

1.462 g cm<sup>-3</sup>. Alle H-Atome konnten lokalisiert werden. Die H-Atome der koordinierenden Wassermoleküle wurden isotrop verfeinert, für alle anderen H-Atome wurden Reitermodelle verwendet. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $|F|^2$  lieferte  $R_1 = 0.0333$ ,  $wR_2 = 0.0609$  und GOF = 1.090 für 2808 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und 182 Parameter sowie  $R_1 = 0.0504$  und  $wR_2 = 0.0662$  für alle 3385 Daten. Der Flack-Parameter  $x$  wurde auf 0.003(15) verfeinert.

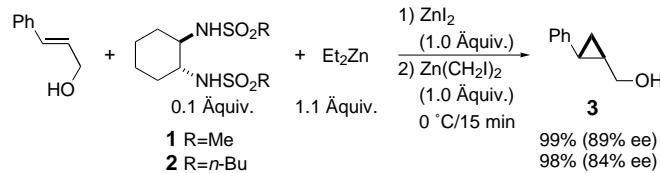
- [8] Abstände [Å] und Winkel [°] der engen intermolekularen H-Brücken: O2-H1 2.050, O3-H4B 1.857, O2-N1 2.950, O3-O4 2.645; O2-H1-N1 169.6, O3-H4B-O4 174.0.
- [9] Die Kanäle sind oval, und der Querschnitt beträgt etwa  $7 \times 10$  Å (Nicht-Wasserstoff-Kontakte). Die effektive Porengröße ist allerdings infolge der alternierenden, stapelartigen Anordnung größer. Die Kanäle sind von (fehlgeordneten) Wassermolekülen besetzt und werden durch H-Brücken zusammengehalten. Ausgewählte Bindungsängen [Å] der H-Brücken: O3-O5 2.771, O3-O5A 2.781, O3-O5B 2.556.
- [10] Die thermogravimetrische Analyse von **1** ergab einen Massenverlust von 11.2 % im Temperaturbereich von 50–120 °C; das entspricht dem Verlust von zwei Molekülen Wasser (erwarteter Massenverlust 12.2 %) und belegt die Bildung der wasserfreien Verbindung **2**. Das Röntgenpulverdiagramm dieses wasserfreien Materials entspricht dem von **2**. Bei etwa 340 °C beginnen sich **1** und **2** zu zersetzen, wobei sich die Zersetzungsmuster bei der Thermogravimetrie ähneln.
- [11] Die Strukturen von **1** und **2** wurden durch Vergleich der Röntgenpulverdiagramme mit denen der entsprechenden Einkristalle bestätigt; **2** wurde auch unabhängig hergestellt. Die Kristallstruktur wurde anhand eines aus wäßriger Lösung gezüchteten Einkristalls bestimmt.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**:<sup>[16]</sup> Tetragonal, Raumgruppe  $P4_{3}2_{1}2$ ,  $a = 8.997(1)$ ,  $c = 24.571(4)$  Å,  $V = 1988.8(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.727$  g cm<sup>-3</sup>. Alle H-Atome konnten lokalisiert und mit Reitermodellen verfeinert werden. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $|F|^2$  lieferte  $R_1 = 0.0152$ ,  $wR_2 = 0.0422$  und GOF = 1.031 für 2525 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und 138 Parameter sowie  $R_1 = 0.0158$  und  $wR_2 = 0.0425$  für alle 2571 Daten. Der Flack-Parameter  $x$  wurde auf –0.004(8) verfeinert.
- [13] Nach 2 h bei 90 °C war der Einkristall von **1** undurchsichtig und spröde.
- [14] Abstände [Å] und Winkel [°] der H-Brücken: O2-H1 2.161, O2-N1 2.944; N1-H1-O2 144.
- [15] L. L. Koh, J. D. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, L. C. Tan, D. Wu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6466–6472.
- [16] Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) und verschlossenem Rohr (2.4 kW) bei 23 °C gesammelt. Absorptionskorrekturen mit dem SADABS-Programm (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1996); für alle Berechnungen wurde das Kristallographie-Softwarepaket SHELXTL (SHELXTL Reference Manual, Version 5.03, Wisconsin, 1996) verwendet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100837“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Ein chirales Zinksulfonamid für die enantioselektive Cyclopropanierung – Untersuchungen in Lösung und an fester Phase\*\*

Scott E. Denmark,\* Stephen P. O'Connor und Scott R. Wilson

Die Sulfonamid-Derivate chiraler Amine und Diamine sind eine wichtige Klasse von Auxiliaren und Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen.<sup>[1]</sup> Chirale Sulfonamide eignen sich hervorragend als Liganden in Komplexen mit zahlreichen Metallen und werden bei einer Vielzahl synthetisch nützlicher Reaktionen eingesetzt, z.B. in Cyclopropanierungen (Zn),<sup>[2]</sup> Dialkylzink-Additionen an Aldehyde (Ti),<sup>[3–6]</sup> Mukaiyama-Aldolreaktionen (Lanthanoide),<sup>[7]</sup> enantiotopen Unterscheidungen funktioneller Gruppen (Li),<sup>[8]</sup> Diels-Alder-Reaktionen (Al)<sup>[9]</sup> und in enantioselektiven Allylierungen von Aldehyden (B).<sup>[10]</sup> Es wird angenommen, daß bei all diesen Systemen das Metall kovalent an die Stickstoffatome des Sulfonamids gebunden ist. So zeigt die von Corey und Mitarbeitern veröffentlichte Röntgenstrukturanalyse eines chiralen Aluminiumkomplexes, der aus *N,N'*-(1,2-Diphenylethylen)-bis(trifluormethansulfonsäureamid) und Trimethylaluminium synthetisiert wurde, eindeutig, daß das Aluminiumatom auf genau diese Weise gebunden ist.<sup>[11]</sup> Wir interessieren uns für dieses Forschungsgebiet, da chirale Disulfonamide effektive Katalysatoren für enantioselektive Cyclopropanierungen allylischer Alkohole<sup>[12]</sup> sind, wenn sie mit Diethylzink vorbehandelt werden. Wir stellen hier Reaktionsdaten, Elementaranalysen, spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse vor, die eine Katalysatorstruktur stützen, die – neben anderen interessanten Charakteristika – ein Zinkatom enthält, das an die Stickstoffatome der beiden Sulfonamidgruppen gebunden ist.

Obwohl unsere früheren Untersuchungen zeigen, daß das (*R,R*)-*N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)-bis(methansulfonsäureamid) **1** der optimale Katalysator für Cyclopropanierungen ist (Schema 1), wählten wir für diese strukturellen Untersuchungen das analoge und als Katalysator etwa gleich wirksame Di(*n*-butansulfonamid) **2**, da es besser löslich ist (Löslichkeit



Schema 1. Di(sulfonamid)-katalysierte, enantioselektive Cyclopropanierung.

[\*] Prof. Dr. S. E. Denmark, S. P. O'Connor, Dr. S. R. Wilson  
Department of Chemistry  
University of Illinois  
Urbana, IL 61801 (USA)  
Fax: (+1) 217-333-3984  
E-mail: sdenmark@uiuc.edu.

[\*\*] Wir danken der Pharmacia and Upjohn Company für die Unterstützung. S.P.O. dankt Chevron, der University of Illinois und dem Department of Energy für Stipendien.

keiten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : **1**: ca. 1 mg  $\text{mL}^{-1}$ ; **2**: >40 mg  $\text{mL}^{-1}$ ). Zunächst bestimmten wir die chemische Zusammensetzung des Katalysators, für den laut früheren Untersuchungen die Kombination von **1** mit Diethylzink<sup>[12c]</sup> notwendig ist. Wir versetzten daher **2** in Dichlormethan mit Diethylzink (1.0 Äquivalente, Raumtemperatur) und entfernten das Lösungsmittel im Vakuum. Das resultierende, gebrochen-weiße Pulver lieferte eine korrekte Elementaranalyse (C, H, N, S, Zn)<sup>[13]</sup> für die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$ , die dem einfachen Zinksalz von **2** (d.h.  $\text{Zn}^{2+}(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}$ ) entspricht. Die Deprotonierung der Stickstoffatome des Sulfonamids wurde dann  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestätigt. Der Vergleich der Spektren, die vor und nach der Addition von 1.0 Äquivalenten Diethylzink zu einer Lösung von **2** in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen wurden, zeigt deutlich, daß die Protonen ( $\delta=4.78$ ) an den Sulfonamid-Stickstoffatomen verschwunden waren (Abbildung 1 a bzw. b). Interessanterweise waren die restlichen

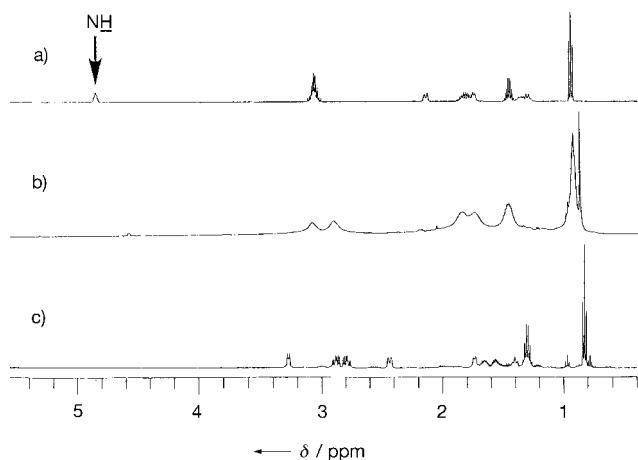


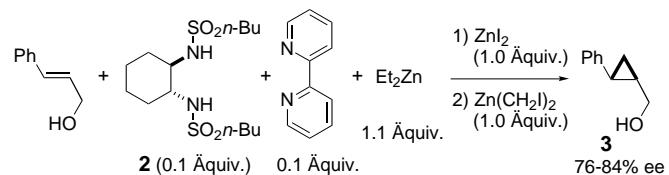
Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR Spektren. a) **2**; b) **2** +  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (1.0 Äquivalente); c) **2** +  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (1.0 Äquivalente) + bipy (1.0 Äquivalente).

Signale verbreitert, was auf eine Aggregation der Zinksulfonamid-Verbindung hindeutet. Ein weiterer Hinweis dafür ist, daß sich die Viskosität der Lösung nach Zugabe des Diethylzinks innerhalb von 15 Minuten stark erhöht, bis hin zu einer gelartigen Konsistenz. Das Gel konnte durch Zugabe von Pyridin (2 Äquivalente), 1,10-Phenanthrolin (1 Äquivalent) oder 2,2'-Bipyridyl (bipy, 1 Äquivalent) wieder aufgelöst werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von mit einem Äquivalent bipy behandeltem  $\text{Zn}^{2+}(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}$  weist sehr scharfe Resonanzen auf (Abbildung 1c). Vermutlich ist der zweizähnige Ligand in der Lage, die intermolekularen Zinksulfonamid-Wechselwirkungen aufzubrechen, so daß ein monomerer Komplex gebildet wird.

Nachdem wir zeigen konnten, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Deprotonierung von **2** und die Bildung eines Zink-Komplexes glatt verlaufen, wollten wir als nächstes nachweisen, daß  $\text{Zn}^{2+}(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}$  die Reaktionskinetik entscheidend beeinflußt. Wir stellten daher den Zinksulfonamid-Komplex aus je 0.1 Äquivalenten **2** und Diethylzink unter den gleichen Bedingungen wie im NMR-Experiment her, gaben die Lösung zu Ethylzinkzimtalkoholat und fügten danach Zinkiodid (0.1 Äquivalente) und Di(iodmethyl)zink

(1.0 Äquivalente) zu. Das Cyclopropanierungsprodukt **3** wurde rasch und mit 83% ee gebildet. Dies bestätigt, daß die aktive Form des Sulfonamids die deprotonierte Spezies sein muß, die sich durch Reaktion von **2** mit Diethylzink bildet.

Darüber hinaus wiesen wir nach, daß die Zinksulfonamid-einheit bei Komplexierung mit bipy intakt und katalytisch aktiv bleibt. Der bipy-Komplex wurde auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert (Schema 2). Zunächst gaben wir die drei



Schema 2. Cyclopropanierung mit **2** in Gegenwart von 2,2'-Bipyridyl.

Komponenten Zimtalkohol, **2** und bipy zusammen und fügten dann Diethylzink zu. Das Produkt ermöglichte in der Cyclopropanierung die gleiche Selektivität (84% ee) wie der Katalysator ohne bipy. Im zweiten Reaktionsweg wurde die Zinksulfonamid-Verbindung  $\text{Zn}^{2+}(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}$  (0.1 Äquivalente) getrennt hergestellt und anschließend bipy (0.1 Äquivalente) zugegeben. Die Lösung mit dem dabei entstandenen ternären Komplex  $[\text{Zn}^{2+}(\text{bipy})(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}]$  wurde dann bei der Cyclopropanierung des Zimtalkohols verwendet, wobei das Cyclopropanderivat mit einem etwas niedrigerem Enantiomerenüberschuß entstand (76% ee). Insgesamt zeigen diese Experimente, daß  $\text{Zn}^{2+}(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}$  seine katalytische Aktivität bei Komplexierung mit bipy behält, und daß in der Cyclopropanierung bipy als Ligand am Katalysator kaum mit dem Substrat oder dem Reagens konkurriert kann.

Den überzeugendsten Beweis für die Struktur der Zinksulfonamid-Verbindung liefert eine Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2).<sup>[14]</sup> Wir erhielten geeignete Einkristalle von

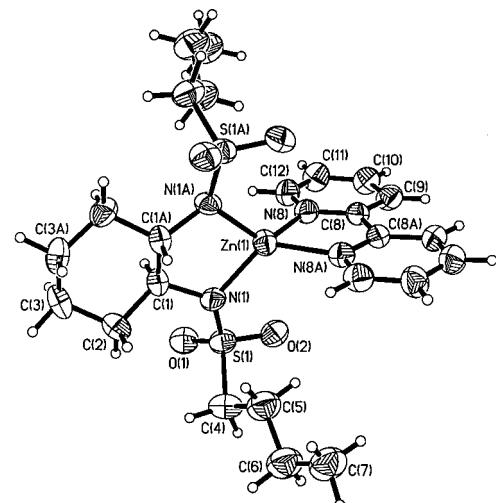


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von  $[\text{Zn}^{2+}(\text{bipy})(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}]$  im Kristall (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$[\text{Zn}^{2+}(\text{bipy})(\mathbf{2}-2\text{H})^{2-}]$ , indem zu racemischem **2** in  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur nacheinander Diethylzink (1.0 Äquivalente) und bipy (1.0 Äquivalente) gegeben wurde und die Lösung dann auf -20 bis -25 °C abgekühlt wurde.<sup>[15]</sup> Die

Verbindung kristallisierte als Trichloroform-Solvat.<sup>[16]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß das Zinkatom an beide Sulfonamid-Stickstoffatome gebunden ist. Beide Stickstoff-Zink-Bindungen sind dabei mit 1.942(8) Å gleich lang, was sich auch aus der zweizähligen Drehachse ergibt. Die Abstände zwischen dem Zink- und den bipy-Stickstoffatomen sind 2.047(8) Å. Die vier Stickstoffatome umgeben das Zinkatom verzerrt-tetraedrisch. Der N-Zn-N-Bindungswinkel zum Sulfonamid ist gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° auf 85.8(4)° verkleinert, der N-Zn-N-Winkel zum bipy-Liganden beträgt wegen den langen Zn-N-Bindung in den beiden fünfgliedrigen Ringen 80.0(5)°. Eine weitere Besonderheit ist die Pyramidalität der Sulfonamid-Stickstoffatome ( $\Sigma$ Winkel = 352.3°). Diese bringt die Sulfonylgruppen in pseudo-äquatoriale Orientierungen und wird durch die Minimierung der nichtbindenden Wechselwirkungen mit dem Cyclohexan-Rückgrat hervorgerufen. Diese Anordnung der Sulfonamidgruppen spielt in unserem Modell für eine asymmetrische Induktion eine entscheidende Rolle.<sup>[12c]</sup>

Die Chelatisierung des Zinks durch die Lewis-basischen bipy-Stickstoffatome lässt vermuten, daß der aktive Katalysator in Lösung wie eine divalete Lewis-Säure wirkt. In unserem Modell für den Übergangszustand<sup>[12c]</sup> der enantioselektiven Cyclopropanierung schlagen wir vor, daß die Koordinationsstellen am Zinkatom der Spezies  $Zn^{2+}(2 - 2H)^{2-}$  von dem Alkoholat-Sauerstoffatom und dem Iodatom, das an das Zink im Reagens Iodmethylzinkiodid gebunden ist, besetzt werden. Die Kristallstruktur von  $[Zn^{2+}(\text{bipy})(2 - 2H)^{2-}]$  und die hier beschriebenen Daten unterstützen zusätzlich die Annahme dieser zweifachen Wirkungsweise der Zink-Lewis-Säure. Die gleichzeitige Koordinierung zweier reaktiver Spezies, nämlich des Substrats Ethylzinkalkoholat und des Reagens Iodmethylzinkiodid, an das Zinkatom in  $[Zn^{2+}(\text{bipy})(2 - 2H)^{2-}]$  bedeutet, daß dieses Atom als Organisationszentrum wirkt und gleichzeitig aufgrund seines Elektronenmangels und der verzerrten Geometrie die Reaktivität des Reagens erhöht.

Es ist schwierig, die Struktur der aktiven Spezies in einem katalytischen Prozeß sicher zu bestimmen. Dies gilt besonders für eine vielschichtige Reaktion dieser Komplexität, an der zahlreiche Komponenten beteiligt sind und bei der  $Zn^{2+}(2 - 2H)^{2-}$  eine Katalysatorvorstufe sein kann. Trotzdem können wir nun unter Einbeziehung früherer Ergebnisse ein zusammenhängenderes Bild der Natur des Substrates,<sup>[12c]</sup> der Struktur des Reagens<sup>[12d]</sup> und des Katalysators in solchen enantioselektiven Cyclopropanierungen formulieren.

### Experimentelles

(*R,R*)-*N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)-di(butansulfonamid) **2**: Zu einer Lösung von (*R,R*)-1,2-Cyclohexandiamin (1.097 g, 9.6 mmol) und Triethylamin (2.92 g, 28.9 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (30 mL) wurde bei 0°C *n*-Butansulfonylchlorid (3.92 g, 25.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Das Gemisch wurde anschließend auf 0°C abgekühlt, wäßrige  $H_2SO_4$  (3.0 N, 30 mL) zugefügt, die wäßrige Phase mit  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 20$  mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet ( $MgSO_4$ ) und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulen-chromatographische Reinigung (Kieselgel,  $CH_2Cl_2/CH_3OH$ , 19/1) und Umkristallisation aus Hexan/ $CH_2Cl_2$  ergaben 2.98 g (8.4 mmol, 87%) **2** als weiße Kristalle. Schmp 137.0–138.0°C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta$  = 4.78 (d,  $J$  = 6.8, 2H, NH), 3.06 (m, 6H, HC(1),  $H_2C(4)$ ), 2.15 (d,  $J$  = 12.4, 2H,

$H_{\text{ax}}C(2)$ ), 1.79 (m, 6H,  $H_{\text{ax}}C(2)$ ,  $H_2C(5)$ ), 1.46 (m, 4H,  $H_2C(3)$ ), 0.95 (t,  $J$  = 7.3, 6H,  $H_3C(7)$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz):  $\delta$  = 57.42 (C1), 53.84 (C4), 34.58 (C2), 25.60 (C5), 24.63 (C3), 21.54 (C6), 13.59 (C7); MS (EI):  $m/z$  (%): 354 (<1) [ $M^+$ ], 96 (100); IR:  $\nu$  = 3279 (s), 2957 (s), 2943 (s), 2922 (s), 1451 cm<sup>-1</sup> (s); DC:  $R_f$  = 0.30 ( $CH_2Cl_2/CH_3OH$ , 49/1). Elementaranalyse: ber. für  $C_{14}H_{30}N_2O_4S_2$  (354.53): C 47.43, H 8.53, N 7.90, S 18.09; gef.: C 47.69, H 8.49, N 7.97, S 18.04.

Isolierung des Zinksulfonamids  $Zn^{2+}(2 - 2H)^{2-}$ : Eine Lösung von **2** (753 mg, 2.12 mmol) in  $CDCl_3$  (20 mL) wurde bei 0°C mit Diethylzink (218 mL, 1.00 Äquivalente) versetzt und langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach ungefähr 10 min wurde die Lösung etwas viskos, und es bildete sich ein pulveriger, weißer Niederschlag. Der Kolbeninhalt wurde unter vermindertem Druck (ca. 0.1 mm) 12 h mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Danach wurde das Stickstoffbad entfernt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Kolben mit dem erhaltenen gebrochen-weißen Pulver wurde unter Vakuum verschlossen und in eine Glovebox überführt. Dort wurden Proben abgewogen und für die CHN-Elementaranalyse in Zinn-Ampullen und für die S- und Zn-Elementaranalyse in Aluminiumampullen überführt.<sup>[13]</sup>

Herstellung und Kristallisation von  $[Zn^{2+}(\text{bipy})(2 - 2H)^{2-}]$ : Zu einer Lösung von **2** (355 mg, 1.00 mmol) in  $CDCl_3$  (8.0 mL) in einem 35 mL Zweihalskolben ohne Rührer mit Gummi-Septum und einer bis zum Kolbenboden reichenden Gaseinleitung wurde bei Raumtemperatur unter leichtem Umschwenken Diethylzink (104 mL, 1.02 Äquivalente) gegeben. Nach etwa 10 min wurde die Lösung stark viskos und 2,2'-Bipyridyl (156 mg, 1.00 Äquivalente) in  $CDCl_3$  (2.0 mL) wurde unter Umschwenken zugegeben. Nach vollständiger Zugabe der 2,2'-Bipyridyl-Lösung war die Reaktionsmischung nicht mehr viskos. Unter Lichtausschluß bildete sich bei –20 bis –25°C eine große Menge dicker, nadelförmiger Kristalle. Diese wurden bei 0°C wieder in Lösung gebracht. Nach mehreren Stunden bei –20 bis –25°C bildeten sich erneut Kristalle, wovon ein Einkristall rasch im Stickstoffstrom bei –70°C entnommen und für die Röntgenstrukturanalyse montiert wurde.

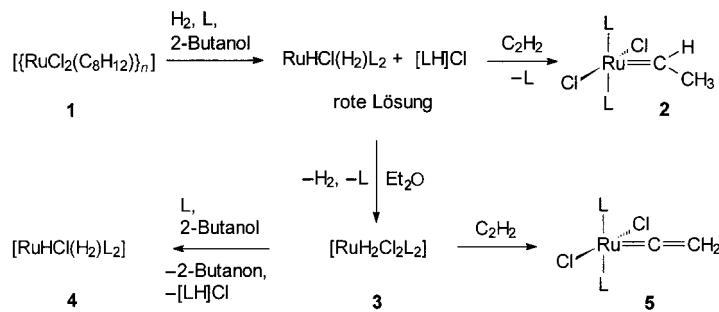
Eingegangen am 22. Oktober 1997 [Z11064]

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalysen • Cyclopropanierungen • Sulfonamide • Zink

- [1] a) J. Seyden-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1995**, S. 57–67; für entsprechende Liganden siehe: b) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Vol. 2, VCH, Weinheim, **1993**.
- [2] a) S. Kobayashi, H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2575; b) S. Kobayashi, H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Ohno, M. Shibasaki, N. Imai, *Tetrahedron* **1995**, 51, 12013.
- [3] M. Yoshioka, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1657.
- [4] M. Ohno, M. Yoshioka, S. Kobayashi, H. Takahashi, T. Kawakita, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7095.
- [5] S. Kobayashi, M. Ohno, M. Yoshioka, T. Takahashi, T. Kawakita, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5691.
- [6] P. Knochel, R. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117.
- [7] M. Shibasaki, K. Uotsu, H. Sasai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 71.
- [8] T. Kunieda, H. Imado, T. Ishizuka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 931.
- [9] E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, Y. B. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5493.
- [10] E. J. Corey, C.-M. Yu, S. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5495.
- [11] E. J. Corey, S. Sarshar, J. Bordner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7938.
- [12] a) S. E. Denmark, B. L. Christenson, D. M. Coe, S. P. O'Connor, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2215; b) S. E. Denmark, B. L. Christenson, S. P. O'Connor, *ibid.* **1995**, 36, 2219; c) S. E. Denmark, S. P. O'Connor, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 584; d) *ibid.* **1997**, 62, 3390.
- [13] Elementaranalyse: ber. für  $C_{14}H_{28}N_2O_4S_2Zn$  (417.89): C 40.24, H 6.75, N 6.70, S 15.34, Zn 15.65; gef.: C 40.39, H 6.91, N 6.66, S 14.88, Zn 15.83.
- [14] Aktuelle Zusammenfassung der Kristallstrukturen von Organozink-Verbindungen: a) P. O'Brien in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Tarrytown, **1995**, Kap. 4; für andere Sulfonamid-Struktu-

- ren, in denen Zinkatome an die Stickstoffatome gebunden sind, siehe: b) S. Z. Haider, K. M. A. Malik, M. B. Hursthouse, S. Das, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1147; c) U. Hartmann, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4676.
- [15] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Zn}^{2+}(\text{bipy})(\text{2}-\text{H})^2]$ : Einkristalle wurden aus einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung bei  $-25^\circ\text{C}$  erhalten.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Cl}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$ ,  $M = 1290.27$ , Kristallabmessungen:  $0.3 \times 0.3 \times 1.2$  mm,  $a = 20.8189(6)$ ,  $b = 16.6984(5)$ ,  $c = 15.6761(3)$  Å,  $\beta = 100.2910(10)^\circ$ ,  $V = 5362.0(2)$  Å $^3$ ,  $\rho = 1.598$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.470$  mm $^{-1}$ ,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ , empirische Absorptionskorrektur, Siemens Dreikreisdiffraktometer mit Mo-Strahlungsquelle ( $\text{MoK}\alpha = 0.71073$  Å) und einem Flächendetektor,  $T = 198$  K, 9873 gemessene Reflexe ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), davon 3493 unabhängig, 2458 beobachtet Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R = 0.101$   $wR = 0.271$  (gegen  $|F^2|$ ), Restelektronendichte =  $1.57$  e Å $^{-3}$ , verwendete Programme: SHELLS-86, SHELLXL-93. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100967“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn(1)-N(1) 1.942(8); Zn(1)-N(8) 2.047(8); S(1)-N(1) 1.569(7); S(1)-O(1) 1.461(8); S(1)-O(2) 1.446(8); N(1)-Zn(1)-N(1A) 85.8(4); N(8)-Zn(1)-N(8A) 80.0(5); N(1)-Zn(1)-N(8) 124.8(3); N(1)-Zn(1)-N(8A) 123.4(3); Zn(1)-N(1)-S(1) 119.8(4); Diederwinkel (°): C(4)-S(1)-N(1)-Zn(1) 119.0(10); S(1)-C(4)-C(5)-C(6) -161(2).

Synthesewegen geführt, bei denen im Unterschied zur ursprünglichen Herstellungsmethode auf den Einsatz schwierig zu erhaltener oder in der Handhabung problematischer Carbenvorstufen wie Diphenylcyclopropen oder Diazoalkane verzichtet werden kann.<sup>[2]</sup> Diesem Anspruch wird eine von uns entwickelte Synthese gerecht, die von Hydridorutheniumkomplexen und 1-Alkinen ausgeht.<sup>[3]</sup> Wir erhielten bei der Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$  **1** mit  $\text{H}_2$  und  $\text{PiPr}_3$  in 2-Butanol bei  $80^\circ\text{C}$  eine rote Lösung, die mit Acetylen bei  $25^\circ\text{C}$  zum Carbenkomplex  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$  **2** reagiert. Nach Aufarbeitung der roten Lösung mit Diethylether erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute (bezogen auf **1**) die Dihydridoruthenium(IV)-Verbindung **3**, deren Umsetzung mit Acetylen allerdings nicht den Carbenkomplex **2**, sondern den Vinylidenkomplex **5** liefert (Schema 1).<sup>[3, 4]</sup>



Schema 1.  $L = \text{PiPr}_3$ .

## **RuCl<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, 1-Alkine, Mg, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O: Komponenten einer effizienten Eintopfsynthese von Ru-Olefinmetathese-Katalysatoren\*\***

Justin Wolf, Wolfram Stüer, Claus Grünwald, Helmut Werner,\* Peter Schwab und Michael Schulz

Carbenrutheniumkomplexe des Typs  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$  sind äußerst wirkungsvolle Katalysatoren für die Olefinmetathese. Ihren einzigartigen Eigenschaften, z.B. der Toleranz gegenüber Luftsauerstoff und funktionellen Gruppen, ist es zu verdanken, daß sie seit ihrer Entdeckung durch Grubbs und Mitarbeiter in immer stärkerem Maß in der organischen Synthese verwendet werden.<sup>[1]</sup> Der immens gestiegene Bedarf und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für diese Katalysatoren hat zwangsläufig zur Suche nach alternativen

Bei unseren Bemühungen, den Mechanismus der Bildung von **2** und **5** aufzuklären, haben wir jetzt eine einfache und sehr effiziente Eintopfsynthese für die hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität begehrten Carbenkomplexe  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$  (Cy = Cyclohexyl) entwickelt. Am Anfang stand dabei die Erkenntnis, daß die aus **1** und  $\text{H}_2/\text{PiPr}_3$  primär entstehende, rote Lösung neben  $[\text{HPiPr}_3]\text{Cl}$  den Monohydrido(dihydrogen)-Komplex **4**<sup>[5]</sup> enthält und daß sowohl die Umsetzung zu **2** als auch ihre Überführung in **3** Chloridionen und eine Protonenquelle erfordern. Außerdem war der Befund wichtig, daß **3** in 2-Butanol auch ohne Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur rasch zu **4** reagiert. Das hierfür erforderliche Äquivalent  $\text{H}_2$  wird durch Dehydrierung des sekundären Alkohols geliefert.

Da die zu **4** analoge Tricyclohexylphosphan-Verbindung **6** (Schema 2) leichter als **4** herzustellen und analysenrein zu isolieren ist,<sup>[5]</sup> haben wir sie für die weiteren mechanistischen Untersuchungen verwendet. Ähnlich wie **4** reagiert **6** in Gegenwart eines Äquivalents  $[\text{HPCy}_3]\text{Cl}$  mit Acetylen und Phenylacetylen zu den Carbenkomplexen **7** [<sup>2d</sup>] bzw. **8**, wobei die Ausbeuten nahezu quantitativ sind. Ohne das Phosphoniumsalz entstehen dagegen die Hydrido(vinyliden)-Komplexe **9** und **10**. Diese zersetzen sich in Benzol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden und sind damit weniger stabil als die ebenfalls von uns hergestellten Triisopropylphosphan-Komplexe  $[\text{RuHCl}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ .<sup>[4]</sup> Analoge Komplexe mit  $\text{PtBu}_2\text{Me}$  als Phosphanligand wurden kürzlich von Caulton et al. beschrieben.<sup>[6]</sup>

Erwartungsgemäß reagieren **9** und **10** mit  $[\text{HPCy}_3]\text{Cl}$  zu den Carbenkomplexen **7** bzw. **8**, wobei als Protonenquelle auch

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. W. Stüer, Dipl.-Chem. Claus Grünwald  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Fax: (+49) 931-888-4605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de  
Dr. P. Schwab, Dr. M. Schulz  
BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium  
D-67056 Ludwigshafen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und von der BASF AG gefördert. W. Stüer dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.