

pyrolytische Reaktion von Tris(trimethylsilyl)arsenid und Indiumtrichlorid in einem flüssigen Detergens, TOP, synthetisiert.^[14, 15] Die Breite der Größenverteilung der Kerne nach dieser Synthese lag im Bereich von 15 %. Vor dem Aufwachsen der Schalen verbesserten wir die Größenverteilung der Kerne durch grösenselektives Ausfällen auf 10 %. Im zweiten Schritt ließ man die Schale aufwachsen. InAs-Kerne wurden in 3–6 g TOP in einem Dreihalskolben gelöst. In einer Schlenk-Apparatur wurde die Nanokristall-Lösung im Ar-Strom auf 260 °C erhitzt, und die InP-Schalen-Vorstufenlösung (Indiumtrichlorid und Tris(trimethylsilyl)phosphoran gelöst in TOP) oder die CdSe-Schalen-Vorstufenlösung (Dimethylcadmium und Tributylphosphanyl-selenid gelöst in TOP) tropfenweise der heißen Lösung zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt. Durch TOP passivierte InAs/InP- oder InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristalle wurden mit einer Mischung aus Methanol und Toluol ausgefällt. Das Wachstum der Kerne und Kern-/Schalen-Nanokristalle wurde durch UV/Vis-Spektroskopie an Proben, die aus dem Reaktionskolben entnommen wurden, verfolgt.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Shimadzu-UV-1601- oder UV-3101pc-Spektrometer gemessen. Photolumineszenz-Experimente wurden mit einem He-Ne-Laser (632 nm, Ausgangsleistung: 3 mW, Spotgröße: 3 mm) als Anregungsquelle durchgeführt. Die Emission wurde in einer rechtwinkligen Konfiguration gesammelt, mit einem Monochromator dispergiert und mit einer stickstoffgekühlten InGaAs-Detektordiode mit Lock-in-Verstärkung nachgewiesen. Messungen der relativen Quantenausbeute wurden ausgeführt, indem Lösungen mit identischer optischer Dichte bei der Anregungswellenlänge verwendet wurden. Röntgen-Photoelektronenspektren (XPS) wurden mit einem Perkin-Elmer-PHI-5600-ESCA-System erhalten. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zur Bestimmung der Schalendicke wurde mit einem Philips-CM-120- oder einem JEOL-100CX-Mikroskop durchgeführt. HR-TEM-Bilder wurden mit einem JEOL-JEM-2010-Elektronenmikroskop bei 200 kV aufgenommen. Pulver-Röntgenbeugungsmuster (XRD) wurden an einem Philips-PW-1830/40-Röntgendiffraktometer mit Cu_{Kα}-Strahlung erhalten.

Eingegangen am 7. Juni,

ergänzte Fassung am 19. August 1999 [Z13524]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3692–3694

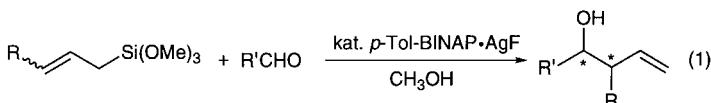
Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie • Halbleiter • Kristallwachstum • Lumineszenz • Nanostrukturen

- [1] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41.
- [2] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
- [3] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schoos, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- [4] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
- [5] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [6] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013.
- [7] S. Wei, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2011.
- [8] J. Wickham, X. Peng, A. P. Alivisatos, persönliche Mitteilung.
- [9] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 927.
- [10] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4109.
- [11] M. Leduc, C. Weisbuch, *Opt. Commun.* **1978**, *26*, 78.
- [12] D. Schoos, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17072.
- [13] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212.
- [14] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1432.
- [15] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.

Enantioselektive Addition von Allyltrimethoxysilanen an Aldehyde mit *p*-Tol-BINAP·AgF als Katalysator**

Akira Yanagisawa, Hiromi Kageyama, Yoshinari Nakatsuka, Kenichi Asakawa, Yukari Matsumoto und Hisashi Yamamoto*

Allyltrialkoxysilane sind als reaktive Allylsilane bekannt, da sie bei der Reaktion mit Nucleophilen pentakoordinierte Silicate bilden.^[1] Diese Allylsilicate werden bisweilen zur Allylierung von Carbonylverbindungen unter basischen Bedingungen eingesetzt,^[2] aber so weit uns bekannt ist, wurde bisher über keine asymmetrische Reaktion dieser Reagentien berichtet. Wir berichten im folgenden über die erste asymmetrische Addition von Allyltrimethoxysilanen an Aldehyde, die durch *p*-Tol-BINAP·AgF katalysiert wird [Gl. (1); BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl; *p*-Tol-BINAP = 2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl].^[3]



Der Komplex (*R*)-BINAP·AgF^[4] sollte anfänglich als chiraler Katalysator zur asymmetrischen Allylierung eingesetzt werden, wobei angenommen wurde, daß das Fluoridion die Trialkoxysilane aktivieren würde.^[5] Tatsächlich führte die Umsetzung von Benzaldehyd (1 Äquiv.) mit dem Allyltrimethoxysilan (1 Äquiv.) in MeOH in Gegenwart von (*R*)-BINAP·AgF (10 Mol-%) bei –20 °C in 4 h zu dem entsprechenden *R*-angereicherten Homoallylkohol in 72 % Ausbeute und mit 91 % ee. Dagegen wurde bei Verwendung von (*R*)-BINAP·AgOTf (Tf = F₃CSO₂) als Katalysator der Homoallylkohol als Racemat in nur 5 % Ausbeute erhalten. Die Ergebnisse der durch (*R*)-BINAP·AgF katalysierten asymmetrischen Allylierung in verschiedenen Lösungsmitteln und die Optimierung der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Unter den getesteten Lösungsmitteln erwiesen sich Alkohole am effektivsten für die Reaktion, wobei in MeOH die besten Ergebnisse erhalten wurden (Nr. 1–6), während in THF aufgrund der Unlöslichkeit von AgF in diesem Lösungsmittel keine Reaktion eintrat (Nr. 5). Bemerkenswert ist, daß die Enantioselektivität mit zunehmender Sperrigkeit des Alkohols schrittweise abnimmt (Nr. 1–3). Bei der Untersuchung verschiedener Reaktionstemperaturen lieferte die Allylierung bei –20 °C sowohl im Hinblick auf die chemische Ausbeute als auch auf den ee-Wert des Produkts ein zufriedenstellendes Ergebnis (Nr. 1, 7 und 8). Eine weitere Steigerung der Ausbeute und der Enantio-

[*] Prof. Dr. H. Yamamoto, Dr. A. Yanagisawa, H. Kageyama, Y. Nakatsuka, K. Asakawa, Y. Matsumoto
Graduate School of Engineering
Nagoya University, CREST
Japan Science and Technology Corporation (JST)
Chikusa, Nagoya 464-8603 (Japan)
Fax: (+81) 52-789-3222
E-mail: j45988a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

[**] Wir danken Takasago International Corporation für eine Spende von (*R*)-*p*-Tol-BINAP.

Tabelle 1. Enantioselektive Allylierung von Benzaldehyd mit Allyltrimethoxysilan und BINAP·AgF als Katalysator.^[a]

Nr.	Lösungsm.	[(R)-BINAP] [Mol-%]	[AgF] [Mol-%]	T [°C]	Ausb. ^[b] [%]	ee ^[c] [%]
1	MeOH	10	10	-20	72	91
2	EtOH	10	10	-20	86	82
3	iPrOH	10	10	-20	64	39
4	HOCH ₂ CH ₂ OH	10	10	0	33	60
5	THF ^[d]	10	10	-20	<1	-
6	CH ₃ CN	10	10	-20	5	<1
7	MeOH	10	10	-40	37	93
8	MeOH	10	10	0	75	86
9 ^[e]	MeOH	10	10	-20	77	90
10 ^[f]	MeOH	10	10	-20	82	93
11 ^[f]	MeOH	6	10	-20	92	94
12 ^[f,g]	MeOH	3	5	-20	84	93
13 ^[f,g]	MeOH	3	5	-20	80	94

[a] Falls nicht anders angegeben, wurde die Reaktion mit (R)-BINAP·AgF als Katalysator, Allyltrimethoxysilan (1 Äquiv.) und Benzaldehyd (1 Äquiv.) im angegebenen Lösungsmittel bei der angegebenen Temperatur T und bei einer Reaktionszeit von 4 h durchgeführt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Durch HPLC-Analyse (Chiralcel OD-H, Daicel Chemical Industries, Ltd.) bestimmt. [d] AgF löste sich nicht in THF. [e] Es wurden 1.2 Äquiv. Allyltrimethoxysilan eingesetzt. [f] Es wurden 1.5 Äquiv. Allyltrimethoxysilan eingesetzt. [g] Mit (R)-p-Tol-BINAP statt (R)-BINAP.

Selektivität wurde durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten Allyltrimethoxysilan erreicht (Nr. 1, 9 und 10). Wir haben auch versucht, die Katalysatormenge zu verringern, und stellten dabei fest, daß die Reaktion mit nur 3 Mol-% (R)-BINAP mit hoher Ausbeute und ohne Minderung der Enantioselektivität verlief (Nr. 10–12).^[6] Die Verwendung von (R)-p-Tol-BINAP^[7] lieferte ähnliche ee-Werte wie die von (R)-BINAP (vgl. Nr. 12 und 13).

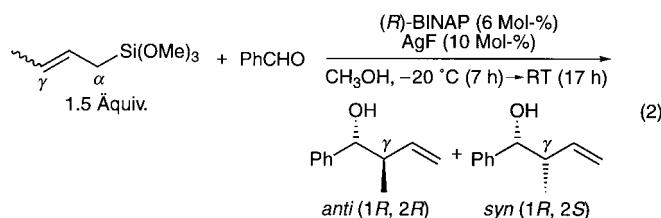
Unter den optimalen Bedingungen – Verwendung von MeOH als Lösungsmittel und eine Reaktionstemperatur von -20 °C – wendeten wir die katalytische enantioselektive Addition von Allyltrimethoxysilan auf typische aromatische und α,β -ungesättigte Aldehyde an (Tabelle 2). Alle Reaktionen in Gegenwart eines chiralen Silber(I)-Katalysators aus (R)-p-Tol-BINAP (6 Mol-%) und AgF (10 Mol-%) bei -20 °C (4 h) ergaben zufriedenstellende Ausbeuten;^[8] bei dem α,β -ungesättigten Aldehyd erfolgte ausschließlich eine 1,2-Addition (Nr. 2).

Tabelle 2. Enantioselektive Allylierungen verschiedener Aldehyde mit (R)-p-Tol-BINAP·AgF als Katalysator.^[a]

Nr.	Aldehyd	Ausb. ^[b] [%]	ee [%] ^[c] (Konfig.)
1 ^[d]	PhCHO	80	94 (R)
2	(E)-PhCH=CHCHO	93	78 (R)
3	2-Furyl-CHO	70	83 (R)
4	1-Naphthyl-CHO	81	92 (R)
5	4-MeOC ₆ H ₄ CHO	67	93 (R)
6	4-BrC ₆ H ₄ CHO	90	93 ^[e]

[a] Falls nicht anders angegeben, wurde die Reaktion mit Allyltrimethoxysilan (1.5 Äquiv.) und Aldehyd (1 Äquiv.) in Gegenwart eines chiralen Silber(I)-Katalysators, der aus (R)-p-Tol-BINAP (6 Mol-%) und AgF (10 Mol-%) hergestellt wurde, in MeOH bei -20 °C und einer Reaktionszeit von 4 h durchgeführt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Durch HPLC-Analyse (Chiralcel OD-H oder OJ, Daicel Chemical Industries, Ltd.) bestimmt. [d] Es wurden 3 Mol-% (R)-p-Tol-BINAP und 5 Mol-% AgF eingesetzt. [e] Die absolute Konfiguration ist nicht bekannt.

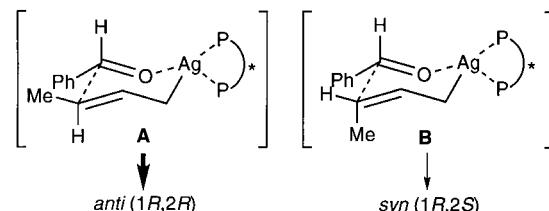
Die Kondensation von γ -substituierten Allylmetallreagentien mit Carbonylverbindungen ist eine faszinierende Aufgabe im Hinblick auf die Regioselektivität (α/γ) und Stereoselktivität (E/Z oder *anti/syn*).^[3a–e, 9, 10] Wir haben die BINAP·AgF-katalysierte Reaktion von (*E*)- und (*Z*)-Crotyltrimethoxysilan [Gl. (2)] untersucht. Die Addition von *E*-angereichert-



E:Z-Verhältnis	Ausb. (%)	<i>anti</i> (% ee)/ <i>syn</i> (% ee)
83/17	77	92 (96)/8 (62)
<1/99	82	94 (94)/6 (60)
45/55	99	93 (94)/7 (60)

tem Crotyltrimethoxysilan ($E/Z = 83/17$) an Benzaldehyd in Gegenwart von (R)-BINAP·AgF in MeOH bei -20 bis 25 °C lieferte ausschließlich das γ -Addukt mit einem *anti/syn*-Verhältnis von 92/8. Das *anti*-Isomer wurde mit 96% ee gebildet und ist 1*R*,2*R*-konfiguriert. Mit (*Z*)-Crotyltrimethoxysilan ($E/Z < 1/99$) oder einer annähernd 1/1-Mischung aus (*E*)- und (*Z*)-Crotyltrimethoxysilan wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Der Grund für die hohe unabhängige von der Konfiguration des Crotylsilans *anti*-Selektivität ist unklar. Den NMR-spektroskopischen Ergebnissen zufolge verläuft die (R)-BINAP·AgF-katalysierte Reaktion vermutlich über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand mit einem BINAP-koordinierten Silberatom (**A** oder **B**, Schema 1).



Schema 1. Wahrscheinliche Strukturen der cyclischen Übergangszustände.

Wenn Crotyltrimethoxysilan mit einer 1/1-Mischung aus (R)-BINAP·AgF und DMF in CH₃OD bei Raumtemperatur versetzt wurde, konnten im ¹³C-NMR-Spektrum keine Signale für das Crotylsilan beobachtet werden.^[11] Dieses Ergebnis deutet auf eine Transmetallierung unter Bildung einer Crotylsilber-Spezies hin. Wenn die nachfolgende Isomerisierung der (*Z*)-Crotylsilbereinheit zum *E*-Isomer schneller erfolgt als die Reaktion mit dem Aldehyd, kann der *anti*-Homoallylkohol als Hauptprodukt sowohl aus dem (*E*)- als auch aus dem (*Z*)-Crotylsilan über den cyclischen Übergangszustand **A** erhalten werden.

Die Hauptmerkmale unserer neuartigen Reaktion sind folgende: 1) Das Verfahren ist einfach und kann verschiedene optisch aktive Homoallylkohole mit hoher Enantioselektivität (bis zu 96% ee) liefern; 2) bei den Reaktionen mit

Crotylsilanen werden beachtliche von der Konfiguration der Doppelbindung unabhängige γ - und *anti*-Selektivitäten beobachtet; 3) die Allylierung kann unter ausschließlicher Verwendung von kommerziell erhältlichen Chemikalien durchgeführt werden; 4) umweltfreundliches MeOH wird als Lösungsmittel verwendet; 5) Reaktionstemperaturen von -78°C oder niedriger sind nicht erforderlich. Daher sollte dieses katalytische Verfahren in der organischen Synthese breite Anwendung finden.

Experimentelles

Typisches Verfahren zur asymmetrischen Allylierung von Aldehyden mit Allyltrimethoxysilanen und (*R*)-*p*-Tol-BINAP·AgF als Katalysator: Synthese von (*R*)-1-Phenyl-3-but-en-1-ol (Nr. 13 in Tabelle 1; Nr. 1 in Tabelle 2): Eine Mischung aus AgF (13.0 mg, 0.102 mmol) und (*R*)-*p*-Tol-BINAP (40.9 mg, 0.0603 mmol) wurde in wasserfreiem MeOH (12 mL) unter Argon und unter Ausschluß direkter Lichteinwirkung gelöst; die Lösung wurde 10 min bei 20°C gerührt. Danach wurden nacheinander tropfenweise Benzaldehyd (200 μL , 1.97 mmol) und Allyltrimethoxysilan (500 μL , 2.97 mmol) bei -20°C zugegeben. Die Mischung wurde 4 h bei dieser Temperatur gerührt, dann mit einer Mischung aus 1N HCl (10 mL) und festem KF (ca. 1 g) bei Raumtemperatur versetzt und noch 30 min gerührt. Der resultierende Niederschlag wurde mit einem Glasfilter abfiltriert, der mit Celite und Kieselgel gefüllt war. Das Filtrat wurde über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (1/15 \rightarrow 1/3) als Elutionsmittel gereinigt und gab den Homoallylkohol (232.9 mg, 80% Ausbeute) als farbloses Öl. Die Enantioselektivität wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule (Chiralcel OD-H, Daicel Chemical Industries, Ltd., Hexan/iPrOH (40/1), Fließgeschwindigkeit 0.5 mL min^{-1}) zu 94% ee bestimmt: $t_{\text{Hauptprodukt}} = 25.6 \text{ min}$ (*R*), $t_{\text{Nebenprodukt}} = 29.8 \text{ min}$ (*S*); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.9, 71.7, 118.4, 126.4$ (2C), 127.6, 128.5 (2C), 130.3, 131.5, 134.0, 136.6; $[\alpha]_D^{25} = -12.6$ ($c = 1.0$, Et_2O); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$: C 82.72, H 8.10; gef.: C 82.63, H 8.35. Die anderen physikalischen und spektroskopischen Daten (DC, IR und $^1\text{H-NMR}$) waren mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.^[3k, 4, 12] Die anderen Homoallylkohole (Tabelle 2, Nr. 2–6) wurden analog hergestellt und gereinigt. Die absoluten Konfigurationen dieser Verbindungen wurden durch Vergleich der $[\alpha]_D$ -Werte mit bekannten Daten zugeordnet.

(*R*)-(E)-1-Phenyl-1,5-hexadien-3-ol (Tabelle 2, Nr. 2): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.9, 71.7, 118.4, 126.4$ (2C), 127.6, 128.5 (2C), 130.3, 131.5, 134.0, 136.6; $[\alpha]_D^{25} = -12.6$ ($c = 1.0$, Et_2O); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$: C 82.72, H 8.10; gef.: C 82.63, H 8.35. Die anderen physikalischen und spektroskopischen Daten (DC, IR und $^1\text{H-NMR}$) waren mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.^[3k, 4, 12] Die Enantioselektivität wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule (Chiralcel OD-H, Daicel Chemical Industries, Ltd., Hexan/iPrOH (20/1), Fließgeschwindigkeit 0.5 mL min^{-1}) zu 78% ee bestimmt: $t_{\text{Hauptprodukt}} = 14.3 \text{ min}$ (*R*), $t_{\text{Nebenprodukt}} = 26.4 \text{ min}$ (*S*).

(*R*)-1-(2-Furyl)-3-but-en-1-ol (Tabelle 2, Nr. 3): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.0, 66.8, 106.0, 110.0, 118.4, 133.6, 141.9, 155.9$; $[\alpha]_D^{25} = +24.9$ ($c = 1.0$, CHCl_3); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$: C 69.54, H 7.30; gef.: C 69.37, H 7.62. Die anderen physikalischen und spektroskopischen Daten (DC, IR und $^1\text{H-NMR}$) waren mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.^[4, 13] Die Enantioselektivität wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule (Chiralcel OJ, Daicel Chemical Industries, Ltd., Hexan/iPrOH (40/1), Fließgeschwindigkeit 0.5 mL min^{-1}) zu 83% ee bestimmt: $t_{\text{Nebenprodukt}} = 33.5 \text{ min}$ (*S*), $t_{\text{Hauptprodukt}} = 36.4 \text{ min}$ (*R*).

(*R*)-1-(1-Naphthyl)-3-but-en-1-ol (Tabelle 2, Nr. 4): IR (Film): $\tilde{\nu} = 3650 – 3120, 3071, 2979, 2940, 2908, 1640, 1597, 1510, 1433, 1395, 1167, 1055, 916, 801, 777 \text{ cm}^{-1}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 42.7, 69.8, 118.0, 122.7, 122.9, 125.3$ (2C), 125.9, 127.8, 128.8, 130.1, 133.6, 134.7, 139.4; $[\alpha]_D^{25} = +97.3$ ($c = 1.0$, Benzol); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$: C 84.81, H 7.12; gef.: C 84.71, H 7.31. Die anderen physikalischen und spektroskopischen Daten (DC und $^1\text{H-NMR}$) waren mit den in der Literatur angegebenen

Werten identisch.^[4, 14] Die Enantioselektivität wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule (Chiralcel OD-H, Daicel Chemical Industries, Ltd., Hexan/iPrOH (9/1), Fließgeschwindigkeit 1.0 mL min^{-1}) zu 92% ee bestimmt: $t_{\text{Nebenprodukt}} = 7.8 \text{ min}$ (*S*), $t_{\text{Hauptprodukt}} = 12.8 \text{ min}$ (*R*).

(*R*)-1-(*p*-Methoxyphenyl)-3-but-en-1-ol (Tabelle 2, Nr. 5): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.7, 55.2, 72.9, 113.7$ (2C), 118.1, 127.0 (2C), 134.6, 136.0, 158.9; $[\alpha]_D^{25} = +41.1$ ($c = 1.0$, Benzol); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C 74.13, H 7.92; gef.: C 74.13, H 8.07. Die anderen physikalischen und spektroskopischen Daten (DC, IR und $^1\text{H-NMR}$) waren mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.^[3k, 4, 14b] Die Enantioselektivität wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule (Chiralcel OD-H, Daicel Chemical Industries, Ltd., Hexan/iPrOH (20/1), Fließgeschwindigkeit 1.0 mL min^{-1}) zu 93% ee bestimmt: $t_{\text{Hauptprodukt}} = 10.1 \text{ min}$ (*R*), $t_{\text{Nebenprodukt}} = 11.8 \text{ min}$ (*S*).

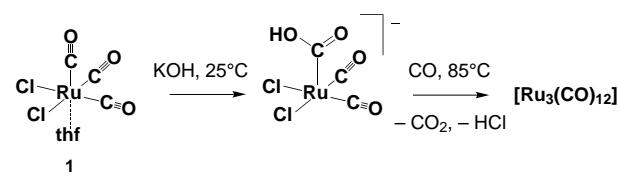
1-(*p*-Bromophenyl)-3-but-en-1-ol (Tabelle 2, Nr. 6): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.6, 72.5, 118.6, 121.1, 127.5$ (2C), 131.3 (2C), 133.9, 142.7; $[\alpha]_D^{25} = +47.0$ ($c = 1.0$, Benzol); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OBr}$: C 52.89, H 4.88; gef.: C 52.90, H 5.12. Die anderen physikalischen und spektroskopischen Daten (DC, IR und $^1\text{H-NMR}$) waren mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.^[4, 15] Die Enantioselektivität wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule (Chiralcel OJ, Daicel Chemical Industries, Ltd., Hexan/iPrOH (9/1), Fließgeschwindigkeit 0.5 mL min^{-1}) zu 93% ee bestimmt: $t_{\text{Nebenprodukt}} = 16.0 \text{ min}$, $t_{\text{Hauptprodukt}} = 17.3 \text{ min}$. Die absolute Konfiguration ist nicht bekannt.

Eingegangen am 1. Juli 1999 [Z13663]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3701–3703

Stichwörter: Aldehyde • Allylsilane • Asymmetrische Katalyse • Nucleophile Additionen • Silber

- [1] a) K. Sato, M. Kira, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6429; siehe auch b) G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C17; c) A. Hosomi, S. Kohra, Y. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1517.
- [2] Übersicht: C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [3] Übersichtsartikel zur katalytischen asymmetrischen Allylierung: a) W. R. Roush in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1; b) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207; c) T. Bach, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 417; d) D. Hoppe in *Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry*, Vol. E21 (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1995**, S. 1357; e) A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1262; bedeutende Beispiele für asymmetrische Allylierungen mit Allyltrimethylsilanen und chiralen Lewis-Säuren als Katalysatoren: f) K. Furuta, M. Mouri, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 561; g) K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Maruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11490; h) S. Aoki, K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1783; i) D. R. Gauthier, Jr., E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2363; siehe auch j) R. O. Duthaler, A. Hafner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 43; bedeutende Beispiele für asymmetrische Allylierungen mit Allyltrichlorsilanen und chiralen Lewis-Basen als Katalysatoren: k) S. E. Denmark, D. M. Coe, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6161; l) K. Iseki, Y. Kuroki, M. Takahashi, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5149; m) K. Iseki, Y. Kuroki, M. Takahashi, S. Kishimoto, Y. Kobayashi, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3513; n) K. Iseki, S. Mizuno, Y. Kuroki, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2767; o) M. Nakajima, M. Saito, M. Shiro, S. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6419; p) K. Iseki, S. Mizuno, Y. Kuroki, Y. Kobayashi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 977.
- [4] Der BINAP·AgOTf-Komplex erwies sich als guter chiraler Katalysator bei der asymmetrischen Allylierung von Aldehyden mit Allyltrialkylzinn-Verbindungen: A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723.

- [5] Ein Beispiel zur Fluorid-katalysierten Reaktion von Allylsilanen mit Aldehyden: a) A. Hosomi, A. Shirahata, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3043; siehe auch b) E. Nakamura, M. Shimizu, I. Kuwajima, J. Sakata, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 932.
- [6] Bei Zugabe äquimolarer Mengen an (*R*)-BINAP zu AgF in MeOH bildete sich zusätzlich zum reaktiven 1:1-Komplex eine beträchtliche Menge des inerten 2:1-Komplexes aus (*R*)-BINAP und AgF. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD₃OD bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ergaben, daß eine 0.6/1-Mischung den gewünschten 1:1-Komplex liefert, ohne daß erhebliche Mengen des 2:1-Komplexes gebildet werden.
- [7] H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629. (*R*)- und (*S*)-*p*-Tol-BINAP sind kommerziell erhältlich (AZmax).
- [8] Aliphatische Aldehyde reagierten unter den Standardreaktionsbedingungen nicht. Die Reaktion mit Hydrozimatdehyd bei -20 °C (30 min) und dann bei Raumtemperatur (8 h) lieferte z.B. das Allylprodukt in nur 3% Ausbeute und mit 85% ee.
- [9] a) G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 1; b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 555.
- [10] A. Yanagisawa, A. Ishiba, H. Nakashima, H. Yamamoto, *Synlett* **1997**, 88.
- [11] Das ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CH₃OD, 25 °C, CH₃OD; δ = 49.0) zeigte ein neues Signal bei δ = 50.7, das (CH₃O)₃SiF zugeschrieben werden kann. Die Bildung dieser Verbindung weist auf eine Crotylsilber-Spezies hin. Signale, die dieser Spezies oder hydrolysierten Butenen zugeordnet werden könnten, wurden nicht beobachtet.
- [12] R. W. Hoffmann, T. Herold, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 375.
- [13] a) M. Kusakabe, Y. Kitano, Y. Kobayashi, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2085; b) U. S. Racherla, Y. Liao, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6614.
- [14] a) M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 494; b) K. Sugimoto, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2322.
- [15] Eine andere Methode zur Herstellung der racemischen Verbindungen: a) C. Chen, Y. Shen, Y.-Z. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1395; eine Methode zur analytischen Racematspaltung der racemischen Verbindung: b) R. L. Halterman, W. R. Roush, L. K. Hoong, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1152.



Schema 1. Reaktion von **1** mit KOH.

als eine reduktive Eliminierung von HCl ^[2, 3] aus einem instabilen „sauren“^[4] Hydridointermediat. Dieses ist zwar schwer faßbar, neigt jedoch in Gegenwart von Alkenen oder Alkinen zu Insertionsreaktionen.^[1, 5, 6] Als wir KOH durch $[\text{NEt}_4][\text{OH}]$ ersetzen, um hochkonzentrierte Lösungen des Hydroxycarbonyladduktes für eine ¹³C-NMR-Untersuchung zu erhalten, stellten wir überraschenderweise fest, daß bereits bei Raumtemperatur eine merkliche CO_2 -Entwicklung eintrat, deren Ausmaß offensichtlich sowohl von der Art des Gegenions als auch von der Konzentration abhing.

Bei Zugabe von einem Äquivalent einer konzentrierten Lösung von $[\text{NEt}_4][\text{OH}]$ in Methanol (1 mL, 1.5 M) zu einer Probe von festem **1** (500 mg, 1.5 mmol) bei 25 °C löste sich der Komplex innerhalb von Sekunden unter Gasentwicklung (starke ν(CO_2)-IR-Bande bei 2338 cm⁻¹) und intensiver Rotfärbung der Lösung auf. Kurz darauf fiel nahezu quantitativ ein orangerotes, mikrokristallines Produkt aus. Qualitativ hochwertige homogene Einkristalle dieses Produktes wurden erhalten, indem **1** vor der Zugabe des Hydroxids in einer möglichst geringen Menge Ethanol oder Methanol (1–2 mL) gelöst wurde. Dieser in 90–95 % Ausbeute erhaltene Komplex wurde auf Grundlage einer Röntgenstrukturanalyse,^[7] die seine polymere Natur offenbarte (Abbildung 1), als **2** formuliert (Schema 2).

Die Struktur von **2** beruht auf der diskreten Assoziation identischer monoanionischer, dimerer Einheiten. Das Grund-

Neuartige polymere Carbonylhalogeno-ruthenium(II)-Polyanionen: rationales Design und Selbstreorganisation in Gegenwart von CO_2 und H_2O^{**}

Luc Maurette, Bruno Donnadieu und Guy Lavigne*

Professor René Poilblanc zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir haben vor kurzem darüber berichtet, daß Ru^{II} leicht zu Ru⁰ reduziert werden kann, und zwar durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]$ **1** mit KOH und anschließende thermisch induzierte Decarboxylierung des zunächst gebildeten Hydroxycarbonyladduktes bei 85 °C unter CO (1 atm) unter Bildung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (Schema 1).^[1] Wir verstehen diese Reaktion

[*] Dr. G. Lavigne, Dipl.-Chem. L. Maurette, Dr. B. Donnadieu
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse, Cedex 4 (Frankreich)
Fax: (+33) 5-61-55-30-03
E-mail: lavigne@lcc-toulouse.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. Wir danken Dr. Noël Lugan, Prof. Giuseppe Fachinetti und Dr. Tiziana Funaioli für hilfreiche Diskussionen.

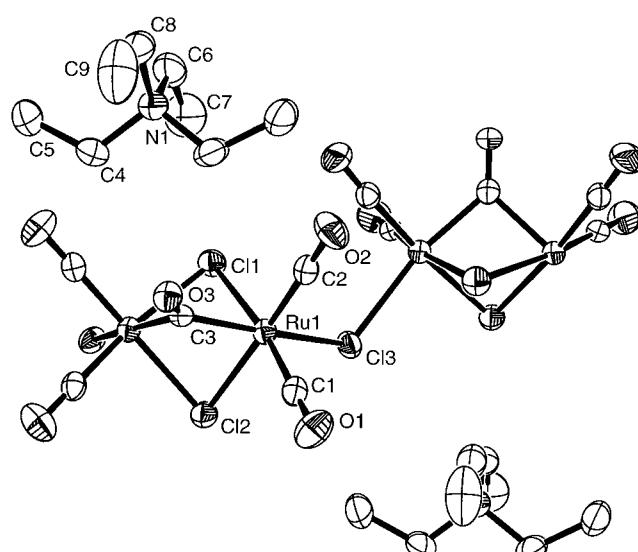


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht von zwei aufeinanderfolgenden Einheiten des polymeren Polyanions **2**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1-Ru1* 2.964(1), Ru1-C1 1.842(6), Ru1-C2 1.838(6), Ru1-C3 2.031(6), Ru1-Cl1 2.499(2), Ru1-Cl2 2.489(2), Ru1-Cl3 2.614(2); Ru1-Cl3-Ru1* 113.24(8), Cl1-Ru1-Cl2 84.81(6), Cl1-Ru1-Cl3 88.64(6), Cl2-Ru1-Cl3 87.30(4), Cl1-Ru1-C2 87.9(2), Cl1-Ru1-C3 93.5(3), C2-Ru1-C3 90.7(2).