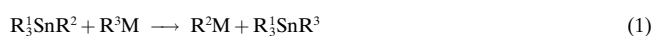


Transmetallierung von Tetraalkinylstannanen mit Grignard-Reagentien: eine Synthesemethode für Mono- und Dialkylzinnverbindungen

Pascale Jaumier, Bernard Jousseume* und Mohammed Lahcini

Die Transmetallierung von Organozinnverbindungen mit Lithiumreagentien^[1] ist eine interessante Methode zur Herstellung von Allyl-,^[1] Vinyl-^[2] und α -Heteroalkyllithiumverbindungen,^[3] besonders in der organischen Synthese.^[4] Auch Transmetallierungen mit organischen Palladium-,^[5] Kupfer-^[6] und Borreagentien^[7] wurden beschrieben. Bei diesen Reaktionen [Gl. (1)] liegt das Interesse auf der Übertragung der organischen Gruppe von der Zinnverbindung auf die andere Metallverbindung; das anfallende Tetraalkylstannan oder das Trialkylzinnhalogenid im Fall der Stille-Reaktion^[5] sind nur Nebenprodukte.



Es gibt allerdings keine allgemeine Herstellungsmethode für Monoalkylzinnverbindungen aus einer Organometallverbindung und einer anorganischen Zinnverbindung wie Zinntetrachlorid. Die Alkylierung oder Arylierung führt immer zu Gemischen aus Zinnverbindungen mit einem, zwei, drei oder vier organischen Resten, auch wenn nur ein Äquivalent des Alkylierungs- oder Arylierungsreagens eingesetzt wird.^[8] Dagegen sind in der Siliciumchemie^[9] Monoalkylierungen oder -arylierungen einfach zu erreichen. Monoalkylzinnverbindungen werden im allgemeinen aus unsymmetrischen oder symmetrischen Tetraalkylstannanen durch eine elektrophile Abspaltung von drei reaktiven organischen Resten mit Halogenen, Brønsted-Säuren oder Zinntetrahalogeniden hergestellt. Einige andere Methoden sind auf wenige Substrate, hauptsächlich β - oder γ -Oxoverbindungen, begrenzt.^[10] Bei unseren Untersuchungen von Trichlororganozinnverbindungen mit polymerisierbaren organischen Resten^[11] waren wir gezwungen, eine neue Synthesemethode für Monoalkylzinnverbindungen zu entwickeln, da HCl oder Zinntetrachlorid an der polymerisierbaren Gruppe angreifen können.

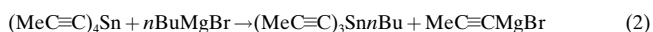
Versuche zur Monotransmetallierung von Tetraaryl-, Tetraallyl- oder Tetraalkinylstannanen mit einem Äquivalent Butyllithium in Diethylether oder THF bei verschiedenen Temperaturen führten zu keinen selektiven Reaktionen; stets wurden Gemische aus Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinnverbindungen erhalten. Erfolgreicher war der Einsatz von Grignard-Reagentien: Die Umsetzung von Tetrapropin-1-ylstannan mit einem Äquivalent *n*-Butylmagnesiumbromid in Diethylether führte in 68 % Rohausbeute zu *n*-Butyltri(propin-1-yl)stannan [Gl. (2)] in 95 % Reinheit (Tabelle 1). Die Verbindung wurde chromatographisch an Florisil oder durch Umkristallisieren gereinigt.^[12, 13]

[*] Dr. B. Jousseume, Dr. P. Jaumier, Dr. M. Lahcini
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
UMR 5802, Université Bordeaux I
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)
Fax: (+ 33) 5-56-84-6994
E-mail: b.jousseume@lcoo.u-bordeaux.fr

Tabelle 1. Bildung von Alkyltrialkyl- und Dialkyldialkylstannanen aus Tetraalkinylstannanen.

Edukt ^[a]	Produkt	Solvens	Reinh. [%] ^[b]	Ausb. [%]
(MeC≡C) ₄ Sn	(MeC≡C) ₃ SnMe ^[21]	Et ₂ O	85	41
(MeC≡C) ₄ Sn	(MeC≡C) ₃ Sn <i>n</i> Bu ^[21]	Et ₂ O	95	68
(MeC≡C) ₄ Sn	(MeC≡C) ₃ Sn <i>i</i> Pr	Et ₂ O	88	70
(BuC≡C) ₄ Sn	(BuC≡C) ₃ Sn <i>n</i> Bu ^[22]	Et ₂ O	92	43
(PhC≡C) ₄ Sn	(PhC≡C) ₃ SnMe ^[23]	Et ₂ O	100	87
(PhC≡C) ₄ Sn	(PhC≡C) ₃ Sn <i>n</i> Bu ^[24]	Et ₂ O	100	75
(PhC≡C) ₄ Sn	(PhC≡C) ₃ Sn <i>i</i> Pr	THF	95	89
(PhC≡C) ₄ Sn	(PhC≡C) ₃ Sn <i>n</i> Bu	THF	100	82
(MeC≡C) ₄ Sn	(MeC≡C) ₂ Sn <i>n</i> Bu ₂ ^[25]	Et ₂ O	93	70
(BuC≡C) ₄ Sn	(BuC≡C) ₂ Sn <i>n</i> Bu ₂ ^[22]	Et ₂ O	85	38
(PhC≡C) ₄ Sn	(PhC≡C) ₂ Sn <i>i</i> Pr ₂	THF	86	75

[a] 95 – 100 % des Edukts wurden umgesetzt. [b] Prozentangabe für Mono- bzw. Dialkylierung. Als Nebenprodukte der Mono- bzw. Dialkylierung traten jeweils Di- bzw. Monoalkylderivate auf.



Methyl-, Isopropyl- und *tert*-Butylmagnesiumhalogenide wurden ebenfalls erfolgreich eingesetzt (Tabelle 1). Iodide reagierten langsamer als die entsprechenden Chloride oder Bromide, und die höchsten Selektivitäten und Ausbeuten wurden mit Tetrakis(phenylethynyl)zinn erhalten. Die Selektivität war in Diethylether und in THF gleich hoch, aber in THF wurden, wie bei Organolithiumverbindungen, höhere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet.^[14] Dadurch, daß die Reaktionen in THF bei höheren Temperaturen durchgeführt werden konnten, waren auch schwierige Transmetallierungen mit sekundären oder tertiären Organomagnesiumverbindungen möglich.

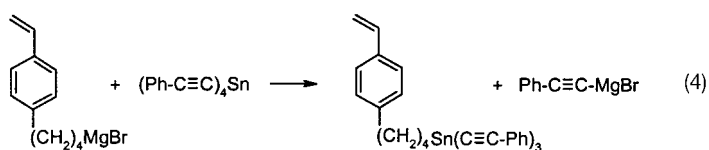
Die Reaktion war zudem nicht auf Monotransmetallierungen beschränkt. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Grignard-Reagens führte zu Dialkyldialkylzinnverbindungen [Gl. (3), Tabelle 1]. Grignard-Reagentien reagieren dem-



nach auf unterschiedliche Weise mit Tetraalkinylzinn-, Monoalkyltrialkylzinn- und Dialkyldialkylzinnverbindungen, was wahrscheinlich auf die – bedingt durch die elektronischen Effekte der Alkylgruppen – sehr verschiedenen elektrophilen Eigenschaften der Zinnzentren zurückzuführen ist. Phenyl- und Allylgruppen, die ausgeprägtere Acceptoreigenschaften aufweisen, führten dagegen zu keiner Selektivität: Tetrakis(phenylethynyl)zinn reagierte mit Phenylmagnesiumbromid zu einem 1:1-Gemisch aus mono- und diarylierten Produkten, während mit Allylmagnesiumbromid ein Gemisch aus mono-, di- und triallylierten Derivaten erhalten wurde.

Unsere Methode ist besonders interessant für die Synthese von Monoalkylzinnverbindungen, wenn die entsprechenden Trichloride nicht stabil sind. So zerfällt z.B. *tert*-Butyltrichlorzinn^[15] bei Raumtemperatur zu Zinndichlorid sowie *tert*-Butylchlorid, und (ω -Styrylalkyl)trichlorzinnverbindungen oligomerisieren spontan unmittelbar nach ihrer Bildung.^[16] Die Tetraalkinylstannane setzen sich aufgrund der labilen Sn-C(Alkynyl)-Bindung leicht zu stabilen, aber reaktiven Monoalkylzinnverbindungen um, die nach der Behandlung mit Alkoholen oder Wasser als entsprechende Trialkoxide

oder Oxide weitere Reaktionen (Alkylierung, Reduktion, Halogenierung etc.) eingehen können.^[17] So sind z. B. (ω -Styrylalkyl)trialkylzinnverbindungen [Gl. (4)], die leicht in



die entsprechenden Oxide überführt werden können, gute Ausgangsverbindungen für die Herstellung von neuen organisch-anorganischen Hybridverbindungen auf Zinnbasis.^[18]

Sekundäre und tertiäre Alkyltrialkylzinnverbindungen sind ebenso reaktiv wie primäre. Isopropyltris(phenylethynyl)zinn lieferte nach Behandlung mit HCl/MeOH das entsprechende Trichlorid,^[19] und die Hydrolyse von *tert*-Butyltris(phenylethynyl)zinn führte zum entsprechenden Oxid.^[20] Auch Arylgruppen werden durch Grignard-Reagentien abgespalten: Erhitzen von Tetraphenylzinn mit vier Äquivalenten Methylmagnesiumchlorid in THF unter Rückfluß lieferte nach 16 h Methyltriphenylzinn (54%), Dimethyldiphenylzinn (6%) und 40% nicht umgesetztes Tetraphenylzinn. Die Transmetallierung verläuft somit auch bei Zinnverbindungen mit organischen Resten erfolgreich, die stärker gebunden sind als Alkylgruppen, allerdings unter Schwierigkeiten und mit geringerer Selektivität.

Wir haben gezeigt, daß die Transmetallierung von Organostannanen nicht nur auf Reaktionen mit organischen Lithium-, Bor-, Kupfer- oder Palladiumverbindungen beschränkt ist, sondern auch durch Umsetzung von Tetraalkylzinnverbindungen mit Grignard-Reagentien möglich ist. Im Unterschied zu Reaktionen mit Organolithiumverbindungen ist diese Transmetallierung hochselektiv und ermöglicht die Herstellung von Monoalkyltrialkylzinn- oder Dialkyldialkylzinnverbindungen. Dadurch ist eine neue Möglichkeit zur Herstellung von Monoalkylzinnoxiden, -alkoxiden und -halogeniden gegeben, ohne elektrophile Reagentien wie Halogene, Brønsted-Säuren oder Zinntetrahalogenide zu verwenden.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift (Synthese von 4-(4-Styryl)butyltris(phenylethynyl)zinn): Eine Lösung von Tetrakis(phenylethynyl)zinn (10 mmol, 5.23 g) in 20 mL wasserfreiem Diethylether und 40 mL wasserfreiem Toluol wurde bei -20°C mit einer ca. 1 N Lösung von 10 mmol Brom(4-(4-Styryl)butyl)magnesium in Diethylether versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 18 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden bei -30°C 0.5 mL Wasser zugefügt. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Flash-Chromatographie an trockenem Florisil lieferte 4-(4-Styryl)butyltris(phenylethynyl)zinn in 60% Ausbeute. Schmp. 72°C ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42$ (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, $^2J(\text{Sn,H}) = 61$ Hz), 1.62–1.80 (m, 4H), 2.54 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz), 5.06 (d, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 10.9$ Hz), 5.54 (dd, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 17.5$ Hz), 6.54 (dd, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 17.5$ Hz, 10.9 Hz), 6.92–7.48 (m, 19H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.9$ ($^1J(\text{Sn,C}) = 640$ Hz), 24.5 ($^2J(\text{Sn,C}) = 35$ Hz), 33.9 ($^3J(\text{Sn,C}) = 81$ Hz), 34.7, 84.7 ($^1J(\text{Sn,C}) = 798$ Hz), 110.5 ($^2J(\text{Sn,C}) = 165$ Hz), 113.2, 123.1, 126.7, 129.1, 129.3, 129.4, 132.9, 135.8, 137.4, 142.7; $^{119}\text{Sn-NMR}$ (74.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -242$. C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Sn}$: 74.38, 5.20; gef.: C 73.6, H 5.1.

Eingegangen am 20. Juli 1998 [Z12166]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 402–404

Stichwörter: Alkine • Alkylierungen • Grignard-Reaktionen • Transmetallierungen • Zinn

- [1] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1395.
- [2] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3583.
- [3] D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4027.
- [4] M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**; B. Jousseume, M. Pereyre in *Chemistry of Tin*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. J. Smith) Blackie, Glasgow, **1998**, S. 290; T. Sato in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 11 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1995**, S. 355.
- [5] M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, 1423; J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508; T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803; T. N. Mitchell in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 167; V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 73; L. S. Hegedus, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 443.
- [6] J. R. Behling, K. A. Babiak, J. S. Ng, A. L. Campbell, R. Moretti, M. Koerner, B. H. Lipshutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2641.
- [7] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 84; D. A. Singleton, J. P. Martinez, G. M. Ndip, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5768, zit. Lit.
- [8] W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, **1967**, S. 52; R. C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos, London, **1970**, S. 58; H. Schumann, I. Schumann in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotin Compounds*, Vol. 6 (Hrsg.: H. Bitterer), Springer, Berlin, **1979**, S. 210; J. L. Wardell in *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie, Glasgow, **1989**, S. 149.
- [9] J. Y. Corey in *The Chemistry of Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, London, **1989**, S. 22.
- [10] E. J. Bulten, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 167; E. J. Bulten, H. F. M. Gruter, H. F. Martens, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117, 329; J. Murphy, R. C. Poller, *J. Organomet. Chem. Lib.* **1979**, 9, 189; A. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 16, 1442; A. Tchakirian, M. Lesbre, M. Lewinsohn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, 138; J. G. F. Druce, *J. Chem. Soc.* **1922**, 1859; W. J. Pope, S. Peachy, *J. Chem. Soc.* **1903**, 7; E. J. Corey, T. M. Eckrich, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 163; R. E. Hutton, J. W. Burley, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 156, 369; J. W. Burley, P. Hope, A. G. Mack, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 737; P. G. Harrison, T. J. King, M. A. Healy, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 17; E. J. Bulten, J. W. G. van den Hurk, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 161; I. Ryu, H. Suzuki, S. Murai, N. Sonoda, *Organometallics* **1987**, 6, 212; H. Nakahira, I. Ryu, M. Ikebe, Y. Oku, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, S. Murai, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 17; I. Ryu, S. Murai, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2389; H. Nakahira, I. Ryu, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *Organometallics* **1990**, 9, 277; E. Nakamura, J. I. Shimada, I. Kuwajima, *Organometallics* **1985**, 4, 641; E. Nakamura, I. Kawajima, *Chem. Lett.* **1983**, 59; E. Fouquet, B. Jousseume, B. Maillard, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C1.
- [11] B. Jousseume, M. Lahcini, M. C. Rasclé, C. Sanchez, F. Ribot, *Organometallics* **1995**, 14, 685; B. Jousseume, M. Lahcini, E. Fouquet, B. Barbe, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8292; M. Biesemans, R. Willem, S. Damoun, P. Geerlings, M. Lahcini, P. Jaumier, B. Jousseume, *Organometallics* **1996**, 15, 2237; M. Biesemans, R. Willem, S. Damoun, P. Geerlings, P. Jaumier, B. Jousseume, E. R. T. Tiekink, M. Biesemans, R. Willem, *Organometallics* **1997**, 16, 5124; M. Biesemans, R. Willem, S. Damoun, P. Geerlings, E. R. T. Tiekink, M. Lahcini, P. Jaumier, B. Jousseume, *Organometallics* **1998**, 17, 90.
- [12] Die Ringöffnung von Dimethylstannacyclobutan durch Methylmagnesiumbromid unter Bildung von 3-(Trimethylstannyl)propylmagnesiumbromid in geringer Ausbeute^[13] ist unseres Wissens die einzige bisher bekannte Transmetallierung einer Organozinnverbindung mit einer Grignard-Verbindung.
- [13] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3336.
- [14] H. J. Reich, J. P. Borst, M. Coplien, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6577, zit. Lit.
- [15] D. Haenssger, H. Puff, N. Beckermann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 191. Wir danken Professor K. Jurkshat für den Hinweis auf diese Veröffentlichung.

- [16] M. Lahcini, T. Sessler, B. Jousseume, unveröffentlichte Ergebnisse; M. Lahcini, Dissertation, Universität Bordeaux I, 1994.
- [17] P. Jaumier, B. Jousseume, M. Lahcini, F. Ribot, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **1998**, 369.
- [18] F. Ribot, F. Banse, C. Sanchez, M. Lahcini, B. Jousseume, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 529.
- [19] ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53$ (d, 6 H, $^3J(\text{Sn}, \text{H}) = 233$ Hz), 2.92 (m, 2 H, $^2J(\text{Sn}, \text{H}) = 144$ Hz); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.8$ ($^2J(\text{Sn}, \text{C}) = 48$ Hz), 41.9 ($^1J(\text{Sn}, \text{C}) = 682$ Hz); ^{119}Sn -NMR (74.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.7$.
- [20] ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s, 4.5 H, $^3J(\text{Sn}, \text{H}) = 137$ Hz), 1.52 (s, 4.5 H, $^3J(\text{Sn}, \text{H}) = 151$ Hz); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.3$ (1.5 C, $^2J(\text{Sn}, \text{C}) = 20$ Hz), 31.3 (1.5 C, $^2J(\text{Sn}, \text{C}) = 21$ Hz), 41.8 (0.5 C, $^1J(\text{Sn}, \text{C}) = 900$ Hz), 42.7 (0.5 C, $^1J(\text{Sn}, \text{C}) = 1250$ Hz); ^{119}Sn -NMR (74.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -336.7$ (0.5 Sn), -495.2 (0.5 Sn).
- [21] B. Wrackmeyer, G. Kehr, D. Wettinger, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 161.
- [22] S. D. Ibekwe, M. J. Newlands, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4608.
- [23] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 327.
- [24] H. Hartmann, H. Wagner, B. Karbstein, M. K. B. El A'ssar, W. Reiss, *Naturwiss. Rundsch.* **1964**, 51, 216.
- [25] H. F. Reiff, B. R. Laliberte, W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 247.

Synthese eines konfiguratativ stabilen Komplexes mit Klavierstuhl-Struktur**

Bruno Therrien und Thomas R. Ward*

In memoriam Vladimir Prelog

Das Phänomen metallzentrierter Chiralität ist so alt wie die Koordinationsschemie selbst.^[1, 2] A. Werner leitete seine Koordinationstheorie zu einem großen Teil von stereochemischen Schlußfolgerungen ab, die schließlich die oktaedrische Geometrie sechsfach koordinierter Zentralatome bewiesen. 70 Jahre später weckte H. Brunner durch eine systematische Untersuchung von Klavierstuhl-Komplexen mit asymmetrischen Zentralatomen erneut das Interesse an der metallzentrierten Chiralität.^[3, 4] Verbindungen vom Typ $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}^1\text{L}^2\text{L}^3]$ sind chiral und wurden in vielen Fällen in die Enantiomere getrennt. Mehrere Arbeitsgruppen, wie die von Brunner,^[4–6] Davies,^[7] Faller^[8] und Gladysz,^[9] haben sich mit den Verwendungsmöglichkeiten von enantiomerenreinen Klavierstuhl-Komplexen in organischen Umsetzungen beschäftigt. Diese Halbsandwichverbindungen, deren Chiralität metall- und nicht ligandenzentriert ist, wurden nach unserer Kenntnis nur in stöchiometrischen und nicht in katalytischen Mengen in der organischen Chemie eingesetzt.

Kürzlich wurden d^6 -Halbsandwichkomplexe als Lewis-Säure-Katalysatoren bei C-C-Verknüpfungen wie der Diels-Alder- und der Mukaiyama-Reaktion verwendet.^[10–13] Die Möglichkeit, optisch aktive Halbsandwichkomplexe mit asymmetrischem Metallatom und ohne chirale Liganden als Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen zu verwenden, ist äußerst reizvoll. Somit würde das Metallatom als Chiralitätszentrum die Enantioselektivität der Katalyse steuern.^[14, 15] Dabei ist es aber unbedingt notwendig, daß die Konfiguration des aktiven Katalysators (vermutlich ein zweibeiniger Klavierstuhl-Komplex mit einer freien Koordinationsstelle zur Substrataktivierung) stabil ist, da sich eine Racemisierung am Zentralatom drastisch auf des Enantiomerenverhältnis der Produkte auswirken würde. Theoretische^[16] und mechanistische Untersuchungen^[9, 17–19] zur Konfigurationsstabilität von koordinativ ungesättigten Halbsandwichkomplexen vom Typ $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}^1\text{L}^2]$ ($n = 5–7$) deuten darauf hin, daß, obwohl einige im Grundzustand pyramidale Strukturen und somit metallzentrierte Chiralität aufweisen, die berechneten und experimentell bestimmten Inversionsbarrieren niedrig sind, z. B. $< 15 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Verwendung als enantioselektive Katalysatoren ist dadurch stark eingeschränkt.

Angeregt durch die Struktur der Trögerschen Base synthetisierten wir einen Halbsandwichkomplex mit asymmetrischem Metallatom, das in einem starren „bicyclischen“ Gerüst verankert ist (Schema 1). Der Komplex ist dadurch konfiguratativ stabil. Die Untersuchung von Molekülmodellen solcher Halbsandwichkomplexe mit fixierter Konfiguration deutet darauf hin, daß eine Racemisierung nur über eine energieaufwendige Arenabsplaltung stattfinden kann. Anders als Komplexe mit substituierten Cyclopentadienylliganden, deren Substituenten zusätzliche koordinierende Gruppen aufweisen,^[20–22] fanden analoge Systeme mit π -koordinierenden Benzolliganden bislang nur wenig Beachtung.^[23–25] Wir beschreiben hier die Synthese eines enantiomerenreinen, konfiguratativ stabilen Ru-Komplexes mit Klavierstuhl-Struktur aus einem prochiralen Liganden.

Seit einigen Jahren sind „elektronisch asymmetrische“ Liganden bei der asymmetrischen Katalyse von großem Interesse. Besonders zweizählige Phosphan-Imin-Liganden waren C_2 -symmetrischen Systemen bei verschiedenen enantioselektiven Umsetzungen überlegen.^[26–29] Durch die Anbindung von zwei Seitenketten mit Phosphan- und elektronenarmer Pyrazolfunktion an ein Aren erhält man einen potentiellen 10-Elektronen-Donor (PArN) mit ausgeprägter elektronischer Asymmetrie. Dessen $\eta^6:\eta^1:\eta^1$ -Koordination an Ru^{II} führt zu einem Halbsandwichkomplex vom Typ $[(\eta^6:\eta^1:\eta^1\text{-(PArN)})\text{RuL}]^{2+}$ (L = schwach gebundenes Lösungsmittelmolekül).

Die Synthese des Liganden ist einfach (Schema 2). 3-Brombenzylbromid wird in einer nucleophilen Substitution mit 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol umgesetzt. Das Produkt wird nach Stille vinyliert, und an die erhaltene Doppelbindung wird HPPH_2 radikalisch addiert. Die Gesamtausbeute an PArN **3** beträgt 79 %. Die Koordination des Phosphans an $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})\text{RuCl}_2]_2$ ^[30] und der anschließende Austausch des Arenliganden durch Erhitzen führt zum planar-chiralen Komplex $[(\eta^6:\eta^1\text{-(PArN)})\text{RuCl}_2]$ **5**. Nach vielen erfolgreichen

[*] Dr. T. R. Ward, B. Therrien
Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie (A. Werner Fellowship an T.R.W., 1994–1999) unterstützt.

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