

Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Gaszustand. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Si–C 1.8751(7), Si–H 1.486(4); Si–C–Si 109.47(fix.), C–Si–H 108.5(6), Si–C–Si–H 20.0(10), SiH<sub>3</sub>(tilt) 0.00 (fix.).

## Experimentelles

**1:** Eine Mischung von 56.7 g (0.40 mol) PhSiH<sub>2</sub>Cl und 10.6 g (0.44 mol) Mg-Spänen in 200 mL THF wird bei 60 °C innerhalb von 6 h mit einer Lösung von 33.2 g (0.10 mol) CBr<sub>4</sub> in 200 mL THF versetzt und anschließend noch 4 h zum Sieden erhitzt. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann auf Eis gegossen und mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und nach Zugabe von 100 mL *n*-Hexan noch dreimal mit jeweils 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Hexans wird das hellgelbe Rohöl zur Abtrennung und Isolierung von **2** (Kp = 96 °C/0.2 Torr) und **3** (Kp = 190 °C/0.2 Torr) bei 0.1 Torr über eine kurze Vigreux-Kolonnen bis zu einer Blasenentemperatur von 220 °C fraktionierend destilliert. Der Destillationsrückstand (21.7 g, davon mindestens 20 g **1**, was einer Rohausbeute von 45 % entspricht) wird in 75 mL *n*-Hexan gelöst und vier Wochen auf Trockeneis gelagert. Dabei scheidet sich der größte Teil wieder als Öl ab, daneben werden aber 0.6 g **1** als farblos, kristalliner Feststoff erhalten (Fp = 46 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS int.): δ = 4.90 (s, 8H; SiH<sub>2</sub>), 7.19 (m, 20H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = –19.78 (non, <sup>2</sup>J(C, H) = 6.7 Hz, <sup>1</sup>J(C, Si) = 30.5 Hz; CSi<sub>4</sub>), 128.07 (dd; C2/6), 130.29 (dt; C4), 131.13 (m; C1), 136.91 (dm; C3/5), <sup>1</sup>J(C<sub>ar</sub>, H) ca. 159 Hz, <sup>2</sup>J(C<sub>ar</sub>, H) ca. 7 Hz; <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = –29.84 (tm, <sup>1</sup>J(Si, H) = 202.6 Hz); IR (Nujol [cm<sup>–1</sup>]): 2132 (νSiH); MS (70 eV): *m/z* 440 (*M*<sup>+</sup>, 3%), 282 (Ph<sub>2</sub>CSi<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, 100).

**4:** In einem Schlenkrohr werden 19.0 g (0.043 mol) **1** (ölige Fraktion) mit wasserfreiem HBr im Überschuß (31.0 g, 0.383 mol) durch Einkondensieren bei –196 °C überschichtet. Man läßt dann auf –78 °C auftauen und rührt das nach einigen Stunden weitgehend homogene Gemisch **3d** bei dieser Temperatur. Das überschüssige HBr wird durch Erwärmen auf Raumtemperatur verdampft und das entstandene Benzol (9.5 g, 71 %) bei 1 Torr abgezogen. <sup>1</sup>H-NMR: σ = 4.52 (s, <sup>1</sup>J(Si, H) = 253.6 Hz; SiH<sub>2</sub>), daneben noch weitere Signale.

**5:** Eine Lösung von 18.3 g des **4** enthaltenden öligen Produktgemisches (aus der Umsetzung mit HBr) in 50 mL Tetrahydronaphthalin (THN) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 9.2 g (0.24 mol) LiAlH<sub>4</sub> und 1.9 g (8.3 mmol) Benzyldiethylammoniumchlorid in 200 mL THN getropft. Das Reaktionsgemisch wird zunächst **3d** bei Raumtemperatur und abschließend noch 5 h bei 60 °C gerührt. Die flüchtigen Produkte werden dann bei dieser Temperatur und 0.1 Torr über einen auf den Reaktionskolben gesetzten, auf 10 °C gekühlten Gaskühler (Wendellänge ca. 2.5 m) in eine N<sub>2</sub>-Kühlfalle kondensiert. Vorsicht: Beim Auftauen der Kühlfalle brennen über ein angeschlossenes Hg-Ventil nicht unbeträchtliche Mengen an SiH<sub>4</sub> ab! Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit (1.9 g) enthält als Hauptbestandteile **5**, **6**, THN und PhSiH<sub>3</sub>. Durch nochmalige Umsetzung des Reaktionsrückstandes (nach Filtration und Abddestillation des Lösungsmittels) mit HBr und anschließender Hydrierung analog zu oben lassen sich weitere 2 g Rohprodukt gewinnen. Aus den vereinigten Produktgemischen können durch mehrfache Umkondensation und fraktionierende Destillation 0.85 g **5** (14.5 % bezogen auf **1**) als farblose Flüssigkeit isoliert werden (Kp = 86.5 °C, Fp ca. 5 °C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.84 (s, <sup>1</sup>J(H, Si) = 205.7 Hz, <sup>2</sup>J(H, Si) = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 0.6 Hz; SiH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (pur. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ext.): δ = –38.99 (tredezett, <sup>1</sup>J(C, Si) = 31.3 Hz, <sup>2</sup>J(C, H) = 5.5 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR (pur. TMS ext.): δ = –47.78 (qdez); IR (Film [cm<sup>–1</sup>]): 2155 s (ν SiH), 916 s, 883 m (δSiH<sub>3</sub>), 798 vw (νSiC); MS (70 eV): *m/z* 136–124 [CSi<sub>4</sub>H<sub>4</sub>], 106–96 [CSi<sub>3</sub>H<sub>4</sub>], 74–69 [CSi<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 32–28 [SiH<sub>4</sub>].

Eingegangen am 1. September,  
ergänzte Fassung am 15. Dezember 1989 [Z 3534]

## CAS-Registry-Nummern:

**1**, 124462-66-4; **2**, 121232-83-5; **3**, 26799-07-5; **4**, 124462-67-5; **5**, 5675-86-5; **6**, 4335-85-7; PhSiH<sub>2</sub>Cl, 4206-75-1; CBr<sub>4</sub>, 558-13-4.

[1] W. Paul, D. K. Paul, B. von Roeder, J. Blake, S. Oguz, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1016; A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L833.

- [2] W. Beyer, *J. Non-Cryst. Solids* **97–98** (1987) 1027; J. Sotiropoulos, G. Weiser, *ibid.* **92** (1987) 95.  
[3] Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5273.  
[4] D. P. Tanner, G. R. Johnson, M. D. Sefcik, *Solar Energy Mater.* **3** (1980) 533; A. Matsuda, T. Yamaoka, S. Wolff, M. Koyama, Y. Imanishi, H. Kataoka, H. Matsuura, K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 4025; A. Bubbenzer, M. Gorn, N. Kniffner, K. Thalheimer, G. Winterling in R. Urban (Hrsg.): *Status Report 1987 – Photovoltaic*, PBE-Kernforschungsanlage Jülich 1988, S. 349.  
[5] a) W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur, G. Winterling, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1666; b) C. R. Dickson, Eur. Pat.-Anm. 0.233.613 (1987), Solarex Corporation.  
[6] B. Goldstein, C. R. Dickson, I. H. Campbell, P. M. Fauchet: *Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings of the International Conference, held at Florence 1988*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988, S. 969.  
[7] W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur, G. Winterling, unveröffentlicht.  
[8] A. D. Petrov, V. A. Ponomarenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **90** (1953) 387; G. Fritz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 677; J. A. Morrison, J. M. Bellama, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 163.  
[9] a) H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch. B* **41** (1986) 1527; b) B. F. Fieselmann, C. R. Dickson, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 1.  
[10] E. Amberger, H. D. Boeters, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1999.  
[11] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2115.  
[12] N. S. Hosmane, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, *Inorg. Chim. Acta* **72** (1983) 181.  
[13] R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 953.  
[14] **1**: C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>4</sub>, *M<sub>r</sub>* = 440.82, tetragonal, Raumgruppe *P*4<sub>1</sub>, *a* = *b* = 13.176(1), *c* = 14.619(2) Å, *V* = 2537.96 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>calc</sub> = 1.154 g cm<sup>–3</sup>, μ(*M*<sub>ox</sub>) = 2.4 cm<sup>–1</sup>, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, *T* = –60 °C, 4444 unabhängige Reflexe, davon 4133 „beobachtet“ mit *F<sub>o</sub>* > 4.0 σ(*F<sub>o</sub>*). Lösung durch direkte Methoden (SHELX-86), *R*/*R<sub>w</sub>* = 0.028(0.027), *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*) für 293 verfeinerte Parameter (C, Si anisotrop, Si-H isotrop, restliche H konstant, SHELX-76). Δρ<sub>int</sub> (max/min) = +0.33/–0.29 e/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[15] G. Fritz, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308** (1961) 105.  
[16] H. Schmidbaur, C. Dörzbach, J. Ebenhöch, R. Hager, J. Rott, unveröffentlichte Ergebnisse 1985–89.  
[17] V. N. Gervorgyan, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) C31.  
[18] Bezüglich der experimentellen Bedingungen siehe [19]; *R<sub>f</sub>* = 0.087, *R<sub>f</sub>* = 0.069, *R<sub>m</sub>*/*C* = 0.083 für Messungen bei zwei verschiedenen Plattenabständen: 285.9/128.2 mm; Δ*s* = 0.2/0.4 nm<sup>–1</sup> (*s*<sub>min</sub> = 2/4, *sw*<sub>1</sub> = 4/8, *sw*<sub>2</sub> = 12.2/29.6, *s*<sub>max</sub> = 14.4/34.8), Korrelationsparameter 0.4839/0.4468; Sc-Faktor 0.727(8)/0.715(16), Elektronenwellenlänge λ = 0.05661/0.05663 Å.  
[19] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, C. M. F. Frazão, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2213.  
[20] H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1612.  
[21] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **8** (1971) 401.  
[22] H. Schmidbaur, R. Hager, H. Bock, unveröffentlicht.

## Optisch aktive Bipyridine in der asymmetrischen Katalyse\*\*

Von Carsten Bolm\*, Margareta Zehnder und Daniel Bur

Optisch aktive Phosphane sind wegen ihrer guten chiralitätsübertragenden Eigenschaften von großer Bedeutung in

[\*] Dr. C. Bolm  
Institut für Organische Chemie der Universität  
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)  
Priv.-Doz. Dr. M. Zehnder [\*], Dr. D. Bur [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

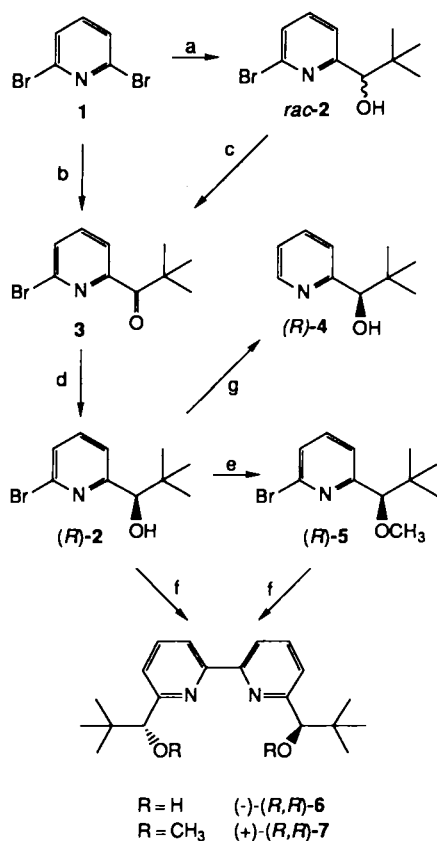
[\*] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. C. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium sowie Herrn Prof. Dr. B. Giese für seine Unterstützung.

der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen<sup>[1]</sup>. Die Anwendung dieser Homogenkatalyse wird dadurch eingeschränkt, daß die oft stark reduzierenden Reaktionsbedingungen (z. B. bei Hydrierungen oder Hydroformylierungen) zum Bruch der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung führen können und dadurch der Katalysator zerstört wird<sup>[2]</sup>. In zunehmendem Maße finden deshalb optisch aktive, chelatbildende Stickstoffverbindungen präparatives Interesse<sup>[3, 4]</sup> und Verwendung in der asymmetrischen Katalyse als Liganden von Übergangsmetallen<sup>[4, 5]</sup>. Obgleich die komplexbildenden Eigenschaften von Bipyridin- und Phenanthrolinderivaten gut untersucht sind<sup>[6]</sup>, wurden bislang nur wenige optisch aktive Verbindungen dieser Substanzklasse beschrieben<sup>[4]</sup>.

Wir berichten nun über die enantioselektive Synthese der homochiralen  $C_2$ -symmetrischen Bipyridine **6** und **7**, die Röntgenanalyse eines Komplexes von  $(R,R)$ -**7** mit Cobalt(II)-chlorid sowie die ersten Untersuchungen zur Verwendung dieser optisch aktiven Bipyridine in der enantioselektiven Katalyse.

Zur Synthese des enantiomerenreinen Bipyridins  $(-)$ - $(R,R)$ -**6** (Schema 1) dient der optisch aktive Alkohol  $(R)$ -**2**,



Schema 1. a) BuLi, *t*BuCHO, THF,  $-78^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur (RT), 3 h (79%). b) BuLi, *t*BuCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, THF,  $-78^\circ\text{C}$  bis RT, 3.5 h (80%). c) Pyridiniumchlorochromat, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 16 h (74%). d) 1)  $(-)$ -*B*-Chlor-diisopinocampheylboran (1.2 Äquiv.) pur, RT, 2 d; 2) Iminodiethanol (3.6 Äquiv.), Ether, 3 h (59%);  $(R)$ -**2**:  $(S)$ -**2** = 95:5. e) NaH, CH<sub>3</sub>I, THF,  $0^\circ\text{C}$  bis RT, 1.5 h (85%). f) NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (1.2 Äquiv.), Zn (1.3 Äquiv.), PPh<sub>3</sub> (4.8 Äquiv.), DMF,  $72^\circ\text{C}$ , 3.5 h (**6**: 55%, **7**: 65%). g) Bu<sub>3</sub>SnH, AIBN, Toluol,  $90^\circ\text{C}$ , 3 h (72%).

der aus 2,6-Dibrompyridin **1** in zweistufiger Reaktion zugänglich ist; zwei Moleküle  $(R)$ -**2** werden durch eine Nickel(0)/Triphenylphosphan-vermittelte Reaktion gekuppelt<sup>[7, 8]</sup>. Durch asymmetrische Reduktion des Ketons **3** mit  $(-)$ -*B*-Chlor-diisopinocampheylboran<sup>[9]</sup> werden  $(R)$ -**2** und  $(S)$ -**2** im Verhältnis 95:5 erhalten. Der Enantiomerenüber-

schuß läßt sich NMR-spektroskopisch an den Camphansäureestern bestimmen; die absolute Konfiguration ergibt sich durch Korrelation mit dem bekannten Alkohol  $(R)$ -**4**<sup>[10]</sup>.

Über die Camphansäurediester von **6**, deren Methinprotonen in  $\alpha$ -Stellung zur *tert*-Butylgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) getrennte Signale ergeben, konnte gezeigt werden, daß es sich bei der chromatographisch gereinigten Probe des optisch aktiven Bipyridins  $(R,R)$ -**6** um eine enantiomerenreine Verbindung handelt.

Zwei Moleküle des optisch aktiven Methylethers  $(R)$ -**5** können mit Nickel(0)/Triphenylphosphan zum Bipyridin  $(R,R)$ -**7** gekuppelt werden. *rac*-**2** und *rac*-**5** bilden jeweils zwei Diastereomere (*rac*-**6** und *meso*-**6** bzw. *rac*-**7** und *meso*-**7**) im Verhältnis von etwa 1:1, die sich säulenchromatographisch trennen lassen<sup>[11]</sup>.

Aufgrund der charakteristischen Tieffeldverschiebung der NMR-Signale der 3,3'-Protonen ( $\delta = 8.31$  für  $(R,R)$ -**6**,  $\delta = 8.26$  für  $(R,R)$ -**7**) muß in Lösung eine *transoide* Anordnung der Stickstoffatome angenommen werden<sup>[12]</sup>. Die Komplexbildung mit einem Metall überführt das Molekül in die *cisoid*e Form. Aus einer Lösung von  $(R,R)$ -**7** und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O im Molverhältnis 1:1 in Acetonitril/Methanol lassen sich tiefblaue Kristalle der Zusammensetzung  $(R,R)$ -**7** · CoCl<sub>2</sub> erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bestätigt die  $C_2$ -Symmetrie des Metallkomplexes, in welchem Cobalt tetra-

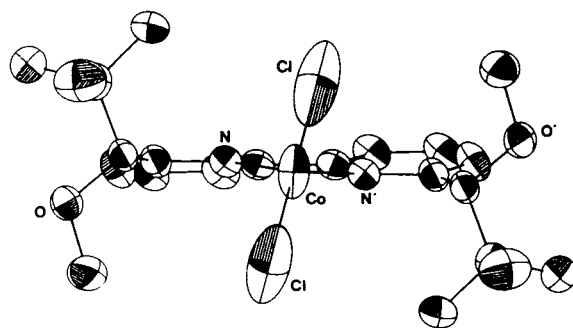
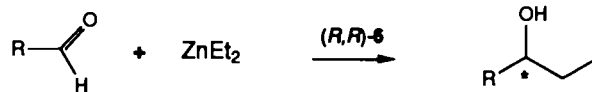


Abb. 1. Struktur von  $(R,R)$ -**7** · CoCl<sub>2</sub> im Kristall (die Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt).

edrisch von den beiden Stickstoffatomen eines Bipyridinliganden und den beiden Chloratomen umgeben ist<sup>[13]</sup>. Eine koordinative Bindung eines Ethersauerstoffatoms zum Metallzentrum, wie sie in CoCl<sub>2</sub>-Komplexen mit Bipyridinkronenethern beobachtet wurde<sup>[14]</sup>, besteht nicht.

In Additionen von Diethylzink an Aldehyde wurden mit katalytischen Mengen optisch aktiver Aminoalkohole hohe asymmetrische Induktionen erreicht<sup>[15]</sup> (Schema 2). Für diese Reaktion erweist sich auch  $(R,R)$ -**6** als effizienter enan-



Schema 2.

tioselektiver Katalysator. Mit nur 5 Mol-% dieses optisch aktiven Bipyridins entstehen die Alkohole in guten Ausbeuten und mit hohen Enantiomerenüberschüssen (bis 97%) (Tabelle 1).

Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur führt bei der Umsetzung mit Benzaldehyd (Nr. 1–3) zu einer Steigerung

Tabelle 1. Enantioselektive Addition von Diethylzink an Aldehyde, katalysiert durch 5 Mol-% (*R,R*)-6.

Nr.	R	Lösungs- mittel	T [°C]	t [h]	Ausb. [%][a]	[α] <sub>D</sub> [°][b]	ee [%][c]
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Toluol	-25	48	94	+44.1	97(92)
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Toluol	0	3	83	+42.3	93(86)
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Toluol	+22	0.5	90	+41.6	91(84)
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Hexan	0	3	92	+42.9	94(88)
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Acetonitril	[d]	[d]	71	+36.1	79(70)
6	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Toluol	0	3	65	+26.7	93(90)
7	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Toluol	0	9.5	96	+30.4	90(80)
8	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Toluol	0	3	≈75 [e]	≈ - 5.2 [e]	≈54 [e] (70)

[a] Nach Säulenchromatographie. [b] Alle Produkte sind *R*-konfiguriert. [c] Nach Drehwert [15] b; in Klammern: nach Veresterung mit (–)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylacetylchlorid((–)-MTPA-Chlorid) <sup>1</sup>H- (Nr. 1–7) oder <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestimmt (Nr. 8). [d] 0°C/9.5 h, dann RT/37 h. [e] Das Produkt wurde nicht analysenrein erhalten.

der asymmetrischen Induktion, jedoch wird das Produkt selbst bei Raumtemperatur noch mit hohem Enantiomerenüberschuß erhalten (Tabelle 1). Eine Verdopplung des Katalysatoranteils von 5 auf 10 Mol-% wirkt sich nur geringfügig auf die Enantioselektivität aus (Nr. 2, 93 bzw. 94% ee). In Acetonitril ist sowohl die Reaktivität als auch die asymmetrische Induktion niedriger als in Toluol oder Hexan (Nr. 1–5). Die methylierte Verbindung (*R,R*)-7 und der Cobaltkomplex (*R,R*)-7 · CoCl<sub>2</sub> zeigen nur geringe katalytische Aktivität und führen zu Produkten mit niedrigeren Enantiomerenüberschüssen<sup>[16]</sup>.

Mit weiteren Untersuchungen soll geprüft werden, ob die hier vorgestellten optisch aktiven Bipyridine auch in anderen Reaktionen als enantioselektive Katalysatoren wirken können.

Eingegangen am 28. September,  
veränderte Fassung am 31. Oktober 1989 [Z 3568]

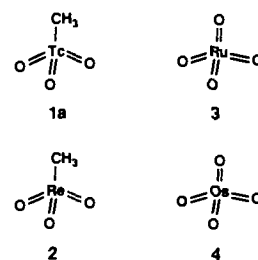
- [1] a) H. B. Kagan in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1985, S. 1–39; b) H. B. Kagan in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, S. 463–498; c) H. Brunner, *Synthesis* 1988, 645–654.
- [2] a) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* 85 (1985) 171–185; b) J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1–17.
- [3] a) A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *Inorg. Chim. Acta* 130 (1987) 167–176; b) D. A. House, P. J. Steel, A. A. Watson, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1525–1536.
- [4] a) S. Gladiali, G. Chelucci, F. Socolini, G. Delogu, *Appl. Organomet. Chem.* 2 (1988) 227–231; b) C. Botteggi, G. Chelucci, G. Chessa, G. Delogu, S. Gladiali, F. Socolini, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 217–225.
- [5] a) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* 122 (1989) 499–507; b) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* 8 (1989) 846–848; c) A. Pfaltz in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5, Springer, Berlin 1989, S. 199–248.
- [6] a) D. E. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* 6 (1971) 187–216; b) W. A. E. McBryde: *IUPAC Chemical Data Series*, No. 17, Pergamon, Oxford 1978, S. 1–78; c) W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 135–215.
- [7] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* 1984, 736–738.
- [8] Das zu 6 analoge α,α'-disubstituierte Pyridin wurde als Diastereomere gemischt synthetisiert; die Enantiomere konnten durch fraktionierende Kristallisation mit Dibenzoyltartrat getrennt werden: a) J. M. Hawkins, J. C. Dewan, K. B. Sharpless, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1501–1503; b) J. M. Hawkins, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2825–2828.
- [9] a) H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3394–3396; b) J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, H. C. Brown, *ibid.* 50 (1985) 5446–5448.
- [10] A. Ohno, I. Nakai, K. Nakamura, T. Goto, S. Oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3482–3485.
- [11] Alle neuen Verbindungen sind durch Spektren [<sup>1</sup>H- (300, 400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (75, 100 MHz), IR, MS] und Elementaranalyse charakterisiert.

- [12] a) G. R. Newkome, A. Nayak, F. Fronczek, T. Kawato, H. C. R. Taylor, L. Meade, W. Mattice, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4472–4477; b) T. McL. Spotswood, C. I. Tanzer, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 1227–1242; c) S. Castellano, H. Günther, S. Ebersole, *J. Phys. Chem.* 12 (1965) 4166–4176.
- [13] Kristalldaten von (*R,R*)-7 · CoCl<sub>2</sub>: monoklin, Raumgruppe C<sub>2</sub> (No. 5), *a* = 14.620(2), *b* = 8.602(1), *c* = 10.120(3) Å, β = 105.48(2)°, *V* = 1226.6 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.093 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 506, μ(MoKα) = 8.77 cm<sup>-1</sup>, 1583 unabhängige Reflexe, davon 974 beobachtet (*F* > 2σ(*F*)), 143 verfeinerte Parameter, *R* = 0.062, *R*<sub>w</sub> = 0.067, Gewichtungsschema: 1.08 (σ(*F*) + 2.08 × 10<sup>-3</sup> *F*<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>, Diffraktometer: Enraf Nonius CAD 4, MoKα (λ = 0.71069 Å). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1 EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] a) G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 970–974; b) G. R. Newkome, D. K. Kohli, F. Fronczek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 9–11.
- [15] Zum Beispiel a) M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6071–6072; b) K. Soai, A. Ookawa, T. Kaba, K. Ogawa, *ibid.* 109 (1987) 7111–7115; c) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *ibid.* 111 (1989) 4028–4036, zit. Lit.
- [16] Für (*R,R*)-7: 52 h bei 0°C: 93% Ausbeute, 28% ee (*R*); für (*R,R*)-7 · CoCl<sub>2</sub>: 52 h bei 0°C: 7% Ausbeute, 19% ee (*R*).

## Alkyltechnetiumoxide – erste Beispiele und Reaktionen\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Roger Alberto, Paul Kiprof und Franz Baumgärtner

Methyltrioxorhenium(vii) 2 ist ein ausgezeichneter Katalysator für die Epoxidation auch nichtaktivierter Olefine mit Wasserstoffperoxid<sup>[1]</sup>. Allerdings war bisher unverstanden, warum das isovalenzelektronische Analogon Osmiumtetroxid 4 angesichts seiner strukturellen wie koordinationschemischen Entsprechungen<sup>[2]</sup> mit Olefinen keine Epoxide ergibt, sondern direkt zu „Osmateestern“ (z. B. O<sub>2</sub>Os(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) reagiert und deshalb als bisher einziger Katalysator für die *cis*-Hydroxylierung von Olefinen breiteste Anwendung findet<sup>[3]</sup>. Ein besseres Verständnis der Reaktivitätsdiskrepanz zwischen CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> 2 und OsO<sub>4</sub> 4 war vom Studium der Alkyltechnetiumoxide zu erwarten.



Gemeinsam mit dem Stannylester 1c der Perotechnetiumsäure entsteht Methyltrioxotechnetium(vii) 1a, wenn Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Alberto, P. Kiprof  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Prof. Dr. F. Baumgärtner  
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München  
Am Coulombwall, D-8046 Garching

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 75. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (R. A.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Paul-Scherrer-Institut in Würenlingen (Schweiz) für <sup>99</sup>Tc. – 74. Mitteilung: J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck.