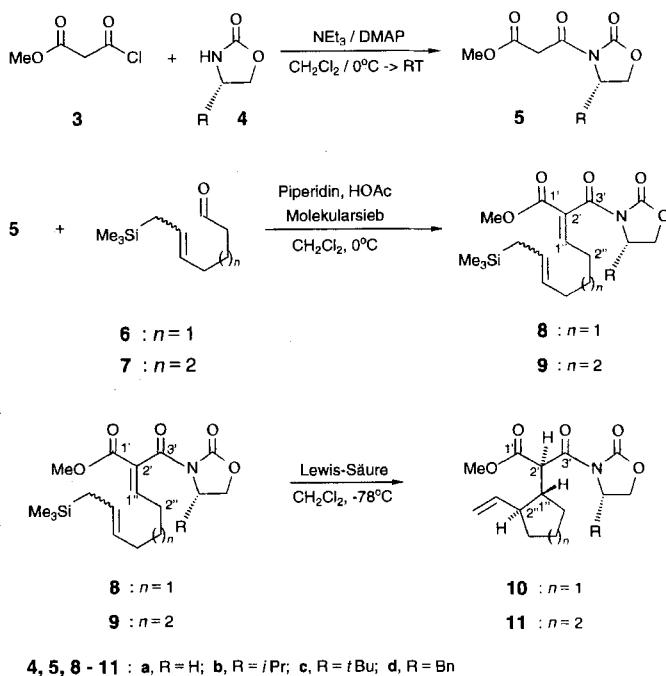


- [13] T. L. Fevig, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 247–251.  
 [14] K. M. Sam, R. P. Boivin, S. Auger, D. Poirier, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 2129–2131.  
 [15] E. C. Taylor, C.-S. Chiang, *Synthesis* **1977**, 467.  
 [16] K. Takai, T. Kuroda, S. Nakatsukasa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5585–5588.  
 [17] a) C. Crevisy, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3171–3174; b) M. E. Maier, T. Brandstetter, *ibid.* **1992**, *33*, 7511–7514; c) siehe auch: P. A. Wender, J. A. McKinney, C. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5369–5370.  
 [18] Die vollständigen experimentellen Details einschließlich der kompletten Synthesen und aller spektroskopischen Daten werden in einer ausführlichen Originalmitteilung beschrieben werden.  
 [19] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.  
 [20] G. Neef, U. Eder, R. Wiechert, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4679–4680.  
 [21] P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. Mylari, E. Wenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5480–5486.  
 [22] Die Rechnungen wurden an einer ungeschützten Modellverbindung ohne den Substituenten an C26 durchgeführt.  
 [23] Ein Beispiel für die Erzeugung eines Endiins durch Eliminierung eines Methansulfonats (vier Äquivalente DBU in THF: 1,4-Cyclohexadien, 3:1): a) H. Audrain, T. Skrydstrup, G. Ulibarri, D. S. Grierson, *Synlett* **1993**, 20–22; b) H. Audrain, T. Skrydstrup, G. Ulibarri, C. Riche, A. Chiaroni, D. S. Grierson, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1469–1502.  
 [24] Die Rechnungen wurden am ungeschützten Triol durchgeführt.

Promotor gab die besten Ergebnisse<sup>[5]</sup>. Hier beschreiben wir die Synthese enantiomerenreiner *trans*-1,2-disubstituierter Cyclopentane und Cyclohexane mit drei stereogenen Zentren unter Verwendung der chiralen Malonsäurederivate **5b–d**, die durch Knoevenagel-Kondensation mit den Aldehyden **6** und **7** in die für die Cyclisierung erforderlichen Alkylen-1,3-dicarbonylverbindungen **8b–d** bzw. **9d** überführt wurden. Die chiralen Malonsäurederivate **5b–d** wurden durch Acylierung der Oxazolidinone **4b–d**<sup>[6]</sup> mit Malonsäuremethylesterchlorid **3** in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und Triethylamin mit 60–64% Ausbeute synthetisiert. Auch das achirale Oxazolidinon **4a** wurde mit 90% Ausbeute zu **5a** umgesetzt. Das üblicherweise verwendete Verfahren zur Acylierung mit deprotonierten Oxazolidinonen<sup>[7]</sup> führte bei Verwendung des Säurechlorids **3** nicht zu den Produkten **5**, da hier vermutlich eine Deprotonierung des Malonsäurechlorids **3** als Primärsschritt auftritt.



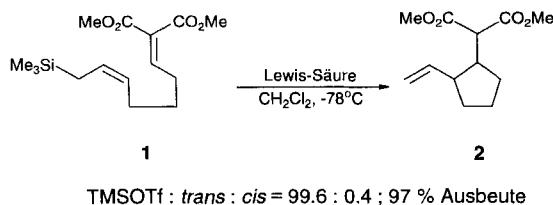
## Intramolekulare Allylsilan-Addition an chirale Alkylen-1,3-dicarbonylverbindungen zur Synthese enantiomerenreiner *trans*-1,2-di-substituierter Cyclopentane und Cyclohexane \*\*

Lutz F. Tietze\* und Christian Schünke

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Cyclisierung von Verbindungen, die eine Allylsilan- und eine Carbonylgruppe enthalten, lassen sich einfach und elegant Fünf- und Sechsringverbindungen synthetisieren<sup>[1]</sup>. In vergleichbarer Weise lassen sich auch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone und Aldehyde in Art einer intramolekularen Sakurai-Reaktion umsetzen<sup>[2]</sup>. Die einfache und die induzierte Diastereoselektivität dieser Transformationen sind jedoch häufig unbefriedigend<sup>[3]</sup>. So gelang insbesondere der stereoselektive Aufbau enantiomerenreiner 1,2-*trans*-disubstituierter Cyclopentane mit dieser Methode bisher nicht. Derartige Verbindungen sind jedoch von großem Interesse für Naturstoffsynthesen<sup>[4]</sup>.

Wir haben kürzlich zeigen können, daß racemische 1,2-*trans*-disubstituierte Cyclopentane und Cyclohexane mit sehr guter einfacher Diastereoselektivität durch intramolekulare Allylsilan-Addition aus Alkylenmalonaten erhalten werden können, z.B. **2** aus **1**; Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat (TMSOTf) als

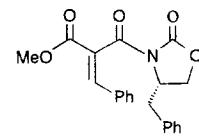


[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dipl.-Chem. C. Schünke  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
 Telefax: Int. +551/39-9476

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Knoevenagel-Kondensation von **5a–d** mit dem Aldehyd **6**, der aus 2-Trimethylsilylmethylcyclohexanon durch eine photochemische Norrish-Typ-I-Spaltung leicht zugänglich ist<sup>[8]</sup>, ergab in Gegenwart von Piperidin und Essigsäure nahezu ausschließlich die (*E*)-Isomere **8a–d** (*E*:*Z* > 95:5) in Ausbeuten von 54–75%. Die Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindung in **8a–d** wurde durch NOE-SY-Messungen an **8d** sowie durch Vergleich mit **14** bestimmt, das durch Kondensation von **5d** und Benzaldehyd als Hauptprodukt (*E*:*Z* > 95:5) erhalten und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde<sup>[9]</sup>.

Zur Umsetzung von **8a–d** wurden die Lewis-Säuren  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  sowie TMSOTf (je 1.0 Äquiv.) als Promotoren verwendet. Bei Cyclisierung von **8b–d** werden drei neue stereogene Zentren zusätzlich zu dem im Auxiliar aufgebaut. Es können somit acht enantiomerenreine Diastereome gebildet werden. Bei Umsetzung der achiralen Verbindung



**8a** werden vier Diastereomere als racemische Gemische erwartet. Im Gegensatz zur Reaktion von **1** führte allerdings die Verwendung von TMSOTf bei Umsetzung von **8d** ausschließlich zum protodesilylierten Produkt. Mit den Lewis-Säuren konnte dagegen eine Cyclisierung erzielt werden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Lewis-Säure-initiierte Allylsilan-Cyclisierung von **8a–d** zu **10a–d** und **9d** zu **11d**.

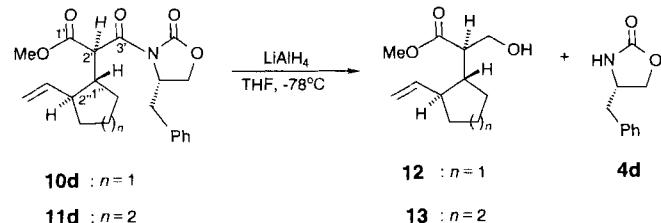
Substrat Nr.	R	Lewis- Säure	Ausb. [%]	Haupt- produkt	Produktverhältnis [a]
<b>8a</b>	H	SnCl <sub>4</sub>	80	<b>10a</b>	86/14
<b>8b</b>	iPr	SnCl <sub>4</sub>	57	<b>10b</b>	3/10/82/3/2
<b>8c</b>	tBu	SnCl <sub>4</sub>	65	<b>10c</b>	4/79/14/1/1/1
<b>8d</b>	Bn	SnCl <sub>4</sub>	80	<b>10d</b>	95/5 [a, b]
<b>9d</b>	Bn	SnCl <sub>4</sub>	80	<b>11d</b>	96/4
<b>8a</b>	H	Me <sub>2</sub> AlCl	92	<b>10a</b>	24/71/1/4
<b>8b</b>	iPr	Me <sub>2</sub> AlCl	61	<b>10b</b>	12/15/54/2/12/5
<b>8c</b>	tBu	Me <sub>2</sub> AlCl	81	<b>10c</b>	9/44/13/3/6/13/6/6
<b>8d</b>	Bn	Me <sub>2</sub> AlCl	77	<b>10d</b>	8/13/63/1/11/4
<b>8d</b>	Bn	TMSOTf	68	—	[c]
<b>8d</b>	Bn	EtAlCl <sub>2</sub>	74	<b>10d</b>	14/49/3/28/6
<b>8d</b>	Bn	ZrCl <sub>4</sub>	78	<b>10d</b>	18/77/2/3
<b>8d</b>	Bn	AlCl <sub>3</sub>	75	<b>10d</b>	86/1/11/2
<b>8d</b>	Bn	TiCl <sub>4</sub>	61	<b>10d</b>	15/65/5/15

[a] Analytische Kapillargaschromatographie des Rohproduktes. [b] <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie des Rohproduktes. [c] Protodesilylierung.

Die besten Ergebnisse lieferte SnCl<sub>4</sub> mit dem Substrat **8d**, dessen Auxiliar sich von (*S*)-Phenylalanin ableitet. Es wurden zwei Produkte im Verhältnis von 95:5 mit einer Ausbeute von 80% erhalten. Als Hauptprodukt wurde **10d** gebildet, das durch Umkristallisation aus Ether/Petrolether rein erhalten werden konnte; das Nebenprodukt ist wahrscheinlich 2'-*epi*-**10d**. Dies wird bestätigt durch die Ergebnisse der Umsetzung des achiralen Substrats **8a** mit SnCl<sub>4</sub>, bei der ebenfalls zwei Produkte im Verhältnis 86:14 erhalten werden. Da aufgrund der Ergebnisse der Cyclisierung von **1**<sup>[15]</sup> eine *trans*-Anordnung der Substituenten am Cyclopantanring erwartet wird, muß es sich bei den Produkten um die beiden C-2'-Epimere **10a** und 2'-*epi*-**10a** handeln.

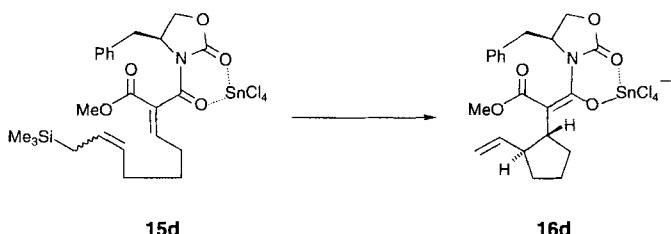
Zum Aufbau eines Cyclohexanderivates wurde **5d** mit (Z)-7 selektiv zu (2'*E*, 5'*Z*)-**9d** umgesetzt<sup>[10]</sup>, das bei Reaktion mit SnCl<sub>4</sub> nahezu ausschließlich das 1,2-*trans*-disubstituierte Cyclohexan **11d** neben geringen Mengen von 2'-*epi*-**11d** im Verhältnis von >96:4 mit 80% Ausbeute ergab. Umkristallisation aus Ether/Petrolether lieferte reines **11d**. Die Konfiguration der beiden Hauptprodukte **10d** und **11d** der Cyclisierung von **8d** bzw. **9d** wurde durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen<sup>[11]</sup>.

Das chirale Auxiliar in **10d** und **11d** ließ sich einfach nach den üblichen Methoden abspalten<sup>[12]</sup>. So ergab z.B. die Reduktion von **10d** mit LiAlH<sub>4</sub> in THF bei -78°C unter Erhaltung der Konfiguration an allen stereogenen Zentren mit 77% Ausbeute das enantiomerenreine Cyclopentanderivat **12** und zusätzlich **4d**, das durch Chromatographie zurückgewonnen werden konnte. In gleicher Weise wurde **11d** in das Cyclohexanderivat **13** überführt.



Die hohe induzierte Diastereoselektivität bei der Cyclisierung von **8d** und **9d** ist überraschend, da es sich hierbei um eine 1,5-Induktion handelt. Allerdings konnten wir kürzlich bei Hetero-Diels-Alder-Reaktionen sogar eine asymmetrische 1,6-Induktion mit einer sehr guten einfachen und induzierten Diastereoselektivität nachweisen<sup>[13]</sup>. Interessanterweise führte jedoch bei der Hetero-Diels-Alder-Reaktion nur die Verwendung des sich vom *tert*-Leucin ableitenden Oxazolidinons als Auxiliar zu guten Selektivitäten, während bei der Allylsilan-Cyclisierung von **8c** mit der *tert*-Butylgruppe am Oxazolidinon die schlechtesten Resultate erhalten wurden. Ob die besonders guten Ergebnisse der Cyclisierung von **8d** mit einer Benzylgruppe am Oxazolidinon auf eine π-Stapelung<sup>[14]</sup> zurückzuführen ist, kann zur Zeit nicht geklärt werden.

Für die Reaktion von **8d** und **9d** nehmen wir an, daß primär ein reaktiver Metallchelatkomplex wie **15d**<sup>[15]</sup> gebildet wird und daß nachfolgend ein *Si*-Seitenangriff des Allylsilanteils an der Alkylen-1,3-dicarbonyl-Einheit unter Bildung des Enolats **16d** stattfindet. Überraschenderweise erfolgt auch die Protonie-



rung unter Bildung des stereogenen Zentrums C-2' hochselektiv. Zur Prüfung, ob hier thermodynamische oder kinetische Kontrolle vorliegt, haben wir **10d** und 2'-*epi*-**10d** unter Reaktionsbedingung mehrere Tage gerührt, in beiden Fällen trat jedoch keine Isomerisierung ein. Es muß daher angenommen werden, daß das stereogene Zentrum C-2' kinetisch kontrolliert gebildet wird. Die sich hieraus ergebenden Möglichkeiten einer stereoselektiven Protonierung von Enolaten, die sich von **5b–d** ableiten, werden von uns weiter untersucht<sup>[16]</sup>.

#### Experimentelles

Zu einer Lösung von **8a–d** oder **9d** in Dichlormethan (20 mL) wurde bei -78°C unter Argon 1.0 Äquivalent Lewis-Säure gegeben. Nach 2 d Röhren bei -78°C wurde die Reaktion durch Zugabe von wäßriger gesättigter NaHCO<sub>3</sub> bzw. 2 N HCl-Lösung abgebrochen.

**10d:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (m, 2 H, 3''-H<sub>2</sub>), 1.58 (m, 2 H, 4''-H<sub>2</sub>), 1.81 (m, 2 H, 5''-H<sub>2</sub>), 2.39 (m, 2 H, 1', 2'-H, 2'', H), 2.63 (dd, J = 13.5, 10.0 Hz, 1 H, Benzyl-CH), 3.26 (dd, J = 13.5, 3.0 Hz, 1 H, Benzyl-CH), 3.58 (s, 3 H, OMe), 4.06 (dd, J = 9.0, 3.0 Hz, 1 H, 5-H), 4.12 (dd, J = 9.0, 7.5 Hz, 1 H, 5-H), 4.59 (d, J = 7.5 Hz, 1 H, 2'-H), 4.65 (m, 1 H, 4-H), 4.86 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz, 1 H, 2''-H<sub>cis</sub>), 4.88 (dd, J = 17.5, 2.0 Hz, 1 H, 2''-H<sub>trans</sub>), 5.62 (ddd, J = 17.5, 10.0, 8.0 Hz, 1 H, 1'''-H), 7.10–7.28 (m, 5 H, Phenyl-H). Schmp. 119 °C (Ether/Petrolether), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +48° (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2'-*epi*-**10d** findet man für 2'-H ein Dublett bei δ = 4.71 mit J = 6.0 Hz und für die Methoxygruppe ein Singulett bei δ = 3.77.

**11d:** <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18–1.29 (m, 2 H, 3''-H<sub>2</sub>), 1.32–1.42 (m, 1 H, 4''-H\*), 1.54 (m, 1 H, 5''-H\*), 1.69–1.82 (m, 3 H, 4''-H\*, 5''-H\*, 6''-H\*), 1.91 (m, 1 H, 6''-H\*), 2.02 (m, 1 H, 1'', H), 2.30 (m, 1 H, 2''), 2.60 (dd, J = 13.0, 10.0 Hz, 1 H, Benzyl-CH), 3.42 (dd, J = 13.0, 3.0 Hz, 1 H, Benzyl-CH), 3.70 (s, 3 H, OMe), 4.12 (dd, J = 8.5, 3.0 Hz, 1 H, 5-H), 4.18 (dd, J = 10.0, 8.5 Hz, 1 H, 5-H), 4.70–4.77 (m, 1 H, 4-H), 4.76 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, 2'-H), 4.95 (dd, J = 15.5, 2.0 Hz, 1 H, 2''-H<sub>trans</sub>), 4.96 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz, 1 H, 2''-H<sub>cis</sub>), 5.65 (ddd, J = 15.5, 11.0, 10.0 Hz, 1 H, 1'''-H), 7.22–7.36 (m, 5 H, Phenyl-H). Schmp. 139 °C (Ether/Petrolether), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +48° (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>).

Eingegangen am 4. März 1995 [Z 7762]

**Stichworte:** Allylsilane · Asymmetrische Synthesen · Cyclohexane · Cyclopentane · Cyclisierungen

- [1] Übersichten über Synthese und Reaktionen von Allylsilanen, insbesondere der intramolekularen Addition an Carbonylverbindungen: a) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207; b) G. Majetich, K. Hull, A. M. Casares, V. Khetani, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3958; c) T. K. Sarkar, *Synthesis* **1990**, *969*, 1101; d) G. Majetich in *Organic Synthesis, Theory and Applications, Vol. 1* (Hrsg.: T. Hudlicky), JAI Press, London, **1989**, S. 173–240; e) I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers, *Org. React.* **1989**, *37*, 57; f) G. L. Larson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *360*, 39; g) G. Majetich, J. Defauw, C. Ringold, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 50; h) G. Majetich, R. W. Desmond, S. J. Soria, *ibid.* **1986**, *51*, 1753; i) T. A. Blumenkopf, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 857.
- [2] a) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 200; b) D. Schinzer, *Synthesis* **1988**, 263; c) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1759.
- [3] Siehe aber: a) M.-J. Wu, J.-Y. Yeh, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1073; b) M.-J. Wu, C.-C. Wu, P.-C. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2547; c) L.-R. Pan, T. Tokoroyama, *ibid.* **1992**, *33*, 1469; d) K. Nishitani, K. Yamakawa, *ibid.* **1991**, *32*, 387.
- [4] a) T. Hudlicky, J. D. Pridice, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1467; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1; c) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *119*, 1; d) B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 141.
- [5] L. F. Tietze, M. Ruther, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1387; siehe auch: L. F. Tietze, U. Beifuss, M. Ruther, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3120.
- [6] a) D. A. Evans, J. R. Gage, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 77; b) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1238; c) D. A. Evans, D. J. Mathre, W. L. Scott, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1830; d) D. A. Evans, *Aldrichim. Acta* **1982**, *15*, 23.
- [7] a) L. F. Tietze, C. Schneider, *Synlett* **1992**, 755; b) D. A. Evans, M. D. Ennis, J. D. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737. Eine andere Möglichkeit der Acylierung ist beschrieben: P. Kocienski, C. Thom, *Synthesis* **1992**, 582.
- [8] L. F. Tietze, J. R. Wünsch, *Synthesis* **1990**, 985. Für die Umsetzung wurde ein (*E/Z*)-Gemisch von ca. 6:1 eingesetzt. Untersuchungen mit reinen (*E*)- und (*Z*)-Allylsilanen 1 haben gezeigt, daß die einfache Diastereoselektivität der Cyclisierung zum Cyclopentanderivat nahezu unabhängig von der Konfiguration der Allylsilangruppe ist; L. F. Tietze, C. Schünke, unveröffentlicht.
- [9] E. Pohl, C. Schünke, L. F. Tietze, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [10] Für die Umsetzung wurde das reine (*Z*)-Allylsilan eingesetzt, da (*E*)-Allylsilane eine geringere einfache Diastereoselektivität ergeben. Für die Synthese des entsprechenden Allylsilancarbdehydes siehe Lit. [5].
- [11] M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, C. Schünke, L. F. Tietze, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [12] a) L. F. Tietze, A. Montenbruck, C. Schneider, *Synlett* **1994**, 509; b) D. A. Evans, D. A. Evrard, S. D. Rychnovsky, T. Früh, W. G. Whittingham, K. M. DeVries, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1189; c) R. E. Damon, G. M. Coppola, *ibid.* **1990**, *31*, 2849; d) T. D. Penning, S. W. Djuric, R. A. Haack, V. J. Kalish, J. M. Miyashiro, B. W. Rowell, S. S. Yu, *Synth. Commun.* **1988**, *20*, 307; e) D. A. Evans, M. D. Ennis, J. D. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737; f) J. I. Levin, E. Turos, S. M. Weinreb, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 989.
- [13] L. F. Tietze, C. Schneider, A. Montenbruck, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 980.
- [14] D. A. Evans, K. T. Chapman, D. T. Hung, A. T. Kawaguchi, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1184.
- [15] Untersuchungen zur Struktur von Addukten aus Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen: a) S. Castellino, W. J. Dwight, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2986; b) S. E. Denmark, N. G. Almstead, *ibid.* **1993**, *115*, 3133; c) M. A. McCorkick, Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3330; d) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 256.
- [16] Untersuchungen zur stereoselektiven Protonierung von Enolaten: a) C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1888; b) N. Krause, *ibid.* **1994**, *106*, 1845 bzw. **1994**, *33*, 1764; c) A. Yanagisawa, T. Kurabayashi, T. Kikuchi, H. Yamamoto, *ibid.* **1994**, *106*, 129 bzw. **1994**, *33*, 107; d) E. Vedejs, N. Lee, S. T. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2175; e) T. Haubenreich, S. Hüning, H.-J. Schulz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 398; f) F. Rehders, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, 859.

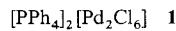
## Salze von $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Se}_2\text{N}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ , die ersten Addukte von Diselenodinitrid<sup>\*\*</sup>

Paul F. Kelly\* und Alexandra M. Z. Slawin

Das anhaltende Interesse an der Schwefel-Stickstoff-Chemie wird durch die Vielfalt der beteiligten Verbindungen und durch ihre bemerkenswerten und häufig einzigartigen Eigenschaften angeregt<sup>[1]</sup>. Mit der Synthese von Selenanaloga vieler Schwefel-Stickstoff-Systeme<sup>[2]</sup> hat sich dieses Forschungsgebiet in den letzten Jahren schrittweise erweitert. Auf den ersten Blick scheint es sich hierbei um eine triviale chemische Änderung zu handeln, doch ist die Herstellung solcher Verbindungen in der Praxis mit großen Schwierigkeiten verbunden – nicht zuletzt deswegen, weil das Edukt der Wahl,  $\text{Se}_4\text{N}_4$ , stark explosiv ist. Trotz dieser Hindernisse wurden eine Reihe entsprechender Verbindungen synthetisiert, darunter sowohl  $(\text{Se}_3\text{N}_2)^{2+}$  und  $\text{Se}_4\text{N}_2$  als auch Komplexe mit einer Vielzahl von Se-N-Liganden<sup>[3–5]</sup>.

Wie die Reaktionen, die zu diesen Verbindungen führen, erkennen lassen, ähnelt wahrscheinlich die Chemie von Se-N-Verbindungen der von S-N-Verbindungen viel stärker als bisher angenommen. Ein Gebiet, auf das diese Behauptung allerdings nicht zutrifft, ist die Synthese von  $\text{Se}_2\text{N}_2$  und  $(\text{SeN})_x$ . Wir liefern hier den ersten schlüssigen Beweis für die Existenz der ersteren Verbindung in Form eines Palladium-Addukts.

Die Reaktion einer Suspension von  $\text{Se}_4\text{N}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit dem Salz **1**, das ein  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Dimer als Anion enthält, in einem Ein-



schlußrohr bei  $100^\circ\text{C}$  ergibt eine dunkle Lösung, aus der sich durch langsames Eindiffundieren von Ether orange Kristalle züchten lassen. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, handelt es sich bei diesem Produkt um das Salz **2a** (Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Das

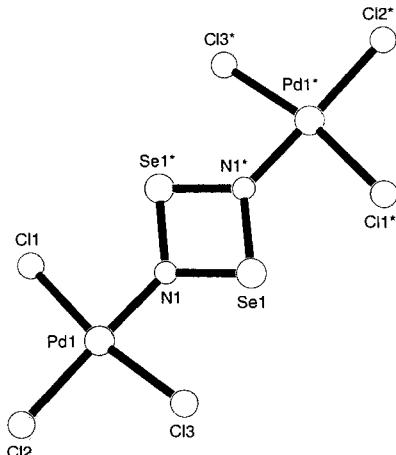
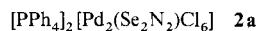


Abb. 1. Struktur des  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Se}_2\text{N}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pd1-Cl2 2.286(1), Pd1-Cl3 2.289(2), Pd1-Cl1 2.310(2), Pd1-N1 1.946(4), N1-Se1 1.779(4), N1-Se1\* 1.804(5); N1-Pd1-Cl1 83.6(1), N1-Pd1-Cl2 85.6(1), Pd1-N1-Se1 130.6(3), Pd1-N1-Se1\* 130.8(2), Se1\*-N1-Se1 98.6(2), N1-Se1-N1\* 81.4(2).

[\*] Dr. P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin

Department of Chemistry

Loughborough University of Technology

GB-Loughborough LE11 3TU (Großbritannien)

E-mail: P.F.KELLY@LUT.AC.UK

[\*\*] Wir danken Johnson Matthey für die Überlassung von Edelmetallen.