

- [2] Siehe auch: D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5. Aufl., Elsevier, **1995**, S. 68–70.
- [3] C. P. Casey, H. Sakaba, P. N. Hazin, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8165–8166; C. P. Casey, R. S. Carino, H. Sakaba, R. K. Hayashi, *Organometallics* **1996**, *15*, 2640–2649.
- [4] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 217–221.
- [5] K. I. Goldberg, D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3863–3868.
- [6] Spektroskopische Daten der Verbindungen **3–5**: $\delta(^{31}\text{P})$ (81.01 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4 extern): **3**: 690 (s, 2P); **4**: –87.7 („d“, 1P, $^1\text{J}(\text{P,P}) = 545.3$ Hz, $^1\text{J}(\text{W,P}) = 35$ Hz), –188.7 („d“, 1P, $^1\text{J}(\text{P,P}) = 545.3$ Hz, $^1\text{J}(\text{W,P}) = 22$ Hz); **5**: 885 („s“, 2P, $^1\text{J}(\text{W,P}) = 85.4$ Hz); $\delta(^1\text{H})$ (200.13 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 intern ($\delta = 7.25$); $T = 295$ K): **3**: 2.10 (s, 30H), 2.06 (s, 30H); **4**: 2.04 (s, 15H), 2.02 (s, 15H); **5**: 2.30 (s, 30H); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}]: **3**: 1968(s), 1935(s), 1922(sh), 1914(vs), 1890(s), 1871(m), 1862(m); **4**: 2040(vs), 1982(vs), 1950(s), 1913(m), 1894(m), 1857(m); **5**: 2017(s), 1974(vs, br.), 1943(m, sh), 1907(m).
- [7] Kristallstrukturdaten der Komplexe **2/3** (im Cokristall) sowie in ekgigen Klammern der Komplexe **4/5**: $\text{C}_{73}\text{H}_{92}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Re}_6$ [$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_8$, $\text{P}_2\text{Re}_2\text{W}$; $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Re}_2\text{W}_2$], $M_r = 2473.45$ [1112.71; 1408.60], monoklin [monoklin; triklin], Raumgruppe $P2_1/n$ [$P2_1/n$; $P1$], $a = 14.485(2)$ [10.4887(6); 8.934(2)], $b = 15.8971(13)$ [17.9268(9); 9.801(2)], $c = 34.797(4)$ [17.1896(10); 12.071(3)] Å, $\alpha = 90$ [90; 82.20(2)], $\beta = 95.085(10)$ [94.768(6); 79.19(2)], $\gamma = 90$ [90; 67.21(2)]°, $V = 7981(2)$ [3221.0(3); 954.8(3)] Å³, $Z = 4$ [4; 1], $\rho_{\text{ber}} = 2.059$ [2.295; 2.450] g cm^{-3} , $T = 293(2)$ K, θ -Bereich: 1.74–24.12 [2.20–25.93; 2.74–28.00]°, gemessene Reflexe: 46406 [45294; 16443], unabhängige Reflexe: 12255 [5991; 4217] ($R_{\text{int}} = 0.0636$ [0.0694; 0.0620]), R -Werte: endgültige R -Werte ($I > 2\sigma(I)$): $R1 = 0.0308$ [0.0247; 0.0353], $wR2 = 0.0685$ [0.0568; 0.0935], alle Daten: $R1 = 0.0415$ [0.0303; 0.0420], $wR2 = 0.0738$ [0.0585; 0.0984]. Diffraktometer: Stoe IPDS, Strukturlösung: Direkte Methoden [Direkte Methoden; Patterson], Programm zur Strukturlösung: SIR92 (Giacovazzo et al., 1993) [SHELXTL; SHELXS 86 (Sheldrick, 1990)], Verfeinerung: Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 , Verfeinerungsprogramm: Siemens SHELXTL [SHELXTL; Siemens SHELXL 93 (Sheldrick, 1993)], Daten/Parameter: 12248/904 [5991/381; 4217/232]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100785“ 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 (Telefax: Int. + 1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 802–803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 812–813; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2472–2488; b) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **1985**, *4*, 326–332.
- [9] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, **1990**.
- [10] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 365–377.
- [11] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169–208, zit. Lit.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 65–73, zit. Lit.; F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 529–536, zit. Lit.; O. J. Scherer, C. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1360–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1303–1305.
- [12] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1016–1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 976–977.
- [13] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331–348.
- [14] Siehe beispielsweise: M. H. Linck, *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, *3*, 379–382; G. Schmidt, R. Boese, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2148–2153.

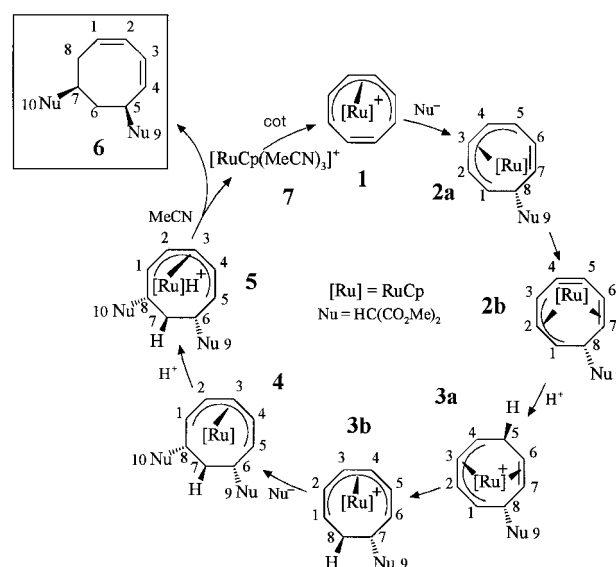
Iterative nucleophile und elektrophile Additionen an komplexgebundenes Cyclooctatetraen: ein effizienter Zugang zu *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen**

Jürgen Heck,* Gerhard Lange und Oliver Reimelt

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclooctatetraen (cot) als Ausgangsverbindung für stereo-kontrollierte Synthesen von *cyclo*-C₈-Verbindungen spielte bisher nur eine untergeordnete Rolle.^[1,2] Für die Synthesechemie interessanter wurde cot als Komplexligand.^[3] Seine Funktionalisierung wurde dabei meist durch elektrophile Substitutions^[4] und Additionsreaktionen^[5] erreicht, in neuerer Zeit auch durch photochemische Reaktionen,^[6] während die nucleophile Addition trotz ihrer Synthesevielfalt^[7] bisher nur wenig eingesetzt wurde.^[8] Durch wiederholte Anwendung von nucleophilen und elektrophilen Additionsreaktionen ist es jetzt erstmals gelungen, *cis*-5,7-difunktionalisiertes Cycloocta-1,3-dien auf sehr einfachem Wege herzustellen. Derartige Cyclooctadiene mit zwei Stereozentren gehören zu einer selten beschriebenen,^[9] aber sehr beachtenswerten Verbindungsklasse mit einem großen Synthesepotential hinsichtlich terpenoider *cyclo*-C₈-Verbindungen.

Ausgangsverbindung für unsere Untersuchungen zur stereo- und regioselektiven Funktionalisierung von cot ist $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^6\text{-cot})]^+$ **1** (Cp = Cyclopentadienyl), das nach Ablauf eines vollständigen Reaktionscyclus zurückgewonnen werden kann (Schema 1). Die nucleophile Erstaddition des Dimethylmalonat-Anions an **1** erfolgt *exo*-ständig zum Me-



Schema 1. Reaktionscyclus zur Bildung von *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen **6**.

[*] Prof. Dr. J. Heck, Dr. G. Lange, O. Reimelt
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (HE 1309/2-1). Wir danken der Fa. BASF für die Spende an Cyclooctatetraen.

tallzentrum^[10] und liefert erwartungsgemäß^[11] zunächst den 1,2,3,4,5- η -Cyclooctatrienylkomplex **2a**, der sich allmählich in das 1,2,3- η :6,7- η -Haptomer **2b**^[12] umlagert. Die thermische Stabilität von **2a** reicht jedoch aus, um es chromatographisch weitgehend von **2b** trennen zu können. Die Stereochemie beider Haptomere läßt sich eindeutig anhand ihrer ¹H, ¹H- und ¹H, ¹³C-Korrelations-NMR-Spektren nachweisen. Wesentlich für die Analyse der ¹H-NMR-Spektren ist die Kopplung des Protons an dem das Nucleophil tragenden C-Atom (C-8): In **2a** sind die Kopplungspartner Protonen einer koordinierten und einer nichtkoordinierten C-C-Doppelbindung, in **2b** ausschließlich Protonen metallgebundener C-Atome.

Zum Zweck einer weiteren Funktionalisierung des *cyclo*-C₈-Liganden wird als elektrophile Addition eine Protonierung mit HBF₄ durchgeführt, die in **2b** an Position 5 erfolgt. Im Produktkation **3a** ist der *cyclo*-C₈-Ligand 1,2,3,4- η :6,7- η -koordiniert; er lagert aber innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur in den 1,2,3,4,5,6- η -Bindungsmodus (**3b**) um. Die unterschiedliche Haptizität beider Isomere läßt sich wiederum zwanglos aus 2D-Korrelations-NMR-Spektren ableiten. Ein wichtiger Unterschied in den ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **3b** ergibt sich aus der vicinalen Position der CH₂-Gruppe zu dem das Nucleophil tragenden C-Atom in **3b**; in **3a** beobachtet man für die CH₂-Gruppe nur ¹H, ¹H-Kopplungen zu metallgebundenen CH-Einheiten. Protonierungsexperimente mit partiell deuteriertem HBF₄ weisen auf eine metall-assistierte 1,5-H-Wanderung hin, da das Deuteriumatom sowohl in **3a** als auch in **3b** relativ zum Ru-Zentrum *endo*-ständig bleibt.^[13]

Die zweite nucleophile Addition zielt auf das terminale C-Atom des metallgebundenen Ligandenteils in **3b**, das vom ersten Nucleophil am weitesten entfernt ist. Auf diese Weise bildet sich der 6,8-difunktionalisierte Cyclooctadienylkomplex **4**, dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wegen der lokalen C_s-Symmetrie des *cyclo*-C₈-Liganden deutlich linienärmer sind als die entsprechenden Spektren von **2a**, **b** und **3a**, **b** (Tabelle 1). Dieses Resultat beweist, daß das zweite Nucleophil – wie das erste – *exo*-ständig zum Metallzentrum addiert. Bemerkenswert ist die alleinige Bildung von **4**, selbst wenn ein Gemisch aus **3a** und **3b** eingesetzt wird, dessen Molmenge an **3b** deutlich geringer ist als die Molmenge an erhaltenem **4**.

4 läßt sich zum Komplexkation **5** protonieren, das ein sehr ähnliches ¹H-NMR-Spektrum wie **4** liefert. Allerdings sind die Resonanzsignale der metallgebundenen Ligandenteile mit Ausnahme der Signale von 1-H und 5-H um mehr als 1 ppm zu tiefem Feld verschoben. Zusätzlich registriert man ein Resonanzsignal bei $\delta = -10.6$, das kennzeichnend für ein metallgebundenes H-Atom ist.

Wird **5** in Acetonitril gelöst, spaltet sich spontan der *cyclo*-C₈-Ligand ab. Es bildet sich [Ru(Cp)(MeCN)₃]⁺ **7**, das mit cot wieder zu **1** umgesetzt werden kann. Mit Hilfe von 1D- und 2D-NMR-Spektren läßt sich das freigesetzte organische Produkt eindeutig als isomerenreines, *cis*-5,7-disubstituiertes Cycloocta-1,3-dien **6** identifizieren. **6** wird auch erhalten, wenn **4** unmittelbar in Gegenwart von Acetonitril protoniert wird. Die Ausbeute an **6**, berechnet auf den eingesetzten cot-Komplex **1**, beträgt 46 %!

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **2–6**.^[a]

2a: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.43$ (s; Cp), 3.38 (s; CH₃), 3.27 (s; CH₃), 4.41 (m; 1-H), 4.30 (dd; 2-H), 5.51 (m; 3-H, 6-H), 4.10 (dd; 4-H), 3.66 (t; 5-H), 5.89 (m; 7-H), 3.74 (m; 8-H), 3.31 (d; 9-H). ¹³C[¹H]-NMR (50 MHz, C₆D₆): $\delta = 79.6$ (Cp), 169.3, 168.9 (C=O), 51.8, 51.6 (CH₃), 39.1 (C-1), 75.5 (C-2), 99.5 (C-3), 76.4 (C-4), 40.4 (C-5), 129.3 (C-6), 126.6 (C-7), 43.2 (C-8), 60.3 (C-9)

2b: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1733$ (C=O), 1651 (C=C) cm⁻¹. ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.34$ (s; Cp), 3.34 (s; CH₃), 3.90 (dd; 1-H), 3.38 (dd; 2-H), 4.57 (dd; 3-H), 5.44 (dd; 4-H), 5.73 (dd; 5-H), 3.86 (dd; 6-H), 2.95 (t; 7-H), 4.48 (m; 8-H), 4.00 (d; 9-H). ¹³C[¹H]-NMR (50 MHz, C₆D₆): $\delta = 80.5$ (Cp), 58.3 (CH₃), 169.3, 168.9 (C=O), 31.4 (C-1), 78.4 (C-2), 65.3 (C-3), 134.7 (C-4), 136.6 (C-5), 68.5 (C-6), 23.5 (C-7), 40.3 (C-8), 52.1 (C-9). MS (70 eV): *m/z* (%): 401 (91) [*M*⁺]

3a: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1733$ (C=O), 1252–1156 (C–O), 1048 (BF₄) cm⁻¹. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 5.59$ (s; Cp), 3.72 (s; CH₃), 3.67 (s; CH₃), 4.79 (t; 1-H), 5.60 (m; 2-H), 5.81 (t; 3-H), 4.56 (m; 4-H), 3.22 (m; 5-*endo*-H), 1.81 (m; 5-*exo*-H), 3.63 (m; 6-H), 3.92 (t; 7-H), 4.17 (m; 8-H), 3.09 (d; 9-H). ¹³C[¹H]-NMR (50 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 83.8$ (Cp), 52.1 (CH₃), 167.7 (C=O), 41.4 (C-1), 90.6 (C-2), 90.9 (C-3), 32.3 (C-4), 17.9 (C-5), 52.3 (C-6), 35.6 (C-7), 33.2 (C-8), 55.2 (C-9); partiell deuteriertes **3a**: $\delta = 17.6$ (t, ¹J_{CD} = 24.6 Hz; C-5). MS (70 eV): *m/z* (%): 401 (18) [*M*⁺]^[b]

3b: ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 5.67$ (s; Cp), 3.73 (s; CH₃), 3.65 (s; CH₃), 6.11 (dd; 1-H), 5.43 (m; 2-H), 6.96 (t; 3-H), 6.84 (dd; 4-H), 6.26 (t; 5-H), 5.42 (m; 6-H), 3.92 (m; 7-H), 1.63 (m; 8-*endo*-H), –0.95 (m; 8-*exo*-H), 3.40 (d; 9-H). ¹³C[¹H]-NMR (50 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 87.2$ (Cp), 52.3 (CH₃), 86.7 (C-1), 85.7 (C-2), 105.6 (C-3), 95.5 (C-4), 83.3 (C-5), 78.0 (C-6), 27.4 (C-7), 32.3 (C-8), 58.0 (C-9); partiell deuteriertes **3b**: $\delta = 27.1$ (t, ¹J_{CD} = 20.3 Hz; C-7)

4: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2988, 2947, 2923, 1729$ (C=O), 1228 (C–O) cm⁻¹. ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.45$ (s; Cp), 3.37 (s; CH₃), 3.35 (s; CH₃), 3.84 (dm; 1-H, 5-H), 4.01 (dd; 2-H, 4-H), 5.63 (t; 3-H), 2.83 (dd; 6-H, 8-H), 1.30 (dt; 7-*endo*-H), 0.19 (m, 7-*exo*-H), 3.41 (d; 9-H, 10-H). ¹³C[¹H]-NMR (50 MHz, C₆D₆): $\delta = 80.2$ (Cp), 61.6 (CH₃), 169.1, 168.8 (C=O), 44.1 (C-1, C-5), 72.3 (C-2, C-4), 103.1 (C-3), 42.9 (C-6, C-8), 27.8 (C-7), 51.6 (C-9, C-10); partiell deuteriertes **4**: $\delta = 27.4$ (t, ¹J_{CD} = 17.4 Hz; C-7); MS (70 eV): *m/z* (%): 532 (11) [*M*⁺]

5: IR (KBr): $\delta = 3117$ cm⁻¹ (CH), 2956 (CH), 1732 (C=O), 1244 (C–O), 1058 (BF₄). ¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 5.52$ (s; Cp), 3.76 (s; CH₃), 3.72 (s; CH₃), 3.85 (t; 1-H, 5-H), 5.58 (m; 2-H, 4-H), 7.05 (t; 3-H), 2.66 (m; 6-H, 8-H), 1.24 (m; 7-*endo*-H), 0.27 (m; 7-*exo*-H), 3.36 (d; 9-H, 10-H), –10.6 (s; RuH)

6: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1742$ (C=O), 1253, 1156, 1024 (C–O) cm⁻¹. ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.761, 3.754, 3.747, 3.736$ (s, 4 × 3H; CH₃), 5.84 (m; 1-H), 6.02 (dd, ³J_{2,3} = 3.3 Hz, ³J_{1,2} = 10.7 Hz; 2-H), 5.95 (dd, ³J_{3,4} = 11.0 Hz, ³J_{2,3} = 3.3 Hz; 3-H), 5.60 (dd, ³J_{3,4} = 11.0 Hz, ³J_{4,5} = 8.0 Hz; 4-H), 2.88 (m; 5-H), 1.49 (m; 6-H), 1.26 (m; 6'-H), 2.14 (m; 7-H), 2.30 (m; 8-H), 1.88 (m; 8'-H), 3.47 (d, ³J_{5,9} = 8.2 Hz; 9-H), 3.33 (d, ³J_{7,10} = 7.7 Hz; 10-H). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.0, 168.2$ (C=O), 57.9, 57.2 (C-9, C-10), 52.4 (CH₃), 132.0, 130.6, 127.8 (C-1 bis C-4), 38.2, 35.5, 31.7, 31.4 (C-5 bis C-8). MS (70 eV): *m/z* (%): 368 (4) [*M*⁺], 336 (5), 305 (8), 276 (13), 236 (17), 189 (20), 176 (49), 133 (21), 117 (89), 105 (100)

[a] Numerierung der Kerne gemäß Schema 1. [b] [*M* = **3a** – BF₄].

Experimentelles

2a, b: Zu einer Suspension von **1**-PF₆ (748 mg, 1.8 mmol) in 50 mL THF wurden 20 mL einer THF-Lösung von Natriumdimethylmalonat (286 mg, 1.8 mmol) bei –78 °C langsam getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit Et₂O extrahiert und der Extrakt über Kieselgur filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb das Produkt als hellgelbes Pulver zurück (561 mg, 78 %). Die Haptomere **2a** und **2b** konnten säulenchromatographisch (Al₂O₃/5 % H₂O, Toluol/Ether 1/1) weitgehend voneinander getrennt werden. C, H, N-Analyse ber. für C₁₈H₂₀O₄Ru (401.41): C 53.86; H 5.02; gef.: C 54.12, H 5.18.

3a, b: Eine Mischung aus **2a** und **2b** (652 mg, 1.6 mmol) wurde in 50 mL Diethylether gelöst und bei -78°C mit 0.23 mL HBF_4 -Ether (54proz.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und der gelbe Filtrierückstand in CH_2Cl_2 gelöst. Das Produktgemisch aus **3a** und **3b** wurde mit Diethylether ausgefällt und im Vakuum getrocknet (724 mg, 93 %). Die Zusammensetzung wechselte je nach Dauer der Reaktion und Aufarbeitung. Zur partiellen Deuterierung wurde anstelle von HBF_4 -Ether die entsprechende Menge einer Lösung von $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}$ in D_2O zugetropft. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{O}_8\text{Ru}$ (489.23): C 44.19, H 4.33; gef.: C 43.49, H 4.38.

4: Zu einer Suspension von **3a, b** (645 mg, 1.3 mmol) in 50 mL THF wurden 20 mL einer THF-Lösung von Natriumdimethylmalonat (223 mg, 1.45 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde analog wie bei der Synthese von **2** aufgearbeitet. Man erhielt **4** in Form gelber Kristalle (558 mg, 80 %). C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Ru}$ (533.52): C 51.78, H 5.29; gef.: C 51.63, H 5.60.

5: Die Protonierung von **4** wurde wie die von **2a, b** (siehe oben) durchgeführt. Eingesetzt wurden 613 mg (1.15 mmol) **4** in 40 mL Diethylether und 0.22 mL HBF_4 -Ether (54proz.), das bei -65°C zugetropft wurde. Man isolierte **5** (581 mg, 82 %) als gelbes Pulver, das sich in Lösung langsam zersetzte. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{O}_8\text{Ru}$ (621.34): C 44.46, H 4.70; gef.: C 44.13, H 4.69.

6: Zu einer Lösung von **4** (617 mg, 1.16 mmol) und Acetonitril (0.2 mL, 3.48 mmol) in Diethylether (60 mL) wurde bei -78°C HBF_4 -Ether (54proz., 0.16 mL, 1.16 mmol) gegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und der gelbe Rückstand mit Diethylether gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb **6** (287 mg, 67 %) als Öl zurück. Der Extraktionsrückstand wurde ebenfalls im Vakuum getrocknet und anschließend ^1H -NMR und IR-spektroskopisch als $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{MeCN})_3]\text{BF}_4 \cdot 7\text{BF}_4$ identifiziert. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (368.37): C 58.69; H 6.57; gef.: C 58.87, H 6.91.

Abspaltung von **6** aus **5:** Bei Raumtemperatur wurde **5** (56 mg, 0.09 mmol) in 25 mL Diethylether suspendiert und mit 2 mL Acetonitril versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde wie zur Synthese von **6** aus **4** aufgearbeitet. **6:** 32 mg (97 %), **7:** 33 mg (97 %).

Eingegangen am 1. September 1997 [Z10873]

Stichwörter: Cyclooctadien • Cyclooctatetraen • Nucleophile Additionen • Ruthenium • Stereoselektive Synthesen

- [1] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1965**; G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivates*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.
- [2] a) L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2855–2883; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642–660, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609–627; *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 57–62; b) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1704–1712; c) N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757–5821.
- [3] G. Deganello, *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, New York, **1979**, S. 156–321.
- [4] B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. L. P. Randall, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 422–429.
- [5] S. M. Brookhart, S. K. Noh, F. J. Timmers, Y. H. Hong, *Organometallics* **1988**, *7*, 2458–2465; G. Alibrandi, B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1439–1442; N. G. Connelly, M. Gilbert, A. G. Orpen, J. B. Sheridan, *ibid.* **1990**, 1291–1300; N. G. Connelly, P. M. Hopkins, A. G. Orpen, J. Slater, *ibid.* **1992**, 3303–3310; L. A. Paquette, S. V. Ley, S. Maiorana, D. F. Schneider, M. J. Broadhurst, R. A. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4658–4667.
- [6] J. H. Rigby, S. Scribner, M. J. Heeg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8569–8572; C. G. Kreiter, R. Eckert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 9–12.
- [7] a) A. J. Pearson, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1767–1779; H.-J. Knölker in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Braunschweig, **1991**, S. 119–147; b) A. J. Pearson, M. N. I. Khan, J. C. Clardy, C.-h. He, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2748–2757; A. J. Pearson, S. Balasubramanian, K. Srinivasan, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5663–5672.
- [8] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2375–2380.

- [9] Nach unseren Literaturrecherchen wurden bisher nur drei(!) derartige Verbindungen beschrieben, die zudem alle in 5,7-Position *trans*-konfiguriert sind: a) H. Zhang, *Hebei Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban* **1987**, *1*, 13–15; b) M. Kroener, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3162–3171.
- [10] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. C. Brussaard, J. Heck, M. Maters, J. M. Smits, R. J. M. Kleingebink, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 197–203.
- [11] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077.
- [12] a) Für Isomere, die sich nur in der Reihenfolge, nicht aber in der Zahl der Konnektivitäten der Ligandatome zum Zentralatom unterscheiden, schlagen wir die Bezeichnung Haptizitätsisomere (kurz Haptomere) vor. Die Bildung von 1,2,3- η :6,7- η -Haptomeren konnten wir anhand der Kristallstrukturanalyse eines vinylsubstituierten Cyclooctatrienyl-Ru-Komplexes zeigen;^[12b] die Halbwertszeit für **2a** in Lösung beträgt bei 60°C etwa 15 h; b) G. Lange, Dissertation, Universität Hamburg, **1996**.
- [13] E. T. K. Haupt, J. Heck, M. Maters, B. Voss, M. Damen, *Organometallics* **1995**, *14*, 44–48.

ortho-Diphenylphosphanylbenzoyl-dirigierte Cuprat-Addition an acyclische Enoate**

Bernhard Breit*

Kohlenstoffgerüst-aufbauende Reaktionen, die zur selektiven Bildung eines oder mehrerer stereogener Zentren führen, sind von großer Bedeutung für organische Synthesen. Die Kontrolle der Stereoselektivität in einem solchen Prozeß kann prinzipiell vom Reagens oder vom Substrat ausgehen. Letzteres ist in acyclischen Systemen wegen der größeren Zahl von Freiheitsgraden aber oft schwer zu realisieren. Um dennoch effiziente, substratkontrollierte, stereoselektive Transformationen durchführen zu können, muß die substratinhärente Chiralitätsinformation effektiv genutzt werden. Dies gelingt beispielsweise in Übergangsmetall-katalysierten C-C-Verknüpfungen durch den Einsatz einer Katalysator-dirigierenden Gruppe. Dieser Ansatz ermöglichte uns kürzlich die Entwicklung einer diastereoselektiven Hydroformylierung acyclischer Olefine (Schema 1).^[1] Wir berichten hier, daß die in diesen Hydroformylierungen erfolgreich einsetzbare Katalysator-dirigierende *ortho*-Diphenylphosphanylbenzoylgruppe (*o*-DPPB) in einem nachfolgenden Syntheseschritt als Reagens-dirigierende Gruppe zur diastereoselektiven Addition von Gilman-Cupraten an acyclische α,β -ungesättigte Ester eingesetzt werden kann (Schema 1).

Als Substrate wählten wir die Enoate **3**, denn die stereoselektive 1,4-Addition eines Methylgruppen-übertragenden Organometallreagens führt zu Strukturelementen, die in zahlreichen biologisch wichtigen Naturstoffen polyketiden Ursprungs wie dem Antitumorwirkstoff Dictyostatin **1** oder

[*] Dr. B. Breit
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917
E-mail: breit@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB260) gefördert. Der Autor dankt M. Dauber für die Unterstützung bei den Experimenten, Prof. R. W. Hoffmann für die großzügige Unterstützung sowie der BASF AG und der Degussa AG für Chemikalienspenden.