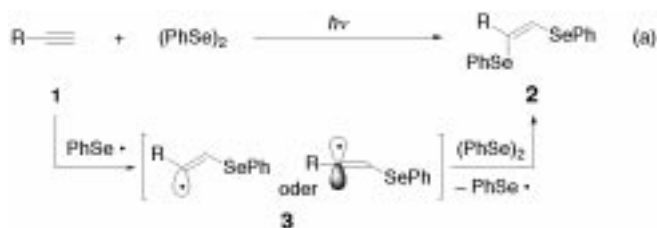


- Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411; c) A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 926; d) A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 588.
- [5] a) R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610; b) A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192.
- [6] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5959; b) A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 251.
- [7] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2662.
- [8] a) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674; b) A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 77.
- [9] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2930, zit. Lit.
- [10] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2694.
- [11] R. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2231.
- [12] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubietta, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 4.
- [13] Kristallstrukturanalysen: a) **1** ($n=6$) bei $T=293$ K: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=12.9822(9)$, $b=16.2608(12)$, $c=17.0246(11)$ Å, $\beta=103.412(2)^\circ$, $V=3495(9)$ Å³, $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}=1.998$ g cm⁻³; Siemens-SMART-1K-CCD-Diffraktometer (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator); $\mu=1.329$ mm⁻¹; eine Datenhemisphäre (1271 Bilder bei einer Detektor-Entfernung von 5 cm), Schmalbild-Methode mit Scan-Breiten von 0.30° in ω , Bestrahlungsdauer je Bild 30 s, $2\theta_{\text{max}}=53.96^\circ$, 9372 gemessene Reflexe, davon 5582 unabhängig; Korrekturen bezüglich Lorentz-Faktor, Polarisation, Luftabsorption und der durch Schwankungen der Weglänge durch die Stirnplatte des Detektors verursachten Absorption. Für die Absorptionskorrektur wurde das Programm SADABS^[14a] eingesetzt; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL^[14b]), Verfeinerung mit Kleinsten-Quadrate-Methode (alle Atome anisotrop, SHELXTL^[14c]); 502 freie Parameter; GOF=1.126, R -Werte ($I>2\sigma(I)$): $R1=0.057$, $wR2=0.106$; max./min. Restelektronendichte: $0.586/-0.436$ e⁻¹ Å⁻³.^[15] b) **1** ($n=2$): tiefblauer Kristall, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=10.9147(7)$, $b=11.9186(7)$, $c=25.3828(15)$ Å, $\beta=95.011(1)^\circ$, $V=3289(9)$ Å³. c) **1** ($n=14$): schwach blauer Kristall, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=13.2229(7)$, $b=28.7520(16)$, $c=21.2716(11)$ Å, $\beta=98.916(1)^\circ$, $V=7989(13)$ Å³. d) **3** ($A=\text{NH}_4^+$, $n=12$) bei $T=293$ K: rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $a=14.116(2)$ Å, $\alpha=71.96(2)^\circ$, $V=2470.7(5)$ Å³, $Z=1$, $\rho_{\text{ber.}}=1.651$ g cm⁻³; Datensammlung, Korrekturen und Strukturlösung wie bereits für **1** ($n=6$) beschrieben; $\mu=1.376$ mm⁻¹, 2689 gemessene Reflexe, 1487 unabhängig; 147 freie Parameter; GOF=1.037, R -Werte ($I>2\sigma(I)$): $R1=0.056$, $wR2=0.151$; max./min. Restelektronendichte: $0.415/-0.370$ e⁻¹ Å⁻³.^[15] e) **2** bei $T=293$ K: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=22.198(1)$, $b=15.3947(8)$, $c=26.118(1)$ Å, $\beta=115.113(1)^\circ$, $V=8081.8(8)$ Å³. f) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-115529 (**1**) und CCDC-115530 (**3**) 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).
- [14] a) G. M. Sheldrick, Program SADABS, Universität Göttingen, **1995**; b) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.03, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1995**; c) G. M. Sheldrick, SHELX-96 Programm zur Kristallstrukturermittlung, **1996**.
- [15] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1** ($n=6$): V–O 1.932–2.001, V=O 1.588–1.613, P–O 1.497–1.579, B–O 1.452–1.497; O–P–O 105.5–114.0, O–B–O 104.5–112.4; für **3** ($A=\text{NH}_4^+$, $n=12$): V–O 1.932–2.022, V=O 1.590, P–O 1.496–1.569, B–O 1.461–1.480; O–P–O 107.5–112.0, O–B–O 105.1–111.0.

Hochselektive Dreikomponentenkupplung von Ethylpropiolat mit einem Alken und Diphenyldiselenid durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht**

Akiya Ogawa,* Mikio Doi, Ikuko Ogawa und Toshikazu Hirao*

Diphenyldiselenid weist ein Absorptionsmaximum im nahen UV-Bereich auf; daher bewirkt die Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge >300 nm die Homolyse der Se–Se-Bindung unter Bildung eines labilen Phenylselenylradikals.^[1] Die Reaktivität dieses Radikals gegenüber C–C-Mehrfachbindungen ist um den Faktor 10–50 geringer als die des entsprechenden Schwefelradikals PhS \cdot .^[2] Allerdings ist (PhSe) $_2$ ein ausgezeichneter Acceptor für Kohlenstoffradikale und ungefähr 160mal effektiver als (PhS) $_2$.^[3] Die Addition von (PhSe) $_2$ an Alkene verläuft wegen der niedrigen Reaktivität des freien Radikals PhSe \cdot nicht effizient.^[4] Wir haben festgestellt, daß (PhSe) $_2$ glatt und hocheffizient an Alkine addiert, wenn die Reaktanten in einer hohen Anfangskonzentration vorliegen [Gl. (a)].^[5] Als Schlüsselintermediate scheinen sich β -(Phenylselenyl)vinylradikale **3** zu bilden, so daß bei der photoinitierten Reaktion von (PhSe) $_2$ mit Alkinen in Gegenwart von Alkenen das vinylartige Radikal **3** schrittweise an Alkene addieren sollte. Zwar ist die intramolekulare Kupplung zwischen einem Alkin, einem Alken und einer Radikalvorstufe (Zinnhydrid, Thiol, Sulfonylchlorid etc.) umfassend beschrieben worden,^[6] doch ist ihre selektive intermolekulare Kupplung weitgehend unerforscht.^[7]



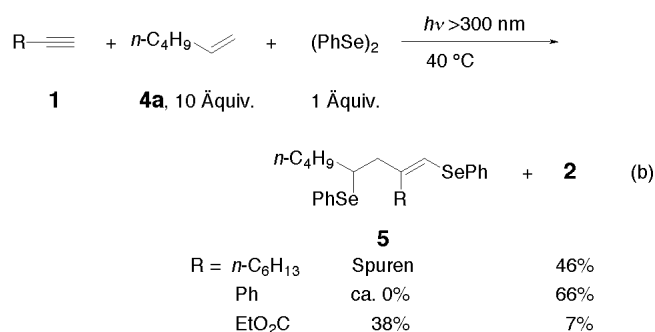
Wir haben zunächst Alkine mit Alkenen kombiniert: Drei Alkine wurden auf die schrittweise Addition von (PhSe) $_2$ hin untersucht, wobei 1-Hexen als Standardalken verwendet wurde [Gl. (b)]. Weder 1-Octin noch Phenylacetylen, die

Wir haben zunächst Alkine mit Alkenen kombiniert: Drei Alkine wurden auf die schrittweise Addition von (PhSe) $_2$ hin untersucht, wobei 1-Hexen als Standardalken verwendet wurde [Gl. (b)]. Weder 1-Octin noch Phenylacetylen, die

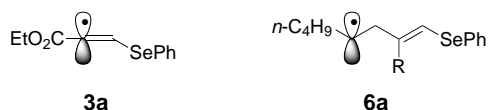
[*] Prof. A. Ogawa, Prof. T. Hirao, M. Doi, I. Ogawa
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-7414
E-mail: ogawa@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch Forschungsmittel des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Förder-Nr. 09239102). Wir danken Prof. Dr. N. Sonoda für hilfreiche Diskussionen und dem Zentrum für instrumentelle Analytik, Fachbereich Ingenieurwesen der Universität Osaka, für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie die Durchführung von Elementaranalysen.

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



Vinyl- σ - und - π -Radikale bilden,^[8] lieferten durch Angriff von PhSe \cdot am terminalen Kohlenstoffatom die gewünschten Alkin-Alken-Kupplungsprodukte des Typs **5**. Statt dessen wurden 1,2-Bis(phenylselanyl)-1-alkene **2** als Hauptprodukte erhalten. Setzte man dagegen das elektronenarme Acetylenethylpropiolat^[9] ein, fand die gewünschte Kupplung mit 1-Hexen und (PhSe) $_2$ unter Bildung von 1,4-Bis(phenylselanyl)-2-(ethoxycarbonyl)-1-octen **5** (R = EtO $_2$ C, (E):(Z) = 21:79) in moderater Ausbeute und mit guter Selektivität statt. Folglich verläuft die Reaktion über das Vinylradikal **3a**, das durch selektiven Angriff von PhSe \cdot am Alkin gebildet wird,^[10] und anschließende Addition von **3a** an 1-Hexen unter Bildung des homoallylischen Radikals **6a**. Anhand dieser



Ergebnisse wird deutlich, daß die Kombination von Radikalen, bei denen ein elektronenziehender Substituent am Radikalzentrum vorliegt, mit Alkenen, die einen Elektronendonator-Substituenten aufweisen, günstig für die Diselenid-vermittelte schrittweise Addition an Alkine und Alkene ist.

Die Ergebnisse der Addition von (PhSe) $_2$ an Ethylpropiolat und Alkene sind in Tabelle 1 dargestellt. Wie erwartet, kann die Ausbeute des Additionsprodukts **5** stark verbessert werden, wenn die Elektronendichte am Alken erhöht wird (Nr. 1–3). So wurde mit Butylvinylether **4b** das Kupplungsprodukt **5b** in 89% Ausbeute erhalten, und die Bildung von Ethyl-2,3-bis(phenylselanyl)acrylat **2** (R = EtO $_2$ C) wurde auf 2–3% unterdrückt (Nr. 1). Die Additionsprodukte **5a–g** wurden als Stereoisomerenmischungen gebildet, wobei die (Z)-Isomere überwogen. Wurde 2,3-Dihydrofuran **4d** eingesetzt, erhielt man **5d** mit ausschließlicher *trans*-Konfiguration am Furanring (Nr. 3). In guten Ausbeuten wurden mit dem Silylenolether **4e**, mit Allylalkohol **4f** und dem Acetal **4g** die Kupplungsprodukte **5e–g** erhalten (Nr. 4–6). Darüber hinaus wurde die schrittweise Alkin-Dien-Kupplung durchgeführt (Nr. 7 und 8), wobei selektiv die 1,4-Additionsprodukte **5h**, **5i** und **5i'** gebildet wurden.

Die Kupplungsprodukte sind potentiell nützliche Synthese-Intermediate, die zwei Arten von Selanylgruppen aufweisen, eine Alkylselanyl- und eine Vinylselanylgruppe. Die Alkylselanylgruppe kann durch Reduktion entfernt werden;^[11] durch Oxidation der Alkylselanylgruppe wird über die Selenoxidsyn-Eliminierung ein Olefin gebildet.^[12] Darüber hinaus dienen Vinylselenide sowohl als Carbonyl-Äquivalente

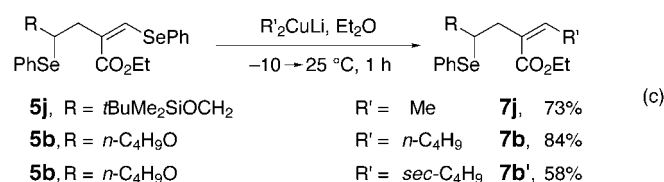
Tabelle 1. Kupplung von Ethylpropiolat mit Alkenen und (PhSe) $_2$.^[a]

| Nr. | Alken | Produkt | Ausbeute [%] ^[b] | (E):(Z) |
|------------------|-------|---------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | | | 89 | 10:90 |
| 2 | | | 78 | 7:93 |
| 3 | | | 70 | 15:85 |
| 4 ^[d] | | | 71 | 6:94 |
| 5 | | | 59 | 12:88 |
| 6 | | | 57 | 8:92 |
| 7 ^[f] | | | 56 (72) | 67:33 ^[e] |
| 8 ^[f] | | | 55 | 94:6 ^[e] |
| | | | 23 | 84:16 ^[e] |

[a] Reaktionsbedingungen: Ethylpropiolat (0.16 mmol), Alken (15 Äquiv.), (PhSe) $_2$ (1 Äquiv., schrittweise über 1.5 h zugefügt), 15 °C, 2 h, $h\nu > 300$ nm (Wolframlampe, 500 W, Pyrex). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt (gemäß NMR-Spektrum). [c] Die Konfiguration am Furanring ist ausschließlich *trans*. [d] Enolsilylether **4e** (40 Äquiv.). [e] (4E)/(4Z)-Verhältnis; (1E):(1Z) = 0:100. [f] Dien (6 Äquiv.).

(durch Hydrolyse)^[13] wie auch als Vinyltransfer-Reagentien (durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen).^[14]

Wir haben die Alkylierung der Additionsprodukte mit Organokupferreagentien untersucht.^[15] Das Kupplungsprodukt **5j** wurde mit Lithiumdimethylcuprat chemoselektiv unter Retention der Konfiguration zu **7j** methyliert [Gl. (c)].



Analog wurde **5b** mit $n\text{Bu}_2\text{CuLi}$ selektiv butyliert. Wurde eine sekundäre Alkylgruppe, z. B. eine *sec*-Butylgruppe, eingeführt, erforderte die Reaktion $s\text{Bu}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ (5 Äquiv.)

- W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wong, N. J. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4438–4447; e) K. C. Nicolaou, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4097–4109; f) T. G. Back, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1417–1418; g) C. Chatgililoglu, M. Guerra, A. Guerrini, G. Seconi, K. B. Clark, D. Griller, J. Kanabus-Kaminska, J. A. Martinho-Simões, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2427–2433.
- [12] H. J. Reich, S. Wollowitz, *Org. React.* **1993**, *44*, 1–296, zit. Lit.
- [13] J. V. Comasseto, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131–181.
- [14] H. Okamura, M. Miura, K. Kosugi, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 87–90.
- [15] a) A. Ogawa, Y. Tsuboi, R. Obayashi, K. Yokoyama, I. Ryu, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1600–1601; b) J. V. Comasseto, L. W. Ling, N. Petragnani, H. A. Stefani, *Synthesis* **1997**, 373–403.
- [16] Das (E)/(Z)-Verhältnis der Produkte spiegelt das der Vinylselenid-Ausgangsverbindung wider: **5b** (E):(Z) = 10:90, **5j** (E):(Z) = 7:93, **7b** (E):(Z) = 7:93, **7b'** (E):(Z) = 16:84, **7j** (E):(Z) = 8:92.
- [17] Das relative Verhältnis der Dichalkogenide für das Abfangen der Kohlenstoffradikale ist: $k_{\text{PhSSPh}}:k_{\text{PhSeSePh}}:k_{\text{PhTeTePh}} = 1:160:630$.^[3a]
- [18] a) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 779–831; b) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489–513; c) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**; d) J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Masson, Paris, **1995**; e) B. Giese, B. Kopping, T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856.

Herstellung und strukturelle Untersuchung des graphitähnlich aufgebauten [(Me₃Sn)₃O]Cl**

Bodo Räke, Peter Müller, Herbert W. Roesky* und Isabel Usón

Professor Hubert Schmidbaur zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen unserer Untersuchungen über schwach koordinierende Kationen und Anionen interessierten uns die Eigenschaften des sterisch anspruchsvollen Oxoniumkations [(Me₃Sn)₃O]⁺. Isolieren konnten wir in unserem Arbeitskreis bereits Tris(trimethylsilyl)methylaluminium-Verbindungen mit schwachen Kationen-Anionen-Wechselwirkungen. Sowohl bei [Ag(toluol)₃]⁺[(SiMe₃)₃C]₂AlF₃Li[–] als auch bei [AlF₂(thf)₄]⁺[(SiMe₃)₃C]₂AlF₃[–] verbrücken Fluoratome die in den Anionen eingebundenen Aluminiumatome. Schwache ionische Wechselwirkungen sind die Folge von den gut durch den Tris(trimethylsilyl)methylgruppen abgeschirmten anionischen Zentren.^[1]

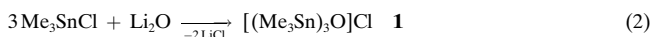
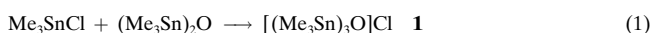
Vor einiger Zeit berichteten Dehnicke et al. über trimethylstannylsubstituierte Ammoniumsalze. Interessant ist hier die Anordnung der einzelnen Ionen. Die Chloratome in [NH₂(SnMe₃)₂][SnMe₃Cl₂] verbrücken zwei Zinnatome und

ein Wasserstoffatom, was zu einem symmetrisch angeordneten dreidimensionalen Gitter führt.^[2, 3]

Wechselwirkungen von Zinnalkylen mit Lewis-Basen sind keine Seltenheit. Die Zinnatome im SnF₄ und Me₂SnF₂ sind ebenso wie das [SnCl₆]^{2–}-Dianion oktaedrisch von den Liganden umgeben.^[4, 5]

Die Zinn-Sauerstoff-Anordnung in Me₃SnN(SO₂Me)₂·Me₃SnOH gibt eine annähernd trigonal-bipyramidale Struktur, wobei hier das Oxoniumion [(Me₃Sn)₂OH]⁺ gebildet wird.^[6] Die Herstellung und Eigenschaften von [(Me₃Sn)₃O]I wurden von Harada bereits diskutiert, ohne diese Verbindung jedoch strukturell zu untersuchen.^[7]

H₃O⁺ und das Kation des Meerwein-Salzes sind die bekanntesten Oxoniumionen. Uns interessierte die Herstellung und die strukturelle Charakterisierung des Oxoniumsalzes [(Me₃Sn)₃O]Cl **1**. Gewinnen läßt sich diese Verbindung durch zwölfstündiges Erhitzen von (Me₃Sn)₂O^[8] und Me₃SnCl in THF unter Rückfluß. Nach Einengen dieser Lösung und Aufbewahren bei –23 °C fällt **1** in Form farbloser Kristalle aus [Gl. (1)]. Verbindung **1** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Darüber hinaus ist **1** auch aus Me₃SnCl und Li₂O zugänglich. Dabei wird Me₃SnCl in der Siedehitze mit Li₂O in THF umgesetzt [Gl. (2)].



Das Lösungsmittel zieht man nach 15 h Erhitzen im Vakuum ab. Überschüssige Edukte werden während der Aufarbeitung von **1** abgetrennt: Me₃SnCl beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Li₂O bei der Filtration. ¹H-NMR-Untersuchungen bestätigen die Bildung von **1**. Dennoch lassen sich bei dieser Herstellung keine Einkristalle gewinnen. Vermutlich verhindern Spuren von LiCl die Kristallbildung. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt ein Singulett (δ = 0.21) auf. Die Kopplungen mit den Kernen ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn ergeben ein Satellitenpaar mit der Kopplungskonstante 56 Hz, welches jedoch nicht aufgespalten ist.^[8] Jeweils ein Signal ist im ¹³C-NMR-Spektrum (δ = –2.40) und im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (δ = 120.02) zu erkennen. Das Satellitenpaar im ¹³C-NMR-Spektrum ist vom Grundrauschen überlagert. Die Elementaranalyse weicht nur geringfügig von den berechneten Werten ab. Das Massenspektrum liefert lediglich die Fragmente der Edukte (Me₃Sn)₂O und Me₃SnCl, die beim Erhitzen von **1** im Massenspektrometer entstehen. Es wird der Molekülpeak von (Me₃Sn)₂O abzüglich einer Methylgruppe (*m/z* 331) und der Molekülpeak von Me₃SnCl (*m/z* 200) im Massenspektrum beobachtet.

Der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zufolge kristallisiert **1** in der hexagonalen Raumgruppe *P6₃/m* mit einem sechstel Molekül in der asymmetrischen Einheit; die übrigen fünf Sechstel werden durch die dreizählige Achse und die Spiegelebene erzeugt. Die Struktur besteht aus einem einfach positiv geladenen, von drei SnMe₃-Gruppen trigonal-planar umgebenen Sauerstoffzentrum und einem Chloratom (Abbildung 1). Im Kristall koordiniert jedes Chloridion drei Sn-Atome, wodurch eine zweidimensionale unendliche Sech-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. B. Räke, Dipl.-Chem. P. Müller, Dr. I. Usón
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.