

Phenylgruppen wurden berechnet; ein Molekül **3** kristallisiert mit 1.5 Pentanmolekülen in der asymmetrischen Einheit); $R_1 = 0.124$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405276, -405277 und -405778 angefordert werden.

- [11] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, K. Schwirten, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3382–3388; B. K. Teo, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2467–2474; M. R. Churchill, J. D. Donahue, F. J. Rotella, *ibid.* **1976**, *15*, 2752–2758.
- [12] D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 45.
- [13] Wichtigste Ag–Ag–Abstände in **2** in pm (± 0.4 pm): Ag1–Ag2 279.5, Ag1–Ag7 299.4, Ag1–Ag8 311.6, Ag2–Ag3 288.9, Ag2–Ag4 323.1, Ag2–Ag5 289.7, Ag3–Ag4 289.5, Ag3–Ag9 279.5, Ag3–Ag10 290.1, Ag4–Ag5 283.2, Ag4–Ag12 285.5, Ag5–Ag6 275.8, Ag5–Ag14 299.0, Ag6–Ag7 288.7, Ag6–Ag14 287.8, Ag6–Ag15 275.8, Ag7–Ag8 319.4, Ag8–Ag9 279.2, Ag8–Ag17 310.1, Ag10–Ag11 287.7, Ag10–Ag19 292.7, Ag11–Ag12 291.4, Ag11–Ag19 296.9, Ag11–Ag20 297.0, Ag12–Ag13 294.2, Ag13–Ag20 298.4, Ag13–Ag14 299.1, Ag13–Ag21 281.8, Ag13–Ag23 321.4, Ag14–Ag21 296.4, Ag15–Ag16 296.6, Ag15–Ag22 281.7, Ag15–Ag23 316.9, Ag16–Ag18 288.7, Ag16–Ag17 290.3, Ag16–Ag20' 287.4, Ag17–Ag18 308.7, Ag18–Ag19 293.3, Ag18–Ag21' 292.1, Ag19–Ag22' 326.7, Ag20–Ag16' 287.9, Ag20–Ag22' 323.4, Ag20–Ag23 318.4, Ag21–Ag22 289.8.
- [14] Wichtigste Ag–Ag–Abstände in **3** in pm (± 1.4 pm): Ag1–Ag2 320.0, Ag1–Ag3 294.3, Ag1–Ag10 294.3, Ag2–Ag3 280.0, Ag2–Ag7 280.6, Ag2–Ag8 311.2, Ag3–Ag4 287.4, Ag3–Ag12 291.5, Ag4–Ag5 287.1, Ag4–Ag12 298.3, Ag4–Ag15 293.5, Ag5–Ag6 287.7, Ag5–Ag7 276.9, Ag5–Ag15 273.6, Ag6–Ag7 312.3, Ag6–Ag17 286.9, Ag7–Ag8 287.7, Ag8–Ag9 297.1, Ag8–Ag18 291.0, Ag9–Ag10 280.0, Ag9–Ag18 282.1, Ag9–Ag22 298.5, Ag10–Ag11 281.3, Ag10–Ag22 290.6, Ag11–Ag12 305.8, Ag11–Ag24 290.9, Ag12–Ag13 293.5, Ag13–Ag14 280.4, Ag13–Ag20 307.8, Ag13–Ag24 292.8, Ag13–Ag27 330.1, Ag14–Ag15 278.8, Ag14–Ag16 312.7, Ag14–Ag20 293.0, Ag14–Ag27 289.4, Ag14–Ag28 309.0, Ag15–Ag16 289.9, Ag15–Ag20 324.9, Ag16–Ag17 306.5, Ag16–Ag20 300.3, Ag16–Ag30 293.9, Ag16–Ag33 301.1, Ag16–Ag35 303.3, Ag17–Ag18 283.1, Ag17–Ag19 302.9, Ag17–Ag33 287.7, Ag18–Ag19 285.9, Ag19–Ag20 288.3, Ag19–Ag21 280.1, Ag19–Ag36 287.5, Ag20–Ag21 329.1, Ag21–Ag22 295.4, Ag21–Ag23 281.5, Ag21–Ag37 288.2, Ag22–Ag23 290.0, Ag23–Ag24 289.4, Ag23–Ag25 283.9, Ag24–Ag25 307.4, Ag25–Ag26 328.5, Ag26–Ag27 288.4, Ag26–Ag37 293.7, Ag26–Ag38 304.9, Ag27–Ag28 285.6, Ag27–Ag37 318.7, Ag28–Ag29 283.9, Ag28–Ag35 321.7, Ag28–Ag39 301.8, Ag29–Ag30 282.4, Ag29–Ag31 283.9, Ag30–Ag31 305.2, Ag30–Ag35 319.2, Ag31–Ag32 298.6, Ag31–Ag42 282.3, Ag32–Ag34 285.5, Ag32–Ag43 393.4, Ag33–Ag34 280.6, Ag34–Ag36 283.2, Ag34–Ag45 289.6, Ag35–Ag36 317.0, Ag36–Ag37 287.9, Ag36–Ag45 293.4, Ag37–Ag38 288.3, Ag38–Ag39 298.3, Ag39–Ag40 295.2, Ag39–Ag47 297.5, Ag40–Ag41 282.3, Ag41–Ag42 284.5, Ag41–Ag48 279.5, Ag42–Ag43 291.1, Ag42–Ag48 298.2, Ag43–Ag44 278.6, Ag44–Ag45 291.9, Ag44–Ag46 280.8, Ag44–Ag49 292.3, Ag45–Ag46 288.7, Ag46–Ag47 282.8, Ag47–Ag48 292.3, Ag47–Ag50 290.4, Ag48–Ag49 305.6, Ag45–Ag50 299.0, Ag49–Ag50 297.8.

Synthese und Struktur von sowie Bindungsverhältnisse in $[(\text{HgPrBu})_4]_3^{**}$

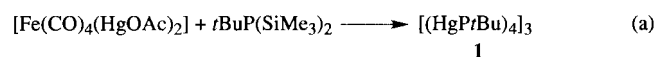
Reinhart Ahlrichs,* Malte von Arnim,
Jan Eisenmann und Dieter Fenske*

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphankomplexe von Übergangsmetallchloriden reagieren mit silylierten Phosphanen unter Abspaltung von SiMe_3Cl und Bildung phosphanido- sowie phosphinidenverbrückter Metallcluster.^[1] In den letzten Jahren konnten wir zeigen, daß bei der Umsetzung von ZnCl_2 oder CdCl_2 mit $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ in Gegenwart von PR_3 phosphanidoverbrückte Mehrkernkomplexe

$[\text{M}_4(\text{PPh}_2)_4\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$) gebildet werden.^[2] Bei der Reaktion von Quecksilberchlorid mit $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von PR_3 ($\text{R} = \text{Ph, } t\text{Bu}$) läßt sich dagegen nur die Bildung von elementarem Quecksilber und organosubstituierten Oligophosphorverbindungen beobachten.

Weniger stark oxidierend als Quecksilberchlorid wirken Quecksilber-Eisentetracarbonyl-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$ ($\text{X} = \text{Hal, OAc}$).^[3] Setzt man das Acetylderivat mit einem Äquivalent $t\text{BuP}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol um, so wachsen binnen 24 h in der orangegelben Reaktionslösung orangefarbene Nadeln der Zusammensetzung $[(\text{HgPrBu})_4]_3$ [Gl. (a)].



Im IR-Spektrum von **1** findet man die charakteristischen Banden der PrBu -Liganden. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Eine Aufnahme von ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren war daher nicht möglich. Hinweise auf die Bildung von anderen Oligomeren haben wir nicht finden können. In der Gasphase ist **1** offenbar nicht stabil: Im Massenspektrum beobachtet man nur Bruchstücke des Molekülions. Oberhalb von 200°C zersetzt sich **1** unter Bildung von Hg und $(\text{PrBu})_3$.

1 kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$ und kann nach der Röntgenstrukturanalyse^[4] als Trimer aus $(\text{HgPrBu})_4$ -Einheiten beschrieben werden. Innerhalb der $(\text{HgP})_4$ -Ringe liegen die Hg–P-Bindungslängen zwischen 242.0(4) und 244.8(4) pm, und die Quecksilberatome werden nahezu linear von jeweils zwei PrBu -Liganden koordiniert (Abb. 1). Die Bindungswinkel an den Phosphoratomen weichen nur wenig von 90° ab. Damit liegen die Quecksilberatome etwa auf den Kantenmitten eines von vier P-Atomen gebildeten Vierecks. Anders als bei der von Gäde und Weiss^[5] synthetisierten Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$, für die wegen der Nichtlinearität der Mn–Hg–Mn-Anordnung (157.2°) und der sehr kurzen Hg–Hg-Abstände (289 pm) sekundäre attraktive d^{10} – d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Hg^{II} -Atomen postuliert werden, liegen in **1** die Hg–Hg-Abstände innerhalb der $(\text{HgP})_4$ -Ringe zwischen 333.0(1) und 356.4(1) pm. Attraktive d^{10} – d^{10} -Wechselwirkungen können daher keinen wesentlichen Einfluß auf die Struktur haben.

Abbildung 2 verdeutlicht, wie sich drei Moleküle $[(\text{HgPrBu})_4]_3$ im Kristall zum $[(\text{HgPrBu})_4]_3$ -Trimer zusammenlagern. Als Folge der Kristallsymmetrie weist dieses C_{3h} -Symmetrie auf, und es liegt ein trigonales Prisma aus sechs Quecksilberatomen ($\text{HgI} - \text{HgIE}$) vor. Die in den Abbildungen 1 und 2 zwischen den Quecksilberatomen eingezeichneten gestrichelten Linien dienen nur der Verdeutlichung der Koordinationsverhältnisse und sollen keine Bindungen darstellen. Ebenso wie in den $(\text{HgPrBu})_4$ -Einheiten liegen im Trimer nur sehr schwache Hg–Hg-Wechselwirkungen vor.

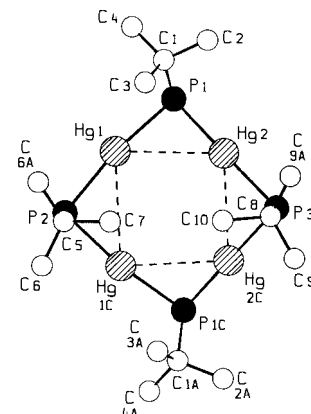


Abb. 1. Struktur einer $(\text{HgPrBu})_4$ -Einheit in **1**. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Hg1–P1 242.2(4), Hg1–P2 244.8(4), Hg2–P1 242.0(4), Hg2–P3 242.4(4), Hg1–Hg1C 356.4(1), Hg2–Hg2C 333.0(1), Hg1–Hg2 341.6(1); P1–Hg1–P2 170.8(2), P1–Hg2–P3 174.8(2), Hg1–P1–Hg2 89.7(2), Hg1–P2–Hg1C 93.4(2), Hg2–P3–Hg2C 86.8(2).

[*] Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dr. M. von Arnim
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.43, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/696324
E-mail: ramail@ichim3.chemie.uni-karlsruhe.de
Prof. Dr. D. Fenske, Dr. J. Eisenmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921
E-mail: dehnen@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) unterstützt.

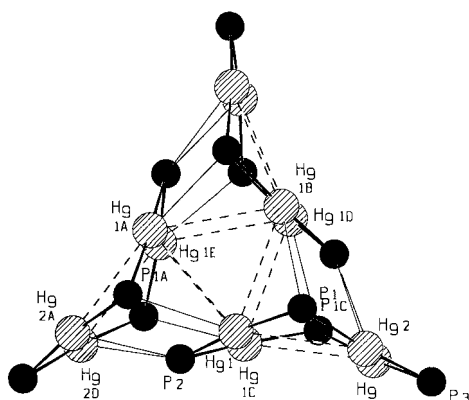


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall. Wichtigste Abstände [pm]: Hg1-P1A 326.3(4), Hg2A-P2 326.6(5), Hg2D-P2 326.6(5), Hg1-Hg1A 350.5(1), Hg1-Hg1B 350.5(1), Hg1Hg1C 356.4(1).

Die kürzesten intermolekularen Hg-P-Abstände betragen 326.3(4) (Hg1-P1A) und 326.6(5) pm (Hg2A-P2) und liegen damit unter der Summe der van-der-Waals-Radien (335 pm).^[6] Das bedeutet, daß sechs *PrBu*-Gruppen (P1 und erzeugte Lagen), die sich über den Dreieckskanten des trigonalen Prismas befinden, dreifach verbrückend zwischen zwei inneren (Typ Hg1) und einem äußeren Quecksilberatom (Typ Hg2) wirken. Drei weitere Phosphinidenliganden (Typ P2) wirken als μ_4 -Liganden, indem sie die Prismenkanten zwischen den Dreiecken überbrücken und van-der-Waals-Wechselwirkungen mit zwei außenstehenden Quecksilberatomen eingehen. Die Phosphor-Atome vom Typ P3 sind auch im Cluster μ_2 -verbrückend und an keinen intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt.

Zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse wurden außerdem ab-initio-Rechnungen zur Elektronenstruktur mit dem Programmsystem TURBOMOLE auf SCF-, DFT- und MP2-Niveau durchgeführt.^[7] Dichtefunktional(DFT)- und SCF-Rechnungen ergeben fast identische Resultate hinsichtlich der Strukturparameter und Reaktionsenergien, es werden daher hier nur die SCF-Ergebnisse diskutiert. Um Rechenzeit zu sparen, wurde (HgPR)_n mit $n = 2-6$, 8 und 12 stets für R = Me und nicht für R = *t*Bu berechnet.

In Abbildung 3 und Tabelle 1 sind die wichtigsten Resultate der SCF-Rechnungen zusammengefaßt. Bei (HgPR)_n mit $n \leq 6$

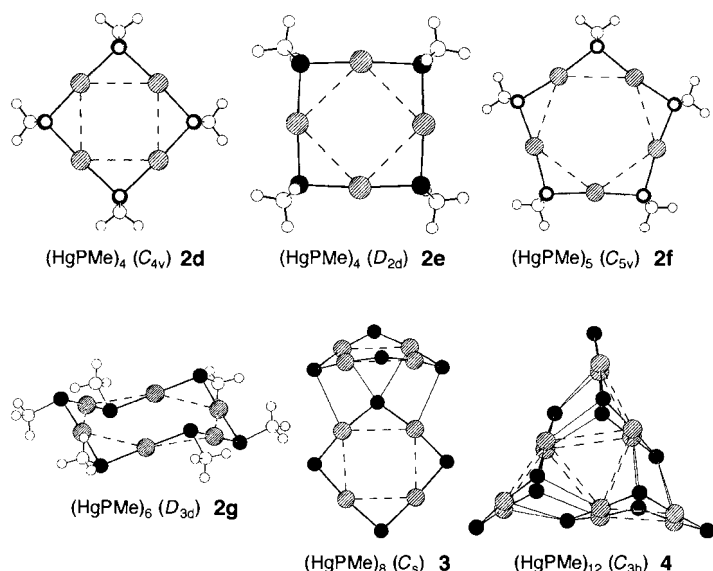


Abb. 3. Molekülstrukturen einiger berechneter Cluster (HgPMe)_n. Die Hg-Atome sind gestrichelt, die P-Atome schwarz, die C-Atome als große (offene) Kreise und die H-Atome als kleine (offene) Kreise dargestellt.

Tabelle 1. Energetik und wichtige Strukturkonstanten der Cluster (HgPMe)_n aus SCF-Rechnungen [a].

<i>n</i>	Verb.	G	Hg-P	P-Hg-P	Hg-P-Hg	ΔE
2	2a	C_{2v}	265	112	68	133.7
2	2b	C_{2v}	264	112	68	133.6
3	2c	C_{3v}	254	156	84	27
4	2d	C_{4v}	250	174	94	0.0
4	2e	D_{2d}	250	175	94	-1.7
5	2f	C_{5v}	249	173	102	-3.3
6	2g	D_{3d}	249	177	101	-5.2
8	3	C_s	250–252	169–173	90–95	-16.5
12	4	C_{3h}	249–251	168–172	92–97	-36.0

[a] G = Punktgruppensymmetrie; Abstände in pm, Winkel in °, $\Delta E = E_{\text{SCF}}[(\text{HgPMe})_n] - E_{\text{SCF}}(\text{HgPMe})$ in kJ mol⁻¹.

weisen die energetisch stabilsten Strukturen stets einen (HgP)_n-Ring auf. Hg ist dabei bevorzugt annähernd linear von den Phosphinidenliganden umgeben (173–179°); diese Schlußfolgerung ergibt sich aus der relativen Stabilität des Tetramers **2d** gegenüber dem gespannten Trimer **2c** und aus der nur geringfügig höheren Stabilität des Pentamers **2f** und Hexamers **2g**. Die Winkel Hg-P-Hg liegen für $n = 4-6$ zwischen 94 und 102°; dabei ist der (HgP)₆-Ring im Hexamer deutlich gewellt. Für die Reste R ist die *trans*-Stellung energetisch geringfügig begünstigt (ca. 1.7 kJ mol⁻¹ gegenüber der *cis*-Stellung).^[8] All-*trans*-Isomere sind jedoch wegen der guten sterischen Abschirmung weniger zur Bildung stabilisierender intermolekularer Komplexe geeignet.

Die berechneten Atomabstände in **2d** bis **2g** zeigen nur unbedeutende Variationen: Hg-P 250 (±1), P-C 189 (±0.5) pm. Dieselben Werte ergaben sich für die Cluster aus zwei (3) oder drei Tetrameren (4), was bereits relativ kleine intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Tetrameren andeutet. Energetisch stabilere Strukturen als die in Abbildung 3 gezeigten wurden nicht gefunden.

Die berechneten P-C-Abstände und die Bindungswinkel in den (HgP)₄-Ringen von **2d** (P-C 189 pm) stimmen gut mit denen aus der Kristallstrukturanalyse von **1** (P-C 188–194 pm) überein. Die berechneten Hg-P-Abstände sind dagegen mit 250 pm um ca. 8 pm größer als im Kristall (242–245 pm). Diese Diskrepanz ist nicht unerwartet: Die attraktiven Dispersionswechselwirkungen zwischen der 5d¹⁰-Unterschale von Hg und den Valenzelektronen von PR führen zu Bindungsverkürzungen, die typisch für Elemente der Kupfer- und Zinkgruppe sind.^[9] Dispersionswechselwirkungen werden in SCF- und DFT-Rechnungen nicht erfaßt, in der MP2-Näherung jedoch gut beschrieben. Entsprechend ergaben MP2-Rechnungen auch Hg-P = 241 pm für das Tetramer **2d**.

Für das Dimer des Tetramers **2d** führen intermolekulare Wechselwirkungen zur Struktur **3** mit einer Bindungsenergie von -16.5 kJ mol⁻¹ relativ zum Tetramer mit C_{4v} -Symmetrie. Die relative Lage der Untereinheiten ist ganz ähnlich wie in **4**, dem Trimer des Tetramers **2d**, so daß dort die verantwortlichen elektrostatischen und Dispersionskräfte in optimaler Weise wirken. Die intermolekularen Hg-P-Abstände werden in der SCF-Rechnung mit 366–373 pm erhalten, d. h. ca. 50 pm größer als die kristallographisch ermittelten. Die erhebliche Diskrepanz ergibt sich daraus, daß die SCF-Näherung die attraktiven Dispersionskräfte nicht erfaßt und die Potentialmulde sehr flach ist.

Experimentelles

4 g (0.5 mmol) [Fe(CO)₄(HgOAc)₂] wurden in 20 mL Toluol suspendiert und 0.12 mL (0.49 mmol) *t*BuP(SiMe₃)₂ zugegeben; es entstand sofort eine orangefarbene

Lösung, aus der binnen 24 h neben gelbem Pulver orangefarbene Nadeln von 1 kristallisierten (Ausbeute 40%). Das gelbe Pulver ist nach den Analysendaten identisch mit 1.

Eingegangen am 23. August 1996 [Z 9486]

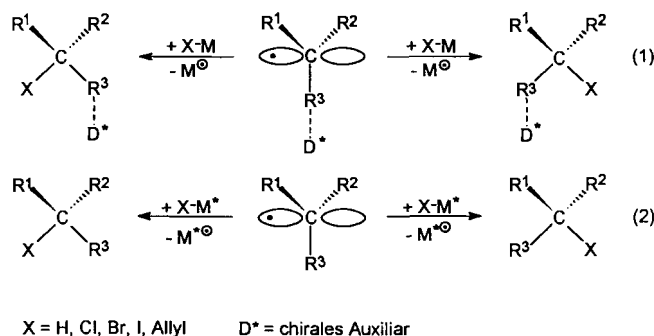
Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Cluster • P-Liganden
Quecksilber

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, H. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; A. Eichhöfer, D. Fenske, *ibid.* **1993**, *105*, 257 bzw. **1993**, *32*, 242.
- [2] J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1681; A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *ibid.* **1993**, *619*, 1360.
- [3] H. Hock, H. Stuhlmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 2097; *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1929**, *62*, 413.
- [4] Röntgenstrukturanalyse: STOE-IPDS-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $T = 200$ K, Gitterkonstanten: $a = b = 1788.8(3)$, $c = 1530.3(2)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 4240(12) \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 218.81$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 10 308 Reflexe, davon 1550 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 83 Parameter (Hg, P anisotrop, C isotrop, Lage der H-Atome für idealisierte Positionen berechnet); $R1 = 0.0434$, $wR2 = 0.1054$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405867 angefordert werden.
- [5] W. Gäde, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 803.
- [6] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [7] Details der Implementierung für SCF: M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104; für DFT: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; für MP2: F. Haase, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907; die Rumpfelektronen 1s–4d von Hg wurden durch ein effektives Kernpotential (ECP-60) unter Einschluß relativistischer Effekte beschrieben: O. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; für H wurde eine Split-valence(SV)-, für C und P eine (SV + Polarisationsfunktionen)-Basis verwendet: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571, für Hg wurde eine (7s,6p,5d)/[6s,3p,2d]-Basis verwendet; in den MP2-Rechnungen wurde für P eine TZVPP-Basis (A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1993**, *100*, 589) und für Hg eine (7s,7p,5d,1f)/[6s,4p,2d,1f]-Basis verwendet; die DFT-Rechnungen basierten auf dem BP-86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; *Phys. Rev. E* **1986**, *34*, 7406; es kam die RI-DFT-Methode zum Einsatz: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; alle Basissätze sind unter ftp.chemie.uni-karlsruhe.de (Eingabe: anonymous) im Verzeichnis pub/basis verfügbar. Für (HgPR)₂ bis (HgPR)₆ wurden SCF-Kraftkonstantenberechnungen durchgeführt: Alle Isomere entsprachen einem lokalen Minimum der Potentialhyperfläche, lediglich für das Pentamer wird eine imaginäre Frequenz berechnet, Symmetrierniedrigung hat aber nur einen nicht signifikanten Einfluß auf Struktur und Energie.
- [8] Die berechnete Energiedifferenz zwischen dem all-*cis*- und dem all-*trans*-Isomer von (HgPR)₄ von 6.8 kJ mol⁻¹ ergibt bei vier *trans*- bzw. *cis*-Stellungen eine Differenz von 1.7 kJ mol⁻¹ für *cis*- und *trans*-Nachbarschaft.
- [9] J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536.

Enantioselective Wasserstoffübertragung von einem chiralen Zinnhydrid auf ein prochirales, kohlenstoffzentriertes Radikal

Michael Blumenstein, Kay Schwarzkopf und
Jürgen O. Metzger*

Radikalische Reaktionen können mit hoher Stereoselektivität ablaufen.^[1] Enantioselective Radikalreaktionen sind zur Zeit allerdings noch eine große Herausforderung. Gegenwärtig wird versucht, dieses Problem auf zwei, prinzipiell unterschiedlichen Wegen zu lösen [Gl. (1), (2)]. Es besteht die Möglichkeit – ganz analog der Carbanion-Chemie – chirale Auxiliare am Radikal anzubringen und damit die Konfiguration des neuen stereogenen Zentrums zu kontrollieren^[1b] [Gl. (1)]. Dabei muß das chirale Auxiliar nicht kovalent an das Radikal gebunden sein. So berichteten Murakata et al. über die enantioselective radikalische Reduktion eines α -Iodlactons mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an einem chiralen Amin und einer Lewis-Säure, wobei das Wasserstoffatom auf ein durch Komplexierung mit dem chiralen Auxiliar in situ gebildetes chirales Radikal übertragen wird.^[2] Über weitere analoge enantioselective H-Übertragungen^[3] sowie intra-^[4] und intermolekulare^[5] Additionen wurde berichtet. Voraussetzung für eine derartige enantioselective Reaktion sind geeignete Koordinationsstellen im Substrat für das chirale Auxiliar. Diese sind bei einer Reaktion entsprechend Gleichung (2), bei der ein chirales Reagens zwischen den enantiotopen Seiten eines Radikals in diastereomeren Übergangszuständen differenziert,^[6] nicht notwendig.



Zinnhydride mit chiralen Liganden sind Wasserstoffdonoren, die prochirale Radikale prinzipiell enantioselectiv abfangen können.^[7] Unter den Bedingungen einer Radikalkettenreaktion geht die Chiralität der Zinnverbindungen nicht verloren,^[8] weshalb so prinzipiell auch katalytische, enantioselective Reaktionen möglich sein sollten.

Wir konnten zeigen, daß chirale Zinnhydride wie 1 den α -Bromester 2 über das prochirale Radikal 3 enantioselectiv zum Ester 4 mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 25% reduzieren.^[9] Die Enantioselectivität war zwar gering, da 1 als Diastereomergemisch vorlag, doch wurde erstmals deutlich, daß enantioselective radikalische Übertragungen von Wasserstoffatomen entsprechend Gleichung (2) möglich sind^[10] und daß

[*] Prof. Dr. J. O. Metzger, Dipl.-Chem. M. Blumenstein, Dipl.-Chem. K. Schwarzkopf
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/798-3329
E-mail: Metzger@fb9oc1.chemie.uni-oldenburg.de