

- 1996, 271, 1397–1400; b) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237.
- [7] V. Mahadevan, Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11996–11997.
- [8] E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7841–7847.
- [9] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11575–11586.
- [10] Während der Arbeit an dieser Veröffentlichung wurde über einen durch Bis[2-(pyridyl)ethyl](methyl)amin stabilisierten Bis( $\mu$ -oxo)-dikupfer-Komplex berichtet: H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y.-M. Neuhold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12960–12961.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2a** ( $C_{18}H_{23}N_3F_6CuSb$ ,  $M_r=580.68$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=14.498(3)$  Å,  $b=8.329(2)$  Å,  $c=19.254(4)$  Å,  $\beta=110.06(3)$ °,  $V=2183.9(8)$  Å $^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{ber}=1.766$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu=22.7$  cm $^{-1}$ ,  $2\theta_{max}=50$ °. Die Daten wurden mit einem Siemens-SMART-System ermittelt,  $2\theta_{max}=50$ °, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å) und  $T=173$  K. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden als Reiteratome auf idealisierte Lagen eingeführt. Eine Rotationsfehlordnung im SbF $_6$ -Fragment wurde durch Nutzung von zwei Konformationen im Verhältnis 85:15 modelliert. Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXTL V5.0) konvergierte mit  $R1=0.0338$ ,  $wR^2=0.0742$  und GOF=1.039 für 3038 unabhängige Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ , 278 Parametern und 45 Restraints. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-105596“ 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).
- [12] Der Extinktionskoeffizient (in THF) wurde mit **3c** bestimmt, da dessen Stabilität höher als die von **3a** ist. Starke Pyridin-Metall-Charge-Transfer-Banden überdeckten die erwartete Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer-Bande bei ca. 300 nm.
- [13] Es kann sowohl das *syn*- als auch das *anti*-Isomer von **3** vorliegen, die sich hinsichtlich der relativen Stellung der Imin- und Amin-Donoren der beiden Liganden unterscheiden. Wir halten es allerdings für wahrscheinlicher, daß die in Schema 1 gezeigte *anti*-Form auftritt, da Molekülmodelle darauf hinweisen, daß sterische Effekte zwischen den Arenringen eine *syn*-Anordnung verhindern. Im Einklang damit steht die vorläufige Kristallstruktur eines Bis( $\mu$ -hydroxo)dikupfer(II)-Komplexes mit **2a**, die eine *anti*-Konformation aufweist (P. L. Holland, W. B. Tolman, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [14] a) E. I. Solomon, F. Tuczak, D. E. Root, C. A. Brown, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 827–856; b) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737–757.
- [15] Ein kleinerer Resonanz-Raman-Peak befindet sich bei 584 cm $^{-1}$  ( $\Delta(^{18}O)=14$  cm $^{-1}$ ). Vorversuche deuten darauf hin, daß diese Bande das gleiche Depolarisationsverhältnis, das gleiche Anregungsprofil und die gleiche Zerfalls geschwindigkeitskonstante wie die stärkere Bande aufweist. Theoretische Rechnungen legen nahe, daß es sich bei dieser Bande um eine zweite A $_g$ -Kern-Schwingung handelt (C. J. Cramer, P. L. Holland, W. B. Tolman, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [16] a) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11555–11574; b) P. L. Holland, E. C. Wilkinson, S. Mahapatra, K. R. Rodgers, L. Que, Jr., W. B. Tolman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1992, S. 502–504.
- [18] *Methods in Enzymology*, Vol. 226 (Hrsg.: J. F. Riordan, B. L. Vallee), Academic Press, New York, 1993, S. 351.
- [19] C. Chuang, K. Lim, Q. Chen, J. Zubietta, J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2562.
- [20] B. M. Holligan, J. C. Jeffery, M. K. Norgett, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3345.

## Druckabhängigkeit der Enantioselektivität bei der Cyclopropanierung in überkritischem Fluoroform\*\*

Dolores C. Wynne und Philip G. Jessop\*

Bei asymmetrischen Katalysereaktionen in flüssigen Lösungsmitteln hängt die Enantioselektivität vom Lösungsmitteldruck ab, allerdings macht sich dies erst bei einem extrem großen Druckbereich von mehreren kbar bemerkbar.<sup>[1–3]</sup> Überkritische Flüssigkeiten (supercritical fluids, SCF) bieten mit ihren beeinflußbaren Dielektrizitätskonstanten und hohen Kompressibilitäten die Möglichkeit der Druckabhängigkeit der Selektivität bei wesentlich geringeren Drücken. Diese Möglichkeit wurde bei unkatalysierten diastereoselektiven Reaktionen,<sup>[4, 5]</sup> enzymatischen Katalysen<sup>[6, 7]</sup> und Konformationsgleichgewichten<sup>[8]</sup> realisiert, aber noch nicht auf homogene Katalysereaktionen angewendet. Wir berichten hier über die erste enantioselektive homogene Katalyse, die unter 100 bar vom Druck des Lösungsmittels abhängt.

Es gibt zahlreiche Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeiten oder Selektivitäten in SCFs beeinflussen können;<sup>[9–12]</sup> wir haben für unsere ersten Studien die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) als Parameter ausgewählt. Bei 30°C variiert die

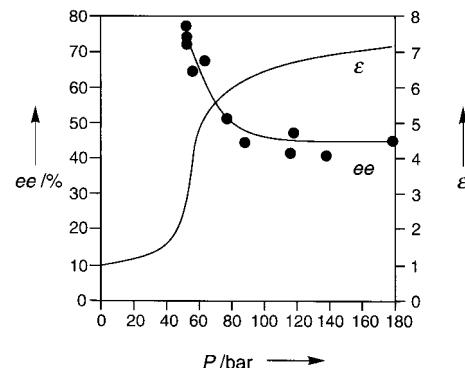


Abbildung 1. Die Druckabhängigkeit des ee-Werts im Produkt **2** und der Dielektrizitätskonstante<sup>[13]</sup> von scCHF $_3$ . Bedingungen: 1 h Reaktion, 30°C, 0.69 µmol Katalysator, 56 µmol Diazo-Reagens, 440 µmol Styrol, 160-mL-Gefäß.

Dielektrizitätskonstante von überkritischem Fluoroform (scCHF $_3$ ,  $T_c=25.9$  °C,  $P_c=48.2$  bar) stark mit dem Druck (Abbildung 1, rechts).<sup>[13]</sup> Bei niedrigen Drücken beträgt die

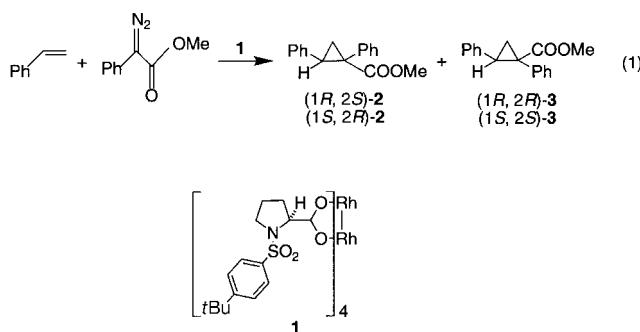
[\*] Dr. P. G. Jessop, D. C. Wynne  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Fax: (+1) 530-752-8995  
E-mail: jessop@chem.ucdavis.edu

[\*\*] Wir danken Dr. Huw Davies und Dr. Susan Tucker für hilfreiche Diskussionen, der University of California, Davis, und dem EPA/NSF Partnership for Environmental Research für die finanzielle Unterstützung, Heidi Sickafuse für die Apparaturentwicklung und vor allem Dr. Michael Doyle für Ratschläge und die Bereitstellung des benötigten Katalysators.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Dielektrizitätskonstante von scCHF<sub>3</sub> 1–3, es verhält sich also wie ein sehr unpolares Lösungsmittel, vergleichbar mit flüssigem Pentan. Bei hohen Drücken beträgt die Dielektrizitätskonstante jedoch 6–8, vergleichbar mit der polarer Lösungsmittel wie Essigsäureethylester oder THF. Somit ist es möglich, durch Änderung des Drucks die Auswirkung der Änderung der Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels auf die Enantioselektivität einer Reaktion *ohne Wechsel des Lösungsmittels* zu untersuchen.

Wir haben als Testreaktion die Cyclopropanierung von Styrol mit Methylphenyldiazoacetat in scCHF<sub>3</sub> gewählt, die durch den *tert*-Butylphenylsulfonyl-L-prolinat-Dirhodium-Katalysator **1**<sup>[14, 15]</sup> katalysiert wird [Gl. 1]. Untersuchungen



dieser<sup>[16]</sup> und einer verwandten Reaktion<sup>[15, 17]</sup> in der flüssigen Phase ergaben eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Der Enantiomerenüberschuß (*ee*) des Hauptprodukts **2** betrug 61 % für die Reaktion in Methylenchlorid ( $\epsilon = 9.08$ ) und 85 % in Pentan ( $\epsilon = 1.84$ ), wobei das Hauptenantion (1*R*,2*S*)-konfiguriert war.<sup>[16]</sup> Die von Davies et al.<sup>[17]</sup> und Doyle et al.<sup>[16]</sup> angebotenen Erklärungen berücksichtigen lediglich die Polarität des Lösungsmittels und nicht dessen Koordinationsfähigkeiten oder andere Eigenschaften. Deshalb nahmen wir an, daß die Enantioselektivität dieser Reaktion in scCHF<sub>3</sub> stark vom Druck abhängen sollte.

Unsere Ergebnisse (Abbildung 1) zeigen, daß diese Druck-abhängigkeit in der Tat gegeben ist, vor allem nahe dem kritischen Punkt des Lösungsmittels. Die Reaktion wurde mehrmals in scCHF<sub>3</sub> bei 30 °C durchgeführt – mit identischen molaren Konzentrationen der Reagentien und Katalysatoren, aber bei unterschiedlichen Drücken des SCF. Obwohl der kritische Druck von CHF<sub>3</sub> bei 48.2 bar liegt, wurden keine Experimente bei einem Druck unter 52 bar durchgeführt, weil die Reagentien unter diesen Bedingungen unzureichend löslich sind (siehe Hintergrundinformationen). Es wurden sehr geringe Konzentrationen der Reagentien eingesetzt, damit der kritische Punkt der Mischung möglichst nahe dem kritischen Punkt von reinem CHF<sub>3</sub> lag. Der *ee*-Wert des Produkts **2** variierte von 40 % für die Reaktion bei Drücken über 100 bar ( $P_r = P/P_c = 2.07$ ) bis zu 77 % für die bei 52 bar ( $P_r = 1.08$ ).

In scCO<sub>2</sub> hängt der *ee*-Wert dagegen innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs nicht vom Druck ab. Bei 34 °C wurden 83 % *ee* bei 79 bar ( $P_r = 1.07$ ) erreicht, 84 % bei 96 bar ( $P_r = 1.30$ ) und 80 % bei 110 bar ( $P_r = 1.49$ ). Die weitgehende Konstanz des *ee*-Werts hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Dielektrizitätskonstante von scCO<sub>2</sub> nur gering-

fügig mit dem Druck ansteigt; sie liegt unter diesen Bedingungen zwischen 1.3 und 1.5.<sup>[18]</sup> Die Änderung des Drucks und der Dichte hat somit nur einen kleinen Effekt auf den *ee*-Wert, wenn sich die Dielektrizitätskonstante nicht ändert. Die Enantioselektivitäten bei der Cyclopropanierung in scCO<sub>2</sub> sind außerdem genauso gut wie die besten Enantioselektivitäten in flüssigen Lösungsmitteln.

Wenn der beobachtete Trend der Enantiomerenüberschüsse in scCHF<sub>3</sub> durch die Änderung der Dielektrizitätskonstanten bedingt ist, dann sollte sich die Enantioselektivität in CHF<sub>3</sub> mit der Dielektrizitätskonstante nahe dem kritischen Punkt ändern. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß dies der Fall ist. Eine alternative Darstellung der Daten, die Auftragung des Enantiomerenverhältnisses gegen die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums (Abbildung 2), zeigt, daß die scCHF<sub>3</sub>-Datenpunkte exakt parallel zu dem in Flüssigkeiten beobachteten Trend verlaufen. Es

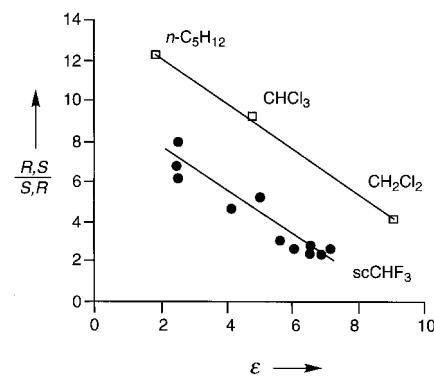


Abbildung 2. Die Abhängigkeit des Enantiomerenverhältnisses von **2** von der Dielektrizitätskonstante von scCHF<sub>3</sub> unter den in der Legende zu Abbildung 1 angegebenen Bedingungen. Das Ergebnis in flüssigem Chloroform wurde von uns erarbeitet, die Ergebnisse in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Pentan wurden von Doyle et al.<sup>[16]</sup> beschrieben.

gibt zwei weitere Erklärungen für die Ergebnisse, aber beide betrachten wir als weniger plausibel als eine Auswirkung durch die Dielektrizitätskonstante: a) Der Katalysator könnte bei den niedrigen Drücken in scCHF<sub>3</sub> weniger löslich sein, aber das würde sehr wahrscheinlich eine Abnahme und keine Zunahme des *ee*-Werts verursachen (siehe Hintergrundinformationen für weitere Befunde, die dagegen sprechen). b) Die Zuführung des Diazoacetats in das Reaktionsgefäß könnte bei niedrigen Lösungsmitteldrücken langsamer oder unvollständiger als bei hohen Drücken sein, doch haben Tests ergeben, daß die Halbierung der Menge Diazoacetat bei 150 bar innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs keine Auswirkung auf den *ee*-Wert hat. Gegenwärtig untersuchen wir den Grund für die geringere Selektivität in scCHF<sub>3</sub> im Vergleich zu der in Flüssigkeiten. Was auch immer der Grund ist, die Enantioselektivität scheint in scCO<sub>2</sub> kaum vermindert zu werden. Die Entwicklung einer Methode für eine langsame Zugabe des Diazoacetats könnte die Enantioselektivität erhöhen.

Es wurde vorgeschlagen, daß die Lösungsmittelabhängigkeit der Enantioselektivität auf dem stabilisierenden Effekt von polaren Lösungsmitteln auf ladungsgesetzte Übergangs-

zustände beruht,<sup>[17]</sup> obwohl die Stabilität verschiedener Rotamere des Katalysators auch durch die Lösungsmittelpolarität beeinflußt werden könnte.<sup>[16, 17]</sup> Unsere Daten sind vollkommen in Einklang mit einem Polaritätseffekt, und es bedarf weder der Einbeziehung der Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels noch einer Clusterbildung nahe dem kritischen Punkt, um die Beobachtungen zu erklären.

SCFs sind einzigartige Hilfsmittel, um Lösungsmittelleffekte zu testen, weil mit ihnen die Eigenschaften eines einzigen Mediums kontinuierlich variiert werden können. Die durch den Druck kontrollierte Änderung der Dielektrizitätskonstante ermöglicht es dem Experimentator in diesem Beispiel, die Selektivität mit dem Druck einzustellen. Somit sind SCFs die „einstellbaren“ Analoga der flüssigen Lösungsmittel, genau wie die homogenen Katalysatoren die „einstellbaren“ Analoga der heterogenen Katalysatoren sind.

### Experimentelles

Die Reaktionen wurden in einem 160-mL-Hochdruckgefäß durchgeführt, in das der Dirhodium-Katalysator (0.69 µmol), Styrol (440 µmol) und ein Rührstab gegeben wurden. Das Gefäß wurde dann geschlossen und in einem Wasserbad auf 303 K erwärmt. Anschließend wurde es mit CHF<sub>3</sub> gefüllt und bis auf mindestens  $P_c$ , aber unterhalb des gewünschten Reaktionsdrucks, unter Druck gesetzt. Nach 10 min (um das Lösen des Styrols zu ermöglichen) wurden 56 µmol Methylphenyldiazoacetat über einen HPLC-Injektor zugegeben. Das Diazoacetat wurde dann mit dem verbleibenden CHF<sub>3</sub>, das zum Druckaufbau auf den gewünschten Wert benötigt wurde, in das Gefäß gespült. Nach 1 h wurde die Reaktion durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in ein Trockeneis/Aceton-Bad abgebrochen, bis der Druck sich auf ungefähr 1 bar entspannte. Das Gefäß wurde dann belüftet und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt wurde in Aceton gelöst und der ee-Wert durch GC (Chirasil-DEX-CB-Säule, 170 °C) bestimmt. Versuche zur Reproduzierbarkeit und Löslichkeit werden in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 10. September 1998 [Z12398]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1143–1144

**Stichwörter:** Druckeffekte • Enantioselektivität • Homogene Katalyse • Lösungsmittelleffekte • Überkritische Flüssigkeiten

- [1] L. F. Tietze, C. Ott, K. Gerke, M. Buback, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1485–1486.
- [2] T. Oishi, H. Oguri, M. Hirama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1241–1244.
- [3] O. Reiser, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 105–112.
- [4] D. Andrew, B. T. Des Islet, A. Margaritis, A. C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6132–6133.
- [5] B. J. Hrnjez, A. J. Mehta, M. A. Fox, K. P. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2662.
- [6] S. V. Kamat, E. J. Beckman, A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8845–8846.
- [7] A. K. Chaudhary, S. V. Kamat, E. J. Beckman, D. Nurok, R. M. Kleyle, P. Hajdu, A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12891–12901.
- [8] S. G. Kazarian, M. Poliakoff, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8624–8628.
- [9] B. Subramaniam, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, *25*, 1–12.
- [10] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AIChE J.* **1995**, *41*, 1723–1778.
- [11] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* **1995**, *269*, 1065–1069.
- [12] P. G. Jessop, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 95–103.

- [13] R. C. Downing, *Fluorocarbon Refrigerants Handbook*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1988**.
- [14] M. Kennedy, A. M. McKervey, A. R. Maguire, G. H. P. Roos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 361–362.
- [15] H. M. L. Davies, D. K. Hutcheson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7243–7246.
- [16] M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. Charnsangavej, M. A. Longoria, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4129–4132.
- [17] H. M. L. Davies, P. R. Bruzinski, D. H. Lake, N. Kong, M. J. Fall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6897–6907.
- [18] Durch Interpolation der Daten aus: T. Moriyoshi, T. Kita, Y. Uosaki, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 589–596.

### Ein Diazoalkanderivat eines Polyoxometallats: Synthese und Struktur von [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NNC(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)]<sup>2-\*\*</sup>

Haidoo Kwen, Victor G. Young, Jr. und  
Eric A. Maatta\*

Professor Rupert A. D. Wentworth gewidmet

Diazoalkankomplexe des Typs  $[L_nM(N_2CR_2)]^{[1]}$  zeichnen sich durch ihre Verwendbarkeit bei wichtigen organischen Umsetzungen<sup>[2]</sup> sowie ihre vielfältigen Koordinationsmodi aus.<sup>[3]</sup> Man stellt sie durch direkte Umsetzung von  $R_2CN_2$  mit niedervalenten Metallkomplexen ( $\leq d^2$ ) her; bei ungewöhnlichen und bemerkenswerten Synthesen wurden Diazoalkankomplexe durch Funktionalisierungen von gebundenen  $N_2^{-}$ <sup>[4]</sup> und  $(NNH_2)$ -Gruppen<sup>[5]</sup> hergestellt. Im Vergleich zur Chemie von Diazoalkankomplexen ist die Chemie der ähnlichen Organoimidkomplexe des Typs  $[L_nM(NR)]^{[6]}$  weniger systematisch untersucht, was teilweise an den Einschränkungen der verwendbaren Synthesen liegt. Wir beschreiben hier eine mit hohen Ausbeuten durchführbare Metathese unter Beteiligung von Oxo- und Diazoalkanliganden, die es ermöglicht, Diazoalkanliganden in bisher nicht zugängliche Koordinationsumgebungen einzuführen.

Die Umsetzung von  $[Bu_4N]_2[Mo_6O_{19}]$  mit dem Phosphazin **1** in Pyridin bei 80 °C führt in 5 h zu  $Ph_3P=O$  und dem Diazoalkanhexamolybdatkomplex **2** (Schema 1). Nach dem Verdampfen des Solvens und Waschen des Rückstands mit Toluol zum Entfernen des Phosphinoxids erhält man **2** als analysenreines, dunkelorangefarbenes Pulver in 84 % Ausbeute. Unseres Wissens ist **2** der erste Diazoalkanpolyoxometallatkomplex.<sup>[7]</sup> Andere einfach funktionalisierte  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ -Derivate, die mehrfach gebundene Stickstoff-

[\*] Prof. E. A. Maatta, H. Kwen  
Department of Chemistry, Kansas State University  
Manhattan, KS 66506 (USA)  
Fax: (+1) 785-532-6666  
E-mail: eam@ksu.edu  
Dr. V. G. Young, Jr.  
X-Ray Crystallographic Laboratory  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, unterstützt.