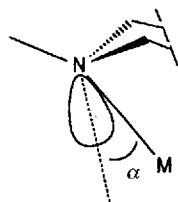


die Bindung *trans* zum Chloroliganden (218.1 pm) und entsprechen im Durchschnitt (225.7 pm) gerade dem Fe-N-Abstand in **3a**. Die Cr-C-Abstände (208.6 und 208.0 pm) und der Cr-Cl-Abstand (231.6 pm) liegen im üblichen Bereich.

Trotz der sterisch anspruchsvollen Liganden in **4** sind die Metall-Ligand Bindungen in **3a** und **4** ähnlich lang. Stark verlängerte Metall-N-Bindungen wurden auch in dem einzigen bisher bekannten Komplex mit η^3 -Triazacyclohexan-Liganden gefunden; dieser hat als Zentralmetall Indium^[4d]. Aus den C-N-C-Winkeln läßt sich abschätzen (Schema 3), daß das freie Elektronenpaar ähnlich wie in **3a** mit der Verbindungslinie durch das Stickstoff- und das Metallatom einen Winkel von 23°–26° einschließt.



3a: $\alpha = 23.6^\circ$
4: $\alpha = 22.9^\circ$ (*trans*-Cl)
 $\alpha = 26.2^\circ$ (*trans*-C)

Schema 3. Winkel zwischen der N-M-Bindung und der aus den N-C-Bindungen erhaltenen Lage des freien Elektronenpaares am Stickstoff.

Trotz der Ringspannung in Komplexen mit η^3 gebundenem Triazacyclohexan-Liganden sind die entsprechenden Cr^{III}- und Fe^{III}-Komplexe leicht herzustellen und sind an Luft und bis weit über 100 °C stabil. Durch Derivatisierung mit LiCH₂SiMe₃ sind auch metallorganische Komplexe zugänglich. Kristallstrukturanalysen zeigen, daß die Abstände Metall-cyclischer Aminligand trotz der Ringspannung denen in Komplexen mit N,N',N''-Trimethyltriazacyclononan-Liganden ähneln.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden mit Standard-Schlenk-Methoden, falls nicht anders angegeben, unter wasserfreiem Argon und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Alle Komplexe ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen (C,H,N,Cr,Fe).

2a: Bei Raumtemperatur wird **1a** (0.10 mL, 0.71 mmol) (über 3 Å Molsieb getrocknet) zu [CrCl₃(thf)₃] (117 mg, 0.47 mmol) in 20 mL THF gegeben. Nach 30 min Rühren wird der violette Niederschlag an der Luft abfiltriert und mit Et₂O gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 122 mg violettes **2a** (90%) erhalten. Schmp. 270 °C (Zers.).

2b wird analog zu **2a** aus **1b** und [CrCl₃(thf)₃] in THF in 90% Ausbeute als violettes Pulver erhalten. Schmp. 300 °C (Zers.). **3a** (Schmp. 170 °C (Zers.)) und **3b** (Schmp. 130 °C (Zers.)) werden analog zu **2a** bzw. **2b** aus FeCl₃ in Et₂O in 90% Ausbeute als orangegelbe Pulver erhalten.

4: Bei Raumtemperatur werden 543 mg **2b** (1.46 mmol) und 290 mg LiCH₂SiMe₃ (3.08 mmol) in 20 mL Toluol 4 d gerührt. Die violette Suspension wird im Vakuum zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Der verbleibende braune Feststoff wird mit Toluol extrahiert. Einengen und Trocknen der Lösung im Vakuum ergeben 295 mg (42%) braunes **4**. Die Verbindung kann bei –20 °C aus Toluol umkristallisiert werden. Schmp. 150 °C (Zers.).

Eingegangen am 16. März,
veränderte Fassung am 26. April 1994 [Z 6763]

- [1] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 329–436.
- [2] L. Wang, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3169–3170.
- [3] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Tetrahedron Lett.* **1959**, 13–15; H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 100–102.
- [4] Literaturübersicht: a) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, *Organometallics* **1991**, 10, 3196–3200; b) R. Fuchs, P. Klüfers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 353–370; c) J. L. Atwood, F. R. Bennett, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 541–543; d) D. C. Bradley, D. M. Frigo, I. S. Harding, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *ibid.* **1992**, 577–578.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: C₂₀H₁₅N₃Cl₃Fe, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), *a* = 13.516(2), *b* = 11.815(3), *c* = 7.962(3) Å, *V* =

1271.4(6) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.522 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.748 \text{ mm}^{-1}$, *F*(000) = 596, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, *T* = 20 °C, Kristallabmessungen: 0.55 × 0.35 × 0.35 mm, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, ω -2 θ Scan, $6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 9$); 1327 gemessene Reflexe, davon 1071 unabhängige und 1066 mit *I* > 4 σ (*I*), die für die Verfeinerung verwendet wurden; Absorptionskorrektur DIFABS (min. 0.785, max. 1.296). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX-86) gelöst und gegen *F*² (SHELX-93) anisotrop verfeinert. H-Atome wurden isotrop verfeinert. Restelektronendichte min/max –0.58/0.43 eÅ^{–3}. Bei der Verfeinerung der 100 Parameter mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren konvergierte die Struktur bei *R* = 0.031, *wR*(*F*²) = 0.085, GOF = 1.067 [6].

- [6] Röntgenstrukturanalyse von **4**·1.5 Toluol: (C₂₀H₁₅N₃ClSi₂Cr)(C₇H₈)_{1.5}, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), *a* = 12.830(3), *b* = 14.675(5), *c* = 19.287(11) Å, $\beta = 95.81(3)^\circ$, *V* = 3613(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.1278(9) \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.47 \text{ mm}^{-1}$, *F*(000) = 1320, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, *T* = –84 °C, Kristallabmessungen: 0.18 × 0.35 × 0.55 mm, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, ω -2 θ Scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($0 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 17$, $-22 \leq l \leq 22$); 6894 gemessene Reflexe, davon 4638 unabhängige mit *I* > 4 σ (*I*). 4600 Reflexe wurden für die Verfeinerung verwendet; Absorptionskorrektur mit DIFABS (min. 0.902, max. 1.141). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX-86) gelöst und durch eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese (SHELX-76) anisotrop verfeinert. H-Atome wurden auf ideale Positionen mit *d*(CH) = 108 pm und *U*_{iso} = 0.08 Å² gesetzt. Restelektronendichte min/max –0.57/0.81 eÅ^{–3}. Bei der Verfeinerung der 315 Parameter mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren konvergierte die Struktur bei *R* = 0.066, *R*(int) = 0.016. In der Elementarzelle sind pro asymmetrische Einheit 1.5 Moleküle Toluol vorhanden, wobei das vollständige Toluolmolekül auf geometrisch ideale Positionen fixiert und anisotrop verfeinert wurde. Das halbe Toluolmolekül liegt auf einem Inversionszentrum und ist fehlgeordnet. Die Atome dieses Moleküls wurden isotrop verfeinert, und H-Atome wurden nicht eingeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58341 angefordert werden.

- [7] K. Wieghardt, S. Drücke, P. Chaudhuri, U. Flörke, H.-J. Haupt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1093–1101.

Der Antimon(III)/Kupfer(I)-Komplex [Sb₂(NCy)₄]₂Cu₄ mit einem quadratisch-planaren Cu₄-Cluster**

Donald Barr, Andrew J. Edwards, Samantha Pullen, Michael A. Paver, Paul R. Raithby, Moira-Ann Rennie, Christopher A. Russell und Dominic S. Wright*

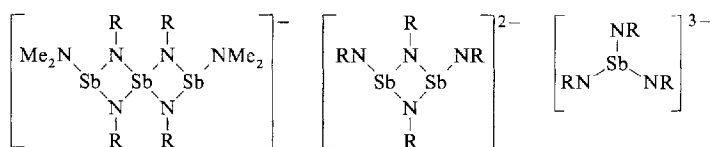
Wir haben kürzlich gezeigt^[1–3], daß die schrittweise Metallierung von primären Aminen RNH₂ mit [(Me₂N)₃Sb] als Reagens eine wirksame und vielseitige Methode zur Synthese von Sb/Li-Komplexen ist, die Polyamidoantimon-Anionen als Liganden enthalten. Die „gemischte“ Metallierungsreaktion zwischen [(Me₂N)₃Sb] und der anionischen Antimonverbindung [(CyNH)₄Sb][–] liefert den Komplex [(CyN)₄Sb₃(NMe₂)₂Li] mit dem mehrkernigen Amidoantimon-Anion [(CyN)₄Sb₃(NMe₂)₂][–], die Reaktion zwischen [(Me₂N)₃Sb] und dem Neutralkomplex [PhCH₂CH₂NHLi]_n die Käfigverbindung [(PhCH₂CH₂NLi)₃Sb(thf)]₂, in der zum ersten Mal ein

[*] Dr. D. S. Wright, Dr. A. J. Edwards, S. Pullen, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-362

Dr. D. Barr
Associated Octel Co., Ltd., Ellesmere Port (Großbritannien)

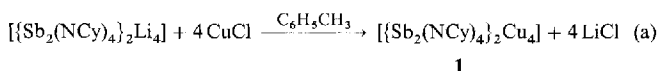
[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (A.J.E., M.A.P., P.R.R., C.A.R., D.S.W.), der Associated Octel Co. (M.A.P., D.S.W.), der Royal Society (P.R.R., D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (M.-A.R.) gefördert. Cy = Cyclohexyl.

$[\text{Sb}(\text{NR})_3]^{3-}$ -Ion strukturell charakterisiert werden konnte^[1]. Neben $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Sb}]$ lassen sich auch dimere Komplexe $[(\text{Me}_2\text{N})\text{Sb}(\mu\text{-NR})_2]$, die zwei reaktive Me_2N -Gruppen enthalten^[2], als Metallierungsagentien einsetzen. So führt die Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{Sb}(\mu\text{-NCy})_2]$ mit $[\text{CyNHLi}]_n$ zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[\{\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2\text{Li}_4]$. Der Komplex enthält als Strukturelement einen $\text{Sb}_4\text{N}_8\text{Li}_4$ -Käfig aus zwei ineinandergreifenden, „aufgebrochenen“ Würfeln und dient zusätzlich als potentielle Quelle für das Dianion $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ ^[3]. Gegenwärtig versuchen wir, Polyamidoantimon-Anionen (Schema 1) als neuartige Liganden für eine Reihe von Haupt-



Schema 1. Polyamidoantimon-Anionen.

und Nebengruppenmetallen einzusetzen und berichten nun über die Synthese von **1**, das bei der Transmetallierungsreaktion von $[\{\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2\text{Li}_4]$ mit CuCl (siehe Experimentelles) gebildet wird [Gl. (a)].



Aus der Röntgenstrukturanalyse von **1**^[4] geht hervor, daß es sich um einen polyedrischen Käfigkomplex handelt, in dem eine zentrale Cu_4 -Ebene durch zwei terminale $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Liganden stabilisiert wird (Abb. 1). Die Struktur von **1** unterscheidet sich damit stark von der der analogen Lithiumverbindung

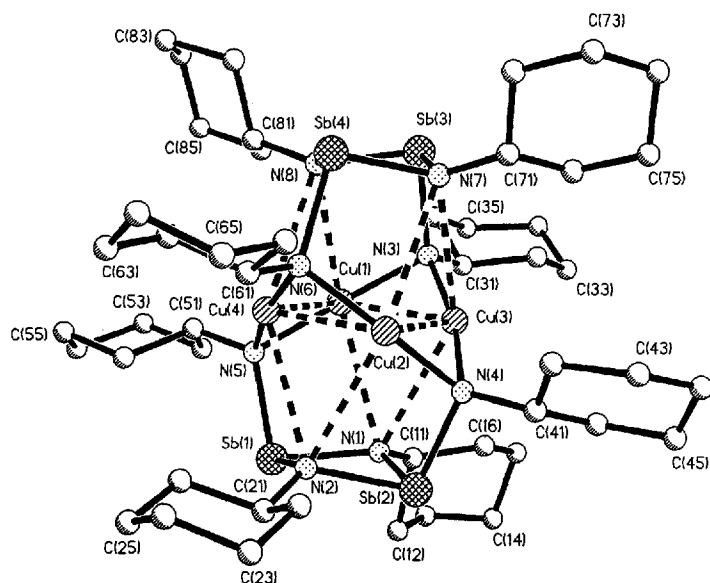


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb(1)-N(1) 2.07(1), Sb(1)-N(2) 2.09(1), Sb(2)-N(1) 2.05(1), Sb(2)-N(2) 2.07(1), Sb(3)-N(7) 2.09(1), Sb(3)-N(8) 2.08(1), Sb(4)-N(7) 2.09(1), Sb(4)-N(8) 2.07(1), Sb(3)-N(3) 2.06(1), Sb(4)-N(6) 2.07(1), Sb(2)-N(4) 2.06(1), Sb(1)-N(5) 2.05(1), Cu-Cu 2.57 (gemittelt), Cu-(μ-NCy) 2.92–3.04, Cu-NCy (terminal) 1.93 (gemittelt), N-Sb-N 78.2 (gemittelt), Sb-N-Sb 99.6 (gemittelt), Cu-Cu-Cu 90.0, Cu-N-Cu 83.2 (gemittelt).

$[\{\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2\text{Li}_4]$, in der die vier zentralen Li-Atome tetraedrisch angeordnet sind^[3]. Ein Vergleich mit der Reihe von strukturell charakterisierten Cu/Sb- und Cu/As-Komplexen^[5] ergibt, daß die Struktur von **1** ein bisher einzigartiges Cu/Sb-Gerüst aufweist, das erstmalig belegt, daß derartige Polyamidoantimon-Anionen wirksame und robuste Liganden für andere Metallzentren sein können.

Der Cu_4 -Teil von **1** ist de facto quadratisch-planar (Cu-Cu 88.3(9)–91.1(9)°, Winkelsumme 360°). Die terminalen CyN-Arme der $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Liganden überbrücken jeweils gegenüberliegende Kanten der zentralen Cu_4 -Einheit (Cu-N 1.93 Å (gemittelt)). Diese Brücken, die zu einer nahezu linearen Koordination der Cu-Zentren führen (N-Cu-N 168.7° (gemittelt)), halten vermutlich den Cu_4 -Cluster im wesentlichen zusammen. Zusätzlich findet man schwächere $\text{Cu} \cdots (\mu\text{-N}) \cdots \text{Cu}$ -Wechselwirkungen zu den antimonverbrückenden CyN-Zentren der $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Liganden (2.92–3.04 Å). Als Folge dieser Wechselwirkung wird jeder $[\text{Sb}(\mu\text{-NCy})_2]$ -Ring in eine deutlich gefaltete Konformation gedrängt, um beide μ-N-Atome näher an die jeweils gegenüberliegenden Cu-Cu-Kanten der Cu_4 -Ebene heranzuführen. Zusätzliche Cu-Cu-Bindungen in der Cu_4 -Einheit können nicht ausgeschlossen werden, denn die Cu-Cu-Abstände in **1** (2.57 Å (gemittelt)) sind zwar etwas länger als in $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$ (2.42 Å)^[6], sie sind aber nahezu identisch mit den Abständen in elementarem Kupfer (2.56 Å^[7]). Die Sb-N-Abstände in den $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Ionen ähneln denen in anderen Amidoantimonkomplexen^[8].

Kürzlich wurde ein ganz ähnliches Strukturmotiv wie in **1** für den Komplex $[\{(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}_2(\text{Me}_2\text{Si}i\text{Bu})_2\}_2\text{Cu}_4]$ beschrieben^[9]. Hier stabilisieren zwei organische Liganden das quadratisch-planare Cu_4 -Gerüst (Cu-Cu 2.67 Å (gemittelt)). Doch während in **1** die vier N-Zentren der $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Dianionen (zwei terminale CyN, zwei verbrückende CyN) alle vier Kanten des Cu_4 -Gerüsts überbrücken, sind von den vier Donorzentren der Liganden in $[\{(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}_2(\text{Me}_2\text{Si}i\text{Bu})_2\}_2\text{Cu}_4]$ (zwei terminale $i\text{BuN}$, zwei O) nur zwei benachbarte Kanten des Cu_4 -Gerüsts überbrückt.

Experimentelles

Eine Aufschlammung von 1.28 g (1 mmol) $[\{\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2\text{Li}_4]$ (**3**) in 30 mL Toluol wurde bei 0 °C mit 0.2 g (4 mmol) CuCl zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß erhitzt und anschließend 5 min gerührt. Es resultierte eine intensiv gelbe Lösung mit LiCl als Niederschlag. Nach Filtration durch Celite wurde die Lösung auf ca. 7 mL eingengt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, der durch vorsichtiges Erwärmen erneut in Lösung gebracht wurde. Nach 24 h bei Raumtemperatur erhielt man **1** in Form gelber, kristalliner Blöcke. Rohausbeute 0.55 g (36 %; Ursache für die relativ niedrige Ausbeute ist die Löslichkeit des Komplexes); Schmp. ca. 200 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): δ = 3.8 (m), 2.5 (m), 1.5 (m); befriedigende C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 13. April 1994 [Z 6844]

- [1] A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [2] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1277.
- [3] R. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481.
- [4] Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{Sb}_4$, $M = 1518.42$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.690(2)$, $b = 12.477(2)$, $c = 23.137(5)$ Å, $\alpha = 86.62(3)$, $\beta = 84.38(3)$, $\gamma = 66.37(3)^\circ$, $V = 2813.0(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.793 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1504$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.410 \text{ mm}^{-1}$. Kristallgröße: $0.37 \times 0.33 \times 0.32$ mm; θ/ω -Methode, $7.02 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 7396 gemessene Reflexe, 7194 unabhängige Reflexe. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer von schockgekühlten Kristallen in Öltropfen [T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615] gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) bestimmt, und alle Nichtwasserstoffatome wurden gegen F^2 (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, **1993**) zu $R_1 = 0.0661$ und $wR_2 = 0.1872$ [$F > 4 \sigma(F)$, 3257 Reflexe] bzw.

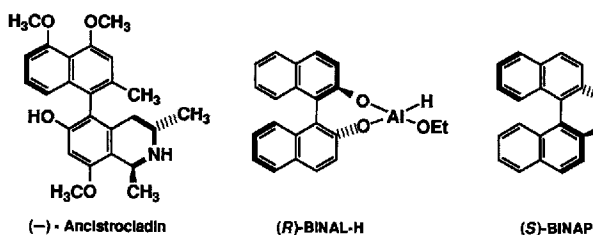
- $R_1 = 0.0868$ und $wR_2 = 0.2352$ (alle Daten) verfeinert $[R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|, wR_2 = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4}]$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Min./max. Restelektronendichte $-1.925/2.226 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Siehe zum Beispiel a) A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1984**, *14*, 594; b) J. T. Gill, J. J. Mayerle, P. S. Welckker, D. F. Lewis, D. A. Ucko, D. J. Barton, D. Sowens, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 115; c) M. R. Churchill, W. J. Young, *ibid.* **1979**, *18*, 1133; d) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1018.
- [6] J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 475.
- [7] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**; J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, London, **1983**.
- [8] a) W. Neubert, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 287; b) H. W. Roesky, K. Hübner, M. Noltemeyer, M. Schäfer, *ibid.* **1991**, *30*, 856 bzw. **1991**, *30*, 861; c) M. Björqvist, H. W. Roesky, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 767–769; d) M. Rhiel, F. Weller, J. Pebler, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 569.
- [9] M. Veith, K. L. Woll, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2383.

Asymmetrische Synthese von Biarylen durch intramolekulare oxidative Kupplung von Cyanocuprat-Zwischenstufen**

Bruce H. Lipshutz*, Frank Kayser und Zi-Ping Liu

Professor Manfred Schlosser zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Biaryleinheit hat eine Schlüsselfunktion, da sie als wichtige Untereinheit in vielen Naturstoffen (Steganon, Ancistrocladin etc.) auftritt^[1] und Bestandteil mehrerer nichtracemischer Reagentien (BINAL-H, BINAP etc.) ist, die für die chemische Synthese von besonderem Wert sind^[2] (Schema 1). Atropisomerie als stereochemische Besonderheit folgt aus der Tatsache, daß durch das Substitutionsmuster eines oder beider Ringe oder durch andere Einschränkungen die Rotation um die ringverknüpfende C-C-Bindung verhindert werden kann. In Anbetracht der Bedeutung dieses Strukturtyps erstaunt es, daß nur relativ wenige chemische Methoden bekannt sind, mit denen man direkt nichtracemische Biaryle erhält^[3]. Einige bauen auf



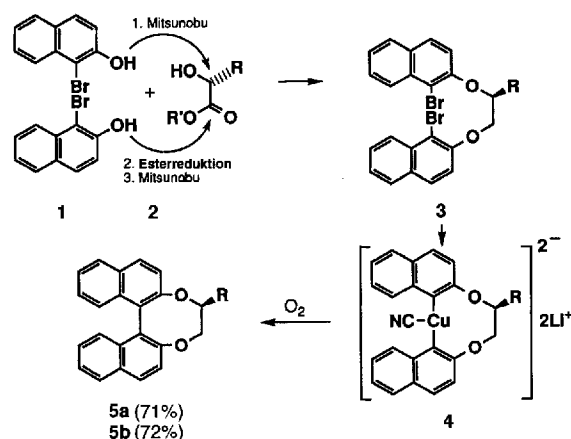
Schema 1. Beispiele für Binaphthyl-derivate.

[*] Prof. B. H. Lipshutz, Dr. F. Kayser, Dr. Z.-P. Liu
Department of Chemistry, University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)
Telefax: Int. + 805/893-4120

[**] Unser Dank gilt der National Science Foundation (CHE-93-03883) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für F. K.) für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit sowie Prof. K. B. Sharpless, der uns nicht-racemisches **14b** zur Verfügung stellte.

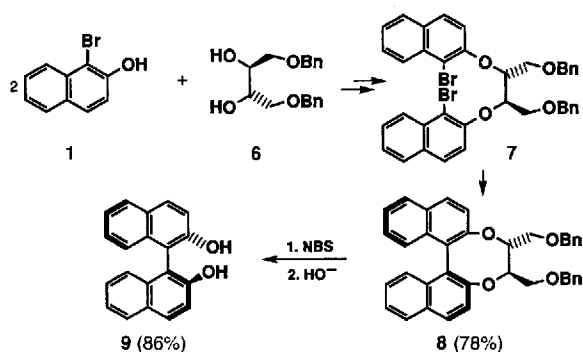
intermolekulare Kupplungen metallorganischer Verbindungen^[4], während andere eine intramolekulare Verknüpfung durch herkömmliche Ullmann-Kupplung nutzen^[5], immer jedoch mit wechselndem Erfolg hinsichtlich der Allgemeingültigkeit und der Stereokontrolle. Wir beschreiben nun ein allgemeines, experimentell einfaches Verfahren zur Herstellung von nichtracemischen Biarylen mit nahezu vollständiger Stereoinduktion.

Zur Herstellung des bekannten 2,2'-Binaphtholsystems^[6] wurde das preisgünstige 1-Brom-2-naphthol **1** mit dem Milchsäuremonoester **2a** ($R' = \text{Me}$) in das Dibromid **3a** überführt. Umsetzung von **3a** mit $t\text{BuLi}$ ^[7] und anschließend mit solubiliertem CuCN ^[8] liefert vermutlich in situ das Cyanocuprat höherer Ordnung **4a**^[9], das mit Sauerstoff zum Binaphthyl **5a** reagiert^[10]. Eine 500MHz-¹H-NMR-Analyse ergab ein Diaste-



2-5: a, $R = \text{Me}$; b, $R = \text{Ph}$

reomerenverhältnis von 83:17 (66% *de*). Verwendet man statt des Milchsäure- das Mandelsäurederivat **3b**, so erhält man **5b** mit einem *de*-Wert von 80–90%. Zur Steigerung der vermuteten *gauche*-Wechselwirkung als Ursache für die Induktion^[11] wurde Weinsäure zum Diol **6** umgesetzt und aus diesem und **1** durch zweimalige, aufeinanderfolgende Mitsunobu-Reaktion **7** erhalten^[12]. Behandelt man **7** analog zu **3**, so erhält man das Binaphthyl-derivat **8**. Die chirale Brücke konnte in einer Eintopfreaktion durch doppelte Benzoyloxidation mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und nachfolgende Zugabe von wäßriger KOH entfernt werden. Hierbei gelangte man direkt zum (*S*)-2,2'-Binaphthol **9**, was sich durch den Vergleich mit authentischem Material bestätigen ließ^[13].



Das analoge Verknüpfen von **1** und **10** durch **6** als Brücke ergab das gemischte Dibromid **11**. Dilithierung, Cyanocuprat-