

Direkte Methoden (SIR97), Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F_o^2 (SHELXL-97), 13536 Reflexe, davon 3656 symmetrisch unabhängig, 252 Parameter, RI (2814 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.022, $wR2$ = 0.053, max./min. Restelektronendichte 1.10/–0.3510⁶ e pm^{–3} (Maximum 88 pm von Ba); die Isopropylgruppen sind fehlgeordnet, die CH- und CH₃-Gruppen wurden als starre Gruppen mit variablen Torsionswinkeln verfeinert ($d(C-H) = 96$ pm, C-C-H und H-C-H 109.5°). Graphische Darstellung: DIAMOND, CORELDRAW. 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-408943 angefordert werden.

- [11] 4.438 Å in $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CMe}_3)_3\text{-}2,4,6]_2\text{Gd}$: J. G. Brennan, F. G. N. Cloke, A. A. Sameh, A. Zalkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1668; 4.80 Å in $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]$: M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4259; 4.98 Å in $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{R}_5)_2]$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$): siehe Lit. [5]; 5.052 Å zwischen den Ringen, die in $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu, \eta^{8,8}\text{-C}_8\text{H}_8)\text{K}(\mu, \eta^{8,8}\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu, \eta^{8,8}\text{-C}_8\text{H}_8)\text{K}(\text{thf})_4]$ K und Er koordinieren: J. Xia, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1214.
[12] A. Schott, H. Schott, G. Wilke, J. Brand, H. Hoberg, E. G. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 508.
[13] T. Dezember, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 911.

beiden neuen Doppelsalze $3\text{AgCN}\cdot 2\text{AgF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **1** und $\text{AgCN}\cdot 2\text{AgF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **2**, die neuartige Schichtstrukturen und eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Cyanidanion und benachbarten Silberionen aufweisen.

Die Koordinationsmöglichkeiten der Cyanidgruppe in Metallkomplexen sind sehr vielfältig (Abb. 1). Bei weitem

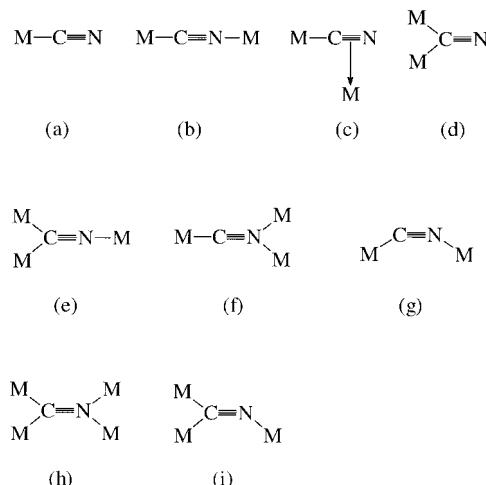


Abb. 1. Koordinationsarten des Cyanidions.

am häufigsten findet man die Bindung über das C-Atom (a) und die linear verbrückende Anordnung (b), die auf die bekannte Tatsache zurückzuführen sind, daß das Cyanidion sowohl am C- als auch am N-Atom ein Donorelektronenpaar aufweist.^[5] Die Koordinationsarten (c)–(g) sind wesentlich seltener,^[6] und die Typen (h) und (i) wurden unseres Wissens zum ersten Mal bei **1** festgestellt.

Die Schichtstruktur von **1** kann als aus zwei Grundbausteinen zusammengesetzt betrachtet werden: einer nicht-linearen dimeren Ag_2F_2 -Einheit und dem hier erstmals beschriebenen kantenverbrückten dreieckigen Silber(I)-Clusterkern $[\text{Ag}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Abb. 2). Die Ag-Ag-Abstände, die im Ag_3 -Cluster zwischen 2.8110(8) und 2.9189(8) Å liegen, ähneln dem Atomabstand von 2.89 Å in metallischem Silber^[7] und lassen daher auf das Vorliegen schwacher Wechselwirkungen in der gleichen Größenordnung schließen. Der Ag-Ag-Abstand in der Ag_2F_2 -Einheit beträgt 2.7484(9) Å (Ag-F 2.316(4)–2.422(4) Å) und ist damit deutlich kürzer als im Ag_3 -Cluster. Unseres Wissens waren sowohl der $\mu_4\text{-}\eta^1\text{kC}:\eta^1\text{kN}$ - als auch der gewinkelte $\mu_3\text{-}\eta^1\text{kC}:\eta^1\text{kN}$ -Koordinationsstyp, die hier für die Cyanidgruppe festgestellt werden, bislang unbekannt. Jede der beiden unabhängigen μ_3 -Cyanidgruppen überbrückt in symmetrischer Weise mit dem N-Atom eine Kante des Ag_3 -Dreiecks und ist zudem über das C-Atom an eines der Ag-Atome einer benachbarten Ag_2F_2 -Einheit gebunden. Die μ_4 -Cyanidgruppe verbrückt mit ihrem N-Atom in asymmetrischer Weise eine Kante des Ag_3 -Dreiecks; über das C-Atom ist sie dagegen symmetrisch an die beiden Metallatome der Ag_2F_2 -Einheit gebunden. Wie Abbildung 2 zeigt, bilden die $[\text{Ag}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Cluster regelmäßiges Hexagoneinheiten, die auf unterschiedliche Weise durch die Ag_2F_2 -Einheiten miteinander verknüpft sind. Hervorzuheben ist, daß alle Silberatome, verbrückenden

Neuartige Cyanid-Kordinationsmodelle in hydratisierten Doppelsalzen von AgCN und AgF mit Schichtstruktur**

Guo-Cong Guo und Thomas C. W. Mak*

Professor James Trotter zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie cyanidverbrückter Verbindungen hat in den letzten zehn Jahren recht beeindruckende Fortschritte gemacht, vor allem im Hinblick auf ein-, zwei- und dreidimensionale Komplexe mit ungewöhnlichen magnetischen und elektrischen Eigenschaften.^[1] Darüber hinaus haben mehrere Arbeitsgruppen intensiv die Synthese von mehrkernigen cyanidverbrückten Komplexen und die Untersuchung der elektronischen Wechselwirkungen zwischen ihren Metallzentren verfolgt.^[2] Ein weiterer Anreiz zur Untersuchung von Dimetallcyanokomplexen ergab sich aus dem Befund, daß das Enzym Cytochrom-c-Oxidase durch Cyanid vergiftet wird.^[3] Im Verlauf unserer derzeitigen Untersuchungen über die bindende Wechselwirkung zwischen dem Acetylendiidion, C_2^{2-} , und Silber(I)-Ionen in Doppelsalzen von Silberacetlylid mit anderen löslichen Silbersalzen^[4] haben wir auch geprüft, ob die verwandte isoelektronische zweiatomige Spezies CN^- durch Koordination an mehrere Silber(I)-Atome in einem Kristall stabilisiert werden kann. Wir berichten hier über die

[*] Prof. T. C. W. Mak, G.-C. Guo

Department of Chemistry

The Chinese University of Hong Kong

Shatin, New Territories, Hong Kong (Volksrepublik China)

Fax: (+359) 260-350-57

E-mail: tcwmak@cuhk.edu.hk

[**] Diese Arbeit wurde vom Hong Kong Research Council (Council Earmarked Grant CUHK 4179/97P) und von der Chinese University of Hong Kong (Direct Grant A/C 2060129) gefördert.

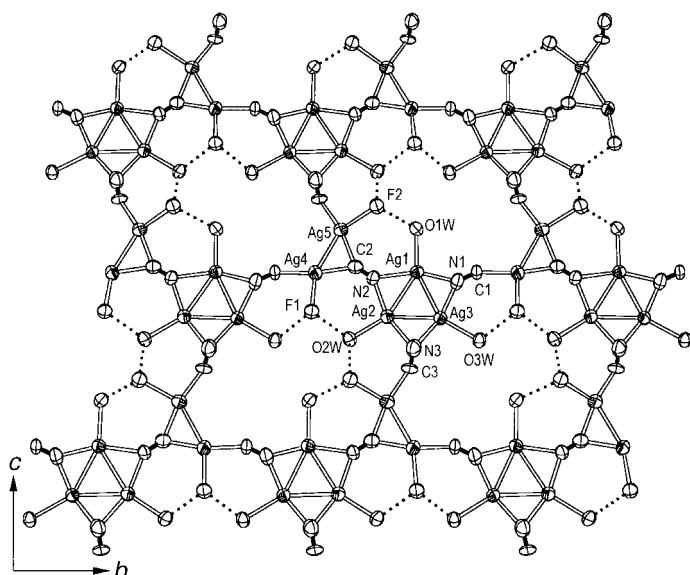


Abb. 2. Schichtstruktur von $3\text{AgCN} \cdot 2\text{AgF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Blick entlang der a -Richtung; thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die gepunkteten Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Schicht dar. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ag1-Ag3 2.8111(4), Ag1-Ag2 2.9195(4), Ag2-Ag3 2.8132(4), Ag1-N1 2.198(3), Ag1-N2 2.356(3), Ag1-O1W 2.384(2), Ag2-N3 2.236(3), Ag2-N2 2.256(2), Ag2-O2W 2.363(2), Ag3-N1 2.191(2), Ag3-N3 2.208(3), Ag3-O3W 2.389(2), Ag4-C1ⁱ 2.161(3), Ag4-C2 2.173(4), Ag5-C3ⁱⁱ 2.140(3), Ag5-C2 2.171(3), C1-N1 1.160(4), C2-N2 1.129(4), C3-N3 1.128(4); N1-C1-Ag4ⁱⁱⁱ 152.9(2), N2-C2-Ag5 143.2(3), N2-C2-Ag4 138.3(2), C2-N2-Ag2 140.9(2), C2-N2-Ag1 140.1(2), N3-C3-Ag5^{iv} 157.5(3). Symmetrieelemente: i: x , $y-1$, z ; ii: $x-1$, $-y-1/2$, $z-1/2$; iii: x , $y+1$, z ; iv: $x+1$, $-y-1/2$, $z+1/2$.

Cyanidgruppen und terminalen Aqualiganden annähernd coplanar sind, wodurch ein suprakonjugiertes π -System aus den Grenzorbitalen der Ag- und O-Atome sowie der Cyanidgruppen gebildet werden kann. Alle Fluoridatome liegen auf der gleichen Seite außerhalb der mittleren Ebene einer jeden Schicht, so daß die Atome F1 und F2 über Wasserstoffbrückenbindungen an die O-Atome O1W bzw. O3W der Aqualiganden einer benachbarten Schicht gebunden sind, wodurch eine Doppelschicht mit einer Dicke von 3.16 \AA entsteht (Abb. 3). Der Abstand zwischen den Doppelschichten beträgt 2.53 \AA .

Die Schichtstruktur in **2** ist durch einen Pseudocubancluster mit einer leeren Ag-Position, $[\text{Ag}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_3]$, charakterisiert, der bislang noch nie beobachtet wurde, obgleich man unvollständige Cubanstrukturen bei frühen Übergangsmetallkomplexen häufig findet.^[8] Die Cluster sind über Ecken-Silber(I)-Atome Ag1 und Ag2 direkt miteinander verknüpft; der Ag-Ag-Abstand beträgt 2.7700(9) \AA . Dadurch entstehen zickzackförmige Ketten bei $y \approx 0$, die parallel zur c -Richtung verlaufen (Abb. 4). Jede $\mu_3\text{-}\eta^1\text{C}\text{:}\eta^1\text{N}$ -Cyanidgruppe ist über ihr N-Atom an das dritte Ag3-Atom eines Pseudocubanclusters gebunden und verbrückt auf asymmetrische Weise über ihr C-Atom eine Ag-Ag-Bindung einer benachbarten Kette bei $y \approx 1$; dies führt zur Bildung einer gewellten Schicht, auf deren mittlerer Ebene die b -Achse die Normale bildet. Die Kristallstruktur von **2** besteht aus einem Stapel von Schichten, wobei die Aqualiganden Donorwasserstoffbrückenbindungen zu den F-Atomen benachbarter Schichten bilden und so zur Stabilität der Festkörperstruktur beitragen.

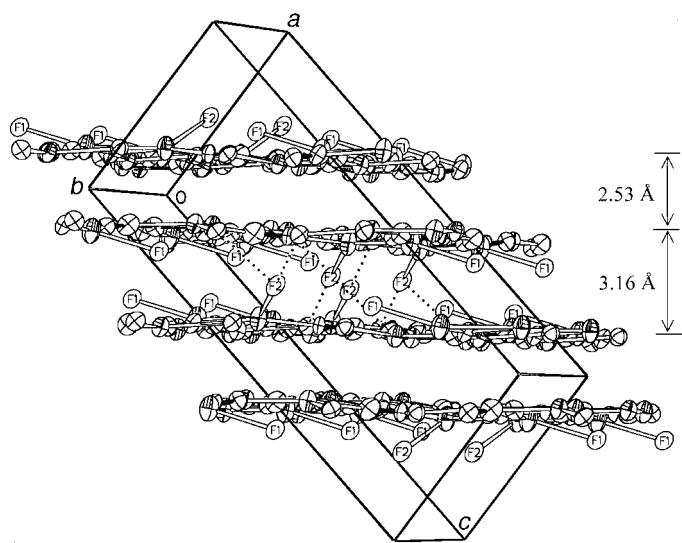


Abb. 3. Kristallstruktur von $3\text{AgCN} \cdot 2\text{AgF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Schichten sind durch gepunktete Linien dargestellt.

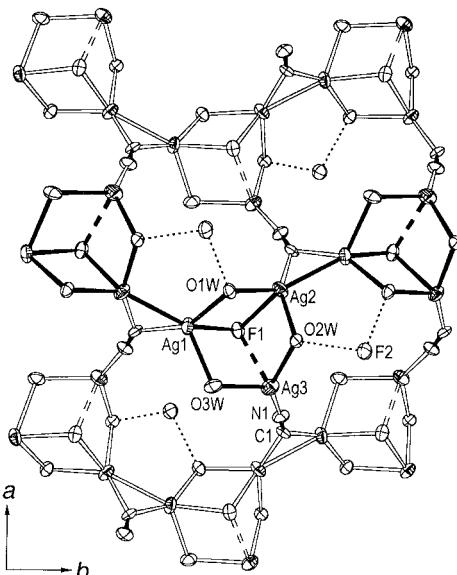


Abb. 4. Schichtstruktur von $\text{AgCN} \cdot 2\text{AgF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Blick entlang der b -Richtung; thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Unterschied zwischen den Clusterketten bei $y \approx 0$ und $y \approx 1$ ist durch ausgefüllte bzw. nichtausgefüllte Bindungsstriche hervorgehoben. Die unterbrochenen Linien stellen die verlängerten Ag-F-Bindungen und die gepunkteten Linien die Wasserstoffbrückenbindungen dar. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ag1-C1ⁱ 2.226(6), Ag1-O1W 2.304(4), Ag1-O3W 2.462(4), Ag1-F1 2.471(3), Ag1-Ag2ⁱⁱ 2.7700(9), Ag2-C1ⁱⁱⁱ 2.160(6), Ag2-O2W 2.318(4), Ag2-F1 2.443(4), Ag2-O1W 2.494(4), Ag2-Ag1^{iv} 2.7700(9), Ag3-N1 2.192(6), Ag3-O2W 2.349(4), Ag3-O3W 2.419(5), C1-N1 1.099(8); C1-N1-Ag3 173.6(5). Symmetrieelemente: i: $-x+1$, $-y+1$, $z-1/2$; ii: $-x+1/2$, y , $z-1/2$; iii: $x-1/2$, $-y+1$, z ; iv: $-x+1/2$, y , $z+1/2$.

Obwohl **1** und **2** unter den gleichen Bedingungen hergestellt und die Kristallproben auf unterschiedliche Weise erhalten wurden (siehe *Experimentelles*), gibt es keinen offensichtlichen einfachen Mechanismus für die wechselseitige Strukturumwandlung. Die Cyanidgruppe in Übergangsmetallcyaniden zeigt häufig eine Kopf-Schwanz-Fehlordnung,^[9] und O- und F-Atome lassen sich in der Kristallstruktur

turanalyse nur schwer unterscheiden. Bei **1** und **2** wird die regelmäßige Anordnung der Cyanidgruppen durch die Verfeinerung ihrer anisotropen thermischen Parameter bestätigt, während sich die Positionen der Fluorid- und Aqualiganden anhand einer Untersuchung der thermischen Ellipsoide und des Wasserstoffbrückenbindungsusters bestimmen lassen. Die gemessenen Bindungslängen der $\mu_3\eta^1\kappa C:\eta^1\kappa N$ - und $\mu_4\eta^1\kappa C:\eta^1\kappa N$ -Cyanidgruppen in **1** und **2** ähneln denen in bekannten Cyanokomplexen.^[6] In **1** und **2** blieb dementsprechend der Dreifachbindungscharakter des Cyanidions der Ausgangsverbindung AgCN erhalten; Analoges beobachtet man bei den Doppelsalzen aus Ag₂C₂ und löslichen Silbersalzen.^[4]

Der kürzeste Ag-Ag-Abstand, der bislang für ein Silberdicyanidsalz mit bekannter Kristallstruktur beschrieben wurde, ist der bei Tl[Ag(CN)₂] gemessene von 3.11 Å.^[10] In der Kettenstruktur von kristallinem (3-Methylpentan-3-thiolato)silber, einem verdrillten (–Ag–SR–)_n-Doppelstrang, beträgt der kürzeste Ag-Ag-Abstand zwischen den Strängen 2.886(4) Å, was als nichtbindend interpretiert wird.^[11] Die wesentlich kürzeren Ag-Ag-Bindungen von 2.748–2.811 Å in **1** und **2** liefern hingegen ein wichtiges Argument für die Bedeutung der *Argentophilie* bei mehrkernigen Verbindungen von Silber(i),^[10] eine logische Ergänzung des etablierten Konzepts der *Aurophilie* für Gold(i)-Komplexe.^[12] Interessant ist auch, daß die Raman-Spektren von **1** und **2** starke Banden für die Cyano-Streckschwingung bei 2078 bzw. 2080 cm^{–1} aufweisen, die denen von freiem CN[–] in Lösung (2080 cm^{–1}) ähneln, aber deutlich niedriger liegen als bei Tl[Ag(CN)₂] (2107, 2250 cm^{–1})^[10] und anderen Silbercyanokomplexen.^[13] Im allgemeinen verschiebt sich die $\nu(C\equiv N)$ -Schwingung einer terminalen M–C≡N-Gruppe zu höheren Frequenzen, wenn durch σ -Koordination des schwach antibindenden freien Elektronenpaares des N-Atoms an ein zweites Metallzentrum M' eine Brücke vom Typ M–C≡N–M' gebildet wird. Die Rotverschiebung von $\nu(C\equiv N)$ bei **1** und **2** bestätigt somit das Vorliegen einer starken Metall→Cyanid- π -Rückbindung bei diesen Verbindungen.

Experimentelles

Zu 2 mL einer konzentrierten wäßrigen Lösung von AgF (ca. 40%) in einem Plastikgefäß wurde unter Rühren so lange AgCN gegeben, bis die Lösung gesättigt war. Überschüssiges AgCN wurde abfiltriert und die Lösung in zwei gleich große Teile aufgeteilt. Eine Hälfte wurde in einen Exsikkator über P₂O₅ gestellt und gab nach einigen Tagen farblose Kristalle von **1**. Die andere Hälfte wurde in einen auf 50 °C temperierten Ofen gestellt; innerhalb von 2 d waren farblose Kristalle von **2** entstanden. Beide Verbindungen wurden in zufriedenstellender Ausbeute erhalten (in der Regel über 50%). Die Kristalle sind unbegrenzt haltbar, wenn sie von einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Silber(i)-Ionen bedeckt sind, zersetzen sich jedoch leicht in gängigen Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol und Tetrahydrofuran. Eine zur Aufbewahrung und für die Kristallstrukturanalyse geeignete Probe von **2** wurde entnommen. Die die restlichen Kristalle enthaltende Lösung wurde der Luft ausgesetzt, wobei sich die Kristalle innerhalb von 2 d wieder auflösten. Anschließend wurde die Lösung in einen Exsikkator über P₂O₅ gestellt, worauf sich nach einigen Tagen Kristalle von **1** bildeten. Festkörper-Raman-Absorptionsspektren (Renishaw System 2000 Raman Image Microscope): $\tilde{\nu}$ = 3622(m), 2078(s), 1329(w), 1061(m) cm^{–1} für **1** und 2080(s), 1334(vw), 1041(m), 888(vw) 811(vw) cm^{–1} für **2**.

Kristallstrukturdaten von **1**: farblose Tafeln, Rigaku-RAXIS-IIC-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), 1968 unabhängige Reflexe,

davon 1657 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.122 \text{ g cm}^{-3}$, $a = 6.944(1)$, $b = 10.752(1)$, $c = 15.638(1)$ Å, $\beta = 101.69(1)$ °, $V = 1143.3(2)$ Å³, $\mu = 84.31 \text{ cm}^{-1}$, $R1 = 0.0501$, GOF = 1.069.

Kristallstrukturdaten von **2**: farblose Prismen, Siemens-P4/PC-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), 1241 unabhängige Reflexe, davon 732 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet. Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.925 \text{ g cm}^{-3}$, $a = 13.946(3)$, $b = 4.522(2)$, $c = 11.853(3)$ Å, $V = 747.5(4)$ Å³, $\mu = 77.67 \text{ cm}^{-1}$, $R1 = 0.0605$, GOF = 1.121.

Die Strukturen von **1** und **2** wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und unter Verwendung des Siemens-SHELXTL-93-Kristallographieprogrammpakets (PC-Version) mit der Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methode gegen F^2 verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter den Hinterlegungsnummern CSD-408712 und CSD-408713 angefordert werden.

Eingegangen am 26. Mai 1998 [Z11906]

Stichwörter: Cluster • Cyanide • Fluor • Koordinationschemie • Silber

- [1] a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *271*, 49–51; b) T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguier, P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554–1557; c) W. R. Entley, G. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397–402; d) C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. G. Garcia, F. Scandola, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8727–8729; f) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**; g) *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**; h) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415; i) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981–994.
- [2] a) Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3745–3755; b) N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1241–1452; c) N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2166–2167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2090–2091; d) F. L. Atkinson, N. C. Brown, N. G. Connelly, A. G. Orpen, A. L. Rieger, P. H. Rieger, G. M. Rosair, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1959–1966; e) G. A. Carriedo, N. G. Connelly, M. C. Crespo, I. C. Quarmby, V. Riera, G. H. Worth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 315–323; f) W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280; g) V. O. Kennedy, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5967–5969; h) C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. Chiorboli, S. Roffia, F. Scandola, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 261–266; i) F. Scandola, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rappi, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 283–292; j) A. Burewicz, A. Haim, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1611–1614; k) H. Kunkely, V. Pawłowski, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *225*, 327–330; l) W. M. Laidlaw, R. G. Denning, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 51–58.
- [3] a) M. J. Scott, S. C. Lee, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4651–4662; b) D. J. Darrenbourg, J. C. Yoder, M. W. Holtcamp, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4764–4769; c) S. C. Lee, M. J. Scott, K. Kauffmann, E. Muenck, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 401–402; d) M. T. Gardner, G. Deinum, Y. Kim, G. T. Babcock, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6878–6884.
- [4] a) G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 339–340; b) G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 652–654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*(5), 630–632.
- [5] D. F. Shriver, *Struct. Bonding (Berlin)* **1966**, *1*, 32–58.
- [6] a) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391; b) A. M. Golub, H. K. H. Köhler, V. V. Skeopenko in *Chemistry of Pseudothalides* (Hrsg.: R. J. H. Clark), Elsevier, New York, **1986**, S. 77–185.
- [7] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, **1989**, S. 174.
- [8] a) „Characterization of Incomplete Cubane-Type and Cubane-Type Sulfur-Bridged Clusters“: G. Sakane, T. Shibahara in *Transition Metal*

- Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance* (Hrsg.: E. I. Stiefel, K. Matsumoto), American Chemical Society, Washington, D.C., **1996**, S. 225–239; b) „Chalcogenide Cluster Komplexe des Early Transition Metals“: T. Saito in *Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands* (Hrsg.: M. H. Chisholm), VCH, New York, **1995**, S. 63–164.
- [9] D. J. Williams, D. E. Partin, F. J. Lincoln, J. Kouvetsakis, M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 164–169.
- [10] M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1380–1386.
- [11] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3785–3788.
- [12] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391–400.
- [13] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**, S. 272; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3785–3788.

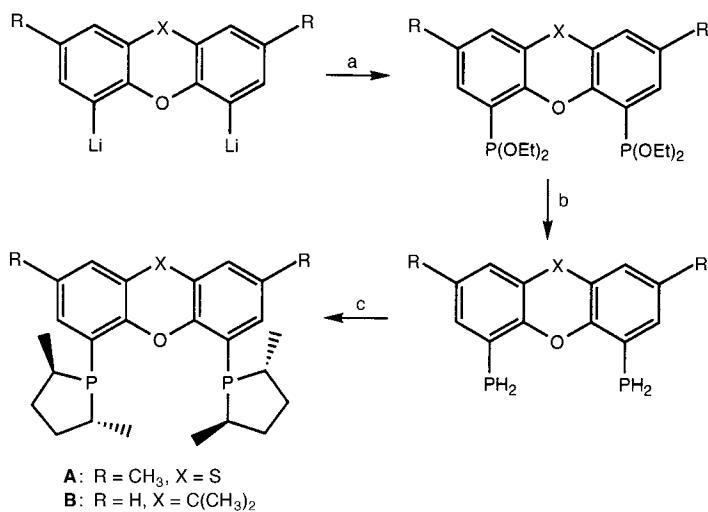
Vielseitige Liganden für die Pd-katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung**

Peter Dierkes, Shailesh Ramdeehul, Laurent Barloy, Andre De Cian, Jean Fischer, Paul C. J. Kamer, Piet W. N. M van Leeuwen und John A. Osborn*

Die Suche nach chiralen Liganden für asymmetrische, durch Pd-Komplexe katalysierte allylische Substitutionen macht rasche Fortschritte.^[1] Hohe Enantiomerenüberschüsse (*ee*) wurden mit Kohlenstoff- und anderen Nucleophilen an *O*-Acetyl-1,3-diphenyl-1-propen-3-ol als Modellsubstrat erzielt. Wesentlich geringere *ee*-Werte werden mit Substraten mit kleinen Substituenten^[1a] oder mit sterisch weniger anspruchsvollen cyclischen Substraten erreicht;^[2] bei einer Gruppe von Diphospholanliganden verhält es sich jedoch offenbar umgekehrt.^[2b] Die Ursache sowie die zahlreichen

Parameter der Enantioselektivität in diesen katalytischen Prozessen werden noch diskutiert. Allgemein wird angenommen, daß beim Angriff des Nucleophils am kationischen η^3 -Allyl-Pd^{II}-Komplex abstoßende Wechselwirkungen im Übergangszustand^[3] zwischen dem chiralen Liganden und der organischen Einheit am Pd-Zentrum eine wichtige Rolle spielen und die resultierende Selektivität maßgeblich bestimmen. Um diese abstoßenden Wechselwirkungen am Pd-Zentrum zu verstärken, haben wir chirale, starre Chelatliganden hergestellt, die einen großen Einschlußwinkel haben. Als starre Gerüste wurden Phenoxathiin (Dibenzo-1,4-thioxin) und Xanthen (Dibenzo[*b,d*]pyran) gewählt, weil bei der Substitution der 4,6- bzw. 4,5-Position (alte Numerierung bei Xanthen) durch phosphorhaltige Gruppen ein großer Einschlußwinkel ($>100^\circ$) wie bei Xantphos-Komplexen entsteht.^[4]

Knüpft man die chiralen (2*R,5R*)-2,5-Dimethylphospholan-Gruppen an, die erstmals in DUPHOS^[5] verwendet wurden, wird eine Familie chiraler Liganden vom Duxanthphospholan-Typ zugänglich. Diese neuen Liganden sind in vier Stufen nach Dilithierung des Gerüsts, Reaktion mit Chlorphosphonigsäurediethylester ($\text{ClP}(\text{OEt})_2$), Reduktion mit LiAlH_4 und anschließender Reaktion des entstandenen Diphosphans mit dem cyclischen Sulfat von (2*S,5S*)-Hexan-2,5-diol zugänglich (Schema 1). Dies sei an der Synthese des Liganden (R,R)-Duthixanthphospholan **A** erläutert. Der verwandte chirale Ligand (R,R)-Duxanthphospholan **B**, der sich von Xantphos durch Austausch des verbrückenden S-Atoms in **A** gegen eine $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ableitet, wurde ebenfalls nach dieser Methode hergestellt.^[6]



A: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{S}$
B: $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$

Schema 1. Synthese des chiralen P-Liganden **A**. a) $\text{ClP}(\text{OEt})_2$; b) 1. 6 Äquiv. $\text{LiAlH}_4/\text{TMSCl}$; 2. 30 Äquiv. MeOH ; c) 1. 2.0 Äquiv. $n\text{BuLi}$; 2. cyclisches Sulfat von (2*S,5S*)-Hexan-2,5-diol; 3. 2.2 Äquiv. $n\text{BuLi}$. – TMS = Trimethylsilyl.

Die Wirksamkeit derartiger Liganden für Pd-katalysierte Allylierungen wurde mit Malonsäuredimethylester als Nucleophil und drei racemischen allylischen Acetaten mit unterschiedlichen sterischen Eigenschaften getestet: *O*-Acetyl-cyclohex-2-enol **1**, *O*-Acetyl-pent-2-en-3-ol **2** und *O*-Acetyl-1,3-diphenylprop-1-en-2-ol **3**. Üblicherweise wurde eine

[*] Prof. J. A. Osborn, S. Ramdeehul, Dr. L. Barloy
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
Université Louis Pasteur
Institut Le Bel, UMR 7513 CNRS
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 388-416-171
E-mail: osborn@chimie.u-strasbg.fr
Prof. P. W. N. M van Leeuwen, Dr. P. Dierkes, Dr. P. C. J. Kamer
Universiteit van Amsterdam
Institute for Molecular Chemistry
van’t Hoff Research Institute
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Prof. J. Fischer, Dr. A. De Cian
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale
Université Louis Pasteur
Institut Le Bel, UMR 7513 CNRS
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministère de la Recherche et de l’Enseignement Supérieur (Doktoranden-Stipendium für S.R.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoc-Stipendium für P.D.), von der Europäischen Union (MMCOS) und vom CNRS (UMR 7513) gefördert.

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