

Schema 3. Xanthatübertragung und anschließende radikalische Allylierung mit Allylethylsulfonen.

Xanthats (1 mmol) und des gewünschten Allylsulfons (3 mmol) in entgasstem Heptan (4 mL) gegeben; zur Erhöhung der Löslichkeit können einige Tropfen Chlorbenzol zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt. Überschüssiges Ethylallylsulfon wurde entfernt, indem man einen Strom trockener Luft über den erwärmten (50–60 °C) Rückstand leitete. Dadurch wurde gleichzeitig das als Nebenprodukt entstandene und relativ flüchtige Diethylxanthat **4** entfernt. Chromatographie an Kieselgel lieferte schließlich das gewünschte Produkt. Wird ausschließlich Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, sollte Di-tert-butylperoxid als Initiator eingesetzt werden.

Eingegangen am 11. Mai 1998 [Z11841]

Stichwörter: Allylierungen • Allylsulfone • C-C-Kupplung • Radikalreaktionen • Xanthate

- [1] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; b) B. Giese, B. Kopping, B. T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856; c) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–831; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, 489–513.
- [2] a) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, C4–C6; b) J. Grignon, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C33–C35; c) J. Grignon, C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 225–235; d) M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama, T. Migita, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, C11–C13; e) G. E. Keck, J. B. Yates, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3590–3591; f) G. E. Keck, E. J. Enholm, J. B. Yates, M. R. Wiley, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4079–4094; g) G. E. Keck, J. H. Byers, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5442–5444; h) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, C. Lowe, I. A. O'Neil, G. L. Sanders, C. J. Schofield, J. B. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1030–1031; i) J. E. Baldwin, R. M.

- Adlington, D. J. Birch, C. J. A. Crawford, J. B. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1339–1340; j) G. A. Russell, L. L. Herold, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1037–1040; k) K. Mizuno, M. Ikeda, S. Toda, Y. Otsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1288–1290; l) H. Fliri, C.-P. Mak, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3438–3442; m) M.-Y. Chen, J.-M. Fang, Y.-M. Tsai, R.-L. Yeh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1603–1604; n) D. L. J. Clive, C. Chua Paul, Z. Wang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7028–7032.
- [3] D. P. Curran, P. A. van Elburg, B. Giese, S. Giliges, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2861–2864.
- [4] a) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**; b) W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, **1970**.
- [5] a) J. P. Light, M. Ridenour, L. Beard, J. W. Hershberger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 17–24; b) M. Kosugi, H. Kurata, K. Kawata, T. Migita, *Chem. Lett.* **1991**, 1327–1328; c) C. Chatgililoglu, C. Ferreri, M. Ballestri, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *32*, 6387–6390.
- [6] a) F. Pontén, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7463–7466; b) D. P. Curran, B. Yoo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6931–6934; c) C. Chatgililoglu, A. Alberti, M. Ballestri, D. Macciantelli, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6391–6394.
- [7] F. Le Guyader, B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7410–7411.
- [8] R. D. Chambers, S. R. James, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 493–575.
- [9] S. Z. Zard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 724–737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 672–685.
- [10] a) C. Chatgililoglu in *The Chemistry of Sulfoxes and Sulfoxides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, C. J. M. Stirling) Wiley, Chichester, **1988**, S. 1089–1113; b) M. Bertrand, *Org. Prep. Proc. Int.* **1994**, *26*, 257–290.
- [11] S. Danishefsky, J. K. Kerwin Jr., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3803–3805.
- [12] B. Giese, J. Dupuis, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 622–623.
- [13] a) M. S. Kharasch, P. S. Skell, P. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1055–1059; b) G. A. Kraus, K. Landgrebe, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4039–4046; c) M. Degueil-Castaing, B. DeJeso, G. A. Kraus, K. Landgrebe, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5927–5930; d) D. P. Curran, C.-T. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140–3157.
- [14] Ein kürzlich erschienen Beispiel: H.-J. Liu, D. Sun, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6159–6162.

Herstellung und Charakterisierung von metallosupramolekularen dünnen Polyelektrolytfilmen**

Markus Schütte, Dirk G. Kurth,*
Matthew R. Linford, Helmut Cölfen und Helmut Möhwald

Die Herstellung und Untersuchung molekularer und supramolekularer Funktionseinheiten ist Gegenstand intensiver Forschung in der Chemie und in den Materialwissenschaften.^[1] Supramolekulare Funktionseinheiten eröffnen Wege zu

[*] Dr. D. G. Kurth, Dipl.-Chem. M. Schütte, Dr. M. R. Linford, Dr. H. Cölfen, Prof. Dr. H. Möhwald
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin-Adlershof
Fax: (+49)30-6392-3102
E-mail: kurth@mpikg.fta-berlin.de

[**] Wir danken Herrn P. Druska vom Institut für Angewandte Chemie in Berlin für die Aufnahme der XPS-Spektren. M.L.L. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Schlossmann-Stipendium.

neuartigen funktionellen Materialien mit potentiellen Einsatzmöglichkeiten z. B. in der Elektronik, Photochemie, Elektrochemie oder Katalyse.^[2] Bei der Realisierung solcher Materialien wird der Weiterentwicklung bekannter Synthesen und der Erforschung neuer Synthesewege eine besondere Rolle zukommen, mit dem Ziel, die verschiedenartigen supramolekularen Funktionseinheiten in einen geordneten, räumlich strukturierten makroskopischen Verband zu integrieren.

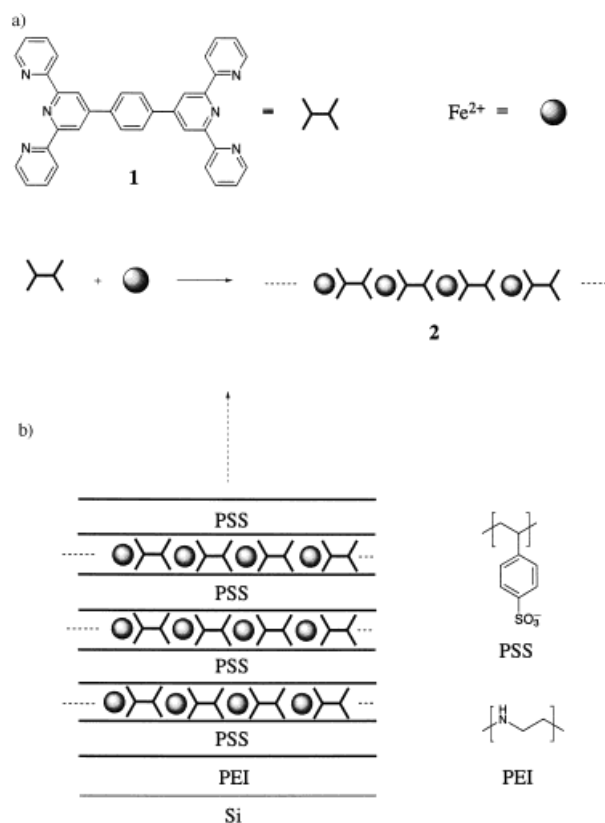
Der Einbau von funktionellen molekularen Einheiten in geordnete Phasen gelingt durch die Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) oder durch Herstellung selbstorganisierter Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs).^[3] Ein weiterer Ansatz zur Herstellung von Multischichten ist ein von Decher et al. entwickeltes Verfahren, das auf der sequentiellen Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte beruht.^[4] Diese Technik kann auf eine Vielzahl unterschiedlicher Polyelektrolyte (Kolloide, Enzyme etc.) angewendet werden. Mallouck et al. haben lamellare anorganische Schichtstrukturen untersucht, z. B. auf der Basis von Zirkoniumphosphaten.^[5]

Wir beschreiben hier die erstmalige Einbeziehung metallo-supramolekularer Funktionseinheiten in strukturierte, ultradünne Polyelektrolytfilme.^[6] Dies gelingt durch einen zweistufigen Aufbauprozess: Zuerst reagieren Metallionen mit polytopen Liganden zu einem positiv geladenen Koordinationspolyelektrolyt;^[7] danach entstehen molekulare Schichten durch alternierende Adsorption mit negativ geladenen Polyelektrolyten.^[8]

Die Herstellung von metallosupramolekularen Koordinationspolymeren ist in Schema 1a dargestellt. Durch Reaktion von 1,4-Bis(2,2',6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol **1** mit Metallionen im Verhältnis 1:1 in Lösung entstehen Koordinationspolyelektrolyte **2**. Die Terpyridyl(tpy)-Gruppe bildet mit den meisten Metallionen stereochemisch eindeutige, oktaedrische Komplexe mit D_{2d} -Symmetrie.^[9] Es ist daher anzunehmen, daß **2** als lineare Koordinationsverbindung vorliegt, wobei die positive Ladung entlang der Molekülachse liegt.

Ein Vergleich der UV/Vis- und ^1H -NMR-Spektren von **2** und $[\text{Fe}(\text{me-ph-tpy})_2]\text{Br}_2$ **3** (me-ph-tpy = 4'-p-Tolyl-2,2',6',2''-terpyridin) bestätigt das Vorliegen von Koordinationsverbindungen. Die bei beiden Verbindungen auftretenden Metall \rightarrow ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergänge im UV/Vis-Spektrum sowie die in den ^1H -NMR-Spektren auftretende Tieffeldverschiebung der Signale resultieren aus der Komplexbildung der Liganden. Der polymere Aufbau von **2** äußert sich außerdem in einer Verbreiterung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum und in einer Rotverschiebung der MLCT-Bande, die in den entsprechenden Spektren von **3** nicht vorkommen.^[10]

Die Molekülmasse und die Dispersität von **2** wurden in Methanollösung durch analytische Ultrazentrifugation abgeschätzt. Der Sedimentationskoeffizient ($s = 1.60 \text{ S}$) und ein Schätzwert für den Diffusionskoeffizienten ($D \leq 5.259 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) wurden aus der Sedimentationsgeschwindigkeit bei 25°C ermittelt bzw. aus der Verbreiterung der sedimentierenden Grenzfläche. Da die Polydispersität auch zu einer Verbreiterung der sedimentierenden Grenzfläche führt, wird hierbei ein zu großer Wert für den Diffusionskoeffizienten erhalten. Nach der Svedberg-Formel ergibt sich daraus als



Schema 1. a) **1** bildet mit Metallionen im Verhältnis 1:1 positiv geladene Polyelektrolyte **2**. Die Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Aufbau von Multischichten durch sequentielle Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. PEI = Poly(ethylenimin), PSS = Poly(styrolsulfonat).

untere Grenze für die Molekülmasse $14\,900 \text{ g mol}^{-1}$. Unter der Annahme einer dissoziierten Spezies mit einer Molekülmasse von 596.5 g mol^{-1} pro Einheit entspricht dies durchschnittlich 25 Wiederholungseinheiten. Die Halbwertsbreite der Teilchengrößenverteilung beträgt 40%, es liegen also Koordinationsverbindungen unterschiedlicher Kettenlänge vor. In Elektrospray(ES)-Massenspektren konnte das Fragment $[\text{Fe}(\text{1})_2]^{2+}$ nachgewiesen werden; oligomere Einheiten wurden nicht detektiert. Untersuchungen durch MALDI-TOF-MS (Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptions-Ionisierung) ergaben keine weiteren Hinweise auf die Molekülmasse von **2**.

Lösungen von **2** wurden zur Bildung von Multischichten verwendet (Schema 1b). Eine Substratoberfläche (z. B. Quarz, Silicium) wurde zunächst auf herkömmliche Weise mit Poly(ethylenimin) (PEI) und Poly(styrolsulfonat) (PSS) beschichtet. Hierbei entstand eine negativ geladene Grenzfläche. In den weiteren Schritten entstand durch alternierende Adsorption von **2** und PSS ein metallosupramolekulares Übergitter.

Dank der intensiven blauvioletten Farbe von **2** und der starken UV-Absorption von PSS bei 185 und 225 nm kann der Aufbau des Films bei Verwendung von Quarzglas als Substratmaterial UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Abbildung 1 zeigt die Absorptionsspektren von **2** in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten. Die Intensität der charakte-

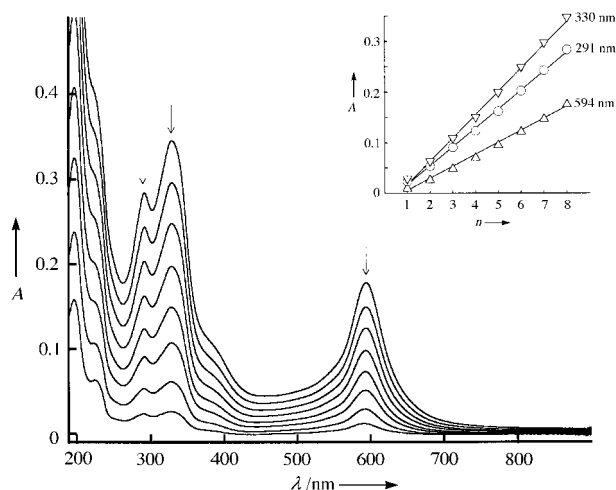


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von **2** auf Quarzglas in Abhängigkeit von der Zahl n der adsorbierten Schichten. Der Anwesenheit der MLCT-Bande zufolge wird **2** in den Film eingebaut. Die nach jedem PSS-Adsorptionsschritt aufgenommenen UV/Vis-Spektren sind übersichtlichkeithalber nicht dargestellt. Der Einschub zeigt die Absorptionsmaxima bei den Wellenlängen 291, 330 und 594 nm in Abhängigkeit von der Zahl n der Schichten. Der lineare Anstieg macht deutlich, daß in jedem Adsorptionsschritt gleiche Mengen abgeschieden werden.

ristischen Banden von **2** bleibt nach der Beschichtung mit PSS erhalten. Ein mögliches Ablösen von **2** während der Adsorption von PSS kann also ausgeschlossen werden. Im oberen Teil von Abbildung 1 ist die lineare Zunahme der Absorption für die charakteristischen Absorptionsbanden von **2** bei 291, 330 und 594 nm dargestellt. Ferner verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Bande bei 594 nm mit zunehmender Schichtdicke um ca. 4 nm zu niedrigerer Energie. Diese langwellige Verschiebung deutet auf eine Änderung der Polarität im Film hin.^[11]

Durch Röntgenreflexion (XRR) läßt sich der Aufbau der Multischichten über die relative Zunahme der Schichtdicke verfolgen. In Abbildung 2 sind die Interferenzkurven von

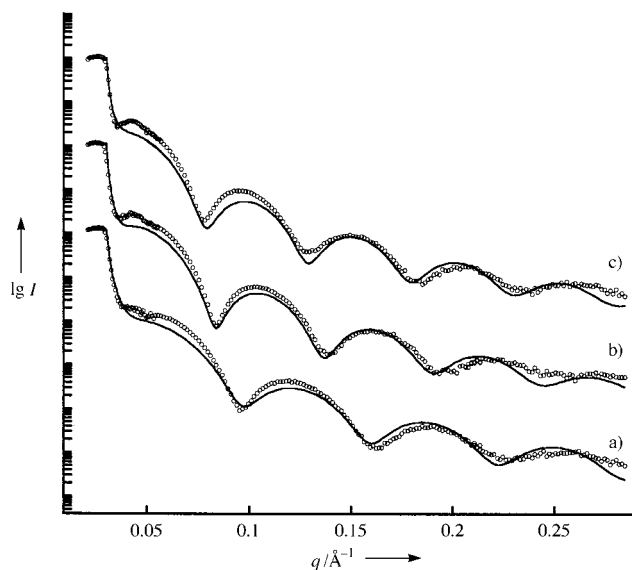


Abb. 2. Gemessene (kleine Punkte) und durch Modellrechnungen (Linien) erhaltene Röntgenreflexions-Interferenzkurven für Multischichten verschiedener Zusammensetzung: a) PEI,(PSS,**2**)₃PSS (Schichtdicke: 99 Å), b) PEI,(PSS,**2**)₄ (116 Å), c) PEI,(PSS,**2**)₅PSS (123 Å). q = Streuvektor.

Multischichten der Zusammensetzung PEI/(PSS/**2**) _{n} /PSS _{m} ($n = 3, 4$; $m = 0, 1$) dargestellt. Aus ihrer Anwesenheit kann auf das Vorliegen einer glatten, planparallelen Schicht geschlossen werden. Der Anstieg der Filmdicke äußert sich, wie in Abbildung 2 gezeigt, in der Abnahme der Abstände der Interferenzmaxima und -minima. Aus den Interferenzkurven errechnet sich für eine Multischicht der Zusammensetzung PEI/(PSS/**2**)₃/PSS eine Gesamtschichtdicke von 99 Å. Die Adsorption einer weiteren Schicht von **2** erhöht die Schichtdicke um 17 Å auf 116 Å und die einer weiteren Schicht PSS um 7 Å auf 123 Å. Die gemessene Schichtdicke entspricht ungefähr der molekularen Dimension von **2** senkrecht zur Molekülachse. Die Rauheit der Grenzfläche kann aus den Interferenzkurven ermittelt werden und beträgt weniger als 8 Å.

Die Elementarzusammensetzung des Films wurde durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) näher untersucht. Das Spektrum bestätigt die Anwesenheit der erwünschten Elemente. Die quantitative Auswertung der XPS-Banden ergibt für das Verhältnis von Fe zu N 0,96:6 (geschätzter Fehler $\pm 10\%$) und ist im Einklang mit der Annahme oktaedrisch koordinierter Fe^{II}-Metallionen.

Die vorliegenden Ergebnisse eröffnen einen neuen Weg zur Integration von Funktionseinheiten in ultradünne Multischichten. Die Kombination zweier Prinzipien der supramolekularen Chemie (molekulare Erkennung durch Metallionenkoordination, elektrostatische Wechselwirkungen) ermöglicht die Herstellung von Multischichten mit außerordentlich interessanten Eigenschaften.

Experimentelles

1 wurde nach einer Vorschrift von Constable et al.^[12] synthetisiert.

2: Zu einer Lösung von 51,9 mg (0,093 mmol) **1** in 100 mL Toluol wird unter Rückfluß eine Lösung von 16,5 mg (0,092 mmol) Fe(OAc)₂ in 30 mL Methanol tropfenweise zugegeben (Ar-Atmosphäre). Nach ca. 30 min wird die tiefblaue Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet, wobei **2** als blauer Niederschlag ausfällt. Nach Filtration und Waschen mit heißem Toluol wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 18 %). **2** ist gut in Methanol und Ethanol löslich. Für die Elementaranalyse wurde **2** durch Fällung als Bromid aus wäßriger Lösung isoliert. ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 9,74 (H³), 8,95 (H⁵), 8,75 (H^A), 8,10 (H⁴), 7,44 (H⁶), 7,31 (H⁵); UV/Vis (EtOH): MLCT-Bande bei 579 nm; IR (KBr): 1602, 1462, 1433, 1403, 1160, 831, 786, 731 cm⁻¹. C,H,N-Analyse: ber. für: C₃₆H₂₄Br₂FeN₆·6H₂O: C 50,0, H 4,2, N 9,7, gef.: C 49,9, H 3,2, N 9,9.

3 wurde entsprechend einer Vorschrift von Calzaferri et al.^[13] synthetisiert. ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 9,43 (H³), 8,85 (H³), 8,32 (H^A), 7,96 (H⁴), 7,61 (H^A), 7,30 (H⁶), 7,18 (H⁵), 2,56 (H^{Me}); UV/Vis (EtOH): MLCT-Bande bei 567 nm; IR (KBr): 3050, 3015, 2915, 1605, 1465, 1430, 1410, 1160, 820, 790, 730 cm⁻¹.

Die Multischichten wurden analog zum bereits von Decher et al. beschriebenen Verfahren hergestellt.^[14] Dabei wurden folgende Lösungen eingesetzt: 10⁻² M PEI in Wasser, 10⁻³ M Natrium-PSS in 1 M NaCl, 0,03 \times 10⁻³ M Lösung von **2** in Wasser/Methanol (90/10). Als Substratmaterial wurden für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen Quarzglas (Hellma Optik, Jena) und für die XRR-Messungen einseitig polierte Silicium-Einkristallwafer (100) (Silchem, Dresden) eingesetzt. Die XRR-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma STOE&CIE (Darmstadt) durchgeführt; U = 40 kV, I = 50 mA, λ = 1,54 Å (CuK α). Die Daten wurden nach einem bereits an anderer Stelle beschriebenen Verfahren analysiert.^[15] Für die Molekulmassenbestimmungen wurde eine Beckman-Optima-XL-I-Ultrazentrifuge (Beckman Instruments, Palo Alto, USA) mit integrierter UV/Vis-Absorptions- und Rayleigh-Interferenzoptik eingesetzt. Die Proben wurden in 0,1 N KOAc/Methanol und in 1 N NH₄OAc/Methanol bei 25 °C und 60 000 rpm (Umdrehungen pro Minute) vermessen; beide Meßprotokolle

ergaben ähnliche Ergebnisse. In reinem Methanol sedimentiert die Probe zu langsam, was auf Ladungsabstoßung zurückzuführen ist. Das partielle spezifische Volumen errechnet sich aus der Dichte zu 0.6305 mL g^{-1} .^[16]

Eingegangen am 7. Oktober 1997,
veränderte Fassung am 29. Juni 1998 [Z11007]

Stichwörter: Dünne Filme • N-Liganden • Polymere • Supramolekulare Chemie

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) C. Floriani, A. E. Merbach in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams), VCH, Weinheim, **1992**.
- [2] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**.
- [3] Übersichten: a) A. Ulman, *An Introduction to Organic Thin Films – From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, CA, **1991**; b) J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, H. Yu, *Langmuir* **1987**, *3*, 932–950; c) A. R. Bishop, R. G. Nuzzo, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1*, 127–136; d) H. Kuhn, D. Möbius in *Investigations of Surfaces and Interfaces – Part B, Methods of Chemistry Series, Vol. IXB* (Hrsg.: B. W. Rossiter, R. C. Baetzold), 2. Aufl., Wiley, New York, **1993**, S. 375–542.
- [4] G. Decher in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 9* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 507–528.
- [5] T. E. Mallouck, H.-N. Kim, P. J. Ollivier, S. W. Keller in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 7* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 189–217.
- [6] a) E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tocher in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 219–233; b) E. C. Constable, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 253–260.
- [7] Beispiele für andere Koordinationspolyelektrolyte: a) U. Velten, B. Lahn, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2789–2816; b) E. C. Constable, A. J. Edwards, D. Phillips, P. R. Raithby, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 93–95.
- [8] Beispiele für Metallionen enthaltende dünne Filme: a) G. Caminati, D. Berti, G. Gabrielli, S. Leporatti, R. Rolandi, M. G. Ponzi-Bossi, B. Yang, *Thin Solid Films* **1996**, *284*–285, 181–186; b) H. Huesmann, C. A. Bignozzi, M. T. Indelli, L. Oavanin, M. A. Rampi, D. Möbius, *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 62–65; c) T. R. Vierheller, M. D. Foster, A. Schmidt, K. Mathauer, W. Knoll, G. Wegner, S. Statija, C. F. Majkrzak, *Langmuir* **1997**, *13*, 1712–1717; d) M. Maskus, H. D. Abruna, *Thin Solid Films* **1996**, *12*, 4455–4462; e) Y. Liang, R. H. Schmehl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1007–1008.
- [9] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 69–121.
- [10] G. D. Storrer, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3011–3028; b) E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467–3475.
- [11] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks, *Introduction to Organic Spectroscopy*, Macmillan, New York, **1987**, S. 249–268.
- [12] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467–3475.
- [13] W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 450–454.
- [14] a) G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 772–777; b) G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 831–835; c) Y. Lvov, F. Essler, G. Decher, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13773–13777.
- [15] a) A. Asmussen, H. Riegler, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8159–8164; b) Die Daten für die Elektronendichte wurden entnommen aus: T. P. Russel, *Mater. Sci. Rep.* **1990**, *5*, 171–271.
- [16] Es wurde die Dichte von $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ zugrundegelegt: A. T. Baker, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 207–214.

Effiziente Suzuki-Kreuzkupplung von enantiomerenreinen Cyclopropylboronsäuren**

Shao-Man Zhou, Min-Zhi Deng,* Li-Jun Xia und Ming-Hua Tang

Übergangsmetall-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplungen sind nützliche und leistungsfähige Methoden zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, weil die meisten dieser Reaktionen stereospezifisch sind und viele weitere Vorteile bieten.^[1] Der Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung^[1a] beinhaltet eine Transmetallierungsreaktion zwischen Organoborverbindungen und Palladium-halogenidkomplexen sowie nachfolgende reduktive Eliminierungen. Bei Verwendung einer chiralen Alkylborverbindung als Edukt ist das Verständnis der Konfigurationsänderung am chiralen Kohlenstoffatom von großem Interesse. Bäckvall und Åkermarck berichteten, daß die Konfiguration am chiralen Kohlenstoffatom des Alkylrestes bei einer Transmetallierungsreaktion, bei der Quecksilber gegen Palladium ausgetauscht wurde, erhalten blieb.^[2] Stille fand, daß die Transmetallierungsreaktion zwischen einer chiralen Benzylzinnverbindung und einem Palladiumkomplex in Hexamethylphosphoramid unter Inversion verlief.^[3] Hiyama und Mitarbeiter untersuchten die Pd-katalysierte Kreuzkupplung von chiralen Alkylsilanen mit Aryltriflaten (Triflat = Trifluormethansulfonat). Sie fanden, daß der stereochemische Verlauf der Reaktion dabei sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Art des Lösungsmittels beeinflusst wird und durch gezielte Änderung dieser Faktoren von fast vollständiger Retention bis zur Inversion gesteuert werden kann.^[4] Kürzlich haben wir racemische Cyclopropylboronsäuren hergestellt und in Suzuki-Kupplungsreaktionen mit Bromarenen^[5] oder Bromacrylaten eingesetzt.^[6] Hier berichten wir über die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von optisch aktiven Cyclopropylborverbindungen.

Zu Beginn der Untersuchung wurde (*E*)-Styrylboronsäure mit (+)-Diisopropyltartrat (DIPT) verestert, und die anschließende asymmetrische Cyclopropanierung des Styrylboronsäureesters lieferte einen 2-Phenylcyclopropylboronsäureester. Daraufhin wurde bei 100 °C in Toluol eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit *o*-Bromanisol durchgeführt, wobei optisch aktives cyclopropylsubstituiertes Anisol (*ee* = 62 %) in 26 % Gesamtausbeute erhalten wurde (Schema 1).

[*] Prof. M.-Z. Deng, Dr. S.-M. Zhou
Laboratory of Organometallic Chemistry
Prof. L.-J. Xia, M.-H. Tang
Analytical Chemistry Departement
Shanghai Institute of Organic Chemistry
Chinese Academy of Sciences
354 Fenglin Lu, Shanghai 200032 (China)
Fax: (+86)21-64166128
E-mail: Dengmz@pub.sioc.ac.cn

[**] Diese Arbeit wurde von der Natural Science Foundation of China gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandt/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.