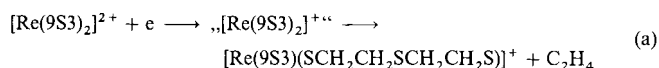


hen Ethen und der gelbbraune Dithiolatrhenum(III)-Komplex $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$, der in 90% Ausbeute als BF_4^- -Salz isoliert werden kann [Gl. (a)]. Die Struktur dieses



Komplexes wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 5).^[8] Das Metallzentrum ist nahezu perfekt oktaedrisch umgeben, und von der fehlenden „Ethenheit“ abgesehen weicht die Struktur nur geringfügig von der des $[\text{Re}(\text{9S3})_2]^{2+}$ -Ions ab.

Das entstehende Ethen wurde quantitativ aufgefangen und gaschromatographisch sowie massenspektrometrisch identifiziert. Der analoge gelbe Technetiumkomplex $[\text{Tc}(\text{9S3})_2]^{2+}$ ^[9] reagiert ähnlich zum violetten Ion $[\text{Tc}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$. Dieselben Produkte werden auch nach Reaktionen der Komplexe mit anderen Reduktionsmitteln wie Zinkmetall und – im Fall von Rhenium – Chrom sowie Zinnchlorid bei der Technetiumverbindung erhalten, was deutlich macht, daß die C-S-Bindungsspaltung eine einfache Folge der Elektronenübertragung auf das $[\text{M}(\text{9S3})_2]^{2+}$ -Ion (M = Re, Tc) und nicht etwa eine komplexere Reaktion ist, die spezifisch unter Beteiligung von Ascorbinsäure abläuft. Auch bei der elektrochemischen Reduktion des $[\text{Re}(\text{9S3})_2]^{2+}$ -Ions an einer Platinelektrode bilden sich an der Elektrodenoberfläche Ethenblasen. Versuche, 9S3-Komplexe von Metallen mit höheren Gruppennummern (Rh^{III} , Fe^{II}) mit Ascorbinsäure zu reduzieren, schlugen fehl; es bildete sich kein Ethen. Es scheint daher, als verstärkte das sechste Elektron in den t_{2g} -Orbitalen die Rückbindung so, daß die Besetzung des C-S- σ^* -Orbitals ausreicht, um die C-S-Bindung zu spalten und Ethen freizusetzen, wenn die t_{2g} -Orbitale ausreichend hohe Energien aufweisen. FAB-MS-Untersuchungen (FAB = Fast Atom Bombardment) zufolge spaltet das $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$ -Ion im Spektrometer weitere Ethenmoleküle ab, was zu folgenden Signalen führt: 519 (M^+ , 100%), 491 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 463 ($M^+ - 2(\text{C}_2\text{H}_4)$), 435 ($M^+ - 3(\text{C}_2\text{H}_4)$), 403 ($M^+ - 3(\text{C}_2\text{H}_4) - \text{S}$) und 375 ($M^+ - 4(\text{C}_2\text{H}_4) - \text{S}$). Auch die Vorstufe $[\text{Re}(\text{9S3})_2]^{2+}$ spaltet im FAB-Massenspektrometer Ethen ab.

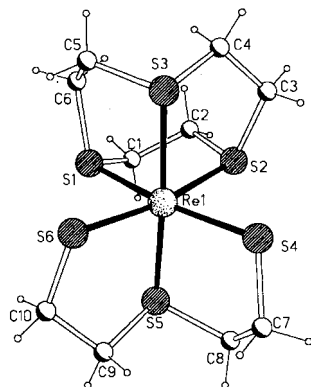


Abb. 5. Struktur von $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$ im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: Re-S1 2.436(2), Re-S2 2.463(2), Re-S3 2.393(2), Re-S4 2.256(2), Re-S5 2.346(2), Re-S6 2.272(2), S1-C1 1.822(8), S1-C6 1.829(9), S2-C2 1.819(9), S2-C3 1.818(9), S3-C4 1.847(9), S3-C5 1.830(8).

Die hier beschriebenen Trends, die sich an den Strukturen und am chemischen Verhalten zeigen, sind experimentelle Belege, die zwingend die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse stützen, nach denen die Thioetherliganden nicht nur als π -Acceptoren in Thioetherkomplexen fungieren (besonders wenn das Metallzentrum d-Orbitale mit relativ hohen Energien aufweist), sondern daß auch die π -Acceptororbitale der Liganden beträchtlichen C-S- σ^* -Charakter haben und ausreichend Elektronendichte aufnehmen können, um die C-S-Bindungsspaltung zu ermöglichen.

Die hier beschriebenen Trends, die sich an den Strukturen und am chemischen Verhalten zeigen, sind experimentelle Belege, die zwingend die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse stützen, nach denen die Thioetherliganden nicht nur als π -Acceptoren in Thioetherkomplexen fungieren (besonders wenn das Metallzentrum d-Orbitale mit relativ hohen Energien aufweist), sondern daß auch die π -Acceptororbitale der Liganden beträchtlichen C-S- σ^* -Charakter haben und ausreichend Elektronendichte aufnehmen können, um die C-S-Bindungsspaltung zu ermöglichen.

Experimentelles

Strukturparameter wurden vom Cambridge Crystallographic Data Centre erhalten. Um In-plane- und Out-of-plane-C-S-Bindungen zu identifizieren, wurden Bilder der Strukturen am Computer (Iris Indigo², Silicon Graphics) erzeugt und untersucht.

Zu einer Lösung aus $[\text{Re}(\text{9S3})_2][\text{BF}_4]_2$ (200 mg, 0.27 mmol) in 5 mL Wasser wurde Ascorbinsäure (80 mg, 0.45 mmol) gegeben. Nach 2 h Rühren wurde der rotbraune Feststoff isoliert und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Wasser erhielt man $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})][\text{BF}_4]$ (140 mg, 86%) in Form von Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse: ber. C 31.7, H 5.3; gef. C 31.6, H 5.2.

Eingegangen am 25. November 1996 [Z 9819]

Stichworte: Bindungstheorie • Rhenium • S-Liganden • Technetium

- [1] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1310–1311.
- [2] D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4064–4065.
- [3] S.-X. Xiao, W. C. Troglor, D. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7033–7037.
- [4] H.-B. Kraatz, H. Jacobsen, T. Ziegler, P. H. Boorman, *Organometallics* **1993**, *12*, 76–80.
- [5] S. R. Cooper, S. C. Rawle, *Struct. Bonding (Berlin)* **1990**, *72*, 1–72.
- [6] Quanta, version 4.1, Biosym/Molecular Simulations, San Diego, CA, **1995**.
- [7] S. R. Cooper, S. O. C. Matondo, P. Mountford, D. J. Watkin, W. B. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 161–162.
- [8] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{ReS}_6$; Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$; orthorhombisch, *Pbca* (Nr. 61); $a = 12.091(2)$, $b = 14.223(3)$, $c = 20.534(4) \text{ Å}$; $V = 3.531.2(12) \text{ Å}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.278 \text{ g cm}^{-3}$; $5.2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$; ω -Scans; $T = 293 \text{ K}$; 3107 Reflexe (2157 mit $F > 4\sigma(F)$), Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (ψ -Scans) wurden angewendet; $\mu = 7.619 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.785–1.000. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92); die Verfeinerung mit Kleinst-Quadrat-Methoden gegen F^2 (SHELXTLplus) für 197 Parameter und $F > 4\sigma(F)$ ergab $R1 = 0.0360$, wR gegen F^2 für alle Daten war 0.1047. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und in der Verfeinerung berücksichtigt. Max./min. Restelektronendichte -1.890 e Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100221“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [9] D. J. White, H.-J. Küppers, A. J. Edwards, D. J. Watkin, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5351–5352.

Enzymatische Racematspaltung von Alkoholen gekoppelt mit Ruthenium-katalysierter Racemisierung des Substrat-Alkohols**

Anna L. E. Larsson, B. Anders Persson und Jan-E. Bäckvall*

Professor Henri B. Kagan gewidmet

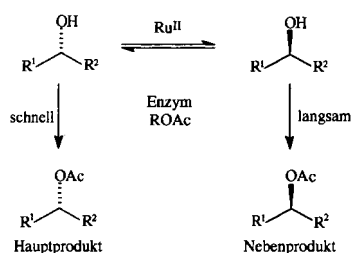
Die enzymatische Racematspaltung hat sich zu einem nützlichen Werkzeug in der organischen Synthese entwickelt.^[1, 2] Als besonders erfolgreich erwiesen sich dabei Prozesse zur Hydrolyse von Estern und zur Acylierung von Alkoholen. Bei der klassischen enzymatischen Racematspaltung ergeben die Reaktionen jedoch lediglich eine maximale Ausbeute von 50% bezogen auf das Racemat. Um diese Einschränkung aufzuheben, könnte das Substrat während der Racematspaltung kontinuierlich race-

[*] Prof. J.-E. Bäckvall, A. L. E. Larsson, B. A. Persson
Department of Organic Chemistry
Uppsala University
Box 531, S-75121 Uppsala (Schweden)
Telefax: Int. + 46-18-508542
E-mail: jeb@kemi.uu.se

[**] Erste Untersuchungen über die Racemisierung von Alkoholen wurden von Dr. Ratan L. Chowdhury durchgeführt, und wir danken für seinen Beitrag zu dieser Arbeit. *Candida-antarctica*-Komponente-B-Lipase, Novozym 435, wurde von Novo Nordisk A/S, Dänemark, zur Verfügung gestellt. Diese Arbeit wurde vom Swedish National Science Research Council gefördert.

misert werden, was zu einem effizienten Einsatz aller Ausgangsmaterialien führen würde. Diesem Konzept wurde in der letzten Zeit vermehrt Interesse entgegengebracht, und einige Anwendungen wurden vorgestellt.^[2–6]

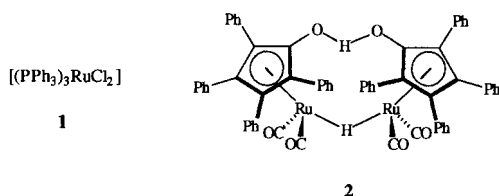
Während unserer Studien über Ruthenium-katalysierte Transferhydrierungen beobachteten wir, daß Alkohole schnell am α -Kohlenstoffatom isomerisieren, was zu Racemisierung oder Epimerisierung führt.^[7–9] Versuche, mit chiralen Liganden eine Ruthenium-katalysierte asymmetrische Transferhydrierung zu erhalten, führten wegen der Racemisierung des Produktes^[10] nicht zum Erfolg, wie auch von anderen Arbeitsgruppen bei Verwendung des gleichen Katalysators gefunden wurde.^[11] Mit den bei



Schema 1. Enzymatische Racematspaltung unter Substrat-racemisierenden Bedingungen.

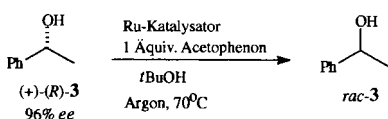
Substrat-racemisierenden Bedingungen („asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung“^[13]) (Schema 1).

Mit katalytischen Mengen an **1** wird *cis*-2-Methylcyclohexanol epimerisiert und enantiomerenreiner α -Methylbenzylalkohol (+)-(*R*)-**3** racemisiert. Für eine effiziente Isomerisierung



war es nötig, ein Keton als Cokatalysator zu verwenden, um die Ruthenium-katalysierte Transferhydrierung zu fördern.^[9a] Daher wurden die korrespondierenden Ketone 2-Methylcyclohexanon und Acetophenon eingesetzt. Die Epimerisierung von *cis*-2-Methylcyclohexanol verlief mäßig schnell,^[14] während die Racemisierung von (+)-(*R*)-**3** bei Verwendung von 2 Mol-% des Katalysators in Gegenwart von Base innerhalb von 4 h beendet war (Schema 2). Die letztgenannte Reaktion hing sehr stark von den Bedingungen ab; bei einigen Reaktionen wurde der Katalysator deaktiviert, und die Racemisierung kam zum Stillstand.

Wegen der Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Reaktionen mit Katalysator **1** wendeten wir unsere Aufmerksamkeit dem Ruthenium-Katalysator **2** zu.^[15] Dieser ist weniger empfindlich und kann über längere Zeit ohne Desaktivierung eingesetzt werden.^[9c, d] Die Reaktion von (+)-(*R*)-**3** in Gegenwart von 2 Mol-% Katalysator **2** und 1 Äquiv. Acetophenon in



Schema 2. Ruthenium-katalysierte Racemisierung von (+)-(*R*)-**3**. Reaktionsbedingungen: 2 Mol-% **1**, 10 Mol-% NaOH, 4 h oder 2 Mol-% **2**, 45 h.

*t*BuOH führte bei 70 °C zu vollständiger Racemisierung innerhalb von 45 h (Schema 2).

Die Ruthenium-katalysierte Racemisierung von (+)-(*R*)-**3** wurde mit einer Enzym-katalysierten Umesterung unter Verwendung von *Candida-antarctica*-Komponente-B-Lipase (Novozym 435, N-435) kombiniert.^[16] Die mit Katalysator **1** in Verbindung mit dem Enzym und dem Acyldonor erhaltenen Ergebnisse waren unbefriedigend, und die schnelle Racemisierung mit diesem Katalysator konnte in Gegenwart des Enzyms nicht reproduziert werden. Die Kombination aus Katalysator **2** und Enzym erbrachte bessere Resultate ([Gl. (a)] und Tabelle 1).

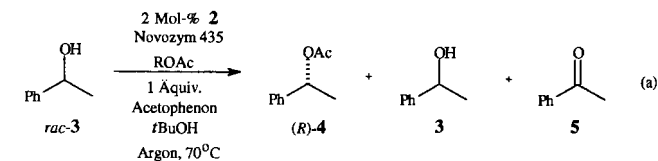


Tabelle 1. Enzymatische Racematspaltung von α -Methylbenzylalkohol (*rac*-**3**) gekuppelt mit Ruthenium-katalysierter Racemisierung unter Einsatz von Katalysator **2** [a].

Eintrag	ROAc (Äquiv.)	<i>t</i> [h]	(<i>R</i>)- 4 : 3 : 5 [b]	<i>ee</i> von (<i>R</i>)- 4 [%]
1	(5.5)	17	50:0:50	> 99.5 [c]
2	(5)	24	72:0:28	> 99.5 [d]
3	(3)	70	88:12:0	> 99.5 [d]
4 [e]	(3)	87	100:0:0 92% isol. Ausb. an (<i>R</i>)- 4	> 99.5 [d]

[a] Die Reaktion wurde im 2-mmol-Maßstab durchgeführt mit 2 Mol-% des Komplexes **2**, 1 Äquiv. Acetophenon, 50 mg Novozym 435 und dem Acyldonor (ROAc) in 5 mL *t*BuOH bei 70 °C unter Argon. [b] Der Umsatz und das Produktverhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch und mit GC bestimmt. Die relativen Mengen des gebildeten Acetophenons (**5**) wurden bezüglich der zugesetzten Menge an Acetophenon korrigiert. [c] Der *ee*-Wert wurde bei (*R*)-**4** direkt mit chiraler HPLC auf einer Chiralcel-OD-H-Säule mit 5 % *i*PrOH in Hexan bestimmt, 0.5 mL min^{−1}. [d] Der *ee*-Wert wurde bei dem zu (*R*)-**4** korrespondierenden Alkohol (z. B. (+)-(*R*)-**3**), durch chirale HPLC unter den gleichen Bedingungen wie für das Acetat bestimmt. [e] Die Umsetzung wurde mit der Hälfte der unter [a] eingesetzten Reagentien durchgeführt (1 mmol).

Zuerst prüften wir Vinylacetat als Acyldonor. Obwohl sich der Alkohol vollständig umgesetzt hatte, wurden nur 50 % des Acetats erhalten. Der Grund hierfür ist, daß der bei Verwendung dieses Acyldonors gebildete Acetaldehyd als Wasserstoff-Acceptor reagiert und den Substrat-Alkohol zum Keton oxidiert.^[17]

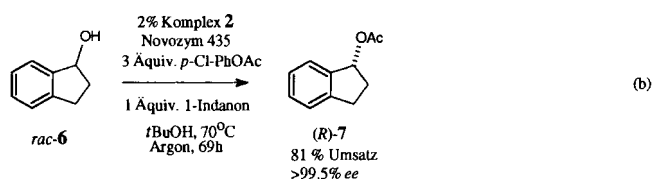
Mit Isopropenylacetat, aus dem sich im Acylierungsschritt Aceton bildet, tritt das gleiche Phänomen auf, allerdings in geringerem Ausmaß als mit Vinylacetat. In diesem Fall wurden 72 % des Substrats in (*R*)- α -Methylbenzylacetat (*R*)-**4** überführt, und die verbleibenden 28 % wurden oxidiert (Tabelle 1, Eintrag 2). Die Bildung von Isopropylalkohol wurde durch GC-Analyse bestätigt. Das Produkt wurde hydrolysiert und der *ee*-Wert des Alkohols zu > 99.5 % bestimmt.

Um die Effizienz der Trennung weiter zu erhöhen, wurde ein Acyldonor benötigt, der den Ruthenium-Katalysator nicht stört. Alkenylacetate sollten deshalb nicht verwendet werden, weil sie Carbonylverbindungen bilden. Ebenso sollten Ester, die in der Umesterung in Alkohole mit Wasserstoffatomen in α -Stellung übergehen, vermieden werden, denn solche Alkohole

werden mit dem Substrat um den Ruthenium-Katalysator konkurrieren. Deshalb zogen wir die Verwendung eines Arylacetats in Betracht, das aktiviert sein sollte, um den Acyltransfer vom Phenol zum Alkohol-Substrat zu begünstigen. Das durch diesen Acyldonor gebildete Phenol sollte den Rutheniumkatalysator nicht stören. Phenylacetat erwies sich bei der Umesterung als nicht aktiv genug, und wir setzten deshalb die halogenierten Derivate *p*-Chlorphenylacetat und 2,3,5-Trichlorphenylacetat ein. Diese erwiesen sich als exzellente Acyldonoren in der N-435-katalysierten Acylierung von *rac*-3.

Mit der Kombination aus Ruthenium-Katalysator **2**, *p*-Chlorphenylacetat und dem Enzym N-435 ergab die Reaktion mit *rac*-3 enantiomerenreines (*R*)-4 (> 99.5% *ee*) bei hohem Umsatz (Tabelle 1, Einträge 3 und 4). Im besten Fall lag der Umsatz von *rac*-3 zu enantiomerenreinem Acetat (*R*)-4 bei > 99% (> 99.5% *ee*).

In ersten Untersuchungen wurde racemisches 1-Indanol (*rac*-6) mit *p*-Chlorphenylacetat in der Gegenwart des Enzyms und des Ruthenium-Katalysators **2** umgesetzt. Es ergab sich ein Umsatz von 81% zum Acetat (*R*)-7 mit > 99.5% *ee* [Gl. (b)].



Ein Vorteil bei diesen Chlorphenylacetaten ist, daß die Geschwindigkeit der Umesterung über die Zahl der Halogenatome variiert werden kann, um sie so der Geschwindigkeit der Metallkatalysierten Racemisierung eines gegebenen Alkohols anzupassen.

Während unserer Arbeiten berichteten Williams et al. über ähnliche Studien zur Metall-katalysierten Racemisierung von Alkoholen in Kombination mit enzymatischer Racematspaltung.^[6b] Sie verwendeten eine andere Lipase (aus *Pseudomonas fluorescens*) und einen Rhodium-Katalysator für ihre asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung; ihre besten Ergebnisse waren 76% Umsatz bei 80% *ee* und 60% Umsatz bei 98% *ee*. Wir konnten hohen Umsatz zu enantiomerenreinen Produkten erzielen und haben Acyldonoren untersucht, die mit dem Racemisierungskatalysator kompatibel sind.

Eingegangen am 30. Dezember 1996 [Z 9945]

Stichworte: Alkohole · Asymmetrische Synthesen · Enantiomeren-trennung · Enzym-Katalyse · Ruthenium

- [1] a) A. M. Kilbanov, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 114; b) M. Ohno, M. Otsaka, *Org. React.* **1990**, *37*, 1; c) K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry*, Springer, Heidelberg, **1992**; d) C. H. Wong, G. M. Whitesides, *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1994**; e) E. Schoffers, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3769.
- [2] a) C. J. Sih, S. H. Wu, *Top. Stereochem.* **1989**, *19*, 63; b) C.-S. Chen, C. J. Sih, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 695.
- [3] a) R. L. Gu, I. S. Lee, C. J. Sih, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1953; b) J. Z. Crich, R. Brieva, P. Marquart, R. L. Gu, S. Flemming, C. J. Sih, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3252; c) G. Fulling, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2845.
- [4] a) R. S. Ward, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6*, 1475; b) K. Yokozeki, S. Nakamori, C. Eguchi, K. Ymada, K. Mitsugi, *Agric. Biol. Chem.* **1987**, *109*, 2845.
- [5] a) D. S. Tan, M. M. Günther, D. G. Drueckhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9093; b) H. van der Deen, A. D. Cuiper, R. P. Hof, A. van Ceveren, B. L. Feringa, R. Kellogg, *ibid.* **1996**, *118*, 3801.
- [6] a) J. V. Allen, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1859; b) P. M. Dinh, J. A. Howarth, A. R. Hudnott, J. M. J. Williams, W. Harris, *ibid.* **1996**, *37*, 7623.
- [7] a) R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1063; b) J. E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459.

- [8] J. E. Bäckvall, R. L. Chowdhury, U. Karlsson, G.-Z. Wang in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. F. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, **1992**, S. 463.
- [9] a) G.-Z. Wang, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 337; b) G.-Z. Wang, U. Andreasson, J. E. Bäckvall, *ibid.* **1994**, 1037; c) M. L. S. Almeida, P. Kočovský, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6587; d) M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. Wang, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1533.
- [10] a) R. L. Chowdhury, unveröffentlichte Ergebnisse; b) U. Andreasson, J. E. Bäckvall, R. L. Chowdhury, G.-Z. Wang, *Abstr. OMCOS 7* **1993**, Kobe, Japan, S. 68.
- [11] J. P. Genêt, V. Ratovelomanana-Vidal, C. Pinel, *Synlett* **1993**, 478.
- [12] a) H. E. Schink, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1588. Korrektur: *ibid.* **1992**, *57*, 6082; J. E. Bäckvall, R. Gatti, H. E. Schink, *Synthesis* **1993**, 343; c) R. P. G. Gatti, A. L. E. Larsson, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, im Druck.
- [13] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1994**, S. 315 ff.
- [14] Ausgehend von (\pm)-*cis*-2-Methylcyclohexanol wurde ein *cis/trans*-Verhältnis von 46:54 erhalten nach 14 h bei 80 °C unter Verwendung von 2 Mol-% **1**, 10 Mol-% NaOH und 1 Äquiv. 2-Methylcyclohexanon in 2 mL *t*BuOH.
- [15] Dieser Katalysator wird einfach aus Ru₃CO₁₂ und Tetraphenylcyclopentadienon hergestellt: Y. Shvo, N. Menashe, *Organometallics* **1991**, *10*, 3885.
- [16] a) C. R. Johnson, H. Sakaguchi, *Synlett* **1992**, 813; b) C. Orrenius, A. Mattson, T. Norin, N. Öhrner, K. Hult, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 1363; c) C. Orrenius, N. Öhrner, D. Rotticci, A. Mattson, K. Hult, T. Norin, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 918; e) C. R. Johnson, S. J. Bis, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7287; f) M. Arroyo, J. V. Sinisterra, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4410; g) H. Sundram, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6975; h) M. Pozo, R. Pulido, V. Gotor, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6477.
- [17] Dabei wird Acetaldehyd zu Ethanol reduziert, das sofort acyliert wird, wodurch der Vorgang irreversibel wird.

Tris(tri-*tert*-butylsilyl)digallanyl (*t*Bu₃Si)₃Ga₂ – ein neuer Verbindungstyp eines schweren Borgruppenelements**

Nils Wiberg,* Kerstin Amelunxen, Heinrich Nöth, Holger Schwenk, Wolfgang Kaim, Axel Klein und Thomas Scheiring

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen der Borhomologen M = Al, Ga, In, Tl weisen in der Regel die Zusammensetzung R₃M auf (R = anorganischer oder organischer Rest) und enthalten demgemäß M in der Oxidationsstufe III.^[1] Darüber hinaus bilden die betreffenden Elemente, wie seit etwa 10 Jahren bekannt ist, donorfreie, ungeladene Molekülverbindungen der Summenformel R₂M und RM mit M in den Oxidationsstufen II bzw. I.^[2] Allerdings neigen letztere Verbindungen zur Disproportionierung (6RM → 3R₂M + 3M → 2R₃M + 4M), die sich nur durch sperrige Substituenten R hemmen läßt.^[2, 3] Nachfolgend sei nun mit einer Galliumverbindung der Zusammensetzung R₃M₂ (R = *t*Bu₃Si = „Supersilyl“; M = Ga) ein neuer Verbindungstyp eines Borhomologen mit M in einer Oxidationsstufe formal zwischen II und I vorgestellt.^[4, 5]

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. K. Amelunxen, Prof. Dr. H. Nöth, Dr. H. Schwenk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-578

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. A. Klein, Dipl.-Chem. T. Scheiring
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Verbindungen des Siliciums, 113. Mitteilung; sterisch überladene Supersilylverbindungen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 112. bzw. 11. Mitteilung: N. Wiberg, A. Wörner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 135.