

$V = 6772.2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.216 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2604$, $\mu = 9.0 \text{ cm}^{-1}$. Die Daten wurden bei 193 K auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, gesammelt. Während der Aufnahme wurde keine Zersetzung beobachtet. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ($T_{\text{max}} = 0.678$, $T_{\text{min}} = 0.578$). Von 33430 gemessenen Reflexen (θ -Bereich $2.22^\circ < \theta < 58.04^\circ$; $R_{\text{int}} = 0.034$) wurden 16581 zur Verfeinerung verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit voller Matrix und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Mit Ausnahme der Atome zweier fehlgeordneter und unterbesetzter Solvensmoleküllagen wurden alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden für ideale Positionen berechnet. Die Verfeinerung konvergierte mit $R(4\sigma) = 0.058$ und $wR_2 = 0.174$ (Restelektronendichte $1.097/ -0.733 \text{ e \AA}^{-3}$). Sämtliche Software und die Daten der Beugungsfaktoren sind im SHELXTL- und SHELX93-System enthalten. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100061“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden. The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] B. Fuchs, R. Fröhlich, H. Musso, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1968–1982; C. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach, W.-D. Fessner, *Organometallics* **1986**, *5*, 2091–2096.
- [12] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in speziell konstruierten Zellen mit integrierter Trocknungssäule, die mit hochaktiviertem Aluminiumoxid gefüllt war, durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine in Glas eingeschmolzene Pt-Elektrode mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Ein um die Arbeitselektrode gewickelter Pt-Draht diente als Gegenelektrode. Die Cyclovoltammetrie wurde mit einem Jaissle-Potentiostaten IMP88 und einem PAR 175-Transientenrecorder durchgeführt. Die Oxidationen wurden in einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}(1/1)$ -Gemisch gemessen. Alle Potentiale wurden relativ zu internem Cobaltoceniumperchlorat (-0.96 V gegen Ag/AgCl) bestimmt und anschließend auf Ferrocenium (0.35 V gegen Ag/AgCl) umgerechnet.
- [13] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927; D. A. Foucher, B. Z. Tang, J. Manners, *ibid.* **1992**, *114*, 6246–6248; M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389–1394.
- [14] Genauer: ein Sila-Analogon eines [12]Ferrocenophans; der Index 2 gibt die Zahl der äquivalenten Brücken an. Siehe auch U. T. Mueller-Westhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–717.
- [15] J. Schulz, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 41–86.
- [16] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.

Molekulare kubische Hyperpolarisierbarkeit von (Triphenylphosphan)gold-Komplexen mit systematisch variierten, σ -gebundenem Arylalkinyl-Liganden**

Ian R. Whittall, Mark G. Humphrey,*
Marek Samoc und Barry Luther-Davies

Professor Gerhard Erker gewidmet

Die nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften metallorganischer Verbindungen waren in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen,^[1, 2] wobei sich die meisten dieser

[*] Dr. M. G. Humphrey, I. R. Whittall

Department of Chemistry
Australian National University
Canberra, ACT 0200 (Australien)
Telefax: Int. +6/2490760
E-mail: Mark.Humphrey@anu.edu.au

Dr. M. Samoc, Prof. B. Luther-Davies
Australian Photonics Cooperative Research Centre
Laser Physics Centre
Research School of Physical Sciences and Engineering, Canberra

[**] Organometallic Complexes for Nonlinear Optics, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert. I.R.W dankt für den Australian Postgraduate Research Award (Industry) und M.G.H für ein ARC Australian Research Stipendium. –8. Mitteilung: I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, J. Swiatkiewicz, B. Luther-Davies, *Organometallics* **1995**, *14*, 5493.

Arbeiten mit quadratischer optischer Nichtlinearität befaßten.^[3] Kubische NLO-Aktivität wird dagegen vergleichsweise selten untersucht; insbesondere sind nur wenige Studien bekannt, die sich mit dem Zusammenhang zwischen Struktur und NLO-Aktivität auseinandersetzen, was aber für die systematische Weiterentwicklung dieser Materialien notwendig wäre.^[4] Wir haben nun begonnen, das NLO-Verhalten metallorganischer Verbindungen detailliert zu untersuchen und berichteten kürzlich über die kubischen Hyperpolarisierbarkeiten von (Cyclopentadienyl)bis(phosphan)ruthenium-Komplexen mit σ -gebundenen Arylalkinyl-Liganden.^[4c] Eine Variation des Phosphanliganden (Ersatz von PPh_3 durch PMe_3) beeinflußte die gemessenen NLO-Aktivitäten nur geringfügig, während eine Verlängerung des Arylsubstituenten am Alkinylliganden von 4-Nitrophenyl zu (*E*)-4,4'-Nitrostilben zu einer beträchtlichen Zunahme der NLO-Antwort führte. Allerdings leistete der Dispersionseffekt bei Zwei-Photonen-Absorption einen deutlichen Beitrag zu den gemessenen NLO-Aktivitäten, was eine genaue Untersuchung der Auswirkungen von Strukturänderungen auf die NLO-Eigenschaften verhinderte. Eine wichtige Größe ist in diesem Zusammenhang das Vorhandensein von Absorptionsmaxima bei einer niedrigen Energie von 2ω (ω = Frequenz des Laserstrahls, entspricht in unserem Experiment einer Wellenlänge von 800 nm). Daher waren wir auf der Suche nach einer systematisch aufgebauten Reihe von Alkinylmetall-Komplexen, um eine Minimierung des Zwei-Photonen-Effekts bei 800 nm zu erreichen. Wir stellen hier die Ergebnisse unserer Studien über die Hyperpolarisierbarkeit dritter Ordnung an einigen Alkinyl(triphenylphosphan)gold-Komplexen vor. Im Vergleich mit den bereits untersuchten Rutheniumkomplexen sind die linearen optischen Absorptionsmaxima für alle hier beschriebenen Goldkomplexe zu höheren Energien als 2ω verschoben. Dies verringert die durch die Zwei-Photonen-Zustände entstehenden Störungen und läßt Schlüsse über den Einfluß der Variation des Alkinylliganden auf die kubische NLO-Aktivität zu.

Die von uns untersuchten Komplexe (Schema 1) wurden nach Literaturvorschriften

synthetisiert^[3b, 5] und

die NLO-Aktivitäten

dritter Ordnung mit

der Z-Scan-Methode

bestimmt.^[6] Aus den

Z-Scan-Daten ergeben

sich zwar keine In-

formationen über das

zeitliche Verhalten der

NLO-Antwort, es

konnte damit jedoch

schnell nachgewiesen

werden, daß die kubische

NLO-Aktivität in

Alkinylmetall-Komplexe

auf elektronische

Faktoren zurückzuführen

ist.^[4c] Unsere Meß-

ergebnisse sind in Ta-

belle 1 zusammenge-

faßt; für die Verbin-

dungen **1** und **2**

konnten keine exakten

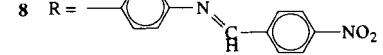
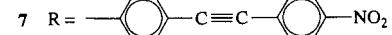
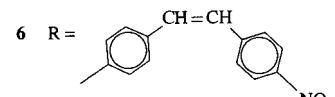
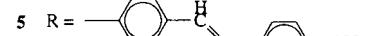
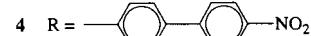
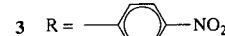
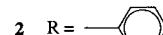
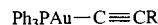
Werte, sondern ledig-

lich obere Grenzen der

NLO-Aktivitäten an-

gegeben werden. Aus

dem Vergleich der Er-



Schema 1. Zusammenstellung der untersuchten Alkinylgold-Komplexe.

Tabelle 1. Parameter der linearen und kubisch nichtlinearen optischen Antwort für die Komplexe 1–8 [a].

Komplex	λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	γ_{800} [10^{-36} esu]	
		Realteil	Imaginärteil
1	275(0.2), 268(0.3)	180 \pm 100	
2	296(1.3), 282(3.0), 268(2.7)	39 \pm 20	
3	338(2.5)	120 \pm 40	20 \pm 50
4	350(2.9), 287(1.8), 274(1.9)	540 \pm 150	120 \pm 50
5	386(3.8), 303(2.0)	1200 \pm 200	470 \pm 150
6	362(2.0), 298(2.8)	420 \pm 150	92 \pm 30
7	362(3.6), 301(3.2)	1300 \pm 400	560 \pm 150
8	392(2.1), 297(3.2)	130 \pm 30	330 \pm 60

[a] Alle Messungen wurden in THF durchgeführt. Alle Komplexe sind bei 800 nm optisch transparent.

gebnisse lassen sich mehrere Schlußfolgerungen ziehen: Der Ersatz von 4-H in **2** durch 4-NO₂ in **3** bewirkt eine deutliche Zunahme der NLO-Aktivität. Im Gegensatz zu allen Alkinylruthenium-Komplexen mit Nitrogruppen, deren γ -Werte negativ sind, weisen alle hier untersuchten Alkinylgold-Komplexe, die eine Nitrogruppe enthalten, positive γ -Werte auf.^[4c] Dies steht in Einklang mit einer stark verminderten Zwei-Photonen-Dispersion. Es sollte allerdings betont werden, daß bei den Verbindungen **3–8** ein in γ enthaltener Imaginärteil (in Verbindung mit nichtlinearer Absorption) darauf hindeutet, daß eine elektronische Resonanzverstärkung immer noch auftritt, wenn auch deutlich verringert gegenüber der der Rutheniumkomplexe. Eine Kettenverlängerung des Alkinylchromophors in **4–7** führt verglichen mit **3** zu einem drastischen Anstieg der NLO-Aktivität. Mit den vorliegenden Ergebnissen ist es möglich, zwischen den Effekten, die die Einführung unterschiedlicher verbrückender Elemente bewirkt, zu differenzieren. Doppel- (in **5**) und Dreifachbindungen (in **7**) erweisen sich als deutlich effektiver als eine einfache Biphenyl-Verknüpfung (in **4**), da die Torsionsbewegungen von Polyphenylgruppen wahrscheinlich zu einer eingeschränkten Coplanarität und damit zu einer ineffizienteren π -Delokalisierung führen. Auch die Auswirkungen der stereochemischen Verhältnisse in olefinischen Brückeneinheiten wurden untersucht: Für den *E*-konfigurierten Komplex **5** ist γ ca. dreimal größer als für das *Z*-konfigurierte Analogon **6**. Obwohl die π -Elektronensysteme in **5** und **6** gleich weit ausgedehnt sind, bewirkt die *E*-Konfiguration eine stärkere Ladungstrennung für den wichtigen Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergang. (Die Differenz des Dipolmoments in Grund- und angeregtem Zustand liefert einen wichtigen Beitrag zu einem der drei Terme, die γ nach dem aus der Störungstheorie abgeleiteten Drei-Stufen-Modell beeinflussen.^[7]) Allerdings ist die Gültigkeit dieses Modells für metallorganische Komplexe, wie sie hier betrachtet werden, nicht erwiesen. Auch Beiträge der Oszillatorstärke können bedeutsam sein; diese ist in Verbindung **5** doppelt so hoch wie in Verbindung **6**.) Weiter haben wir den Einfluß des Brückeneatoms untersucht, indem die CH-Einheit in **5** durch ein Stickstoffatom (→ **8**) ersetzt wurde.

Erstaunlicherweise verringert sich γ in **8** im Vergleich zu **5** um eine ganze Größenordnung, was mit der schlechteren π -Elektronen-Delokalisierung bei Anwesenheit elektronegativer Atome zu erklären ist. Zwischen den relativen Beträgen von γ und β (für welche aus Hyper-Rayleigh-Streuexperimenten bei 1064 nm die Reihenfolge **1** < **2** < **3** < **4** < **6** \approx **7** < **8** < **5** aufgestellt werden konnte)^[3b] besteht eine große Ähnlichkeit. Dies steht in Einklang mit einem „Kaskadeneffekt“, obwohl die relative Reihenfolge nicht identisch ist. Bedeutsame Unterschiede zwischen den quadratischen sowie den kubischen NLO-Aktivitäten dieser Komplexe sind der niedrige γ - und der hohe β -Wert für den

Imino-verbrückten Komplex **8** verglichen mit dem hohen γ , aber eher niedrigen β -Wert für die Acetylen-verbrückte Verbindung **7**. Komplex **8** ist die einzige Verbindung aus dieser Reihe, bei welcher der Imaginärteil von γ größer als der Realteil ist, wobei dieser Realteil einerseits durch die Nähe zum Zwei-Photonen-Absorptionspeak und andererseits durch starke Dispersionseffekte erniedrigt werden könnte. Die Verschiedenartigkeit der mit **7** erhaltenen Ergebnisse weist darauf hin, daß für optimale quadratische und kubische NLO-Aktivitäten bei metallorganischen Komplexen unterschiedliche Alkinylliganden erforderlich sind.

Der Einfluß des Zentralmetalls auf die β - und γ -Werte variiert: die quadratischen NLO-Aktivitäten von Alkinyl(cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium-Komplexen sind drei- bis fünfmal höher als die der entsprechenden Alkinyl(triphenylphosphan)gold-Komplexe,^[3b] da das leichter oxidierbare Ruthenium(II)-Zentrum (18-Elektronen-System) ein besserer Donor ist als das schwerer zu oxidierende Gold(I)-Zentrum (14-Elektronen-System). Im Gegensatz dazu sind die Absolutbeträge der kubischen NLO-Aktivitäten für die „langkettigen“ Alkinyl(triphenylphosphan)gold-Komplexe **5** und **7** zwei- bis dreimal höher als für die analogen (Cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium-Komplexe, obwohl bei letzteren mit der Cyclopentadienylgruppe und einem zusätzlichen Triphenylphosphanliganden bessere Möglichkeiten zur Delokalisierung (und Polarisierung) sowie eine beträchtliche Steigerung der Dispersion gegeben sind. Daraus kann abgeleitet werden, daß man verschiedene Zentralmetalle benötigt, um erhöhte quadratische und kubische NLO-Aktivitäten von Organometallkomplexen zu erhalten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die kubischen molekularen NLO-Aktivitäten metallorganischer Komplexe wurden bereits zusammenfassend dargestellt.^[2, 4] Die höchsten NLO-Aktivitäten (bis zu 4933×10^{-36} esu) werden für Oligomere beschrieben,^[8] wobei eine Kettenverlängerung durch Oligo- und Polymerisierung einen Anstieg der γ -Werte bewirkt. Die NLO-Aktivitäten von **5** und **7** sind bei weitem die höchsten, die jemals für monomere Organometallkomplexe vorgestellt wurden, sie gelangen sogar in die Nähe der Spitzenwerte von Oligomeren. Entscheidend für die NLO-Antwort dieser metallorganischen Chromophore ist ein endständiges Metallzentrum am Alkinylliganden, wobei die NLO-Aktivität der Alkinylvorstufen sich nicht wesentlich von der des Lösungsmittels unterscheidet. Es ist jedoch möglich, daß schon ein Metallzentrum ausreichen könnte. Alkinylmetall-Oligomere und -Polymere ziehen aufgrund ihrer möglichen NLO-Eigenschaften derzeit großes Interesse auf sich,^[9] es könnte sich allerdings auch lohnen, endständig metallierte organische Oligo- und Polymere zu untersuchen.

Experimentelles

Für die bei 800 nm durchgeführten Messungen wurde ein Coherent Mira Argon gepumpter Titan-Saphir-Laser verwendet, der eine Mode-locked-Serie mit ca. 100-Femtosekunden-Pulsen erzeugt, kombiniert mit einem rückgekoppelten Titan-Saphir-Verstärker, der mit einem gepulsten, frequenzverdoppelten YAG-Laser (Spectra Physics GCR) im Q-Switch-Betrieb bei 30 Hz gepumpt wird und mit Chirped-pulse-Amplification arbeitet. Die THF-Lösungen wurden in einer Glasküvette mit 0.1 cm Lichtweg vermessen. Für jede Verbindung wurden die Z-Scans bei zwei Konzentrationen aufgenommen und der Real- sowie Imaginärteil der nichtlinearen Phasenänderung durch numerische Anpassung bestimmt. [6] Real- und Imaginärteil der Hyperpolarisierbarkeit des gelösten Stoffes wurden dann unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit von der Konzentration berechnet. Die NLO-Aktivitäten und Lichtintensitäten wurden durch Vermessen einer 1 mm dicken Quarzplatte kalibriert, für welche ein nichtlinearer Brechungsindex $n_2 = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ angenommen wurde.

Eingegangen am 20. August 1996 [Z 9475]

Stichworte: Alkinylkomplexe · Gold · Nichtlineare Optik

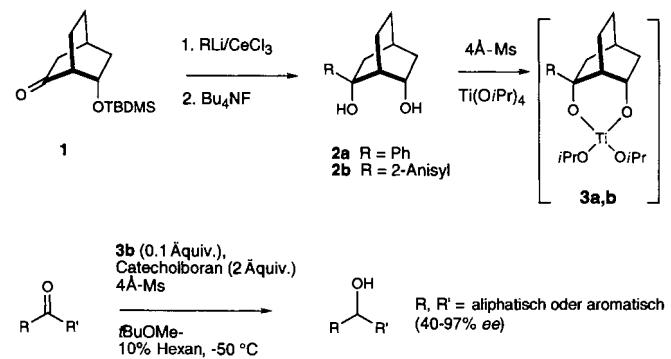
- [1] a) H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 349; b) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21.
- [2] S. R. Marder in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, S. 115.
- [3] Bezuglich der β -Werte von Acetylidmetall-Komplexen vgl.: a) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics* **1996**, *15*, 1935; b) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, A. Persoons, D. C. R. Hockless, *Organometallics*, in Druck.
- [4] a) S. Ghosal, M. Samoc, P. N. Prasad, J. J. Tufariello, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 2847; b) L. K. Myers, D. M. Ho, M. E. Thompson, C. Langhoff, *Polyhedron* **1995**, *14*, 57; c) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, J. Swiatkiewicz, B. Luther-Davies, *Organometallics* **1995**, *14*, 5493.
- [5] a) R. Cross, M. F. Davidson, A. J. McLennan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C37; b) M. I. Bruce, E. Horn, J. G. Matisons, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1163.
- [6] M. Sheikh-bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26*, 760.
- [7] a) M. G. Kuzyk, C. W. Dirk, *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 5098; b) C. W. Dirk, L.-T. Cheng, M. G. Kuzyk, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *43*, 27; c) C. W. Dirk, N. Caballerro, M. G. Kuzyk, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 733.
- [8] P. L. Porter, S. Guha, K. Kang, C. C. Frazier, *Polymer* **1991**, *32*, 1756.
- [9] a) A. P. Davey, D. J. Cardin, H. J. Byrne, W. Blau in *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 391; b) S. Guha, C. C. Frazier, W. P. Chen, P. Porter, K. Kang, S. E. Finberg, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, *1105*, 15.

Neue Liganden für die Titan(IV)-induzierte asymmetrische Reduktion von Ketonen mit Catecholboran**

Fredrik Almqvist, Lillemor Torstensson, Anette Gudmundsson und Torbjörn Frejd*

Die enantioselektive Reduktion von Ketonen^[11] ist eine wichtige Reaktion, denn die resultierenden optisch aktiven Alkohole können für viele Synthesen komplexer Zielmoleküle verwendet werden. Besonders attraktiv sind unter milden Bedingungen durchführbare Reduktionen, bei denen das chirale Hilfsreagens nur in katalytischen Mengen verwendet wird, wie im Fall der Reduktionen durch Boran in Gegenwart von Oxazaborolidinen^[2–9] oder Titan-TADDOLaten.^[10, 11] Wir beschäftigen uns mit optisch aktiven Bicyclo[2.2.2]octan-Derivaten und interessieren uns für die Entwicklung dieser Verbindungen zu neuen, chiralen, zweizähnigen Liganden. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse mit (1*R*,2*R*,4*S*,6*S*)-2-Phenylbicyclo[2.2.2]octan-2,5-diol **2a** und (1*R*,2*R*,4*S*,6*S*)-2-(2-Anisyl)bicyclo[2.2.2]octan-2,5-diol **2b** bei der Ti^{IV}-katalysierten Reduktion von Ketonen mit Catecholboran. Als Name für Diole, die sich von einem Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst ableiten, schlagen wir „BODOLE“ (Bicyclo[2.2.2]octandiole) vor.

Die BODOLE **2a** und **2b** (Schema 1) wurden mit hoher Enantiomerenreinheit ($\geq 98\% ee$) in einfacher Weise dargestellt, indem man das entsprechende RLi/CeCl₃-Reagens^[12, 13] zu den O-TBDMS-geschützten (TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl), optisch aktiven Hydroxyketonen **1**^[14] gab und anschließend die



Schema 1. Synthese der Ti-BODOL-Komplexe **3a** und **3b** und deren Anwendung bei der Reduktion von Ketonen mit Catecholboran. Ms = Molekularsieb.

Schutzgruppe entfernte. Die Katalysatoren **3a** und **3b** konnten dann durch Umsetzung der BODOLE bei 0 °C mit Ti(OiPr)₄ im Verhältnis 1.2:1 in Gegenwart von Molekularsieb (Union Carbide Type A, 4 Å) und anschließendem Aufbewahren der Mischung bei Raumtemperatur für ca. 12 h erhalten werden. BODOL wurde in geringem Überschuss verwendet, um Ti(OiPr)₄ vollständig umzusetzen. Eine Reduktion durch diese achirale Lewis-Säure über eine Komplexierung der Ketone wird somit vermieden. Um einen effektiven Ligandenaustausch zu erreichen, ist es wichtig, daß das pulverisierte Molekularsieb bei 400 °C für 5–7 h aktiviert wird. Durch wesentlich längeres Erhitzen bei dieser Temperatur wird das Molekularsieb deaktiviert, niedrigere Temperaturen (100–300 °C) reichten nicht aus. Wir empfehlen, die Menge an Molekularsieb konstant zu halten (11 bis 36 g pro mmol BODOL).

Lindsley und DiMare zeigten kürzlich die Wirksamkeit eines von Tartrat abgeleiteten Titan-TADDOLates als Katalysator (0.05 Äquiv.) bei der asymmetrischen Reduktion von Acetophenon mit BH₃ · THF (24% ee).^[10] Höhere Enantiomerenüberschüsse (bis zu 84%) konnten später von Giffels et al. erhalten werden, indem sie Catecholboran und ein Titan-TADDOLat mit bicyclischem Gerüst verwendeten.^[11] Es lag daher nahe, auch unsere Katalysatoren **3a** und **3b** in dieser Art Reaktion einzusetzen, wie in Schema 1 veranschaulicht wird. Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die absolute Konfiguration der erhaltenen Alkohole wurde für die Reduktionen von Acetophenon und von Hept-6-in-2-on überprüft. Demnach ergeben

Tabelle 1. Asymmetrische Reduktion von Ketonen mit Catecholboran in Gegenwart von ca. 0.1 Äquiv. **3a** oder **3b** [a].

Eintrag	Edukt	Kat.	Ausb. Alkohol [%]	ee [%]	Reaktions- dauer [h]
1	Acetophenon	3a	47	89 (<i>R</i>)	7.5
2		3b	>97	97 (<i>R</i>)	4.5
3	Propiophenon	3a	<40	<15	5
4		3b	48	76	10
5	Octan-3-on	3a	46	23	7.5
6		3b	81	40	5
7	Hept-6-in-2-on	3a	97	60 (<i>R</i>)	7.5
8		3b	>98	83 (<i>R</i>)	5
9	Octan-2-on	3a	>97	62–75	2.5–5
10		3b	>98	79	5
11	Hexan-2-on	3a	>98	66	4
12		3b	>98	75	4.5
13	2-Methylcyclohexanon	3a	67/28 [b]	25; 35 [c]	3
14		3b	63/37 [b]	45; 74 [c]	9.5

[a] Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse (ee) wurden durch Gaschromatographie an chiraler Phase bestimmt. [b] *trans/cis*-Verhältnis. [c] ee des *trans*- oder *cis*-Isomers.

[*] Prof. T. Frejd, F. Almqvist, L. Torstensson, A. Gudmundsson
Organic Chemistry 1
Department of Chemistry
Lund University, P.O. Box 124, S-221 00 Lund (Schweden)
Telefax: Int. +46/2227203
E-mail: Torbjorn.Frejd@orgk1.lu.se

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Research Council gefördert. Prof. Andrew Greene danken wir für eine Probe des Acetylenketons und des entsprechenden optisch aktiven Alkohols.