

[Fe₂(SeC₆H₂-2,4,6-Ph₃)₂{N(SiMe₃)₂}₂] und [Fe₂(SeC₆H₂-2,4,6-Ph₃)₄], die ersten Selenolatoeisenkomplexe mit der Koordinationszahl 3

Ralf Hauptmann, Rainer Kliß und Gerald Henkel*

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

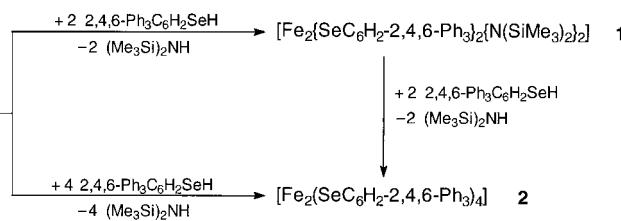
Die Eisenatome in Komplexen mit sterisch wenig anspruchsvollen Chalkogenliganden weisen in der Regel die Koordinationszahl 4 auf, wenn jede Ligand-Donorfunktion mindestens einfach negativ geladen ist. Zu Komplexen dieser Art gehören die gemischten Sulfidothiolatokomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[Fe_nS_n(SR)_4]^{2-3-}$ sowie die homoleptischen Thiolatokomplexe der Formel $[Fe(SR)_4]^{2-}$, die als Modelle für die aktiven Zentren der 2Fe-2S- ($n=2$) und 4Fe-4S-Ferredoxine ($n=4$) sowie der Rubredoxine außerordentlich großes Interesse gefunden haben.^[1, 2] In den ferredoxinartigen Komplexen sind FeS₄-Tetraeder über gemeinsame S-S-Kanten miteinander verknüpft. Ähnliche Verknüpfungsmuster treten auch in den zweikernigen homoleptischen Alkanthiolatokomplexen der Formel $[Fe_2(SR)_4]^{2-}$ auf, wenn die Schwefelatome an primäre oder sekundäre C-Atome gebunden sind. Diese Muster können sich jedoch bei Verwendung von *tert*-Butanthiolatoliganden verändern, wie bei der überraschenden Bildung eines zweikernigen Komplexions, bei dem die FeS₄-Tetraeder eine gemeinsame Fläche aufweisen.^[3] Inzwischen sind auch ähnlich aufgebaute Cobalt- und Nickelkomplexe bekannt.^[4-6] Auf der Suche nach weiteren Größen, die sich auf die Koordinationszahl und/oder den Kondensationsgrad in Thiolatoeisenkomplexen auswirken, wurden in den letzten Jahren zunehmend Thiolatoliganden eingesetzt, die sich durch eine besonders große Raumerfüllung auszeichnen. Tatsächlich gelang es, die ersten Verbindungen mit den Koordinationszahlen 2^[7] und 3^[8] nach diesem Konzept zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.

Wir haben versucht, das Potential von Selenolatoliganden, die räumlich anspruchsvoll sind und eine hohe Nucleophilie aufweisen, zur Stabilisierung ungewöhnlicher Koordinationszahlen und/oder Kondensationsgrade in Übergangsmetallkomplexen zu nutzen. Obwohl wir die ersten zweikernigen Cobaltkomplexe mit flächenverknüpften MSe₄-Tetraedern isolieren konnten,^[9] stehen ähnliche Erfolge beim Eisen bisher noch aus. Erfolgreicher waren hier die Untersuchungen zur Stabilisierung ungewöhnlich niedriger Koordinationszahlen, und wir berichten hier über die ersten Selenolatoeisenkomplexe mit der Koordinationszahl 3.

[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dr. R. Hauptmann, Dipl.-Chem. R. Kliß
Institut für Synthesechemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Fax: (+49) 203-3792110
E-mail: biohenkel@uni-duisburg.de

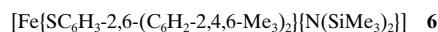
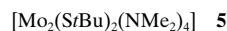
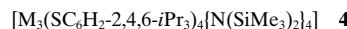
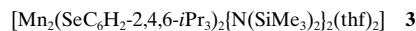
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Ausgangspunkt unserer Arbeiten waren Untersuchungen zum Verhalten von 2,4,6-Triphenylselenophenol bei der Reaktion mit Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid.^[10] Bei geeigneter Reaktionsführung lassen sich die neuartigen molekularen Komplexverbindungen **1** und **2** in kristalliner Form isolieren (Schema 1). Während **1** bei der Umsetzung von Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid mit 2,4,6-Triphenylselenophenol in Toluol/Hexan (1/1) entsteht, bildet sich **2**, wenn zwei Äquivalente 2,4,6-Triphenylselenophenol bei der Reaktion verwendet werden. Der Komplex **1** kann auch durch Umsetzung mit 2,4,6-Triphenylselenophenol (2 Äquiv.) in **2** überführt werden. Diesen Ergebnissen zufolge ist es möglich, die Liganden in Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid gezielt entweder teilweise (Bildung von **1**) oder vollständig (Bildung von **2**) zu ersetzen.



Schema 1. Synthesen von **1** und **2** aus $[Fe_2\{N(SiMe_3)_2\}_4]$ und $2,4,6-Ph_3C_6H_2SeH$.

Der Komplex **1** mit gemischter Selenolatoamidoligandenosphäre ist die bisher erste Verbindung einer neuen Klasse. Ein **1** sehr ähnlicher Komplex ist **3**, bei dem das Eisen durch Mangan ersetzt ist und thf-Liganden vorhanden sind.^[11] Interessanterweise existieren auch nur sehr wenige Komplexe mit gemischten Thiolatoamidoligandensphären. Zu den wenigen bekannten Beispielen gehören die dreikernigen Verbindungen **4** ($M=Zn^{[12]}$ und $Fe^{[8c]}$), der zweikernige Komplex **5**^[13] sowie die einkernige Verbindung **6**.^[7] Komplexe mit gemischten Tellurolatoamidoligandensphären sind bisher nicht bekannt.



Bei **1** bevorzugt der Selenolatoligand die Brückenposition, vermutlich weil er weicher ist als die verdrängte Amidgruppe. Der gemischte Selenolatoamidokomplex ist aus chemischer Sicht von besonderem Interesse, da die terminal gebundenen Bis(trimethylsilyl)amidgruppen in weiteren gezielten Säure-Base-Reaktionen auch durch andere Liganden zu ersetzen sein sollten. Er könnte daher auch bei Synthesen von Komplexen mit gemischter Chalkogenligandensphäre nutzbar sein (beispielsweise Schwefel/Selen) oder als Baustein zur Herstellung höherkerniger Verbindungen Verwendung finden.

Kristalle von **1** und **2** (Abbildung 1 bzw. 2) bestehen aus isolierten elektroneutralen $[Fe_2(SeC_6H_2-2,4,6-Ph_3)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ - bzw. $[Fe_2(SeC_6H_2-2,4,6-Ph_3)_4]$ -Molekülen.^[14] In beiden Verbindungen weisen die Eisenatome eine trigonale

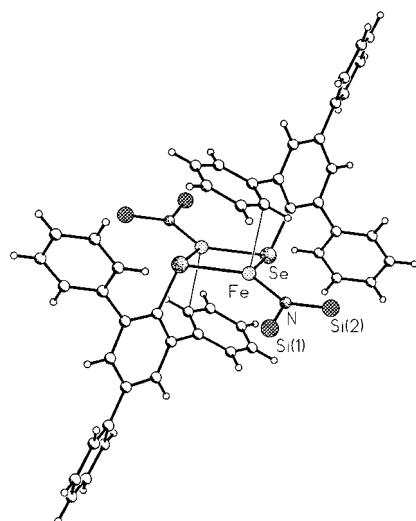


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **1** im Kristall (ohne Methylgruppen der Silylsubstituenten). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-Fe 3.170(1), Fe-Se 2.476(1) und 2.506(1), Fe-N 1.923(2), Fe-C 2.602(2); Se-Fe-N 116.6(1), Se-Fe-Se' 101.0(1), N-Fe-Se' 138.7(1), Se-Fe-C 88.3(1), Se'-Fe-C 95.6(1), N-Fe-C 101.7(1).

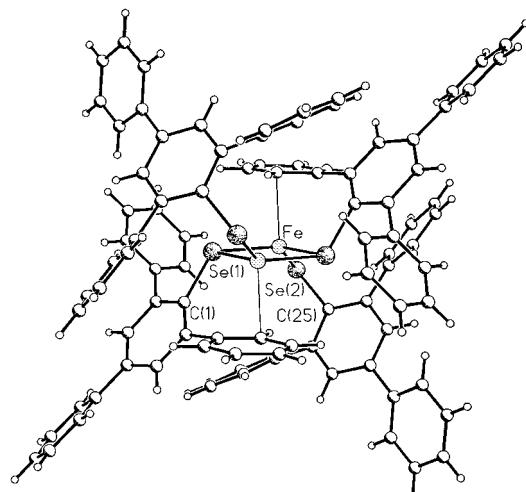


Abbildung 2. Ansicht der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-Fe 3.207(1), Fe-Se(1) 2.491(1), Fe-Se(2) 2.383(1), Fe-Se(1)' 2.449(1); Se(1)-Fe-Se(2) 129.2(1), Se(1)-Fe-Se(1)' 99.0(1), Se(2)-Fe-Se(1)' 120.7(1), Se(1)-Fe-C 87.2(3), Se(2)-Fe-C 119.9(3), Se(1)-Fe-C 90.5(3).

Koordinationsgeometrie mit pyramidal verzerrten FeSe_2N bzw. FeSe_3 -Einheiten auf. Die mittleren Bindungswinkel am Eisenzentrum betragen 115.8° in **1** und 116.3° in **2**. Die beiden Eisenatome sind über zwei Selenolatliganden verbrückt. In **2** bindet jedes Eisenatom terminal einen weiteren Selenolatliganden, während in **1** die trigonale Koordination durch einen terminalen Bis(trimethylsilyl)amidoliganden vervollständigt wird. In beiden Verbindungen liegen die Eisenatome nicht in der Ebene der drei koordinierenden Atome (siehe oben), sondern weichen um 0.24 bzw. 0.46 Å davon ab. Dies läßt sich auf die räumliche Anordnung der Liganden und eine daraus resultierende Fe-C-Wechselwirkung zurückführen. Die Liganden sind so angeordnet, daß jeweils ein Phenylsubstituent näherungsweise parallel über der zentralen Fe_2Se_2 -Einheit liegt. Hierdurch kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen einem Eisen- und einem Kohlenstoffatom, die eine

Verschiebung des Eisenatoms in Richtung auf den Phenylsubstituenten zur Folge hat. Die entsprechenden Fe-C-Abstände betragen $2.602(2)$ (**1**) und $2.530(3)$ Å (**2**). Eine ähnliche Wechselwirkung wurde auch für $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_2]$ (Fe-C 2.470 Å) mit formal zweifach koordiniertem Eisenzentrum postuliert.^[7] Es muß sich allerdings um sehr schwache Wechselwirkungen handeln, denn in anderen Eisenkomplexen mit $\eta^2\text{-}\eta^6$ -artig koordinierenden Kohlenstoffliganden liegen die Fe-C-Abstände zwischen 1.90 und 2.25 Å.^[15]

Wegen der ähnlichen Geometrien der zentralen Fe_2Se_2 -Einheiten sind die Fe-Fe-Abstände in **1** und **2** (3.170(1) bzw. 3.207(1) Å) ähnlich groß. Die ($\mu_2\text{-Se}$)-Fe-($\mu_2\text{-Se}$)-Winkel betragen $101.0(1)$ bzw. $99.0(1)^\circ$, die Fe-($\mu_2\text{-Se}$)-Fe-Winkel sind mit $79.0(1)$ bzw. $81.0(1)^\circ$ deutlich kleiner. Die Fe-($\mu_2\text{-Se}$)-Bindungslängen in **1** und **2** betragen im Mittel 2.491 bzw. 2.470 Å und unterscheiden sich damit nur geringfügig voneinander. Die terminalen Fe-Se-Abstände in **2** sind mit $2.383(1)$ Å erwartungsgemäß etwas kleiner. Der Fe-N-Abstand in **1** liegt mit $1.923(2)$ Å im gleichen Bereich wie der im eingesetzten Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid.^[16]

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß sich unter Nutzung des Synthesepotentials sterisch anspruchsvoller Selenolatliganden neue koordinativ ungesättigte Komplexe herstellen lassen, die durch sekundäre Metall-Gerüstatom-Bindungen (hier zu Kohlenstoffatomen) stabilisiert werden. Diese Art der Wechselwirkung könnte sich auch als wichtiges Prinzip zur Stabilisierung und Aktivierung des FeMo-Cofaktors der Nitrogenasen (Bindung von exogenen Molekülen wie H_2O und N_2) erweisen, der ebenfalls über koordinativ ungesättigte trigonale FeE_3 -Zentren ($\text{E} = \text{S}$) verfügt.^[17] Erste Untersuchungen zur Reaktivität entsprechender Schwefelkomplexe ergaben, daß sich kleine Neutralmoleküle mit geeigneten Donorfunktionen (z.B. Acetonitril) unter Aufweitung der Koordinationssphäre zwanglos addieren lassen.^[18]

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in Handschuhkästen unter reinem Stickstoff durchgeführt.

1: Zu einer Lösung von 1.88 g (5 mmol) Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid in 20 mL Toluol/Hexan (1/1) wird langsam eine Lösung von 1.93 g (5 mmol) 2,4,6-Triphenylselenophenol in 20 mL Toluol getropft. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Bei 2°C bilden sich in $2\text{--}3$ d hellbraune Kristalle. Ausbeute: 0.63 g (21%).

2: Zu einer Lösung von 0.64 g (1.7 mmol) Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid in 10 mL Toluol wird langsam eine Lösung von 1.31 g (3.4 mmol) 2,4,6-Triphenylselenophenol in 20 mL Toluol getropft. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird ca. 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in 15 mL Hexan/Toluol (1/2) gelöst und filtriert. Nach 2 d bei Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle von **2**. Ausbeute: 0.84 g (30%).

Eingegangen am 4. Mai,
veränderte Fassung am 30. September 1998 [Z11809]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 377–379

Stichwörter: Eisen • Nitrogenase • Selen • Stickstoff

[1] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Heidelberg, **1995**.

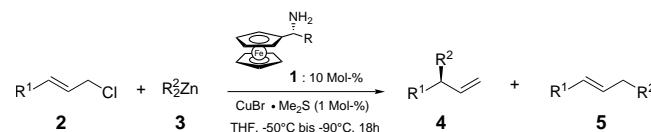
[2] a) G. Henkel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769; b) R. H. Holm, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418.

[3] C. Chen, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1064.
 [4] S. Weißgräber, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1368.
 [5] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 649.
 [6] A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 948.
 [7] J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178.
 [8] a) P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 330; b) K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 594; c) F. M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1815.
 [9] G. Henkel, S. Weißgräber, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [10] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782.
 [11] N. Bochmann, A. K. Powell, X. Song, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 400.
 [12] H. Grützmacher, K. Steiner, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Huttner, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2199.
 [13] M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 38.
 [14] Kristallstrukturanalysen: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Drehanoden-Generator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELLXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. – **1**: $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $M_r = 1201.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.822(1)$, $b = 17.705(3)$, $c = 15.720(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.34(1)^\circ$, $V = 2890.35 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}\text{K}\alpha) = 1.88 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.818–0.754, Kristallabmessungen ca. $0.77 \times 0.32 \times 0.28 \text{ mm}^3$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 4729 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R = 0.0266$, $R_w = 0.0285$ für 3833 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 323 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. – **2**: $\text{C}_{96}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{Se}_4$, $M_r = 1649.04$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.073(4)$, $b = 18.531(7)$, $c = 16.563(6) \text{ \AA}$, $\beta = 98.39(3)^\circ$, $V = 3665.90 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.494 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}\text{K}\alpha) = 2.43 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.654–0.471, Kristallabmessungen ca. $0.62 \times 0.25 \times 0.19 \text{ mm}^3$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 7953 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R = 0.0461$, $R_w = 0.0376$ für 4749 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 462 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101550 and -101551“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [15] A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1984**.
 [16] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547.
 [17] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553; b) J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1667; c) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792; d) J. T. Bolin, A. E. Ronco, T. V. Morgan, L. E. Mortenson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 1078; e) H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessman, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **1997**, *387*, 370.
 [18] R. Hauptmann, R. Kliß, J. Schneider, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1927.

Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive Substitutionen von Allylchloriden mit Dialkylzinkverbindungen**

Frank Dübner und Paul Knochel*

Die katalytische asymmetrische allylische Substitution ist eine sehr aussichtsreiche Methode zur Herstellung vieler chiraler Verbindungen. So wurden in den letzten Jahren zahlreiche hohenantioselektive Palladium(0)-katalysierte allylische Substitutionen beschrieben,^[1] meistens jedoch nur mit symmetrischen Substraten. Erst kürzlich gelangen erste regioselektive, Palladium(0)-katalysierte, asymmetrische Allylierungen mit unsymmetrischen Substraten.^[2] Alternativ können Kupfer(I)-katalysierte Allylierungen durchgeführt werden. Diese verlaufen mit hohen $S_{\text{N}2'}$ -Regioselektivitäten, und daher können auch unsymmetrische Allylsubstrate als Reaktanten verwendet werden. Ein weiterer Vorteil ist die Vielfalt an metallorganischen Reagentien (Organolithium-, Grignard- und Organozinkreagentien), die bei diesen allylischen Substitutionen eingesetzt werden können.^[3] Unglücklicherweise verlaufen die Kupfer(I)-katalysierten Substitutionen normalerweise nur mäßig enantioselektiv.^[4] Um eine asymmetrische Variante einer solchen Reaktion zu entwickeln, haben wir in Vorabexperimenten viele Liganden getestet (Amine, Diamine, Phosphane, Phosphite, Schwefelverbindungen) und dabei festgestellt, daß primäre Amine katalytisch am aktivsten waren. Genauere Untersuchungen von chiralen primären Aminen ergaben, daß chirale Aminoferrocene des Typs **1** hochaktive Liganden sind. Verwendete man diese und $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ als Katalysatoren (10 bzw. 1 Mol-%), gelangen Substitutionen von verschiedenen unsymmetrischen Chloriden des Typs **2** mit Organozinkreagentien **3** unter Bildung der gewünschten allylierten Produkte **4**. Die Reaktion ist hochregioselektiv (Verhältnis **4:5** > 90:10) und liefert die Produkte **4** mit bis zu 87% ee (Schema 1 und Tabelle 1).



Schema 1. Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive Allylierung. Die Reste R^1 und R^2 sind in Tabelle 1, die Reste R in Schema 2 aufgeführt.

Die Liganden **1** sind einfach aus den Ferrocenylketonen **6** durch Corey-Bakshi-Shibata(CBS)-Reduktion zugänglich,^[5] wobei die Ferrocenylalkohole **8** mit hohen Enantioselektivitäten erhalten werden. Acetyliert man diese mit Essigsäureanhydrid, entstehen quantitativ die intermediären Acetate

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. F. Dübner
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
 Fax: (+49) 6421-28-21-89
 E-mail: knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von Zeneca (Stipendium für F.D.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Firmen BASF, Degussa, Bayer und Chemetall danken wir für Chemikalienspenden.