-NMR (100.614 MHz, +20 °C, CDCl₃): δ = 212.4 (s, FeCO), 211.0 (s, FeCO), 143.2 (d, ²J(³¹P/¹³C) = 22.4 Hz, -CCPh), 135.7–127.5 (36C, mult, Aryl-C), 95.6 (1C, s, CCPh); MS (FAB): *m/z* (*M*⁺) 1020.

Eingegangen am 28. Mai 1997 [Z10485]

Stichwörter: Alkine • C-C-Verknüpfungen • Cluster • Eisen

feintlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-100483 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [10] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- [11] S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **1983**, *2*, 1194–1202.
- [12] Y. Chi, A. J. Carty, P. Blenkiron, E. Delgado, G. D. Enright, W. Wang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1996**, *15*, 5269–5271.
- [13] E. D. Jemmis, K. T. Giju, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 606–608, zit. Lit.
- [14] G. Kaupp, J. Boy, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 48–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 48–49, zit. Lit.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL PLUS, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, **1990**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, **1993**.

Enantioselektive Diels-Alder-Cycloadditionen via Präorganisation an einem chiralen Lewis-Säure-Templat**

Hugues Bienaymé

In memoriam Wolfgang Oppolzer

In den vergangenen Jahren wurden beeindruckende Fortschritte bei katalytischen asymmetrischen [4+2]-Cycloadditionen gemacht.^[1] Es ist allerdings nicht leicht, den für eine spezielle Umsetzung entwickelten, effizienten chiralen Katalysator maßzuschneidern: Mehrere Parameter, etwa die Konformation des reaktiven Dienophils (*s-cis* oder *s-trans*), das zu koordinierende, basisch wirkende freie Elektronenpaar der Carbonylgruppe, der Freiheitsgrad und die Bindungsweise des Lewis-Säure-Carbonylkomplexes,^[2] müssen sorgfältig gewählt werden. Eine Folge der vielen potentiell thermisch zugänglichen reaktiven Konformere ist, daß die Katalysatorentwicklung für enantioselektive Cycloadditionen immer zeitaufwendig und die Katalysatoren häufig sehr substratspezifisch sind. Wir berichten hier über unsere vorläufigen Ergebnisse von intern vermittelten asymmetrischen Diels-Alder-Cycloadditionen, die wir hinsichtlich einer Synthese des gut wirksamen, nichtpeptidischen, NK1-selektiven Substanz-P-Antagonisten RPR107880^[3] durchgeführt haben.

Kovalent an Lewis-Säuren gebundene Diene wie Dime-thylaluminiumdienolate können vorläufigen Ergebnissen zufolge extrem schnell und (regio/stereo)selektiv [4+2]-Cycloadditionen mit unterschiedlichen Dienophilen eingehen.^[4] Wegen der rigiden Bicyclo[6.6]-Übergangszustände nahm man an, daß mit diesen entropisch begünstigten Cycloadditionen auch die meisten Hindernisse, die normalerweise mit dem Design effizienter chiraler Katalysatoren verbunden sind, überwunden werden könnten.

[*] Dr. H. Bienaymé
Rhône-Poulenc Industrialisation, CRIT
BP 62, F-69192 St-Fons (Frankreich)
Telefax: Int. + 472936721
E-mail: hugues.bienayme@rhone-poulenc.com

[**] Wir danken M. Lanson, L. Godde, J. L. Dumoulin sowie J. Guillaud-Saumur für die Durchführung der Analysen und hilfreiche Diskussionen, dem Röntgenstrukturanalyse-Zentrum der russischen Akademie der Wissenschaften für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Rhône-Poulenc für die Erlaubnis zur Publikation dieser Ergebnisse.

- [1] J.-F. Halet, R. Hoffmann, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1695–1700.
- [2] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 315–320.
- [3] T. A. Albright, K. A. Yee, J.-Y. Saillard, S. Kahlal, J.-F. Halet, J. S. Leigh, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1179–1190.
- [4] S. Kahlal, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2567–2569.
- [5] R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 247–269; R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *98*, 6904–6906.
- [6] D. E. C. Corbridge in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: E. J. Griffith, M. Grayson), Interscience, New York, **1966**, S. 57–394.
- [7] C. S. Jun, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4393–4394; C. S. Jun, J.-F. Halet, A. L. Rheingold, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2101–2107.
- [8] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [9] Kristallstrukturdaten: **1** C₄₈H₃₀Fe₄O₈P₂, *M* = 1020.06, triklin, Raumgruppe Pī (Nr. 2), *a* = 11.3260(10), *b* = 12.173(2), *c* = 9.4010(10) Å, *α* = 101.68(2), *β* = 114.340(10), *γ* = 104.160(10)°, *V* = 1075.5(2) Å³ (durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf der Basis der Beugungswinkel von 25 zentrierten Reflexen, 30 < 2θ < 40°), *T* = 293 K, MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 0.71073 Å, *Z* = 1, ρ_{ber} = 1.575 Mg m⁻³, *F*(000) = 516, dunkelbrauner Kristallblock, 0.30 × 0.20 × 0.18 mm, μ(MoKα) = 1.452 mm⁻¹, semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von *φ*-Scans, relative Transmission 0.908–1.000, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, ω-2θ-Scans, Datensammlung im Bereich 5.06 < 2θ < 50.0°, *h*, *k*, *l*; drei Standardreflexe zeigten keine signifikante Intensitätsveränderung, 4006 Reflexe gemessen, davon 3796 unabhängige (*R*_{int} = 0.034) für alle Berechnungen verwendet. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXL PLUS) [15] und anschließenden Fourier-Synthesen, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*² (SHELXL93) [16], Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome nach einem Reitermodell einbezogen. Endgültiger Wert *wR*(*F*²) = 0.1855 (alle Daten), konventioneller *R*(*F*) = 0.0391 für 2632 beobachtete Reflexe [*I* > 2σ(*I*)], Wichtungsschema *w* = 1/[σ²(*F*_o²) + (0.0261*P*)² + 1.277*P*] mit *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3, 280 Parameter, *GOF* = 1.012, Maximum Δσ = 0.001, Maximum Δρ = 0.366, Minimum –0.413 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröf-