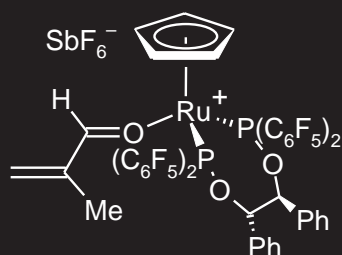
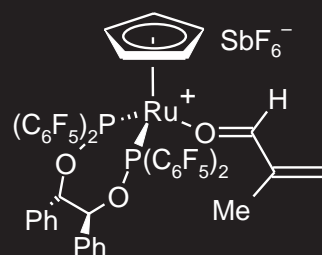


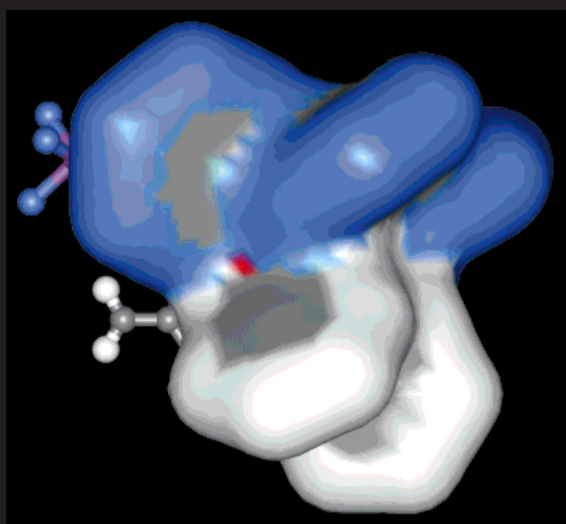
Eine Vielzahl von chiralen Lewis-Säuren katalysieren asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen zwischen Enalen und Dienen. Darüber hinaus gibt jetzt eine neue, leicht zugängliche und bei Raumtemperatur stabile Ru-Lewis-Säure wertvolle Informationen zur Katalysator-Substrat-Bindung. Von besonderem Interesse ist dabei eine Röntgenstrukturanalyse die eine kooperative Bindung des Dienophils mit der Lewis-Säure und dem Anion zeigt.



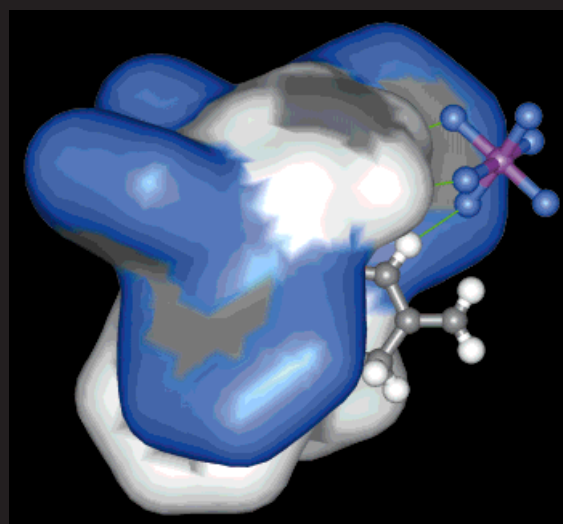
C_{α} -*si*-Seitenansicht



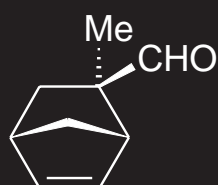
C_{α} -*re*-Seitenansicht



C_{α} -*si*-Seite
weniger gut
zugänglich

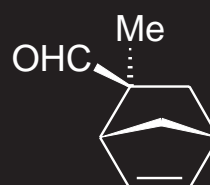


C_{α} -*re*-Seite
besser zugänglich



4

:



96

Mehr über diesen Katalysator auf den folgenden Seiten.

Eine stabile und wiederverwendbare chirale Ru-Lewis-Säure: Synthese, asymmetrische Diels-Alder-Katalyse und Struktur des Lewis-Säure-Methacrolein-Komplexes**

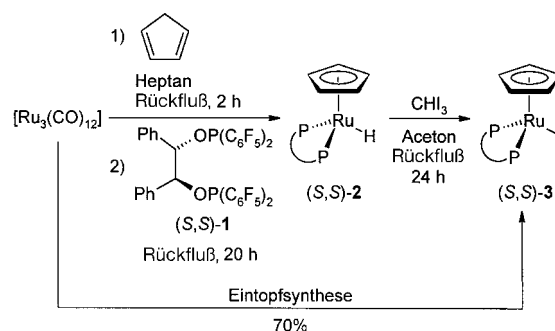
E. Peter Kündig,* Christophe M. Saudan und
Gérald Bernardinelli

Die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von Enalen und Dienen hat sich zu einer Testreaktion für chirale Lewis-Säuren mit einer Koordinationsstelle entwickelt. Dabei sind B-, Cu- und Ti-Komplexe oft die Katalysatoren der Wahl.^[1] Eine neue Entwicklung auf diesem Gebiet sind die Eisen-Lewis-Säure-Katalysatoren $[\text{CpFe}(\text{cyclop-F})][\text{BF}_4]$ und $[\text{CpFe}(\text{biphop-F})][\text{BF}_4]$ (cyclop-F = 1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyloxy]cyclopentan; biphop-F = 1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyloxy]-1,2-diphenylethan), mit denen ähnlich hohe Enantioselektivitäten erzielt wurden.^[2] Im folgenden stellen wir analoge Ru-Katalysatoren vor, berichten über eine effiziente Eintopfsynthese der Katalysatorvorstufe sowie der Ergebnisse der Diels-Alder-Katalyse und diskutieren die Reaktivität und die Struktur des Methacrolein-Katalysator-Komplexes.

Die für die chiralen Fe- und Ru-Lewis-Säuren verwendeten Fluoraryldiphosphinit-Liganden cyclop-F^[3] und biphop-F^[2b] 1 bilden die chirale Umgebung um die Koordinationsstelle des Enals. Da sie elektronenarm sind, kompensieren sie die Donoreigenschaften des Cp-Liganden und erhöhen damit die Lewis-Acidität des Metallzentrums. Die kristallinen Katalysatorvorstufen ermöglichen eine präzisere Interpretation der erhaltenen Enantioselektivitäten als dies mit in situ hergestellten Katalysatoren der Fall ist.^[2, 4]

Auf dem Fragment CpRu^+ basierende Lewis-Säuren sind zwar bekannt,^[5] fanden aber – wahrscheinlich wegen ihrer Koordinationspräferenz für Alkene gegenüber Carbonylfunktionen – bislang keine Anwendung als Diels-Alder-Katalysatoren.^[6] Bekannt sind seit kurzem aber Diels-Alder-Katalysen mit strukturähnlichen Komplexen, die das zu CpRu^+ isoelektronische $(\eta^6\text{-aren})\text{Ru}^{2+}$ -Fragment enthalten.^[4b,c] Die erhöhte Ladung auf dem Metallzentrum führt offenbar zu einem Koordinationswechsel zum Enal-Sauerstoffatom.

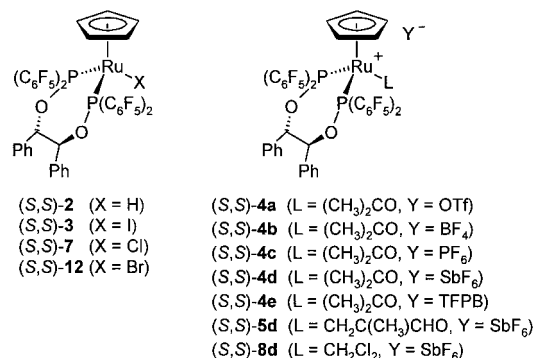
Der Ru-Iodkomplex (S,S)-3 wurde in einer Eintopfsynthese, wie im Schema 1 dargestellt und im experimentellen Teil beschrieben, ausgehend von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ^[7] hergestellt. Wichtig war hierbei der labilisierende Hydrid-Effekt, der die



Schema 1. Eintopfsynthese von (S,S)-3.

Substitution von CO im in situ gebildeten $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{H}]$ -Komplex ermöglichte.^[8, 9] Der intermediäre Hydridkomplex (S,S)-2 wurde anfänglich isoliert. Sein ^1H -NMR-Spektrum (in C_6D_6) zeigt ein Triplett ($J = 33.5$ Hz) bei $\delta = -11.08$ für das Ru-H-Proton. Durch Erhitzen unter Rückfluß in Aceton in Gegenwart von Iodoform^[10] wurde der luftstabile Komplex (S,S)-3 erhalten. In den darauffolgenden Reaktionen wurde (S,S)-2 nicht mehr isoliert.

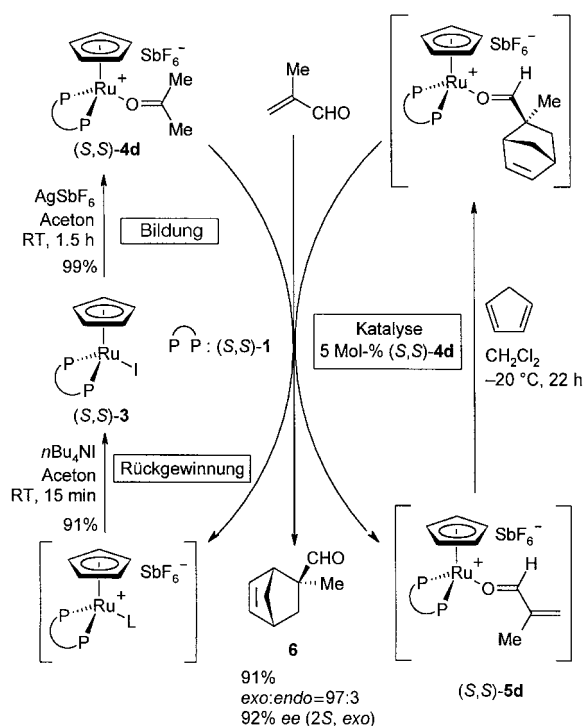
Die Reaktion einer Lösung von (S,S)-3 in Aceton mit einem Silbersalz führte einem der entsprechenden kationischen Komplexe (S,S)-4a–d.^[11] Der Komplex (S,S)-4e wurde durch Metathese von (S,S)-4d^[12] mit Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (NaTFPB) erhalten.^[13] In



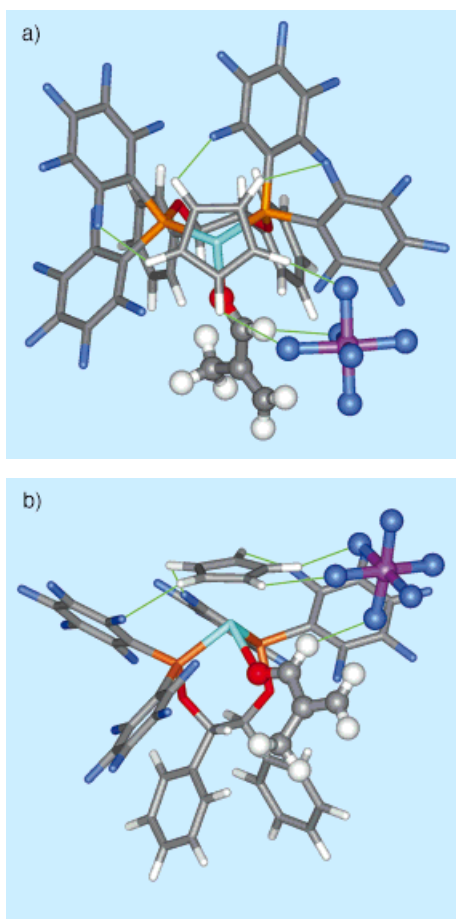
CH_2Cl_2 verdrängte Methacrolein das in (S,S)-4d enthaltene Aceton und gab (S,S)-5d (Schema 2). Im Unterschied zu den entsprechenden Fe-Lewis-Säure-Aldehyd-Komplexen, welche sich in CH_2Cl_2 oberhalb von -20°C zersetzen,^[2] sind Lösungen der Komplexe (S,S)-4d und (S,S)-5d bei Raumtemperatur stabil. Die ^1H -NMR- und IR-Spektren (CD_2Cl_2) von (S,S)-5d zeigen koordiniertes ($\delta = 9.76$, $\tilde{\nu} = 1606\text{ cm}^{-1}$) und freies Methacrolein ($\delta = 9.53$, $\tilde{\nu} = 1695\text{ cm}^{-1}$); das NOESY-NMR-Spektrum bei -20°C deutet auf s-trans-koordiniertes Methacrolein hin, dessen Formylproton zur Cyclopentadienylgruppe hin weist.^[14] Diese in Lösung bevorzugte Struktur stimmt mit der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Festkörperstruktur überein (Abbildung 1).^[15, 16] Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle mit derselben absoluten Konfiguration (S,S), welche beinahe identische Konformationen aufweisen. Beide Kationenkomplexe treten mit SbF_6^- -Gegenionen auf, wobei der Ru-Sb-Abstand 5.785(1) und 5.798(1) Å beträgt. In jedem Ionenpaar treten Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Fluoratomen des Anions auf (H-F

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, C. M. Saudan
Département de Chimie Organique
Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-328-7396
E-mail: Peter.Kundig@chiorg.unige.ch
Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Cristallographie
Université de Genève
24 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (SNF-Förder-Nr. 2000-052478.97). Wir danken K. J. Schenk und dem Kristallographischen Institut der Universität Lausanne für die Messung der Daten.



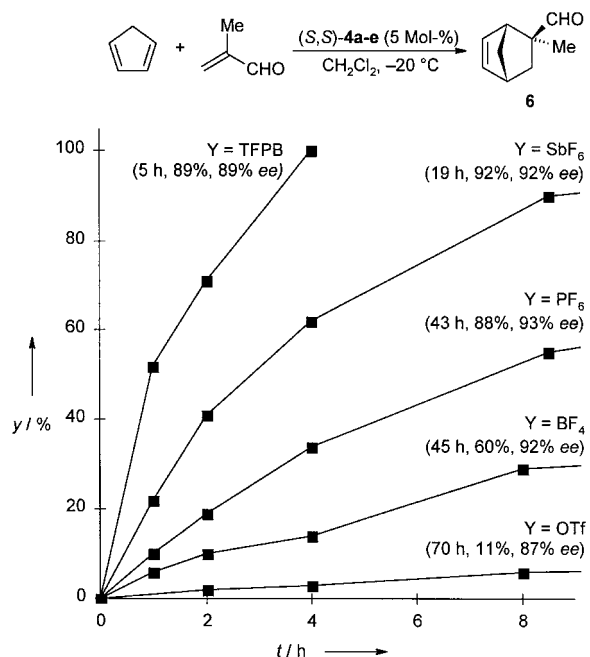
Schema 2. Katalysatorbildung und -rückgewinnung.

Abbildung 1. a) Aufsicht und b) Seitenansicht eines der in der asymmetrischen Einheit von (S,S)-5d vorliegenden Ionenpaare. Die grünen Linien stellen die C-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen dar (WebLab Viewer-Pro^[28]).

$<2.6 \text{ \AA}^{[17]}$): zwei zum Cyclopentadienylring und eine zum Formylproton^[18] des Methacroleinmoleküls (Abbildung 1). Diese Wasserstoffbrückenbindungen fixieren das Substrat in der chiralen Tasche und erschweren eine Rotation um die Ru-O-Bindung. Andere Cp-H-Atome bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen der Pentafluorphenylsubstituenten.^[19] Die *s-trans*-Konformation des Methacroleins wurde eindeutig nachgewiesen.

Die von (S,S)-4d katalysierte Diels-Alder-Reaktion (5 Mol-%, CH_2Cl_2 , -20°C , 22 h) von Methacrolein mit Cyclopentadien lieferte das Cycloaddukt **6** in 91 % Ausbeute mit einem Diastereomerenverhältnis von *exo:endo* = 97:3, einer Enantioselektivität von 92 % *ee* (*exo*) und der absoluten Konfiguration 2S (Schema 2). Wir schließen daraus, daß **6** über eine weniger gehinderte Dienannäherung von oben (Cyclopentadienylseite) und Addition an die C_α -Re-Seite des *s-trans*-Konformers des Dienophils erfolgt.^[20] Die sowohl in Lösung als auch im festen Zustand vorliegende Methacroleinkonformation scheint derjenigen, welche zum Übergangszustand der Cycloaddition führt, sehr ähnlich zu sein.

Die Variation der Gegenionen hatte einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{TfO}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{TFPB}^-$; TfO^- = Trifluormethansulfonat), nicht aber auf die Enantioselektivität der Reaktion (Abbildung 2).^[4a, 21]

Abbildung 2. Auftragung der GC-Ausbeuten (*y*) gegen die Reaktionszeit (*t*) für die katalysierte Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien in Gegenwart von (S,S)-4a–e. In Klammern sind die Gesamtreaktionszeit, die Ausbeute an isoliertem Produkt und der *ee*-Wert des *exo*-Cycloaddukts **6** angegeben.

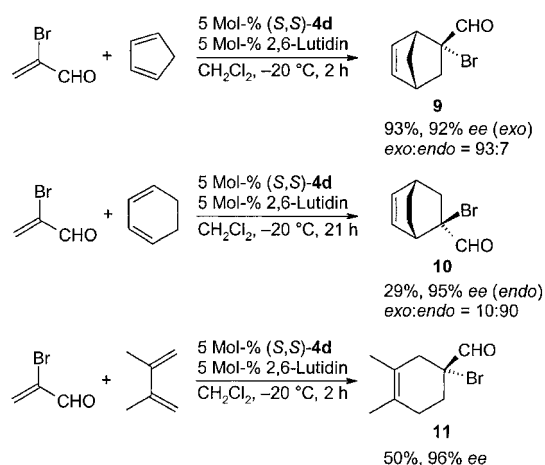
Ein ähnliches Phänomen mit dikationischen Cu-Katalysatoren wurde mit einer konkurrierenden Bindung des Substrats und des Anions an die Lewis-Säure interpretiert.^[21] Abbildung 1 legt eine zweite Erklärung nahe: Die gleichzeitige Wechselwirkung des Anions sowohl mit dem Katalysator als auch mit dem Substrat verlangsamt den Produkt/Eddukt-

Austauschschritt. Zwar sind diese Wasserstoffbrückenbindungen schwach, hängen aber stark vom jeweiligen Anion ab (grün in Abbildung 1).^[22] Eine fünffache Erhöhung der zugegebenen Dienmenge hatte im Falle des (S,S)-**4d**-Katalysators nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was darauf hindeutet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Cycloaddition, sondern der Ligandenaustausch sein dürfte.

Diels-Alder-Reaktionen mit dem Ru-Komplex (S,S)-**4b** sind langsamer als diejenigen mit dem analogen Fe-Komplex und liefern **6** mit einer niedrigeren Enantioselektivität (Fe: 97% *ee*, Ru: 92% *ee*). Der Unterschied in der optischen Reinheit der Produkte kann der größeren chiralen Tasche (Übergangsmetall der zweiten gegenüber einem der ersten Reihe) zugeschrieben werden.

Chirale Lewis-Säure-Katalysatoren gehen im allgemeinen während der Aufarbeitung verloren, bestenfalls kann lediglich der Ligand wiedergewonnen werden. Die Stabilität unseres Katalysators macht die Rückgewinnung leicht. Durch Zugabe von *n*Bu₄NI zum Reaktionsgemisch wurde die Katalysatorvorstufe (S,S)-**3** zurückerhalten, jedoch erwies sich dessen Abtrennung von **6** als schwierig. Diese Reaktion gab als Nebenprodukt auch den Chlorkomplex (S,S)-**7**, wahrscheinlich durch Angriff von Iodid an (S,S)-**8d**-koordiniertes CH₂Cl₂.^[23, 24] Eine allgemeinere Vorschrift zur Rückgewinnung beinhaltet die Zugabe von Hexan zum Reaktionsgemisch und eine Filtration durch Kieselgur. Durch Extraktion mit Aceton und anschließende *n*Bu₄NI-Zugabe konnte (S,S)-**3** (91%) für eine Wiederverwendung zurückerhalten werden.

Eine Begrenzung der Anwendung der Ru-Lewis-Säuren zeigte sich bei der Reaktion mit α -Bromacrolein. Reaktionen mit diesem Dienophil mußten in Gegenwart einer Base (2,6-Lutidin) durchgeführt werden. Ohne diese zersetzte sich der Katalysator, und racemisches Cycloaddukt wurde gebildet. Während die Reaktion mit Cyclopentadien das Cycloaddukt **9** in guter Ausbeute und Enantioselektivität lieferte (Schema 3), sanken die Ausbeuten mit dem weniger reaktiven Cyclohexadien und Dimethylbutadien auf 29% bzw. 50% (Cycloaddukt **10** bzw. **11**) ab, obwohl die Enantioselektivität hoch blieb. Die Isolierung des Bromkomplexes (S,S)-**12** als



Schema 3. Von (S,S)-**4d** katalysierte Diels-Alder-Reaktionen von α -Bromacrolein mit Dienen: Katalysatordesaktivierung durch das Produkt (siehe Text).

einziges, wiedergewonnenes Ru-Produkt (in 83% bzw. 91% Ausbeute) in diesen Reaktionen deutet auf eine Desaktivierung durch die Cycloadditionsprodukte **10** und **11** hin.^[25] Die Bildung von racemischem Diels-Alder-Produkt in Abwesenheit des Amins kann durch das stark saure, organische Kation, welches bei der Bromidabstraktion von **10** und **11** entsteht, erklärt werden.

Die Hauptmerkmale der hier beschriebenen neuen, chiralen Ru-Lewis-Säure sind ihre einfache Synthese, eine klar definierte Struktur und die hohe Stabilität, welche eine effiziente Rückgewinnung ermöglicht. Die ersten Resultate der Anwendung als Diels-Alder-Katalysator sind vielversprechend, und die Cycloaddukt-Enantioselektivitäten sind hoch, obwohl Einschränkungen mit Brom-Cycloaddukten bestehen.

Experimentelles

(S,S)-**3**: Cyclopentadien (11 mL, 134 mmol) wurde zu [Ru₃(CO)₁₂] (1.065 g, 1.67 mmol) in Heptan (300 mL) unter Rückfluß gegeben. Nach 2 h wurde (S,S)-**1** (5.187 g, 5.50 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde eingeengt und 14 h bei 0 °C stehen gelassen. Es wurde abdekantiert und der gelbliche Feststoff getrocknet. Iodoform (2.166 g, 5.50 mmol) und Aceton (50 mL) wurden hinzugegeben, und das Gemisch wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde mit MeOH gewaschen. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/MeOH wurde (S,S)-**3** in Form rotorangefarbener Kristalle (4.389 g, 70%) erhalten. Schmp. > 250 °C; [α]_D²⁰ = -126.3 (*c* = 1.0 in CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ = 7.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H; H_{ar}), 6.60–7.00 (m, 9H; H_{ar}, CH), 5.22 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H; CH), 4.61 (s, 5H; C₃H₅); ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C, H₃PO₄): δ = 123.9 (br. d_{AB}, ²*J*(P,P) = 72 Hz, 1P), 116.4 (br. d_{AB}, ²*J*(P,P) = 71 Hz, 1P); C,H-Analyse (%): ber. für C₄₃H₁₇F₂₀IO₂P₂Ru: C 41.80, H 1.39; gef.: C 41.79, H 1.60.

(S,S)-**4d**: 11.8 mL (1.17 mmol) einer Lösung von AgSbF₆ (695 mg, 1.98 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurden zu (S,S)-**3** (1.235 g, 1.00 mmol) in Aceton (15 mL) gegeben. Das Gemisch wurde 1.5 h gerührt, durch Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst, durch Zugabe von Diethylether ausgefällt, erneut in Aceton gelöst und diese Lösung durch Kieselgur filtriert. (S,S)-**4d** wurde als gelber Feststoff erhalten (1.392 g, 99%). Schmp. > 170 °C (Zersetzung); [α]_D²⁰ = -81.5 (*c* = 0.60 in CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, TMS): δ = 7.23–6.94 (m, 6H; H_{ar}), 6.85–6.45 (m, 2H; H_{ar}), 6.77 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H; H_{ar}), 5.27 (dd, *J* = 7.9, 14.3 Hz, 1H; CH), 5.01 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H; CH), 4.92 (s, 5H; C₃H₅), 2.56 (s, 6H; CH₃); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, H₃PO₄): δ = 130.1 (br. d_{AB}, ²*J*(P,P) = 71 Hz, 1P), 124.9 (br. d_{AB}, ²*J*(P,P) = 66 Hz, 1P); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1657 cm⁻¹.

(S,S)-**5d**: Eine Lösung von (S,S)-**4d** (141 mg, 0.10 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde mit Methacrolein (160 μ L, 1.95 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dieses Vorgehen wurde zweimal wiederholt; (S,S)-**5d** (142 mg, 99%) wurde so in Form eines gelben Feststoffs isoliert. Schmp. > 150 °C (Zersetzung); [α]_D²⁰ = -17.7 (*c* = 0.60 in CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, TMS): δ = 9.76 (s, 1H; CHO), 6.95–6.25 (m, 8H; H_{ar}), 6.89–6.83 (m, 2H; H_{ar}, CH₂), 6.76–6.70 (m, 2H; H_{ar}, CH₂), 5.20 (dd, *J* = 7.9, 14.8 Hz, 1H; CH), 5.03 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H; CH), 4.96 (s, 5H; C₃H₅), 1.90 (s, 3H; CH₃); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, H₃PO₄): δ = 127.4 (br. d_{AB}, ²*J*(P,P) = 71 Hz, 1P), 125.4 (br. d_{AB}, ²*J*(P,P) = 70 Hz, 1P); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1606 cm⁻¹.

6: Methacrolein (82 μ L, 1.00 mmol) und Cyclopentadien (100 μ L, 1.22 mmol) wurden sukzessive zu einer Lösung von (S,S)-**4d** (69.9 mg, 0.05 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) bei -20 °C hinzugefügt. Das Gemisch wurde 22 h bei -20 °C gerührt, mit Hexan (10 mL) versetzt und dann durch Kieselgur filtriert. Die Chromatographie des Filtrats an Silicagel (Pentan/CH₂Cl₂, 8/1 bis 2/1) gab **6** als leichtschmelzenden, weißen Feststoff (127 mg, 91%) mit *exo:endo* = 97:3 (vor der chromatographischen Reinigung) und 92% *ee* (*exo*). Rückgewinnung des Katalysators: Das Kieselgur wurde mit

Aceton ausgewaschen und mit $n\text{Bu}_4\text{NI}$ (32 mg, 0.09 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren, Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie an Silicagel (Hexan/ CH_2Cl_2 , 4/1 bis 2/1) wurde (S,S)-**3** (56 mg, 91 %) isoliert.

Eingegangen am 17. Dezember 1998 [Z12794]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1220–1223

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Cycloadditionen • Lewis-Säuren • P-Liganden • Ruthenium

- [1] a) Übersichtsartikel: E. J. Corey, A. Guzman-Perez, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 402–415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 388–401; b) K. Ishihara, H. Kurihara, M. Matsumoto, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6920–6930.
- [2] a) E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1931–1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1856–1858; b) M. E. Bruin, E. P. Kündig, *Chem. Commun.* **1998**, 2635–2636.
- [3] a) A. F. Cunningham, Jr., E. P. Kündig, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1823–1825; b) E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. F. Cunningham, Jr., D. Pons, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 421–428.
- [4] a) D. Carmona, C. Cativiela, R. García-Correas, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, J. A. López, M. P. López-Ram de VÍu, L. A. Oro, E. San José, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1996**, 1247–1248; b) D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 1351–1352; c) D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipe, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, M. P. López-Ram de VÍu, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1997**, 2351–2352; d) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, L. Lad, D. R. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 2347–2348; e) D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, C. Mir, C. Cativiela, M. P. López-Ram de VÍu, *Organometallics* **1998**, 17, 2986–2995.
- [5] a) J. W. Faller, C. J. Smart, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1189–1192; b) J. W. Faller, Y. Ma, C. J. Smart, M. J. DiVerdi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 237–252.
- [6] a) G. Consiglio, F. Morandini, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C66–C68, zit. Lit.; b) Y. Motoyama, K. Murata, O. Kurihara, T. Naitoh, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **1998**, 17, 1251–1253. c) Übersichtsartikel über chirale Erkennung in Übergangsmetall-Lewis-Säure- π -Komplexen von Alken- und Carbonylverbindungen: J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 566–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 550–583.
- [7] M. I. Bruce, C. M. Jensen, N. L. Jones, G. Süß-Fink, G. Herrmann, V. Dase, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 216–218.
- [8] C. Baldovino, E. Cesarotti, L. Prati, F. Demartin, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, 122, 475–480, zit. Lit.
- [9] Methoden zur Synthese von $[\text{CpRuLL}'\text{X}]$ -Komplexen: J. Shen, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1998**, 17, 3000–3005.
- [10] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 1747–1755.
- [11] Die ^1H -NMR- und IR-Spektren (CD_2Cl_2) von (S,S)-**4d**, welche auf eine σ -Koordinat und einen langsamen Austausch zwischen freiem und koordiniertem Aceton hindeuten, zeigen freies ($\delta = 2.12$, $\nu = 1712\text{ cm}^{-1}$) und koordiniertes Aceton ($\delta = 2.56$, $\nu = 1657\text{ cm}^{-1}$).
- [12] Präzedenzfall einer analogen Metathese: P. V. Bonnesen, C. L. Pukett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6070–6081.
- [13] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5545–5547.
- [14] Untersuchungen zur Konformation von Lewis-Säuren-Methacrolein-Komplexen: K. Ishihara, Q. Gao, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10412–10413, zit. Lit.
- [15] Kristallstrukturbestimmung von (S,S)-**5d**: $M_r = 1414.4$; $\mu = 1.018\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1376$, $\rho_{\text{ver}} = 1.844\text{ g cm}^{-3}$, triklin, Raumgruppe $P1$, $Z = 2$, $a = 13.021(1)$, $b = 13.189(1)$, $c = 15.167(2)\text{ Å}$, $\alpha = 89.68(1)$, $\beta = 89.22(1)$, $\gamma = 78.05(1)^\circ$, $V = 2548.0(4)\text{ Å}^3$, gelbes Plättchen ($0.18 \times 0.38 \times 0.64\text{ mm}$), montiert auf einer Quarzfaser mit RS3000-Perfluoropolyetheröl. Die Intensitäten wurden bei 150 K auf einem STOE-IPDS-Diffractometer mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069\text{ Å}$) gemessen. $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$. 43036 gemessene Reflexe, davon 21885 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.033$) und 21123 beobachtet ($|F_o| > 4\sigma(F_o)$). Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisations-
- effekten und bezüglich Absorption (min./max. Transmission 0.6212/0.8437) korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (MULTAN87).^[26] Alle andern Rechnungen wurden mit dem XTAL-System^[27] und dem WebLab-ViewerPro-Programm^[28] durchgeführt. Die absolute Konfiguration wurde bestimmt, und der Flack-Parameter^[29] konvergierte zu $x = -0.01(2)$. Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F mit $1/[\sigma^2(F_o) + 0.0003(F_o^2)]$. $R = 0.045$, $wR = 0.055$, $S = 2.61(2)$ für 1436 Variable und 21123 Reflexe. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen platziert, und andere nicht fehlgeordnete Atome wurden mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert. Max./min. Restelektronendichte $+1.60/-1.47\text{ e Å}^{-3}$. Eines der beiden Moleküle weist eine Fehlordnung einer Phenylgruppe auf (Winkel zwischen den beiden gemittelten Phenylebenen $3.0(6)^\circ$). Diese Fehlordnung wurde durch Verfeinerung der Phenylgruppe mit zwei Neigungen (Neigungswinkel ca. 12°) mit Populationsparametern von 0.60 bzw. 0.40 und Einschränkungen von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln (40 Einschränkungskriterien) gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112276“ 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] Einziger Präzedenzfall eines chiralen Lewis-Säure-Methacrolein-Komplexes: Lit. [4c].
- [17] F. Grepioni, G. Cozzani, S. M. Draper, N. Scully, D. Braga, *Organometallics* **1998**, 17, 296–307.
- [18] Zum Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen in Lewis-Säure-koordinierten Aldehyden siehe: E. J. Corey, D. Barnes-Seeman, T. W. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4351–4354.
- [19] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8702–8710.
- [20] Die Form der chiralen Tasche ist identisch mit der der analogen Fe-Lewis-Säure.^[2] Eine Annäherung von einer anderen Seite als von oben wird durch den chiralen Liganden verhindert.
- [21] D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 864–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 798–800.
- [22] NMR-Daten zu Kation/Anion-Wechselwirkungen in einem Ru^{II} -Komplex: A. Macchioni, G. Bellachioma, G. Cardaci, G. Cruciani, E. Foresti, P. Sabatino, C. Zuccaccia, *Organometallics* **1998**, 17, 5549–5556.
- [23] Der Chlorkomplex (S,S)-**7** wurde auch durch Zugabe von BnEt_3NCl zu (S,S)-**4d** oder durch Erhitzen von (S,S)-**2** in Chloroform erhalten. Die Bildung des Katalysators aus (S,S)-**7** durch Reaktion mit AgSbF_6 verlief sehr langsam.
- [24] T.-S. Peng, C. H. Winter, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2534–2542, zit. Lit.
- [25] Der Bromkomplex (S,S)-**12** wurde auch durch Zugabe von $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ zu (S,S)-**4d** erhalten. Verwendung von Silbersalzen zur analogen Bromidabstraktion: E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8966–8967.
- [26] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York (England) und Louvain-la-Neuve (Belgien), **1987**.
- [27] *XTAL3.2 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1992**.
- [28] WebLab ViewerPro ist ein Produkt von Molecular Simulation Inc., San Diego, CA (USA); <http://www.msi.com>.
- [29] a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881; b) G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, 41, 500–511.