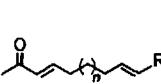
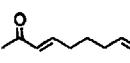
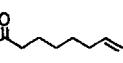
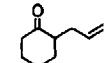


den Produkten **3a–d** (Tabelle 2); das Hauptdiastereomer ist jeweils *trans*-konfiguriert<sup>[13]</sup>. Die Bildung dieser Produkte über eine [2 + 2]-Cycloaddition, gefolgt von einer C-C-Bindungsspaltung durch eine Einelektronenreduktion<sup>[14]</sup>, kann ausgeschlossen werden, da die Enone unter den gegebenen Bedingungen kein Licht absorbieren. Mit Quantenausbeuten von  $\phi = 0.011\text{--}0.063$  wird auch eine Kettenreaktion ausgeschlossen. Da der Übergang von  $\text{Ph}_3\text{P}$  zu  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ein sequenzieller Zweielektronenprozess ist<sup>[6]</sup>, kann  $\text{Ph}_3\text{P}$  nacheinander zwei Elektronen für die Reduktion bereitstellen. Daher ist nur ein Molekül  $\text{Ph}_3\text{P}$  erforderlich, um zwei Moleküle des Enons zu reduzieren. Sekundäre Cyclisierungsprodukte wie Bicyclo[3.3.0]-Verbindungen aus den entsprechenden *cis*-Isomeren von **3a–d**, wie sie von Enholm und Kinter gefunden wurden<sup>[9]</sup>, traten bei unseren Reaktionen wohl deshalb nicht auf, weil die  $\beta$ -Kohlenstoffatome der Enolate weniger nucleophil sind als die der Stannylenolate.

Tabelle 2. Photochemisch initiierte reduktive Cyclisierungen der Enone **1**, **4** und **7**.

Enon	Produkt(e) [a] (Quantenausbeute, $\phi$ ) [b]	t[h] [c]	Ausbeute [%] ( <i>trans/cis</i> ) [a]
			
<b>1</b>			
a, $n = 1$ , R = COOEt	(0.060)	28	98(85/15)
b, $n = 1$ , R = CN	(0.063)	31	97(80/20)
c, $n = 2$ , R = CN	(0.032)	42	94(68/32)
d, $n = 2$ , R = COOEt	(0.030)	40	95(75/25)
	 		
<b>4</b>	<b>5</b> <b>6</b>		
	70:30 (0.013)	50	55
	 		
<b>7</b>	<b>8</b> <b>9</b>		
	68:32 (0.011)	50	50

[a] Die *cis/trans*- und die Produktverhältnisse wurden gaschromatographisch bestimmt (Perkin Elmer 8700; HP-Kapillarsäule, vernetztes Methylsilicon, 25 m). [b] Die Quantenausbeuten wurden mit einem Gerät von Applied Photophysics, die Lichtintensität unter Verwendung von Uranyloxalat als chemischem Actinometer und die Produktbildung durch HPLC (Perkin Elmer 135C, Diodenarraydetektor; C8-Umkehrphasen-Säule) bestimmt. [c] Bestrahlungsdauer.

Wir haben auch die Cyclisierung der Enone **4** und **7** als Beispiele für nichtaktivierte Alken-Acceptoren untersucht. Anders als Enholm und Kinter<sup>[9]</sup> konnten wir diese beiden Enone zu **5** bzw. **8** cyclisieren, wobei die Cyclisierungsgeschwindigkeiten allerdings kleiner sind und auch die Reduktionsprodukte **6** bzw. **9** gebildet werden.

Mit dem hier vorgestellten Photosystem kann also die Photonenenergie des sichtbaren Lichts in chemische Energie umgewandelt und für eine Vielzahl von Einelektronenreduktionen in der organischen Synthese genutzt werden. Weitere Untersuchungen dazu sind im Gange.

## Experimentelles

Ein Gemisch aus einem der Enone **1a–d**, **4** oder **7** (3.60 mmol),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (2.14 mmol) und DCA (1.4 mmol) wurde in DMF/iPrOH/H<sub>2</sub>O (88/10/2) in Pyrex-Reagensgläsern unter Argon mit dem durch eine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ -Lösung gefilterten<sup>[15]</sup> Licht (405 nm) einer 450W-Hanovia-Mitteldrucklampe bestrahlt. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Nachdem 60–99% des Ausgangsproduktes nach 28–50 h verbraucht waren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die chromatographische Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat) ergab neben  $\text{Ph}_3\text{PO}$  die Cyclisierungsprodukte **3a–d**, **5** bzw. **8**. DCA wurde zu 98% zurückgewonnen. Die Produkte wurden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. **3a** und **3b** wurden mit authentischen Proben<sup>[9]</sup> verglichen.

Eingegangen am 18. August 1993,  
veränderte Fassung am 26. Januar 1994 [Z 6292]

- [1] Ausgewählte Übersichten: I. Willner, B. Willner, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 157, zit. Lit.; S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1469; T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 47; M. A. Fox, *Adv. Photochem.* **1986**, *13*, 237.
- [2] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer Reactions, Part D*, Elsevier, Amsterdam, 1988; P. S. Mariano, J. L. Stavinoha, *Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: W. M. Horspool), Plenum Press, New York, 1984, S. 145; S. L. Mattes, S. Farid, *Org. Photochem.* **1983**, *6*, 223.
- [3] G. Pandey, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 175; J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233.
- [4] T. Hamada, A. Nishida, O. Yonemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 140; K. Okada, K. Okamoto, M. Oka, *ibid.* **1988**, *110*, 8746. Der Mechanismus der Regenerierung lichtabsorbierender Elektronendonatoren ist nicht geklärt.
- [5] G. Pandey, *Synlett* **1992**, 546; G. Pandey, B. B. V. Soma Sekhar, U. T. Bhalerao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5650; G. Pandey, B. B. V. Soma Sekhar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4019.
- [6] G. Pandey, D. Pooranchand, U. T. Bhalerao, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1745; D. Pooranchand, Dissertation, Osmania University, 1992.
- [7] Dieses Konzept analog ist nur die künstliche Photosynthese [1] und die Glutathion-Reduktion (I. Willner, N. Lapidot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3625).
- [8] T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4499.
- [9] E. J. Enholm, K. S. Kinter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7784.
- [10] Bioanalytical Systems, Modell CV-27; Arbeitselektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/AgCl; Gegenelektrode: Pt-Draht, Grundeletrolyt: Tetraethylammoniumperchlorat in DMF (durch 10 min Spülen mit Argon vor jeder Messung sauerstofffrei gemacht).
- [11] Da die Reduktionen irreversibel sind, sind die  $\Delta G_{\text{EV}}$ -Werte nur angenähert. Sie stimmen dennoch recht gut mit den experimentellen Werten überein.
- [12] DMF wurde hauptsächlich wegen der besseren Löslichkeit von DCA als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktion kann auch in Acetonitril durchgeführt werden, dauert dann aber wegen der schlechten Löslichkeit von DCA länger.
- [13] Kontrollexperimente ohne Bestrahlung oder mit Bestrahlung (405 nm), aber ohne Zugabe von  $\text{Ph}_3\text{P}$  lieferten keine Reaktionsprodukte.
- [14] J. Mattay, A. Bannning, E. W. Bischof, A. Heidbreder, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2119.
- [15] J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, **1966**, S. 736.

## Ein Reagens zur Bestimmung der optischen Reinheit von Diolen über die Bildung diastereomerer Arylboronsäureester \*\*

Kevin Burgess \* und Alexander M. Porte

Die optische Reinheit von Alkoholen wird oft über die Bildung von diastereomeren Methoxyphenyltrifluormethylacetaten („Mosher-Estern“)<sup>[1]</sup>, Mandelsäureestern<sup>[2]</sup>, Derivaten des dreiwertigen Phosphors<sup>[3]</sup> sowie Organobor-<sup>[4]</sup> und Organosiliciumverbindungen<sup>[5]</sup> bestimmt. Keine dieser Methoden eignet sich besonders gut für Diole. Beispielsweise tritt bei Synthesen

[\*] Prof. Dr. K. Burgess, A. M. Porte  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, TX 77843-3255 (USA)  
Telefax: Int. + 409/845-8839

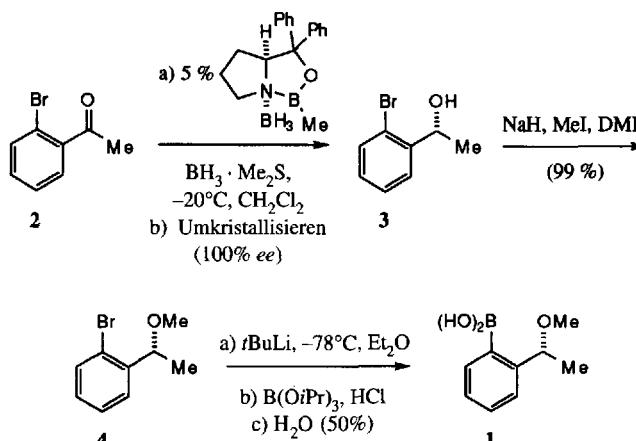
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert Welch Foundation und der National Science Foundation gefördert. K. B. dankt den National Institutes of Health für einen Career Development Award sowie der Alfred P. Sloan Foundation.

von Bis-Mosher-Estern besonders leicht eine kinetische Racematspaltung ein, und Diole mit nichtäquivalenten OH-Gruppen geben zwei, nah beieinander liegende Sätze von Signalen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren. Zudem sind einige der kommerziell erhältlichen Derivatisierungsreagentien nicht optisch rein (97.9–99.7% ee für die Mosher-Säure)<sup>[16]</sup>, so daß erhebliche kumulative Fehler auftreten, wenn zwei derartige Gruppen eingeführt werden. Nichtsdestoweniger wird die Bildung von Bis-Mosher-Estern eingesetzt<sup>[17–19]</sup>, vermutlich weil es bisher kein alternatives, deutlich überlegenes Derivatisierungsreagens gab. Wir beschreiben hier die Synthese der optisch reinen Boronsäure **1** sowie deren einfache Anwendung zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen bei 1,2- und 1,3-Diolen.

Schema 1 zeigt die asymmetrische Synthese von **1**. Die optische Aktivität wurde durch die Reduktion von *ortho*-Bromacet-

ophenon **2** mit  $\text{BH}_3$  in Gegenwart eines chiralen Katalysators eingeführt<sup>[11]</sup>. Das Ausmaß der asymmetrischen Induktion in diesem Schritt war nicht entscheidend, da nach ein- oder zweimaligem Umkristallisieren von Proben des Alkohols **3** mit ca. 85% ee aus Hexan dieser in optisch reiner Form erhalten werden konnte; die enantiomeren Trifluoracetate von **3** ließen sich kapillargaschromatographisch an einer chiralen stationären Phase gut trennen, so daß die optische Reinheit von **3** leicht bestimmt werden kann. **3** wurde in den Methylether **4** überführt und dieser durch Transmetallierung in **1** umgewandelt<sup>[1,2]</sup>, das durch Umkristallisieren gereinigt wurde. Chromatographische Trennungen waren bei dieser Synthese nicht erforderlich.

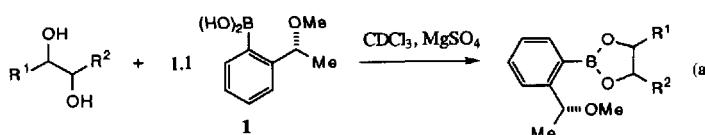
Abbildung 1 zeigt einen gespreizten Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der diastereomeren Boronsäureester aus **1** und race-



Schema 1. Asymmetrische Synthese der Boronsäure **1**.

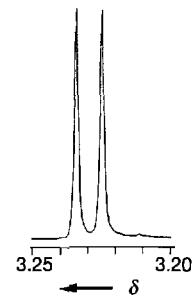
tophenon **2** mit  $\text{BH}_3$  in Gegenwart eines chiralen Katalysators eingeführt<sup>[11]</sup>. Das Ausmaß der asymmetrischen Induktion in diesem Schritt war nicht entscheidend, da nach ein- oder zweimaligem Umkristallisieren von Proben des Alkohols **3** mit ca. 85% ee aus Hexan dieser in optisch reiner Form erhalten werden konnte; die enantiomeren Trifluoracetate von **3** ließen sich kapillargaschromatographisch an einer chiralen stationären Phase gut trennen, so daß die optische Reinheit von **3** leicht bestimmt werden kann. **3** wurde in den Methylether **4** überführt und dieser durch Transmetallierung in **1** umgewandelt<sup>[1,2]</sup>, das durch Umkristallisieren gereinigt wurde. Chromatographische Trennungen waren bei dieser Synthese nicht erforderlich.

Die Derivatisierung von Diolen mit der Arylboronsäure **1** ist einfach: Ein geringer Überschuß an **1** wird mit dem Diol in Toluol, THF oder  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart eines Dhydratisierungsreagens (gemahlenes Molekularsieb oder Magnesiumsulfat) geführt [Gl. (a)]. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und



vom Filtrat ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Sämtliche eingesetzten Substrate wurden vollständig zum jeweiligen Boronsäureester umgesetzt, weshalb kinetische Racematspaltungen ohne Belang waren. In den meisten Fällen unterschied sich

Abb. 1. Gespreizter Bereich der  $\text{OCH}_3$ -Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der beiden diastereomeren Boronate aus **1** und racemischem 2,3-Butandiol (400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ).



mischem 2,3-Butandiol. Die Auflösung der  $\text{OCH}_3$ -Signale in diesem Beispiel ist repräsentativ. Tabelle 1 faßt die Daten der untersuchten Substanzen zusammen. Sechs 1,2-Diole (Nr. 1–6), zwei 1,3-Diole (Nr. 7 und 8), eine 2-Hydroxysäure (Nr. 9) und ein 2-Aminoalkohol (Nr. 10) wurden untersucht. In der Regel wurden bei Verwendung eines 400 MHz-Instruments und von

Tabelle 1. Ergebnisse aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von mit **1** derivatisierten racemischen Substraten [a].

Nr.	Racemisches Substrat	$\Delta\delta (\text{OCH}_3)$ [ppb] (MHz) [ $\Delta\delta$ (andere Protonen) [ppb]]	Nr.	Racemisches Substrat	$\Delta\delta (\text{OCH}_3)$ [ppb] (MHz) [ $\Delta\delta$ (andere Protonen) [ppb]]
1		7.4 (400)	6		14.0 (500)
2		9.7 (200) 11.4 in $\text{C}_6\text{D}_6$	7		9.7 (400)
3		9.3 (400)	8		9.3 (400)
4		11.8 (400) [30.0 ( $\text{PhCH}_3$ )]	9		20.3 (500)
5		14.0 (400) [21.1 ( $\text{CHOH}$ )]	10 [b]		5.4 (400) [6.3 ( $\text{NCH}_3$ )]

[a] In  $\text{CDCl}_3$ . [b] In diesem Fall wurden die diastereomeren Oxazaborolidine durch Mischen des Aminoalkohols mit **1** (1.1 Äquiv.) in Toluol bei  $110^\circ\text{C}$  und azeotrope Entfernung von Wasser gebildet.

$\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel grundliniengetrennte Signale erhalten, gelegentlich war eine Meßfrequenz von 200 MHz ausreichend (Nr. 2). Eine bessere Auflösung der Signale der beiden Diastereomere kann bei Verwendung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel erhalten werden (Nr. 2). Ein reizvoller Aspekt dieser Derivatisierungsmethode ist, daß die  $\text{OCH}_3$ -Signale von der angeknüpften Reagenseinheit stammen und damit von den spektroskopischen Eigenschaften des Substrats unabhängig sind. Diese Reagenssignale waren vollständig (Nr. 1–9) oder nahezu vollständig (Nr. 10) grundliniengetrennt. Signale von der Substrateinheit waren in einigen Experimenten ebenfalls aufgelöst (Nr. 4, 5 und 10) und können bisweilen besser zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses herangezogen werden als die  $\text{OCH}_3$ -Signale (vgl. Nr. 10). Die Beispiele Nr. 9 und 10 belegen, daß diese Methode auch für andere Substrate geeignet sein kann.

Die Bedeutung von Diolen als chirale Bausteine nimmt zu, seit enantioselektive Dihydroxylierungen<sup>[13–15]</sup> zu Standardmethoden in der organischen Synthese geworden sind. Methoden zur Bestimmung der optischen Reinheit von Diolen haben daher eine größere Bedeutung erlangt. Dabei haben chromatographische Methoden den Vorteil der großen Genauigkeit, sind aber nicht immer leicht durchführbar, insbesondere wenn die erforderlichen stationären Phasen nicht erhältlich sind oder die Verbindungen ungünstige physikalische Eigenschaften haben. Derivatisierungsmethoden, mit denen optische Reinheiten NMRspektroskopisch bestimmt werden können, sind daher besonders ansprechend. Die Boronsäure **1** kann in optisch reiner Form synthetisiert werden, ist leicht in die Arylboronsäureester überführbar, und kinetische Racematspaltungen können durch Reagensüberschuß leicht vermieden werden. Zwar wird dieses Reagens nicht zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses jedes beliebigen Diols geeignet sein, die Beispiele in Tabelle 1 belegen jedoch die Vielfalt der von uns bisher überprüften 1,2- und 1,3-Diole<sup>[16]</sup>.

#### Experimentelles

**3:** Reines *ortho*-Bromacetophenon **2** (9.085 g, 45 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung des Katalysators 4,5,6,7-Tetrahydro-1-methyl-3,3-diphenyl-1H,3H-pyrrolo[1,2-c]-[1,3,2]oxazaborolboran (0.655 g, 2.25 mmol) und  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$  (4.5 mL, 45 mmol) in 3 mL Dichlormethan bei  $-20^\circ\text{C}$  gegeben. Das Gemisch wurde 8 h bei  $-20^\circ\text{C}$  belassen und anschließend vorsichtig in auf  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühltes Methanol (10 mL) gegeben; dabei trat Gasentwicklung auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden weitere 10 mL Methanol zugegeben, die zusammen mit  $\text{B}(\text{OMe})_3$  und  $\text{MeB}(\text{OMe})_2$  im Vakuum abgezogen wurden [11]. Das als Rückstand erhaltene Öl wurde in Methanol gelöst und mit Methanol als Elutionsmittel durch eine Säule mit Amberlyst-15-Ionenauftauscherharz ( $\text{NH}_4^+$ -Form) filtriert. Das Produkt wurde aus *n*-Hexan kristallisiert (Ausb.: 6.9 g, 84%).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60$  (m, 2 H), 7.35 (m, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 5.23 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1 H), 2.30 (s, 1 H), 1.47 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H).

**4:** Der Alkohol **3** (1.00 g, 4.90 mmol) wurde zu einer Suspension von  $\text{NaH}$  (0.176 g, 7.35 mmol) in Dimethylformamid (4 mL) gegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde  $\text{MeI}$  (2.78 g, 19.6 mmol) zugefügt und die Lösung 12 h gerührt. Anschließend wurden 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  hinzugegeben, die organische Phase mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (4  $\times$  10 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt (Ausb.: 1.05 g, 100%) wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.50$  (dt,  $J = 7.9$  Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.3 (m, 1 H), 7.12 (m, 1 H), 4.71 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1 H), 3.25 (s, 3 H), 1.40 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 143.3$ , 133.2, 129.2, 128.4, 127.5, 123.2, 78.6, 57.0, 22.7;  $[\alpha]_D^{25} = -100.8$  ( $c = 6.4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**1:** Der Ether **4** (0.500 g, 2.33 mmol) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) durch Zugabe von *tert*-Butyllithium (3.89 mL, 5.4 mmol, 1.4 M in Pentan) metalliert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur (0.5 h) wurde die Lösung wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Die orangefarbene Lösung wurde mit einer Kanüle in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von Triisopropylborat (0.438 g, 2.33 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) überführt. Das Gemisch wurde 3 h gerührt und dabei auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine 1 M Lösung von  $\text{HCl}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3.00 mL, 3.00 mmol) hinzugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Die Lösung wurde vom Feststoff abpipettiert und das Lösungsmittel entfernt. Der Isopropylboronsäureester wurde destilliert (90–100 °C, 0.5 Torr) und anschließend in Wasser (2 mL) zur Boronsäure **1** hydrolysiert (0.5 h). **1** fiel als weißer Feststoff an und wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (Ausb.: 0.21 g, 50%).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.05$  (m, 1 H), 7.36 (m, 2 H), 7.19 (m, 1 H), 6.90 (s, 2 H), 4.45 (q,  $J = 6.72$  Hz, 1 H), 3.30 (s, 3 H), 1.56 (d,

$J = 6.72$  Hz, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 146.5$ , 137.7, 130.4, 128.9, 127.8, 83.5, 56.3, 22.6; Schmp. 72–74 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +27$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Repräsentative Vorschrift zur Derivatisierung:** 1 (0.055 mmol), racemische Mandelsäure (0.05 mmol) und  $\text{MgSO}_4$  (300 mg) wurden in 2 mL  $\text{CDCl}_3$  gegeben. Die Lösung wurde drei Stunden gerührt, filtriert, und anschließend wurde das NMR-Spektrum aufgenommen. In diesem Fall war das vom Überschuß an Reagens herrührende  $\text{OCH}_3$ -Signal von den Signalen des Produkts gut getrennt. Bei einigen anderen Substraten wurde die überschüssige Boronsäure durch eine Säulenfiltration über Kieselgel mit Diethylether/Triethylamin als Elutionsmittel entfernt und anschließend erneut ein NMR-Spektrum aufgenommen.

Eingegangen am 19. Januar 1994 [Z 6632]

- [1] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512.
- [2] B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, J. J. Baldwin, M. E. Christy, G. S. Ponticello, S. L. Varga, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2370.
- [3] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441.
- [4] J. M. Brown, S. W. Leppard, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *3*, 261.
- [5] T. H. Chan, Q.-J. Peng, D. Wang, J. A. Guo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 325.
- [6] W. A. Konig, K.-S. Nippe, P. Mischnick, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6867.
- [7] E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968.
- [8] B. B. Lohray, T. H. Kalantar, B. M. Kim, C. Y. Park, T. Shibata, J. S. M. Wai, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2041.
- [9] K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawanami, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585.
- [10] K. B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Hartung, K. Jeong, H. Kwong, K. Morikawa, Z. Wang, D. Xu, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768.
- [11] D. J. Mathre, A. S. Thompson, A. W. Douglas, K. Hoogsteen, J. D. Carroll, E. G. Corley, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2880.
- [12] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316.
- [13] K. Morikawa, J. Park, P. G. Andersson, T. Hashiyama, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8463.
- [14] G. A. Crispino, K.-S. Jeong, H. C. Kolb, Z.-M. Wang, D. Xu, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3785.
- [15] L. Wang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7568.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Abfassung des Manuskripts übersahen wir leider eine Methode zur Derivatisierung von 1,2-Diolen mit Boronsäureverbindungen (W. Tokles, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6063). In dieser Arbeit wurden die Enantiomerenüberschüsse durch Integration der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale bestimmt, die Auflösung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum reichte dazu nicht aus.

#### N-Heteroaren-Dianionen als antiaromatische Brückenliganden zwischen zwei Lanthanocen-Einheiten \*\*

Joachim Scholz\*, Annett Scholz, Roman Weimann, Christoph Janiak und Herbert Schumann

Pyrazin ist ein Modellligand zur Untersuchung von magnetischen Austauschphänomenen<sup>[11]</sup>, Elektronenübertragungsvorgängen<sup>[2]</sup> oder eindimensional leitfähigen Materialien<sup>[13]</sup>. Auschlaggebend dafür sind seine beiden N-Donorfunktionen, mit denen dieser Heterocyclus Lewis-acide Metallzentren koordinativ absättigen und dabei gleichzeitig zwei Metallatome verbrücken kann<sup>[14]</sup>. Dank niedrigliegender LUMOs hat der Brückenligand  $\pi$ -Acceptoreigenschaften, so daß aus diesen zweikernigen Komplexen unter geeigneten Bedingungen z.B. auch beständige Radikal anionen erzeugt werden können<sup>[15]</sup>.

[\*] Dr. J. Scholz, Dipl.-Chem. A. Scholz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg  
Geusaer Straße, D-06217 Merseburg  
Telefax: Int. + 3461/46 2370

Prof. Dr. H. Schumann, Dr. R. Weimann, Dr. C. Janiak  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. K.-H. Thiele danken wir für sein Interesse.