

# Acyclische 1,4-Diastereoselektivität bei $\gamma$ -substituierten $\alpha$ -Enonen: Übertragung chiraler Information durch Konjugation

Tsunao Sato, Masaru Kido und Junzo Otera\*

Diastereoselektivität, die auf stereogenen Zentren in der näheren Umgebung beruht, spielt bei der acyclischen Stereoselektivität eine zentrale Rolle. Hohe 1,2- und 1,3-Diastereoselektivitäten sind bereits erreicht worden<sup>[1]</sup>, und besonders die stereochemische 1,2-Beziehung ist als Cram's Regel bekannt. Die asymmetrische Induktion zwischen entfernteren Positionen bleibt hingegen eine Herausforderung. Die für 1,4-Beziehungen bisher erfolgreichen Ansätze beruhten im wesentlichen auf Chelatisierung von Metallatomen oder auf sterischen Ursachen ( $\pi$ -Komplexierung von Übergangsmetallatomen, Nachbargruppenbeteiligung, *gauche*-Wechselwirkungen)<sup>[2]</sup>. Vor allem Reetz et al.<sup>[3]</sup> sowie Nakamura et al.<sup>[4]</sup> zeigten, daß die nucleophile Addition von Cupraten an die Carbonylgruppen von  $\gamma$ -Amino- oder  $\gamma$ -Alkoxyenalen mit signifikanten Diastereoselektivitäten verläuft. Da mit Alkylolithium- sowie Grignard-Reagentien keine Stereoselektivitäten festgestellt wurden, scheint eine  $\pi$ -Komplexierung des Kupferatoms essentiell für diese Reaktionen zu sein. Aus dem vollständigen Verlust der Diastereoselektivität bei der Reduktion mit Hydrid bei der Alkylierung von 2-En-1,4-dionen sowie  $\gamma$ -Methoxyenonen und -enalen zogen Fleming et al., in Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen, die Schlußfolgerung, daß „Cram's rule diastereoselectivity is either largely steric in origin or that chiral information is very inefficiently transmitted by conjugation“<sup>[5]</sup>. Erst kürzlich jedoch wurden von Wipf et al. cyclische Substrate erfolgreich eingesetzt: Die nucleophile Addition an 4,4-disubstituierte Cyclohexadienone fand mit einer beachtlichen Selektivität *anti*-ständig zum Sauerstoffs substituenten an C4 statt<sup>[6]</sup>. Wir möchten nun über erstaunlich hohe Diastereoselektivitäten bei der Carbonylreduktion und der Alkylierung von  $\gamma$ -Sulfonyl- $\alpha$ -enonen berichten. Wir belegen damit eine beispiellose acyclische 1,4-Diastereoselektivität, die weder durch Chelatisierung, noch durch sterische Ansprüche von Substituenten erklärt werden kann. Darüber hinaus werden wir zeigen, daß auch geeignete  $\gamma$ -Alkoxy- $\alpha$ -enone in nennenswertem Umfang stereoselektiv reagieren.

Bei der Umsetzung von  $\gamma$ -Sulfonyl-substituierten  $\alpha$ -Enonen **1**<sup>[7]</sup> mit  $\text{Li}(\text{sBu})_3\text{BH}$  (2 Äquiv.)<sup>[8]</sup> in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  wird ausschließlich die Carbonylgruppe reduziert. (Die Reaktionsgleichungen und erläuternden Darstellungen sind jeweils nur für ein Enantiomer wiedergegeben.) Das Diastereomerenverhältnis der erhaltenen Allylalkohole ist dabei gleichbleibend groß und unabhängig von  $\text{R}^1$  (Tabelle 1, Nr. 1–7)<sup>[9]</sup>. Das Hydrid greift von der der Sulfonylgruppe entgegengesetzten Seite an, so daß als Hauptisomer **2** erhalten wird. Die Selektivität geht mit abnehmender Größe von  $\text{R}^2$  geringfügig zurück, was auf die Bedeutung der Grundzustandsgeometrie der  $\alpha$ -Enoneinheit für eine hohe Selektivität hindeutet. Das Di-*tert*-butylderivat (Nr. 1) ist nahezu ausschließlich *s-cis*-konfiguriert, während der Anteil des *s-trans*-Gegenstücks steigt, wenn  $\text{R}^2$  kleiner wird<sup>[10]</sup>. Auch der Angriff eines Methyl-Grignard-Reagens verläuft ähnlich (Nr. 8). Eine Chelatkontrolle ist mit der Richtung der Diastereo-

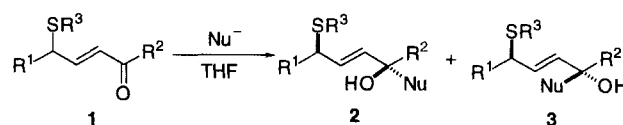


Tabelle 1. Reaktion der  $\gamma$ -substituierten  $\alpha$ -Enone **1** und **7** mit  $\text{Li}(\text{sBu})_3\text{BH}$  [a].

| Nr.    | $\text{R}^1$                             | $\text{R}^2$                             | $\text{R}^3$                  | $\text{R}^4$                                 | $\text{R}^5$                  | Ausbeute an <b>2</b> + <b>3</b> bzw. <b>8</b> + <b>9</b> [%] [b] | <b>2</b> : <b>3</b> bzw. <b>8</b> : <b>9</b> [c] |
|--------|--|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|--|
| 1      | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 96   | 97:3   |
| 2      | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 91   | 96:4   |
| 3      | CH <sub>3</sub>                          | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 82   | 95:5   |
| 4      | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 82   | 94:6   |
| 5      | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>                          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 98   | 91:9   |
| 6      | <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 71   | 93:7   |
| 7      | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 100  | 93:7   |
| 8 [d]  | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |                               | 57 (71) [e]  | 85:15  |
| 9      | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>               |  |                               | 84   | 87:13  |
| 10 [f] |  |  |                               | <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>2</sub> Ph            | 81   | 30:70  |
| 11 [g] |  |  |                               | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | CH <sub>2</sub> Ph            | 86   | 25:75  |
| 12 [f] |  |  |                               | <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | SiMe <sub>2</sub> <i>t</i> Bu | 86   | 71:29  |
| 13 [f] |  |  |                               | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | SiMe <sub>2</sub> <i>t</i> Bu | 43   | 72:28  |

[a] Sofern nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen nach 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF abgebrochen. [b] Isolierte Verbindungen. [c] Durch HPLC bestimmt. [d]  $\text{MeMgBr}$  als Nucleophil (5 h). [e] Auf den Umsatz an Edukt bezogen. [f] Reaktionszeit 1 h. [g] Reaktionszeit 1.5 h.

selektivitäten nicht vereinbar. Die Kristallstrukturanalyse von Enon **1** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{tert}$ -Butyl; Abb. 1) zeigt, daß die C-S-Bindung mit einem S-C-C-C-Diederwinkel von  $106^\circ$  fast senkrecht zur Ebene der Enoneinheit steht. Dieses Ergebnis entspricht vollständig den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen für  $\gamma$ -substituierte  $\alpha$ -Enale von Morokuma et al.<sup>[11]</sup>. Die Ausrichtung

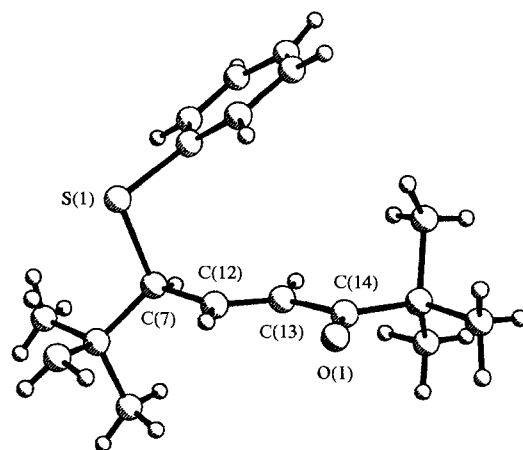


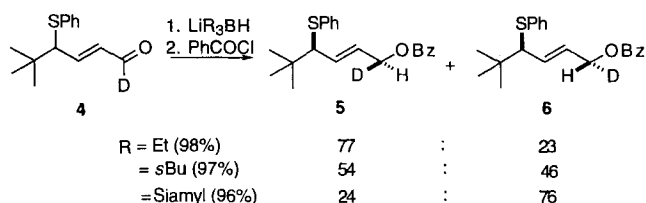
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-C7 1.83(1), O1-C14 1.19(1), C7-C12 1.50(1), C12-C13 1.34(1), C13-C14 1.53(1); S1-C7-C12  $106.4(8)$ , C7-C12-C13  $123(1)$ , C12-C13-C14  $119(1)$ , O1-C14-C13  $121(1)$ .

einer Elektronendonorguppe senkrecht zur Enonebene ist vorteilhaft, da diese Anordnung das Enonfragment durch  $\sigma$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung stabilisieren kann<sup>[12]</sup>. Man könnte annehmen, daß der aromatische Ring der Phenylthiogruppe eine Seite, die „Vorderseite“, der Carbonylgruppe sterisch abschirmt und so den Angriff des Nucleophils auf der anderen Seite, der „Rückseite“, erleichtert. Diese Vermutung wird durch die Tatsache widerlegt, daß die Verbindung mit dem kleineren Methyl-

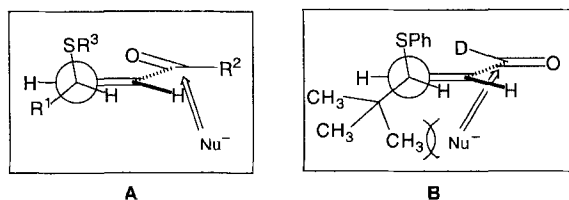
\* Prof. Dr. J. Otera, Prof. Dr. T. Sato  
Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science  
Ridai-cho, Okayama 700 (Japan)  
Telefax: Int. + 86/252-6891  
Dr. M. Kido  
Otsuka Pharmaceutical Co.  
463-10 Kagasuno, Kawauchi-cho, Tokushima 771-1 (Japan)

thiosubstituenten ein ähnliches Ergebnis liefert (Tabelle 1, Nr. 9). Es ist daher offensichtlich, daß die Chiralität durch die olefinische Bindung übertragen wird. Offenbar stört die  $\sigma$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung die elektronische Umgebung der Enoneinheit, so daß die Seitenselektivität durch diesen stereoelektronischen Effekt bestimmt wird.

Die inhärente Neigung zum Rückseitenangriff wird durch die Stereoselektivität der nucleophilen Addition an das  $\gamma$ -Sulfonyl- $\alpha$ -enal **4** bestätigt. Dessen Reduktion mit  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  liefert in Übereinstimmung mit den obigen Resultaten **5** und **6** im Verhältnis 77:23<sup>[9]</sup> ( $\text{Bz} = \text{PhCO}$ ). Mit  $\text{LiSiBu}_3\text{BH}$  ist die Diastereo-

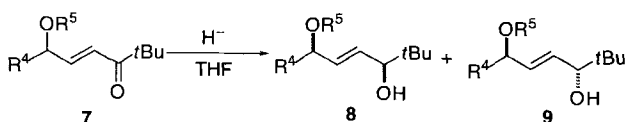


selektivität niedriger, und mit dem sterisch anspruchsvollen  $\text{Li(siamyl)}_3\text{BH}$  (Siamyl = 1,2-Dimethylpropyl) wird die Selektivität umgekehrt. Diese Ergebnisse stützen zusätzlich die Hypothese, daß der Rückseitenangriff nicht durch die sterisch anspruchsvolle Sulfonylgruppe verursacht wird. Vielmehr sind diese Unterschiede in der Stereoselektivität auf die Konfiguration des Enals **4** zurückzuführen<sup>[10]</sup>. Da die  $\alpha$ -Enone **1** vorwiegend in der *s-cis*-Konfiguration vorliegen, wird die Bürgi-Dunitz-Flugbahn des Nucleophils<sup>[13]</sup> nicht von der Gruppe  $\text{R}^1$  beeinflusst (A). Demgegenüber wird die Annäherung des Nucleophils an das *s-trans*-konfigurierte Enal **4** durch die *tert*-Butylgruppe sterisch gehindert (B). Somit ist ein sterisch anspruchs-

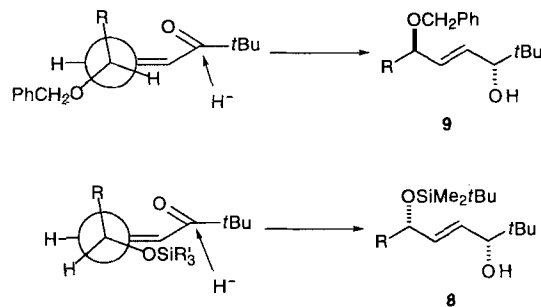


volles Reduktionsmittel zu einer Annäherung auf der Vorderseite gezwungen. Mit anderen Worten: In Abwesenheit sterischer Ansprüche diskriminieren Nucleophile die Carbonylseiten im wesentlichen zugunsten der der Sulfonylgruppe gegenüberliegenden Seite.

Im Widerspruch zu früheren Ergebnissen<sup>[4, 5, 14]</sup> stellten wir fest, daß Carbonyladditionen an  $\gamma$ -Alkoxy- und  $\gamma$ -Siloxy- $\alpha$ -enone **7** in geringem Umfang Diastereoselektivitäten aufweisen, wobei das stereochemische Ergebnis bemerkenswerterweise von den Sauerstoffsubstituenten abhängt (Tabelle 1, Nr. 10–13)<sup>[9]</sup>. Die Benzyloxyderivate **7** werden bevorzugt zu den *anti*-Produkten, die Siloxyanaloga **7** zu den *syn*-Isomeren reduziert. Wiederum ist eine Chelatkontrolle ausgeschlossen, da eine Chelatierung bei (*E*)- $\gamma$ -heterosubstituierten Enonen wegen der Ent-



fernung zwischen den beiden Sauerstoffatomen unwahrscheinlich ist<sup>[15]</sup>. Die unterschiedlichen stereochemischen Ergebnisse sind den jeweiligen Grundzustandskonformationen der Ausgangsverbindungen zuzuschreiben, Gung et al. zeigten, daß  $\gamma$ -Benzyloxy- $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen die CH-ekliptische und die entsprechenden Silyl ether die CO-ekliptische Konformation bevorzugen<sup>[16]</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß die am stärksten elektronenschiebende Alkylgruppe senkrecht zur „Vorderseite“ des Enons angeordnet ist (Schema 1) und daß der Angriff des Hydrids von der gegenüberliegenden Seite im Falle der Benzyloxy- und im Falle der Silyl ether zum *anti*- und im Falle der Silyl ether zum *syn*-Isomer führt.



Schema 1. Deutung der Diastereoselektivität der Reduktion von **7** ( $\text{R}^5 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{SiR}_3$ ;  $\text{R}^4 = \text{R}$ ).

Diese Abhängigkeit der Diastereoselektivität von den Heteroatomsubstituenten bildet einen scharfen Kontrast zur Situation in typischen Reaktionen vom Felkin-Cram-Typ. Dort wirken die Alkoxy- und Alkylthiogruppen als größte Substituenten immer gleich<sup>[17]</sup>. Im Falle der vinylogenen Cram-Reaktion üben die Schwefel- und die Sauerstoffsubstituenten offensichtlich unterschiedliche elektronische Einflüsse aus. Die hervorragende Selektivität sowie die gleichgerichtete diastereofaciale Unterscheidung zwischen den Sulfonylausgangsverbindungen können der effektiven  $\sigma$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung zugeschrieben werden, durch die die C-S-Bindung senkrecht zu einer Seite des Enons fixiert wird. Allerdings kann die Rotation um die  $\text{C}_\beta$ - $\text{C}_\gamma$ -Bindung in **7** durch die schwachen hyperkonjugativen Effekte der C-O-, C-C- und C-H-Bindungen nicht vollständig unterdrückt werden, was zu wechselnden stereochemischen Ergebnissen und niedrigeren Diastereoselektivitäten führt.

Die Richtung des stereochemischen Ergebnisses kann also sowohl für die  $\gamma$ -Sulfonyl-, als auch für die  $\gamma$ -Alkoxy-substituierten Ausgangsverbindungen mit der zur Enoneinheit senkrechten Anordnung der am stärksten elektronenschiebenden Gruppe<sup>[18]</sup> und dem Rückseitenangriff der Nucleophile widerspruchsfrei erklärt werden kann. Zwar wird der Rückseitenangriff möglicherweise einfach durch die Größe des zur Enonebene senkrecht stehenden Substituenten induziert, doch sind wir wegen des nur geringen Unterschieds bei den Ergebnissen mit den Phenylthio- und den Methylthioderivaten sowie wegen der Resultate bei  $\alpha$ -Enalen der Auffassung, daß eine Steuerung durch die stereoelektronischen Verhältnisse plausibler ist. Bedeutsamer noch ist, daß das stereochemische Ergebnis bei  $\gamma$ -Siloxy- $\alpha$ -enonen mit sterischen Gründen nicht gedeutet werden kann, wonach der Rückseitenangriff durch die große Siloxygruppe behindert wäre und die umgekehrte Stereoselektivität resultieren würde (Schema 1). Zur Aufklärung des Mechanismus müssen offensichtlich die Übergangszustände und nicht die Grundzustände betrachtet werden. Studien dazu sowie Untersuchungen zu Anwendungen in der Synthese werden derzeit durchgeführt.

## Experimentelles

Zu einer Lösung von (*E*)-2,2,7,7-Tetramethyl-6-phenylthio-4-octen-3-on (145 mg, 0.5 mmol) in THF (2 mL) wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$   $\text{LiSBu}_3\text{BH}$  (1.0 M THF-Lösung, 1 mL, 1 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren gab man zum Reaktionsgemisch MeOH (0.5 mL), 1 N NaOH (0.5 mL) und 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5 mL). Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Extraktion mit Ethylacetat und Einengen ergaben ein Öl. Die HPLC-Analyse (Develosil Si 30, 3 mm,  $4.6 \times 250$  mm, Hexan/Ethylacetat (90/10) 1 mL min $^{-1}$ ) ergab, daß das Rohprodukt aus (3*S*\*,6*S*\*,*E*)- und (3*R*\*,6*S*\*,*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen im Verhältnis 97:3 bestand. Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat (95/5)) lieferte (*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen (140 mg, 96%). C,H-Analyse, ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}$ : C 73.91, H 9.64; gef.: C 73.62, H 9.66. Durch präparative HPLC (Develosil Si 30, 10 mm,  $20 \times 250$  mm, Hexan/Ethylacetat (95/5)) wurden die reinen Isomere erhalten. – (3*S*\*,6*S*\*,*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen: Schmp.  $67-69^{\circ}\text{C}$ ; IR (CCl $_4$ ) 3680, 3460 cm $^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 0.66 (br.s, 1H), 0.75 (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 3.36 (d,  $J$  = 10.3 Hz, 1H), 3.53 (d,  $J$  = 7.87 Hz, 1H), 5.05 (dd,  $J$  = 7.87, 15.1 Hz, 1H), 5.54 (dd,  $J$  = 10.3, 15.1 Hz, 1H), 7.2–7.4 (m, 5H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 25.5, 28.0, 34.3, 64.9, 80.4, 127.2, 128.5, 131.3, 131.8, 134.0, 135.4; MS:  $m/z$ : 292 ( $M^+$ ); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}$  ( $M^+$ ): 292.1861, gef.: 292.1818; HPLC:  $t_R$  = 7.5 min. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. – (3*R*\*,6*S*\*,*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen: IR (CCl $_4$ ): 3500 cm $^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 0.67 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 1.56 (br.s, 1H), 3.41 (d,  $J$  = 10.1 Hz, 1H), 3.58 (d,  $J$  = 7.33 Hz, 1H), 5.24 (dd,  $J$  = 7.33, 15.2 Hz, 1H), 5.64 (dd,  $J$  = 10.1, 15.2 Hz, 1H), 7.2–7.4 (m, 5H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 25.3, 28.0, 34.5, 34.6, 64.3, 80.4, 126.6, 128.6, 130.9, 131.5, 132.5, 135.6; MS:  $m/z$ : 292 ( $M^+$ ); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}$  ( $M^+$ ): 292.1861, gef.: 292.1863; HPLC:  $t_R$  = 11.1 min.

Eingegangen am 24. Mai 1995 [Z 8020]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen · Enone · Nucleophile Additionen · Reduktionen

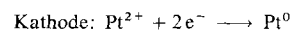
- [1] P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3.
- [2] Repräsentative Studien zur 1,4-Diastereoselektivität: R. Bloch, C. Brillet, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 333; H. Grennberg, A. Gogoll, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5808; J. S. Panek, M. Yang, *ibid.* **1991**, *56*, 5755; G. A. Molander, J. P. Haar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3608; G. A. Molander, J. B. Etter, L. S. Harring, P.-J. Thorel, *ibid.* **1991**, *113*, 8036; G. A. Molander, K. O. Cameron, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2617.
- [3] M. T. Reetz, F. Wang, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1309.
- [4] M. Arai, T. Nemoto, Y. Ohashi, E. Nakamura, *Synlett* **1992**, 309.
- [5] I. Fleming, H. Kühne, K. Takaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 725.
- [6] P. Wipf, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11678.
- [7] Die  $\alpha$ -Enone **1** wurden durch Wittig-Horner-Reaktion aus  $\alpha$ -Sulfonylaldehyden hergestellt. Zur Herstellung von  $\alpha$ -Sulfonylaldehyden siehe T. Sato, H. Okazaki, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5209.
- [8] Mit 1 Äquiv.  $\text{LiSBu}_3\text{BH}$  wurde dieselbe Selektivität, aber eine niedrigere Ausbeute (68 %) erhalten.
- [9] Alle Verbindungen dieser Untersuchung wurden vollständig charakterisiert ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, HR-MS, Elementaranalyse oder Röntgenbeugung und Vergleich mit authentischen Proben).
- [10] F. H. Cottree, B. P. Straughan, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1146; T. Liljefors, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2745; H.-J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1404.
- [11] A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6524.
- [12] Diese Annahme ist in Einklang mit einem Übergangszustand mit nach innen gerichteter Alkoxygruppe, wie er für den elektrophilen Angriff an chirale Allyl-ether mit elektronenarmer C=C-Bindung postuliert wird: K. N. Houk, S. R. Moses, Y.-D. Wu, N. G. Rondan, V. Jäger, R. Schohe, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3880.
- [13] H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 460; H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153.
- [14] Es wurde berichtet, daß die 1,2-Reduktion eines  $\gamma$ -Siloxy- $\alpha$ -enon-diethylacetals mit  $\text{LiSBu}_3\text{BH}$  eine Diastereoselektivität von 67:33 ergab. Mit einem chiralen Boran wurden hohe Enantioselektivitäten (95:5) erzielt: H. Dumartin, Y. Le Floch, R. Grée, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6681.
- [15] Bei  $\gamma$ -Aminoalenen reagieren die (*Z*)-Isomere im Unterschied zu den (*E*)-Isomeren chelatkontrolliert [3].
- [16] B. W. Gung, M. A. Wolf, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7038; B. W. Gung, M. S. Gerdeman, R. A. Fouch, M. A. Wolf, *ibid.* **1994**, *59*, 4255; B. W. Gung, J. P. Melnick, M. A. Wolf, A. King, *ibid.* **1995**, *60*, 1947.
- [17]  $\alpha$ -Alkoxy-carbonylverbindungen: Lit. [1];  $\alpha$ -Sulfonyl-carbonylverbindungen: M. Shimagaki, T. Maeda, Y. Matsuzaki, I. Hori, T. Nakata, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4475; H. J. Reich, R. C. Holton, S. L. Borkowsky, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 314; R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, P. G. Cozzi, E. Consolandi, *ibid.* **1992**, *57*, 456.
- [18] Die Elektronendonatorwirkung von  $\sigma$ -Bindungen steigt in der Reihe  $\sigma_{\text{CO}} < \sigma_{\text{CH}} = \sigma_{\text{CC}} < \sigma_{\text{CN}}$ : N. D. Epitotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* **1977**, *70*; A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540; D. Mukherjee, Y.-D. Wu, F. R. Fronczek, K. N. Houk, *ibid.* **1988**, *110*, 3328.

## Eine neue Methode zur Herstellung nanostrukturierter Metallcluster

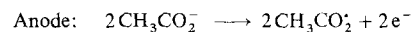
Manfred T. Reetz\* und Stefan A. Quaiser

Nanostrukturierte Metallcluster und Kolloide sind als Katalysatoren für organische und anorganische Reaktionen, als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen und als Bausteine für Materialien mit besonderen elektronischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften von Interesse<sup>[1, 2]</sup>. Üblicherweise werden sie durch chemische Reduktion von Metallsalzen hergestellt. Um eine unerwünschte Agglomeration unter Bildung von großen Metallpartikeln im Mikrometerbereich oder von Metallpulvern zu verhindern, werden meist spezielle Liganden<sup>[3]</sup>, Polymere<sup>[4]</sup> oder Tetraalkylammoniumsalze<sup>[5]</sup> als Stabilisatoren zugegeben. Dennoch sind hohe Ausbeuten, einfache Isolierung und Reinigung sowie die Steuerung der Clustergröße nur selten möglich<sup>[6]</sup>. Kürzlich haben wir ein elektrochemisches Verfahren beschrieben, wonach Metallbleche anodisch aufgelöst und die intermediär gebildeten Metallsalze kathodisch unter quantitativer Bildung von Tetraalkylammoniumsalz-stabilisierten Metallclustern reduziert werden<sup>[7, 8]</sup>. Der Vorteil liegt nicht nur in der einfachen Isolierung und der hohen Reinheit der Cluster, sondern auch in der Möglichkeit, die Partikelgröße (1–10 nm) durch Einstellung der Stromdichte und damit der Überspannung zu steuern. Als Leitsalz und zugleich als Clusterstabilisator dienen Tetraalkylammoniumsalze. Während bei dieser Methode Bleche verhältnismäßig leicht oxidierbarer Metalle eingesetzt werden können (z.B. Pd, Ni, Cu, Au usw.)<sup>[7, 8]</sup>, funktioniert sie mit edleren und anodisch weniger leicht auflösbaren Metallen wie Pt, Rh, Ru und Mo schlecht oder gar nicht. Dies ist bedauerlich, denn gerade solche Metalle sind in der Katalyse interessant.

Wir berichten hier über eine Lösung dieses Problems unter Verwendung von Metallsalzen<sup>[9]</sup>. In einer einfachen Elektrolyse<sup>[10]</sup>, bestehend aus einer Pt-Anode und einer Pt-Kathode, wurde zunächst eine Mischung von  $\text{PtCl}_2$  und  $(\text{NR}_4)\text{Br}$  in Acetonitril/THF (1:3) elektrolysiert. Bedauerlicherweise konnten nur kleine Mengen von schwer isolierbarem Pt-haltigem Material gewonnen werden. Da möglicherweise der Oxidationsprozeß an der Anode (z.B.  $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}^{\cdot}$ ) Probleme verursacht, setzten wir in einem erneuten Versuch  $\text{PtCl}_2$  als Metallquelle und  $(\text{NR}_4)\text{OAc}$  als Leitsalz und Stabilisator ein in der Hoffnung, daß die Kolbe-Elektrolyse die chemische „Entsorgung“ an der Anode übernehmen würde (Schema 1).



Schema 1.



Tatsächlich gelang so die elektrochemische Reduktion von  $\text{PtCl}_2$ , wobei nahezu quantitativ Pt-Cluster entstanden, deren mittlere Größe mit Hilfe der hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) unter Auszählung von 100–200 Partikeln ermittelt wurde (Tabelle 1). Das gleiche Ergebnis wurde bei Verwendung von  $\text{RhCl}_3/(\text{Bu}_4\text{N})\text{OAc}$  erzielt. Unter den angewendeten Bedingungen fallen die  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{OAc}$ -stabilisierten Pt-Cluster als Feststoffe an, die durch Abdekantieren und Waschen (z.B. mit Ether) bequemerweise isoliert und bei

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. S. A. Quaiser  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. +208/3062985