

- [1] J. P. Morken, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1263; R. B. Grossmann, R. A. Doyle, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 3301; R. B. Grossmann, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321; T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5415.
- [2] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255; H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [3] R. B. Grossmann, J. C. Tsai, W. M. Davis, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1994**, *13*, 3892; R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, 965; W. W. Ellis, T. K. Hollis, W. Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 4391; M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, A. M. Gilbert, T. J. Katz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600; G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5; G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4045; S. T. Chacon, E. B. Coughlin, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 171.
- [4] I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, *Organometallics* **1997**, *16*, 713; I. E. Nifant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, *Organometallics* **1992**, *11*, 3942.
- [5] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, H. Rychlicki, R. Zeigler, *Organometallics* **1996**, *15*, 5046.
- [6] a) M. Hüttenhofer, M. H. Prosenc, U. Rief, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1996**, *15*, 4816; b) M. Hüttenhofer, Dissertation, Universität Konstanz, **1997**.
- [7] L. A. Paquette, M. R. Sivik, *Organometallics* **1992**, *11*, 3503.
- [8] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- [9] H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 359.
- [10] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** in CDCl_3 -Lösung stimmen mit der erwarteten S_4 -Symmetrie überein: Nur ein Viertel der für ein unsymmetrisches Molekül erwarteten Signale wird gemessen (siehe *Experimentelles*). Aus dem Signal für das H-Atom an C1 erhält man eine $^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 103 Hz (siehe Lit. [6a]).
- [11] Farblose monokline Prismen von **2** ($\text{C}_4\text{H}_{60}\text{Si}_2\text{Sn} \cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) wurden durch Kristallisation aus Diethylether bei 4°C erhalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-380134 angefordert werden.
- [12] Die Molekülgeometrie von **2** im Kristall ist gegenüber der in Abbildung 1 dargestellten idealisierten S_4 -Symmetrie verzerrt; die Achse Si(1)-Sn weicht um 18° von der Achse Sn-Si(2) ab. Diese Verzerrung ist möglicherweise eine Folge der mit der Cokristallisation eines Diethylether-Moleküls zusammenhängenden Packungseffekte.
- [13] Verbindung **2** scheint thermisch völlig stabil zu sein; auch nach mehreren Tagen lassen Lösungen von **2** keine Anzeichen einer Veränderung erkennen.
- [14] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abdul-el-Khalek, J. Porret, J. J. Sauvain, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2327; K. Bernauer, F. Gretillat, H. Stoeckli-Evans, R. Warmuth, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 545.
- [15] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 235.

Übergangsmetallkomplexe mit Organoazidliganden: Synthese, Strukturrechemie und Reaktivität**

Michael Barz, Eberhardt Herdtweck und Werner R. Thiel*

Organoazide sind wichtige Ausgangsverbindungen und Intermediate in vielen organischen Reaktionen,^[2] z.B. bei der Synthese von Alkylaminen aus Alkylalkoholen und -halogeniden ($\text{R-X} \rightarrow \text{RN}_3 \rightarrow \text{R-NH}_2$) und heterocyclischen Verbindungen (z.B. [2+3]-Cycloaddition).^[3] Ein entscheidender Aspekt der Reaktivität von Organoaziden ist die Abspaltung von elementarem Stickstoff aus dem N_3 -Fragment, die sowohl thermisch als auch photochemisch und säure- sowie Übergangsmetallkatalysiert erfolgen kann.^[4] Die auf diese Weise gebildeten, hochreaktiven Nitrene („R-N“) reagieren typischerweise unter Umlagerungen zu Iminen, sie inserieren in C-C-Bindungen, abstrahieren Wasserstoff („R-N“ \rightarrow R-NH₂) oder gehen Cycloadditionen an Mehrfachbindungen ein (z.B. „R-N“ \rightarrow $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{R-N}(\text{C}_2\text{H}_4)$).^[5]

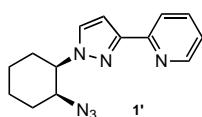
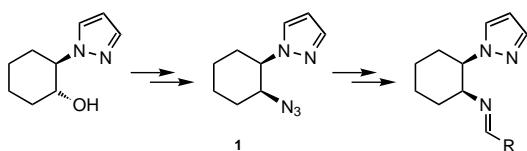
Beispielhaft für die Stabilisierung eines „Nitren-Fragments“ an einem Übergangsmetallzentrum ist die von Bergman et al. beschriebene Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(\text{PMe}_3)]$ mit Phenylazid, die zum Tantalimidokomplex $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)]$ führt.^[6] Im intermedial gebildeten $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(\text{N}_3-\text{C}_6\text{H}_5)]$ koordiniert das Azid mit dem terminalen Stickstoffatom (N3) der Azid-Gruppe das Übergangsmetallzentrum. Diese Verbindung ist unseres Wissens der erste und bisher einzige strukturell charakterisierte Übergangsmetallkomplex mit einem RN_3 -Liganden.^[7] Dies ist um so erstaunlicher, als zahlreiche Koordinationsverbindungen des Azidions (N_3^-) bekannt sind.^[8] Im folgenden berichten wir über die ersten strukturell charakterisierten Organoazidkomplexe, bei denen das alkylierte Stickstoffatom (N1) das Übergangsmetallatom koordiniert.

Seit einiger Zeit untersuchen wir für Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse^[1, 9] chirale Chelatliganden, bei denen die Donorzentren über 1,2-disubstituierte Cycloalkane verbrückt sind. Im Rahmen der Entwicklung mehrzähliger Schiff-Base-Liganden nach diesem Prinzip^[9c] tritt das Cyclohexanazid **1** als wichtige Zwischenstufe auf. Überraschenderweise wird **1** im Unterschied zum analogen Pyrazolylpyridinderivat **1'** in Ethanol an Palladium/Aktivkohle nur sehr langsam zum entsprechenden Amin hydriert.^[10] Es erschien uns deshalb aussichtsreich, das Verhalten von **1** in Lösung in Gegenwart von Pd^{II} und Cu^{II} näher zu untersuchen, da die Zersetzung von Organoaziden in Gegenwart dieser Ionen seit langem bekannt ist.^[4]

Setzt man **1** in Methanol mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ um, so entsteht quantitativ der zweikernige Cu^{II} -Komplex $[(\text{CuCl}_2(\mathbf{1}))_2]$ **2**, der

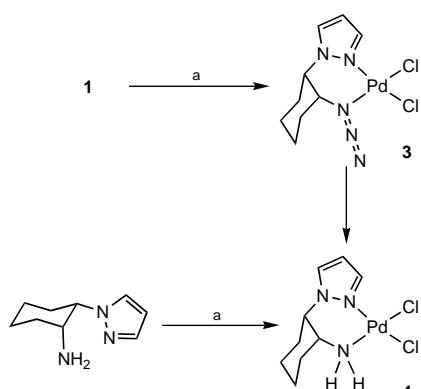
[*] Priv.-Doz. Dr. W. R. Thiel, Dr. M. Barz, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-28913473
E-mail: thiel@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Liganden mit Cycloalkanrückgrat, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von Prof. W. A. Herrmann gefördert. 6. Mitteilung: Lit. [1].



thermisch und photochemisch (Tagesdichte) stabil ist, so daß nach Umkristallisieren aus Methanol für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden konnten. Bei der Umsetzung von 1

mit $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ in CH_2Cl_2 bildet sich unter Verdrängung der beiden Benzonitrilliganden der Pd^{II} -Komplex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{1})] \mathbf{3}$. Dieser ist anders als **2** in CH_2Cl_2 nicht stabil und zersetzt sich auch unter Lichtausschluß langsam zum Aminkomplex **4**. Diese Verbindung ist auch direkt aus dem entsprechenden Amin^[9c] und $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ zugänglich (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **3** und **4**. a) $[PdCl_2(NCC_6H_5)_2]$, CH_2Cl_2 , 15 min, Raumtemperatur. Die Umwandlung von **3** in **4** ist langsam.

Da **3** im Festkörper stabil ist, konnten auch von dieser Verbindung Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In den beiden Komplexen **2**^[11] und **3**^[12] koordiniert das Azidfragment mit dem alkylierten Stickstoffatom die Übergangsmetallzentren. Auf diese Weise wird die Bildung stabiler Metallasechsringe ermöglicht. Semiempirische Rechnungen (AM1^[13]) zur Adduktbildung der Lewis-Säuren BMe₃, CH₃⁺ und H⁺ mit den Modellbasen Methylazid und Phenylazid ergaben in allen Fällen eine stabilere Koordination des Elektrophils an das kohlenstoffsubstituierte Stickstoffatom N1 des Azidfragments (Tabelle 1).

Die spektroskopischen und strukturchemischen Daten von $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5)]$ belegen eindeutig, daß es sich bei dieser Verbindung nicht um das Addukt eines Azids an eine Ta^{III}-

Tabelle 1. Berechnete (AM1^[12]) Bildungsenthalpiedifferenzen ($\delta\Delta G = \Delta G_{N1} - \Delta G_{N3}$ [kcal mol⁻¹]) der Addukte von BMe_3 , CH_3^+ und H^+ an N1 und N3 von Methyl- und Phenylazid.

	BMe_3	CH_3^+	H^+
$\text{CH}_3\text{-N}_3$	- 2.71	- 11.18	- 18.50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_3$	- 0.10	- 9.66	- 16.81

Verbindung, sondern um einen Ta^V-Komplex mit einem phenyldiiminsubstituierten Imidoliganden handelt.^[6] Dagegen sind die Komplexe **2** und **3** klassische Koordinationsverbindungen des Organoazids **1**, was sich auch in den Bindungsverhältnissen widerspiegelt (Abb. 1 und 2).

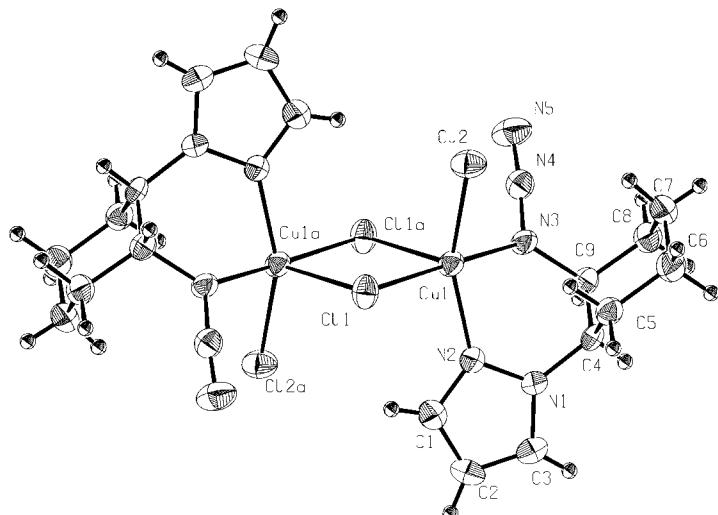


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (PLATON-Darstellung^[14]). Ausgewählte Abstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Cu1-C11 2.2758(7), Cu1-C11a 2.7006(8), Cu1-C12 2.2130(7), Cu1-N2 1.985(2), Cu1-N3 2.079(2), N3-N4 1.251(3), N4-N5 1.123(3); Cu1-C11-Cu1a 89.27(2), C11-Cu1-Cu1a 90.73(2), C11-Cu1-C12 94.32(2), Cu1a-Cu1-C12 103.90(2), C11-Cu1-N2 92.73(5), C11-Cu1-N3 174.26(6), Cu1a-Cu1-N2 100.53(5), Cu1a-Cu1-N3 84.62(5), C12-Cu1-N2 154.45(6), C12-Cu1-N3 90.08(5), N2-Cu1-N3 84.83(7), Cu1-N3-N4 115.06(13), N4-N3-C9 114.93(17), N3-N4-N5 174.5(2); N1-C4-C9-N3 59.7(2).

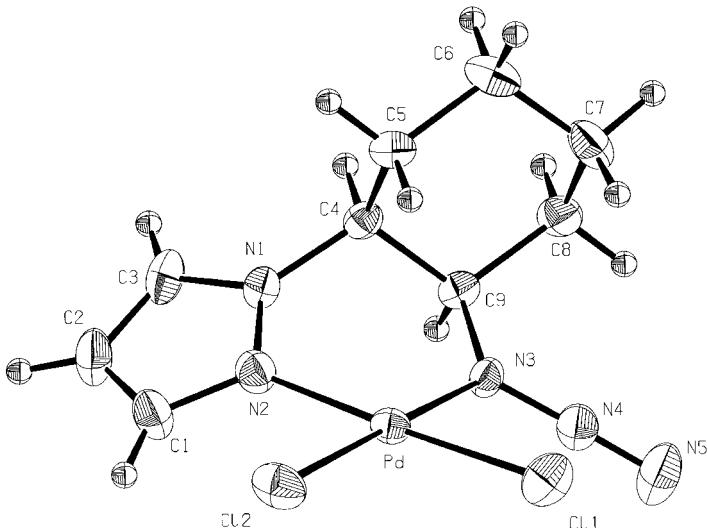
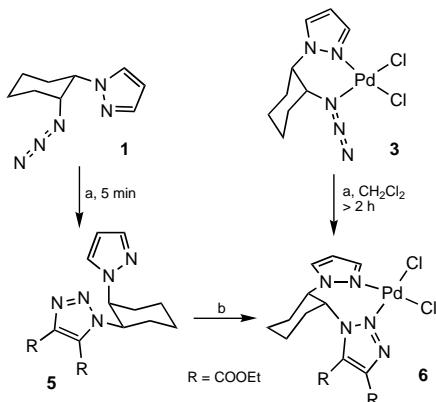


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall (PLATON-Darstellung^[14]). Ausgewählte Abstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Pd-C11 2.2735(12), Pd-C12 2.2805(11), Pd-N2 2.017(3), Pd-N3 2.056(3), N3-N4 1.251(5), N4-N5 1.129(5); C11-Pd-C12 91.81(4), C11-Pd-N2 176.91(10), C11-Pd-N3 89.55(9), C12-Pd-N2 90.89(10), C12-Pd-N3 177.12(11), N2-Pd-N3 87.82(13), Pd-N3-N4 118.2(2), N4-N3-C9 114.3(3), N3-N4-N5 177.1(4); N1-C4-C9-N3 -62.9(4).

Eine Strukturrecherche^[7a] ergab, daß die Bindungsparameter von Organoaziden in einem relativ weiten Bereich variieren. Mit ca. 1.251 Å sind die bei **2** und **3** vorliegenden

N3-N4-Abstände etwas größer als in freien aliphatischen Aziden, und die N4-N5-Abstände liegen mit ca. 1.126 Å etwas unter dem Durchschnittswert aliphatischer Azide. Diese Daten belegen einen etwas verringerten Zweifachbindungsanteil zwischen den Stickstoffatomen N3 und N4 und einen etwas erhöhten Dreifachbindungsanteil zwischen N4 und N5, genauso, wie man es für ein mit dem alkylierten Stickstoffatom koordinierendes Organoazid erwartet. Die Abwinkelung an N4 ist mit 174.5(2)° in **2** und 177.1(4)° in **3** etwas weniger ausgeprägt als bei freien Aziden. In beiden Komplexen ist der sterisch anspruchsvolle Pyrazolylsubstituent äquatorial am Cyclohexanring orientiert, die N₃-Gruppe besetzt eine axiale Position. Damit entsprechen die Konformationen des Cyclohexanringes in **2** und **3** der des freien Chelatliganden **1**.^[9c] In **2** ist das Cu^{II}-Zentrum verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Donoratome Cl(1a), Cl(2) und N(2) im Koordinationspolyeder die äquatorialen Positionen besetzen. Es liegen drei unterschiedliche Cu-Cl-Abstände vor: zwei relativ kurze zum terminalen und zu einem verbrückenden Chloroliganden sowie ein längerer zum zweiten Chloroliganden der zentralen Cu₂Cl₂-Einheit, welche in der Form eines (planaren) Rechtecks vorliegt. In **3** ist das Pd^{II}-Zentrum verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Alle Bindungswinkel zwischen *cis*-ständigen Donoratomen und dem Pd^{II}-Zentrum betragen ca. 90°. Der Pd-N2-Abstand (Pyrazol) ist signifikant kleiner als der Pd-N3-Abstand (Azid).

Erste Studien zur Reaktivität komplexgebundener Organoazide ergaben, daß die für Azide typische [2+3]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäurediethylester bei **3** ebenfalls abläuft. Das freie Azid **1** reagiert mit EtOOC-C≡C-COOEt in einer raschen, exothermen Reaktion zum *cis*-1-Pyrazolyl-2-triazolylcyclohexan **5** (Schema 2). Die ¹H-NMR-Daten des freien Liganden **5** belegen, daß der sterisch anspruchsvollere Triazolylrest eine äquatoriale Orientierung am Cyclohexanring einnimmt.



Schema 2. Synthese von **5** und **6**. a) EtOOC-C≡C-COOEt, 40 °C.
b) [PdCl₂(NCC₆H₅)₂], CH₂Cl₂, 15 min, Raumtemperatur.

Der entsprechende Pd^{II}-Komplex **6** kann alternativ aus **5** und [PdCl₂(NCC₆H₅)₂] erhalten werden. Die Verbindung **6** liegt als Gemisch zweier Konformere vor, die in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen: Pyrazolyl äquatorial, Triazolyl axial sowie Pyrazolyl axial, Triazolyl äquatorial (in

Schema 2 ist nur eines der beiden Konformere gezeigt). Die NMR-spektroskopisch bestimmte freie Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung des einen Konformers in das andere beträgt 67 ± 2 kJ mol⁻¹.

Für die Zersetzung von Organoaziden an tertären Phosphanen, die zu Phosphoraniminen führt, wird ein Triaza-phospha-Vierring als Zwischenstufe postuliert.^[15] Legt man einen analogen intramolekularen Mechanismus für die Zersetzung von Organoaziden an Übergangsmetallzentren zugrunde, dann wird verständlich, daß bei Einbindung des Organoazidfragments in einen Chelatliganden dessen Zersetzung aus sterischen Gründen unterdrückt wird. Zur Zeit untersuchen wir die Reaktivität von **1** in Gegenwart von Lewis-aziden, d²-konfigurierten Übergangsmetallzentren. Mit diesen sollte **1** unter N₂-Abspaltung zu d⁰-Iminkomplexen reagieren, die am Iminfragment noch einen chiralen (hemi-labilen) Donor tragen und damit von potentiellem Interesse für katalytische Anwendungen sind.

Experimentelles

2: Eine Lösung von **1**^[9c] (0.19 g, 1.00 mmol) und CuCl₂ · 2H₂O (0.17 g, 1.00 mmol) in 20 mL MeOH wird kurz auf 50 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt **2** als grüner mikrokristalliner Feststoff, der zweimal mit je 20 mL Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.32 g (97 %); korrekte Elementaranalyse; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2148 cm⁻¹ (ν (N₃)).

3: Eine Lösung von [PdCl₂(NCC₆H₅)₂]^[16] (0.38 g, 1.00 mmol) in 20 mL CH₂Cl₂ wird mit einer Lösung von **1** (0.19 g, 1.00 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert, um Spuren von elementarem Palladium zu entfernen, anschließend wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum bis auf 15 mL verringert und die Lösung mit 30 mL Et₂O überschichtet. **3** kristallisiert in Form von orangefarbenen Säulen. Daneben bildet sich unter Gasentwicklung **4** als orangefarbiger mikrokristalliner Feststoff. Ausbeute: 0.45 g; korrekte Elementaranalyse unter Einbeziehung des Anteils von **4**; ¹H-NMR (400.13 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7.43 (br., 1H), 7.38 (br., 1H), 6.14 (m), 5.21 (d(br.), 1H, 1 \times 3 J_{H,H} = 11.5, 2 \times 3 J_{H,H} = 3.0–4.0 Hz), 4.70 (ddd, 1H, 3 \times 3 J_{4,H} = 3.0–4.0 Hz), 2.20–1.40 (m, 8H); ¹³C{¹H}-NMR (100.25 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 142.2, 131.4, 107.0, 63.1, 60.3, 25.4, 24.3, 18.6, 18.7; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2147 cm⁻¹ (ν (N₃)).

5: **1** (2.41 g, 12.6 mmol) und Acetylendicarbonsäurediethylester (2.14 g, 12.6 mmol) werden in einem 50-mL-Kolben im Vakuum kurz erwärmt, bis die Reaktion zu **5** einsetzt (quantitativer Umsatz, GC). Nach dem Chromatographieren an Al₂O₃ (neutral, Et₂O) und Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand aus Hexan/Et₂O kristallisiert. Ausbeute: 3.09 g (68 %), farblose Kristalle. Schmp. 71 °C; korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR (400.13 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7.33 (d, 1H, 3 J_{H,H} = 1.5 Hz), 6.87 (d, 1H, 3 J_{H,H} = 1.50 Hz), 5.99 (dd), 5.56 (ddd, 1H, 3 \times 3 J_{H,H} = 4.0 Hz), 4.70 (ddd, 1H, 2 \times 3 J_{4,H} = 4.0, 1 \times 3 J_{H,H} = 12.0 Hz), 4.31 (m, 4H), 2.71 (m, 1H), 2.30–2.01 (m, 5H), 1.68–1.56 (m, 2H), 1.33 (t, 3 J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H); ¹³C{¹H}-NMR (100.25 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 160.1, 158.6, 139.5, 138.5, 132.2, 126.8, 105.4, 62.8, 61.6, 61.6, 59.2, 29.6, 26.0, 24.5, 20.2, 14.1, 13.8.

6: Eine Lösung von [PdCl₂(NCC₆H₅)₂] (0.38 g, 1.00 mmol) in 20 mL CH₂Cl₂ wird mit einer Lösung von **4** (0.36 g, 1.00 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert, um Spuren von elementarem Palladium zu entfernen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 5 mL entfernt und das Produkt durch Zugabe von 50 mL Et₂O gefällt. Ausbeute: 0.52 g (96 %), gelborange-farbener Feststoff; korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR (400.13 MHz, 60 °C, CDCl₃): δ = 7.60 (br., 1H), 7.65–6.85 (br., 1H), 6.20 (br., 1H), 4.70–4.20 (br., 6H), 3.20–1.05 (br., 14H); ¹³C{¹H}-NMR (100.25 MHz, 60 °C, CDCl₃): δ = 159.6, 158.0, 141.8, 137.7, 133.7, 132.8, 108.9, 64.2, 64.0, 62.8, 61.4, 29.8, 26.4, 25.1, 18.6, 13.7, 13.5.

Eingegangen am 13. März 1998 [Z11586]

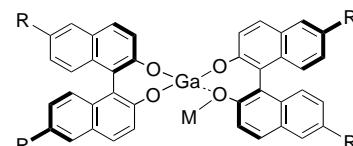
Stichwörter: Azide · Kupfer · Palladium

- [1] M. Barz, H. Glas, W. R. Thiel, *Synthesis*, im Druck.
- [2] *The Chemistry of the Azido Group* (Hrsg.: S. Patai), Interscience, London, 1971.
- [3] R. A. Abramovitch, E. P. Kyba in Lit. [2], S. 222.
- [4] T. Sheradsky in Lit. [2], S. 332.
- [5] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Bd. X/3, **1965**, S. 813.
- [6] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6382–6383.
- [7] a) Cambridge Structural Database, Version 2.3.7. UNIX 97/2. In der Version 98/1 finden sich zwei weitere Strukturen mit terminal koordinierendem Stickstoffatom. b) G. Proulx, R. G. Bergman, *Organometallics* **1996**, *15*, 684; c) T. A. Hanna, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *Angew. Chemie* **1996**, *108*, 693; *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 653.
- [8] a) K. Vrieze, G. van Koten in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, **1987**, S. 225–242; b) U. Müller, *Struct. Bonding* **1973**, *14*, 141.
- [9] a) M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1717–1722; b) C. L. Thurner, M. Barz, M. Spiegler, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 39–49; c) M. Barz, M. U. Rauch, W. R. Thiel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2155–2161; d) H. Glas, M. Spiegler, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 275–281.
- [10] H. Glas, W. R. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: grüne Prismen aus MeOH, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), STOE-IPDS-Diffraktometer, Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit SHELXL-93, alle Wasserstoffatome wurden in der Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert, $C_{18}H_{26}Cl_4Cu_2N_{10}$, $M = 651.4 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 8.396(1)$, $b = 18.756(1)$, $c = 15.781(1) \text{ \AA}$, $V = 2485.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.741 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 21.7 \text{ cm}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 30426 gemessene Reflexe, 1949 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet (1595 mit $I > 4\sigma(I)$), 206 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0255$, $\omega R2 = 0.0522$, GOF = 0.96, max./min. Restelektronendichte 0.29/–0.25 e \AA^{-3} .^[12b]
- [12] a) Kristallstrukturanalyse von **3**: orangefarbene Säulen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Enraf-Nonius-MACH3-Diffraktometer, Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit SHELXL-93, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen, $C_9H_{13}Cl_2N_3Pd$, $M = 368.6 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14), $a = 8.4828(6)$, $b = 9.4916(8)$, $c = 16.2852(15) \text{ \AA}$, $\beta = 94.087(8)^\circ$, $V = 1307.9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.872 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 18.1 \text{ cm}^{-1}$, $T = -110^\circ\text{C}$, 2735 gemessene Reflexe, 2644 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet (2086 mit $I > 4\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur $T_{\text{min.}} = 0.939$, $T_{\text{max.}} = 1.000$, 154 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0534$, $\omega R2 = 0.0667$, GOF = 1.05, max./min. Restelektronendichte 0.62/–0.69 e \AA^{-3} . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101257“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Die AM1-Rechnungen wurden mit dem MOPAC-6.0-Paket und dem INSIGHT-II-Graphical-User-Interface (Fa. Biosym) auf einer Silicon-Graphics-O2-Workstation durchgeführt. a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909; b) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, *Theochem.* **1988**, *49*, 1–21; c) M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *Organometallics* **1988**, *7*, 513–521.
- [14] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34–C34.
- [15] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353–1406.
- [16] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 216–219.

Enantioselektive, durch Heterobimetall-Galliumkomplexe katalysierte Ringöffnung von Epoxiden mit 4-Methoxyphenol – eine leistungsfähige Methode zur Synthese optisch aktiver 1,2-Diolmonoether**

Takehiko Iida, Noriyoshi Yamamoto, Shigeki Matsunaga, Hee-Gweon Woo und Masakatsu Shibasaki*

Die enantioselektive Ringöffnung achiraler Epoxide durch nucleophile Addition ist eine bekannte, in der asymmetrischen Synthese sehr wertvolle Methode.^[1] Kürzlich berichteten wir über eine enantioselektive Ringöffnung von Epoxiden mit tBuSH, die durch einen Ga-Li-Bis(binaphthoxid)-Komplex (GaLB) in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å) katalysiert wurde (Schema 1).^[2] Die hohe Enantioselektivität dieser



(R)-GaLB: R = H, M = Li (R)-GaLB*: R = $\equiv\text{SiEt}_3$, M = Li
(R)-GaSB: R = H, M = Na (R)-GaHB : R = H, M = H

Schema 1. Vorgeschlagene Strukturen für Ga-M-Bis(binaphthoxid) (GaMB) und Ga-Li-Bis((6,6'-triethylsilyl)ethinyl)binaphthoxid (GaLB*).

Reaktionen veranlaßte uns, den Einsatz anderer Nucleophile zu untersuchen. Hierfür interessante Verbindungen sind Sauerstoff-Nucleophile, da diese mit achiralen Epoxiden effektiv zu wertvollen chiralen Bausteinen wie 1,2-Diolen reagieren.^[3] Jacobsen et al. berichteten kürzlich über eine enantioselektive Ringöffnung symmetrischer Epoxide mit Carbonsäuren und eine wirkungsvolle, kinetisch kontrollierte Öffnung racemischer terminaler Epoxide durch Wasser unter Einsatz eines (Salen) Co^{II} -Katalysators (salen = *N,N'*-Bis(salicylidene)ethylendiamin-Dianion).^[4] Mit Alkoholen oder Hydroxyarenen ist dieser Reaktionstyp allerdings noch nicht durchgeführt worden. Wir berichten hier über die enantioselektive Ringöffnung von Epoxiden mit 4-Methoxyphenol und katalytischen Mengen an Heterobimetall-Galliumkomplexen.

Zunächst wurden Hydroxyarene wie 4-Chlorphenol, 2,4-Dinitrophenol und 4-Methoxyphenol als Nucleophile für die

[*] Prof. Dr. M. Shibasaki, Dr. T. Iida, N. Yamamoto, S. Matsunaga
Graduate School of Pharmaceutical Sciences

The University of Tokyo

Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 (Japan)

Fax: (+81) 3-5684-5206

E-mail: mshibasa@mol.f.u-tokyo.ac.jp

Prof. Dr. H.-G. Woo

Department of Chemistry

College of Natural Science

Chonnam National University

300 Yongbong-Dong, Puk-Ku, Kwangju 500–757 (Republik Korea)

Fax: (+81) 62-530-3389

E-mail: hgwoo@chonnam.chonnam.ac.kr

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von CREST, der Japan Science and Technology Corporation (JST) sowie durch ein „Grant-in-Aid for Scientific Research“ vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur. Wir danken Professor H. Sasai für seine großzügige Unterstützung.