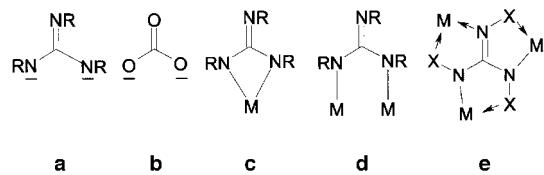


- Wood, E. A. Pruss, E. N. Duesler, M. A. Hiskey, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3738–3743; k) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109.
- [6] Die Umsetzung von GeCl_4 mit NaN_3 und die Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde mehrfach in Anlehnung an die Vorschrift zur Herstellung von $\text{Ge}(\text{N}_3)_4^{[2e]}$ durchgeführt. In keinem der Experimente konnten wir jedoch $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ nachweisen. Das Solvat **1a** verliert bei Raumtemperatur im Ar-Strom oder im Feinvakuum rasch Lösungsmittel und wandelt sich hierbei in ein weißes, amorphes Pulver nicht konstanter Zusammensetzung um. Beim Verreiben einer Probe von **1a**, die im Vakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet wurde, mit einem Spatel aus Edelstahl ereignete sich einmal eine heftige Explosion. Wir vermuten, dass **1a** beim längerem Trocknen im Vakuum durch Verlust des Lösungsmittels zu NaN_3 und anhaftendem $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ zerfällt, das wahrscheinlich sehr reibungsempfindlich ist. Es wird daher empfohlen, den bei der Synthese aus GeCl_4 und NaN_3 anfallenden Kristallbrei von **1a** nur kurzzeitig im Vakuum zu trocknen und für alle Synthesen ausgehend von **1a** Spatel aus Kunststoff zu verwenden.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1a**: $C_{16}\text{H}_{34}\text{GeN}_{18}\text{Na}_2\text{O}_4$, $M_r = 661.20$; farblose Quader ($1.2 \times 1.1 \times 0.5$ mm), aus THF/Et₂O durch Diffusion bei Raumtemperatur; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.356(14)$, $b = 15.686(13)$, $c = 15.542(13)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116.63(7)^\circ$, $V = 3129(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.404$ g cm⁻³, $T = 180(2)$ K, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 1.020$ mm⁻¹, $F(000) = 1360$, 3891 Reflexe, 3891 unabhängige Reflexe, 370 Parameter, $R_1 = 0.0611$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1541$, GOF = 1.088, min./max. Restelektronendichte –0.774/0.879 e Å⁻³. Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{72}\text{H}_{60}\text{GeN}_{20}\text{P}_4$, $M_r = 1401.89$; farblose Prismen ($0.76 \times 0.43 \times 0.23$ mm) aus MeCN/Et₂O durch Diffusion bei –28°C; triklin, Raumgruppe $P - 1$, $a = 11.569(4)$, $b = 12.790(4)$, $c = 13.452(5)$ Å, $\alpha = 65.04(4)$, $\beta = 71.33(4)$, $\gamma = 75.59(4)^\circ$, $V = 1694.6(11)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.374$ g cm⁻³, $T = 160(2)$ K, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.589$ mm⁻¹, $F(000) = 724$, 18588 Reflexe, 6250 unabhängige Reflexe, 439 Parameter, $R_1 = 0.0474$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1296$, GOF = 1.070, min./max. Restelektronendichte –0.964/0.512 e Å⁻³. Kristallstrukturanalyse von **3a**: $C_{10}\text{H}_8\text{GeN}_{14}$, $M_r = 396.89$; farblose Kristalle ($0.64 \times 0.40 \times 0.28$ mm) aus MeCN durch Abkühlung von Raumtemperatur auf –28°C; triklin, Raumgruppe $P - 1$, $a = 8.025(2)$, $b = 10.254(5)$, $c = 10.856(4)$ Å, $\alpha = 65.39(4)$, $\beta = 75.24(4)$, $\gamma = 68.70(4)^\circ$, $V = 751.0(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.755$ g cm⁻³, $T = 180(2)$ K, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 2.070$ mm⁻¹, $F(000) = 396$, 8634 Reflexe, 3333 unabhängige Reflexe, 226 Parameter, $R_1 = 0.0255$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.0670$, GOF = 1.059, min./max. Restelektronendichte –0.508/0.416 e Å⁻³. Messgeräte: STOE-STADI4-Vierkreisdiffraktometer mit Scintillationszählern (**1a**) und STOE-IPDS-Diffraktometer mit Flächendetektor (**2**, **3a**). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-147160 (**1a**), -147159 (**2**) und -147161 (**3a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717–1719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1685–1687; b) J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1053–1062; c) S. Wingerter, M. Pfeiffer, F. Baier, T. Stey, D. Stalke, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1121–1130.
- [9] a) D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1938–1949; b) D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, 1982.
- [10] a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523; b) J. Ellermann, M. Schütz, F. W. Heinemann, M. Moll, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 257–262, zit. Lit.
- [11] Die Prüfung auf Schlagempfindlichkeit unter dem Fallhammer der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ergab bei einer Schlagenergie von 40 und 50 J in jeweils drei Versuchen eine ungefährliche Zersetzung von **2**: H. Koenen, K. H. Ide, K.-H. Swart, *Sicherheitstechnische Kenndaten explosionsfähiger Stoffe*, I. Mitteilung Prüfverfahren der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin-Dahlem, *Explosivstoffe* **1961**, 9, S. 4 ff. und 30 ff.
- [12] Die kürzesten Abstände findet man zwischen den N_a -Azidstickstoffatomen des $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions und den Phenylprotonen der $(\text{PPN})^+$ -Ionen. Sie betragen 2.50 Å und sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Atome ($r_w(\text{N}) = 1.55$ Å, $r_w(\text{H}) = 1.20$ –1.45 Å): a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451; b) N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, F. A. Van-Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1199–1210.
- [13] Die gradientenkorrigierten Funktionale BP86 und BLYP (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789) wurden unter Verwendung der dzp-Basisätze (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577) genutzt. Die Rechnungen wurden mit Turbomole 4.0 (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169) durchgeführt.
- [14] Wegen des großen Kernquadrupolmomentes des ^{73}Ge -Kerns kann dieser nur in symmetrischer Umgebung registriert werden: a) E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 315–333; b) E. Kupec, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 189–191.
- [15] a) M. Witanowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5683–5689; b) W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 245–247.
- [16] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3511–3512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3309–3310, zit. Lit.
- [17] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, F. Enke, Stuttgart, **1978**, S. 721, Variante I.
- [18] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. A* **1977**, 31, 645–650.

Eine neue Klasse leicht zugänglicher, Carbonat-analoger μ_3 -Liganden und ein Koordinationsoligomer von Proteingröße und „Doughnut-Form“**

Iris M. Müller und Richard Robson*

Ein Weg zu stabileren dreidimensionalen Koordinationspolymeren nutzt den stark stabilisierenden Chelateffekt mit Hilfe der verbrückenden Liganden.^[1] Wir beschreiben hier die Synthese einer neuen Klasse von einfach zugänglichen und vielfältig veränderbaren Liganden, die auf ein zentrales, zweifach negativ geladenes, Carbonat-analoges CN_3 -Gerüst zurückzuführen sind und drei Metallzentren chelatbildend binden. Für zweifach negativ geladene Guanidinat-Ionen **a**, deposit@ccdc.cam.ac.uk).

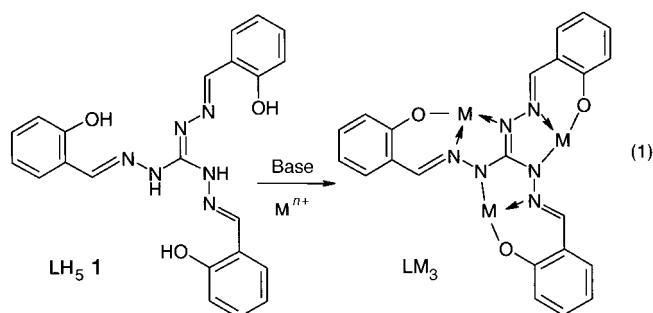


[*] Dr. R. Robson, Dr. I. M. Müller
School of Chemistry
University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australien)
Fax: (+61) 3-9347-5180
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Australian Research Council gefördert. Die Autoren danken Dr. B. Abrahams für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.

$R = H, iPr, tBu$, Cyclohexyl, Phenyl, die isoelektronisch zu Carbonat-Ionen **b** sind, wurde bereits nachgewiesen, dass sie in der Lage sind, sowohl viergliedrige Chelatringe zu bilden (**c**)^[2] als auch zwei Metallionen zu verbrücken (**d**).^[3] Unser Vorschlag geht von folgender Überlegung aus: Wenn geeignete Donoratome in die drei Substituenten des CN_3^- -Gerüsts eingeführt werden, sollte die Möglichkeit bestehen, drei Metallzentren chelatbildend fest und symmetrisch zu binden (**e**). Besonders im Hinblick auf eine Optimierung der Metall-Metall-Kommunikation kann man sich nur schwer ein anderes System als das beschriebene vorstellen, das in der Lage wäre, in annähernd planarer Geometrie kürzere Metall-Metall-Abstände zu ermöglichen.

Wir berichten hier über die metallbindenden Eigenschaften von Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidin LH_5 **1**, das sehr einfach aus Triaminoguanidin und Salicylaldehyd zugänglich ist. Die Struktur von **1** wurde röntgenographisch bestimmt.^[4] Bevor wir uns der Synthese von Koordinationspolymeren zuwandten, wie sie mit diesem Liganden vorstellbar sein sollten, schien es uns sinnvoll und lohnend, diskrete Komplexe mit drei Metallzentren herzustellen. Dabei sollte insbesondere geklärt werden, ob und wie einfach sich die beabsichtigte zweifach negativ geladene, Carbonat-analoge Einheit herstellen lässt und ob überhaupt, wie erhofft, drei Metallzentren in der Form LM_3 [Gl. (1)] gebunden werden können.

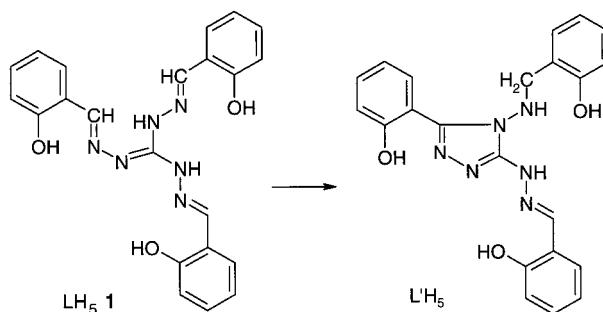


Die Reaktion von LH_6Cl mit $(Et_4N)_2[PdCl_4]$ in Acetonitril in Gegenwart von Et_4NOH führte zu dunkelroten Kristallen der Zusammensetzung $(Et_4N)_2[LPd_3Cl_3] \cdot CH_3CN$ **2**. Die röntgenographisch ermittelte chirale, propellerartige Struktur des $[LPd_3Cl_3]^{2-}$ -Ions ist in Abbildung 1 a dargestellt.^[5] Diffusion von Ammoniakgas in eine wässrig-alkoholische Lösung von

LH_6Cl und $ZnCl_2$ ergab gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[LZn_3(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl \cdot 3H_2O$ **3**;^[6] die Struktur des Kations ist in Abbildung 1 b gezeigt. Wie in der Pd-Verbindung liegt auch hier eine propellerartige Konformation vor. Die drei NH_3 -Liganden und die drei H_2O -Liganden befinden sich jeweils auf einer Seite des Kations. Beide Liganden sind an einem ausgedehnten Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen und Cl^- -Gegenionen beteiligt.

Die vielfältigen Möglichkeiten, die derartige LM_3 -Gruppen als dreifach verknüpfende Baueinheiten für den Aufbau von dreidimensionalen Polymeren bieten, fallen unmittelbar ins Auge.^[7] Eine Möglichkeit besteht im Austausch der nicht zum LM_3 -Gerüst gehörenden Liganden (wie der Cl^- -Liganden im LPd_3 -System und der NH_3^- - und H_2O -Liganden im LZn_3 -System) gegen verbrückende Liganden, die eine LM_3 -Einheit mit der nächsten verbinden. Eine andere Möglichkeit ist, zwei L^5^- -Einheiten direkt an ein gemeinsames Metallzentrum zu koordinieren. Bedeutsam für künftige Versuche zur Erzeugung von Koordinationspolymeren ist, dass (wie die Herstellung des Zn -Komplexes **3** belegt) eine Base so schwach wie Ammoniak ausreicht, um das zentrale, Carbonat-analoge CN_3^- -Gerüst zu bilden.

Während die L^5^- -Einheit bei der Bildung der Komplexe **2** und **3** intakt bleibt, findet man unter bestimmten Umständen, dass der Ligand weitere Reaktionen eingeht. So entsteht beim Erhitzen mit Base $(HOCH_2CH=N^-)_2$, das Azin von Salicylaldehyd, was auf die Spaltung einer C-N-Bindung in der zentralen Guanidin-Einheit hinweist. In Gegenwart von Cd^{II} und Triethylamin tritt eine Cycloisomerisierung des Liganden ein, die zu einem neuen, Triazol-haltigen Liganden, $L'H_5$, führt. Dieser erscheint in deprotonierter Form als ein Bauteil



in einem bemerkenswerten Koordinationsoligomer von sehr großen Dimensionen und „Doughnut“-artiger Form (**4**). Die Isomerisierung von LH_5 zu $L'H_5$ umfasst eine oxidative Ringbildung, die zu einem Triazol führt, und die Reduktion einer $CH=N$ -Gruppe zu CH_2-NH . Eine ähnliche Ringbildung wurde bereits früher beobachtet.^[8] Das Oligomer **4** enthält 24 Cd -Zentren, 12 LH_2^{3-} - und 6 $L'H_2^{3-}$ -Liganden und hat die Zusammensetzung $[[Cd_4(LH_2)_2(L'H_2)(H_2O)(dmf)][(Et_3NH)]_6]$.^[9] Die asymmetrische Einheit aus vier unterschiedlichen Cd -Zentren, zwei unterschiedlichen LH_2^{3-} -Liganden und einem $L'H_2^{3-}$ -Liganden ist – zusammen mit einer schematische Darstellung, um die Wiedererkennung der Bauteile zu vereinfachen – in Abbildung 2 gezeigt. Das komplette Oligomer besteht aus sechs solchen asymmetrischen Einheiten (durch eine $\bar{3}$ -Achse verknüpft) und ist in

a)

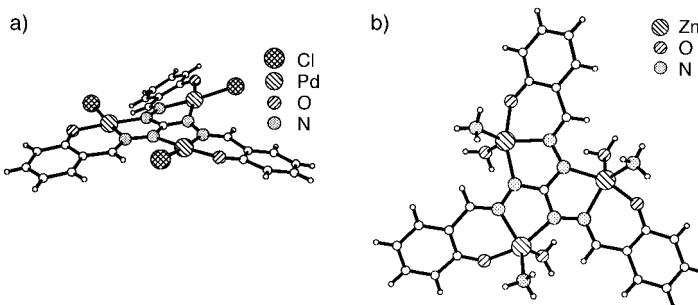


Abbildung 1. a) Struktur des $[LPd_3Cl_3]^{2-}$ -Ions in **2**. b) Struktur des $[LZn_3(NH_3)_3(H_2O)_3]^+$ -Ions in **3**.

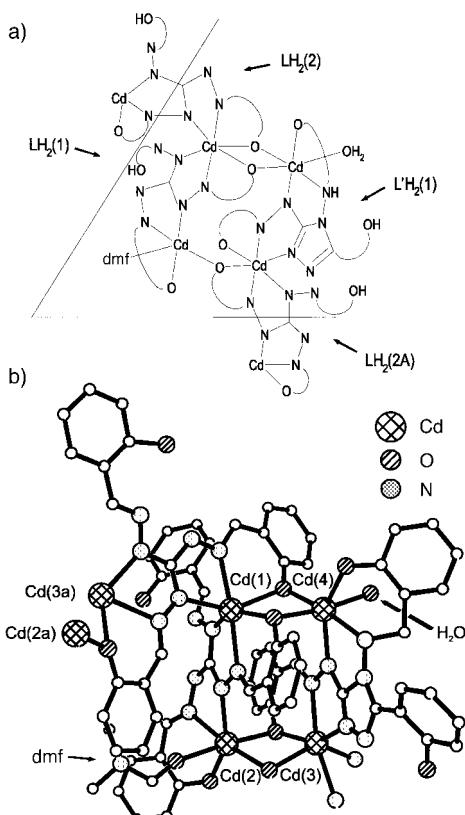


Abbildung 2. a) Schematische Darstellung der Komponenten in der asymmetrischen Einheit von 4. b) Struktur der asymmetrischen Einheit von 4. Die Triethylammoniumionen und die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Abbildung 3 dargestellt. Die Ähnlichkeit mit einem Doughnut ist offensichtlich. Die sechs Et₃NH⁺-Kationen sind in Hohlräume im anionischen Oligomer eingebettet und jeweils durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom eines LH₂³⁻-Liganden fixiert (N ··· O 2.73(1) Å). Die Größe des Oligomers ($M > 11000 \text{ g mol}^{-1}$, Durchmesser $> 30 \text{ Å}$), seine äußere Gestalt und die Faltung im Innern erinnern etwas an ein Protein. Das System hat außerdem offensichtliche Gemeinsamkeiten mit dem großen ringförmigen

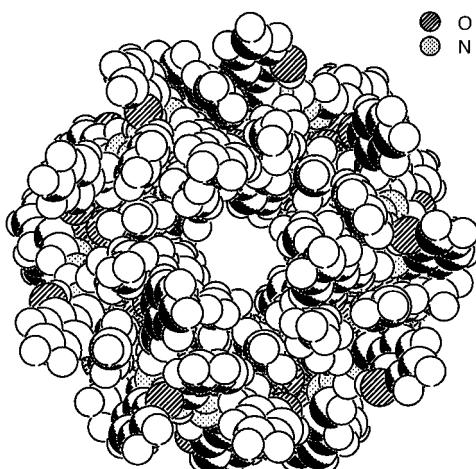


Abbildung 3. Struktur von 4.

gen Oxometallkomplex, über den kürzlich von A. Müller et al.^[10] berichtet wurde, und dem koordinativen „molekularen Ring“, den P. D. Beer et al. vor kurzem beschrieben haben.^[11]

Zusammenfassend wird deutlich, dass diese sehr einfach herzustellenden verbrückenden Liganden auf Guanidinbasis eine reiche Koordinationschemie und eine Vielzahl an Oligomeren und Polymeren zugänglich zu machen versprechen.

Experimentelles

[C₂₂H₂₁N₆O₃]Cl **1** · HCl: Triaminoguanidiniumchlorid (4.215 g, 30 mmol), hergestellt gemäß Lit.^[12], wurde in einer heißen Mischung aus Wasser (30 mL) und Ethanol (60 mL) gelöst. HCl wurde zugegeben, bis ein pH-Wert von 3 erreicht war. Danach ließ man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und tropfte eine Lösung von Salicylaldehyd (11.1 mL, 0.10 mol) in Ethanol (15 mL) langsam zu. Die gelbe Lösung wurde erwärmt, bis sich der erste Niederschlag bildete und danach bei Raumtemperatur ca. 12 h gerührt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol (180 mL) und Wasser (70 mL) umkristallisiert. Ausbeute: 10.406 g (23 mmol, 77%). C,H,N-Analyse exp./ber.: C 58.05/58.34, H 4.63/4.67, N 18.74/18.56. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 8.884, 8.015, 7.311, 6.934, 6.901, 3.339. ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD): δ = 158.7, 150.8, 150.3, 133.9, 129.2, 120.9, 120.6, 117.2. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von HCl-Gas in eine wässrige, NaHCO₃-haltige Lösung (pH 8) von **1** gezüchtet.

[(C₂H₅)₄N]₂[PdCl₃(C₂₂H₁₅N₆O₃)] · CH₃CN **2**: PdCl₂ (266.7 mg, 1.50 mmol) und Et₄NCl (527.3 mg, 3.19 mmol) wurden in Acetonitril (36 mL) gelöst. Eine Lösung von **1** · HCl (226.3 mg, 0.50 mmol) in Acetonitril (30 mL) und Et₄NOH (1.7 mL, 25proz. in Wasser) wurde langsam zugetropft. Anschließend wurde die dunkelrote Lösung 5 min mit Na₂SO₄ (2 g) gerührt, um einen Großteil des Wassers zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren des Na₂SO₄ ließ man das Filtrat offen an der Luft stehen. Innerhalb von zwei Tagen bildeten sich dunkelrote Kristalle von **2**. Ausbeute: 384.1 mg (0.35 mmol, 70%). C,H,N-Analyse exp./ber.: C 42.26/42.20, H 5.25/5.13, N 10.89/11.07.

[{Zn(OH)₂(NH₃)₃(C₂₂H₁₅N₆O₃)}Cl · 3H₂O **3**: ZnCl₂ · H₂O (61.2 mg, ca. 0.35 mmol) und **1** · HCl (48.8 mg, 0.11 mmol) wurden in Wasser (4 mL) und Ethanol (8 mL) gelöst. Zu der filtrierten Lösung wurde weiteres Ethanol (2 mL) gegeben. Langsames Eindiffundieren von NH₃ in die Reaktionsmischung führte innerhalb von drei Tagen zu gelben Kristallen von **3**. Ausbeute: 45.8 mg (0.057 mmol, 52%). C,H,N-Analyse exp./ber.: C 32.89/32.94, H 4.70/4.52, N 15.71/15.72.

[C₄₅₀H₄₅₀Cd₂₄N₁₂₀O₆₆] · xH₂O · yDMF **4** · xH₂O · yDMF: Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (48.3 mg, 0.16 mmol) und **1** · HCl (46.0 mg, 0.10 mmol) wurden in DMF (10 mL) gelöst. Anschließend wurde Wasser (10 mL) und danach Triethylamin (2 mL) in Methanol (8 mL) vorsichtig darüber geschichtet. Über einen Zeitraum von zwei Monaten bildeten sich orangefarbene Kristalle von **4**. Ausbeute: 6.2 mg (0.55 × 10⁻³ mmol, 8.2%). C,H,N-Analyse exp./ber. (für x = 30, y = 10): C 45.51/45.82, H 3.85/4.66, N 14.46/14.48.

Röntgenstrukturanalysen: Die Intensitätsdaten wurden mit Hilfe von ω -2θ-Scans auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen und hinsichtlich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert. Bei **2** und **4** wurde zusätzlich eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt.^[13] Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97^[14]) und nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode verfeinert (SHELXL-97^[15]). Die Daten von **4** wurden zusätzlich durch „SQUEEZE“ in PLATON korrigiert.^[16] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-146818–CCDC-146821 für **1**, **2**, **3** bzw. **4** 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).

Eingegangen am 7. Juli 2000 [Z15413]

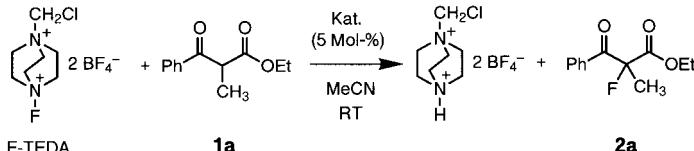
- [1] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656; B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 603.
- [2] P. J. Bailey, K. J. Grant, L. A. Mitchell, S. Pace, A. Parkin, S. Parsons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1887, zit. Lit.; P. J. Bailey, R. O. Gould, C. N. Harmer, S. Pace, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1161, zit. Lit.; P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed, *Chem. Commun.* **1995**, 1647.
- [3] G. R. Giesbrecht, A. Shafir, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3601, zit. Lit.; N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **1999**, 2483, zit. Lit.
- [4] $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.905(2)$, $b = 9.807(2)$, $c = 13.086(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.10(3)$, $\beta = 78.50(3)$, $\gamma = 83.89(3)^\circ$, $V = 1113.5(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.378 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$, 3774 gemessene Reflexe, 3278 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0359$), $\mu = 1.856 \text{ mm}^{-1}$, 340 Parameter, $R_1 = 0.0678$, $wR2 = 0.1880$, max. Restelektronendichte 0.354 e \AA^{-3} .
- [5] $0.33 \times 0.14 \times 0.03 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.848(1)$, $b = 13.0504(6)$, $c = 15.158(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.667(7)$, $\beta = 102.81(1)$, $\gamma = 110.512(6)^\circ$, $V = 2299.6(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.644 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$, 7858 gemessene Reflexe, 6818 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0568$), $\mu = 11.343 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.141/0.698, 591 Parameter, $R_1 = 0.0669$, $wR2 = 0.1424$, max. Restelektronendichte 1.219 e \AA^{-3} .
- [6] $0.54 \times 0.46 \times 0.34 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 16.310(2)$, $c = 21.552(3) \text{ \AA}$, $V = 4965(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.610 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 54.9^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 140 \text{ K}$, 3173 gemessene Reflexe, 2537 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0273$), numerische Absorptionskorrektur, $\mu = 2.296 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.314/0.490, 181 Parameter, $R_1 = 0.0391$, $wR2 = 0.1204$, max. Restelektronendichte 1.141 e \AA^{-3} .
- [7] I. M. Müller, R. Robson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] K. N. Zelenin, A. G. Saminskaya, O. B. Kuznetsova, *Zh. Obshch. Khim.* **1996**, *66*, 141.
- [9] $0.46 \times 0.43 \times 0.34 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 33.838(7)$, $c = 46.23(1) \text{ \AA}$, $V = 45845(18) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.227 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 130 \text{ K}$, 11987 gemessene Reflexe, 10394 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1104$), $\mu = 7.051 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.120/0.264, 473 Parameter, $R_1 = 0.1064$, $wR2 = 0.3105$, max. Restelektronendichte 0.385 e \AA^{-3} .
- [10] Neue Übersichtsartikel: A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 2; A. Müller, P. Kögerler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 3.
- [11] O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 136.
- [12] S. Weiss, H. Krommer (SKW Trostberg AG, Deutschland) DE-B 83-3341645 [*Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 206730].
- [13] N. Walker (BASF AG), DIFABS-Programm für empirische Absorptionskorrektur, Version 9.00, April 1992; N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm für Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, 1997.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm für Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1997.
- [16] Platon-Programm: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

Katalytische enantioselektive Fluorierung von β -Ketoestern**

Lukas Hintermann und Antonio Togni*

Obwohl fluororganische Metaboliten in der Natur sehr selten sind, spielen fluorierte Verbindungen in der Medizinalchemie eine herausragende Rolle.^[1] Es erstaunt deshalb nicht, dass die Forschung auf dem Gebiet der synthetischen fluororganischen Chemie mehr denn je floriert!^[2, 3] Zur Einführung des Fluoratoms in organische Verbindungen steht ein wahres Arsenal an Reagentien^[4] zur Verfügung, wovon die wichtigsten das N-F-Strukturelement enthalten.^[5, 6] Enantioselektive Fluorierungen (C-F-Verknüpfungen) sind selten und katalytische enantioselektive Fluorierungen nicht bekannt. Ein Meilenstein ist die von Differding und Lang veröffentlichte erste elektrophile, enantioselektive Fluorierung von β -Ketoesterolaten (bis zu 70% ee) mit einem von Campher abgeleiteten N-Fluorsultam.^[7] Diese Strategie, welche die vorhergehende Bildung des Enolats aktivierter Methylenen erfordert, wurde kürzlich weiterentwickelt.^[8-11] Neuen Antrieb in diesem Gebiet^[12, 13] gab auch die Entdeckung und Vermarktung neuer N-F-Reagentien wie 1-Chlor-methyl-4-fluor-1,4-diazoabicyclo[2.2.2]octan-bis(tetrafluoroborat) (F-TEDA), auch Selectfluor genannt (siehe Schema 1; TEDA = Triethylendiamin).^[14, 15]

Das Fehlen einer katalytischen Variante zur stereoselektiven Fluorierung veranlasste uns, eine Studie zur Entwicklung einer solchen Reaktion in Angriff zu nehmen. Neuere Arbeiten hatten gezeigt, dass N-F-Reagentien in siedendem Acetonitril Ketone in der α -Stellung fluorieren können; aktivierte Ketone, insbesondere β -Ketoester und β -Diketone, reagierten schon bei Raumtemperatur.^[16] Da diese Reaktion über die Enolform der Substrate verläuft, spekulierten wir, dass substochiometrische Zusätze von Lewis-Säuren die Gesamtreaktion durch Katalyse des Enolisierungsvorganges beschleunigen sollten.^[17] Wir begannen eine systematische Untersuchung mit dem monosubstituierten β -Ketoester **1a** als Modellverbindung (Schema 1). Im Einklang mit dem geringen Enolgehalt (< 0.5% in CD_3CN , gemäß $^1\text{H-NMR}$) fand bei Raumtemperatur mit gesättigter F-TEDA-Lösung in Acetonitril keine Fluorierung statt. Eine Reihe von Lewis-



Schema 1. Katalysierte Fluorierung von **1a** mit F-TEDA.

[*] Prof. Dr. A. Togni, L. Hintermann
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1090
E-mail: togni@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Solvias AG, Basel, unterstützt. Wir danken D. Broggini und M. Wörle, ETH Zürich, für die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen [(*R*)-**3a**(DME)] und [(*R*)-**3b**(NCMe)₂].