

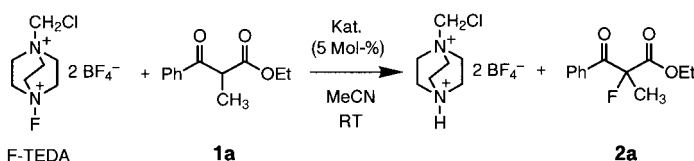
- [1] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656; B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 603.
- [2] P. J. Bailey, K. J. Grant, L. A. Mitchell, S. Pace, A. Parkin, S. Parsons, *J. 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]  $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ nm}^3$ , 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  $0.354 \text{ e \AA}^{-3}$ .
- [5]  $0.33 \times 0.14 \times 0.03 \text{ nm}^3$ , 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  $1.219 \text{ e \AA}^{-3}$ .
- [6]  $0.54 \times 0.46 \times 0.34 \text{ nm}^3$ , 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  $1.141 \text{ e \AA}^{-3}$ .
- [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]  $0.46 \times 0.43 \times 0.34 \text{ nm}^3$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 33.838(7)$ ,  $c = 46.23(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 45845(18) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.227 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$ ,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $T = 130 \text{ K}$ , 11 987 gemessene Reflexe, 10 394 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  $0.385 \text{ e \AA}^{-3}$ .
- [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 $\beta$ -Ketoestern\*\*

Lukas Hintermann und Antonio Togni\*

Obwohl fluororganische Metaboliten in der Natur sehr selten sind, spielen fluorierte Verbindungen in der Medizinchemie eine herausragende Rolle.<sup>[1]</sup> Es erstaunt deshalb nicht, dass die Forschung auf dem Gebiet der synthetischen fluororganischen Chemie mehr denn je floriert!<sup>[2, 3]</sup> Zur Einführung des Fluoratoms in organische Verbindungen steht ein wahres Arsenal an Reagentien<sup>[4]</sup> zur Verfügung, wovon die wichtigsten das N-F-Strukturelement enthalten.<sup>[5, 6]</sup> 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  $\beta$ -Ketoesterenolaten (bis zu 70% ee) mit einem von Campher abgeleiteten N-Fluorsultam.<sup>[7]</sup> Diese Strategie, welche die vorhergehende Bildung des Enolats aktivierter Methylene erfordert, wurde kürzlich weiterentwickelt.<sup>[8–11]</sup> Neuen Antrieb in diesem Gebiet<sup>[12, 13]</sup> gab auch die Entdeckung und Vermarktung neuer N-F-Reagentien wie 1-Chlor-methyl-4-fluor-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan-bis(tetrafluoroborat) (F-TEDA), auch Selectfluor genannt (siehe Schema 1; TEDA = Triethyldiamin).<sup>[14, 15]</sup>

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  $\alpha$ -Stellung fluorieren können; aktivierte Ketone, insbesondere  $\beta$ -Ketoester und  $\beta$ -Diketone, reagierten schon bei Raumtemperatur.<sup>[16]</sup> Da diese Reaktion über die Enolform der Substrate verläuft, spekulierten wir, dass substöchiometrische Zusätze von Lewis-Säuren die Gesamtreaktion durch Katalyse des Enolisierungsvorganges beschleunigen sollten.<sup>[17]</sup> Wir begannen eine systematische Untersuchung mit dem monosubstituierten  $\beta$ -Ketoester **1a** als Modellverbindung (Schema 1). Im Einklang mit dem geringen Enolgehalt (<0.5% in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 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  
Universitätsstraße 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)<sub>2</sub>].

Tabelle 1. Qualitative Reihenfolge der katalytischen Aktivität verschiedener Lewis-Säuren in der in Schema 1 gezeigten Reaktion.<sup>[a]</sup>

sehr schnell (< 1 h)	schnell (< 1 d)	langsam (≤ 2 w)	sehr langsam oder keine Reaktion (> 2 w)
TiCl <sub>4</sub>	[Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>3</sub> ]	[Cp <sub>2</sub> Ti(OTf) <sub>2</sub> ]	[Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> ]
AlCl <sub>3</sub>	[TiCl <sub>2</sub> (diolato)]	HBF <sub>4</sub>	HCl
		BF <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
		Me <sub>3</sub> SiOTf	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
			[Cp <sub>2</sub> Zr(OTf) <sub>2</sub> ]
			TiF <sub>4</sub>
			TaCl <sub>5</sub>
			Yb(OTf) <sub>3</sub>

[a] OTf = Trifluormethansulfonat.

Säuren<sup>[18, 19]</sup> (5 Mol-%) war nun aber in der Lage, die Reaktion zu katalysieren (Tabelle 1).

Es ist offensichtlich, dass von Titan abgeleitete Lewis-Säuren die wirksamsten Katalysatoren sind. Mit TiCl<sub>4</sub> läuft die Reaktion in weniger als einer Stunde bei Raumtemperatur vollständig ab. Da viele enantiomerenreine, Lewis-saure Titankomplexe bekannt sind, waren wir in der glücklichen Lage, eine große Zahl von Katalysatoren<sup>[20]</sup> für die enantio-selektive Version der vorliegenden Reaktion zu testen. Tatsächlich fanden wir, dass mit 5 Mol-% des in situ hergestellten [TiCl<sub>2</sub>((*R,R*)-TADDOLato)]-Komplexes (*R*)-**3a**<sup>[21]</sup> als Katalysator eine rasche Reaktion des racemischen  $\beta$ -Ketoesters **1a** mit F-TEDA stattfand (5 h). Der Fluor- $\beta$ -ketoester **2a** wurde in guter Ausbeute und mit 28 % *ee* isoliert. An dieser Stelle soll in Erinnerung gerufen werden, dass [TiCl<sub>2</sub>(TADDOLato)]-Katalysatoren extensiv von Seebach und anderen<sup>[22]</sup> benutzt worden sind, aber typischerweise immer als In-situ-Zubereitungen und nicht in isolierter Form. Es ist uns nun gelungen, die prototypischen Katalysatoren (*R*)-**3a** und (*R*)-**3b**,<sup>[23]</sup> welche wir hauptsächlich in dieser Arbeit eingesetzt haben, in hohen Ausbeuten (85–90 %) als luftstabile und kristalline Addukte mit 1,2-Dimethoxyethan (DME) sowie mit Acetonitril zu isolieren, in letzterem Fall mit einer wechselnden Zahl von Solvensmolekülen an Titan. Die isolierten Komplexe ergaben verlässlichere Resultate bezüglich Reproduzierbarkeit und Enantioselektivität der Katalyseexperimente als In-situ-Präparationen (siehe unten). Die Verbindung [(*R*)-**3a**(DME)] und das Bis(acetonitril)-Addukt [(*R*)-**3b**(NCMe)<sub>2</sub>] wurden röntgenstrukturanalytisch<sup>[24]</sup> charakterisiert. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Ansichten der beiden oktaedrischen Komplexe.

Die Ergebnisse der Fluorierung verschiedener  $\beta$ -Ketoester mit den isolierten Formen von (*R*)-**3a** und (*R*)-**3b** als Katalysatoren sind in Tabelle 2 dargestellt. Bisher haben wir die Reaktion auf Substrate mit einer  $\alpha$ -Methylgruppe beschränkt und erhalten so Produkte mit einem quartären stereogenen Zentrum. Die Reaktionen wurden üblicherweise bei Raumtemperatur in geschlossenen Gefäßen mit einem leichten Überschuss gesättigter F-TEDA-Lösung (dieses Reagens war reaktiver als z. B. *N*-Fluorbenzolsulfonimid oder *N*-Fluorpyridinium-tetrafluorborat) durchgeführt. Die Produkte erhielt man nach Säulenchromatographie in analysen-reiner Form und guten Ausbeuten zwischen 80 und 95 %.<sup>[25]</sup> Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die sterischen Gegebenheiten

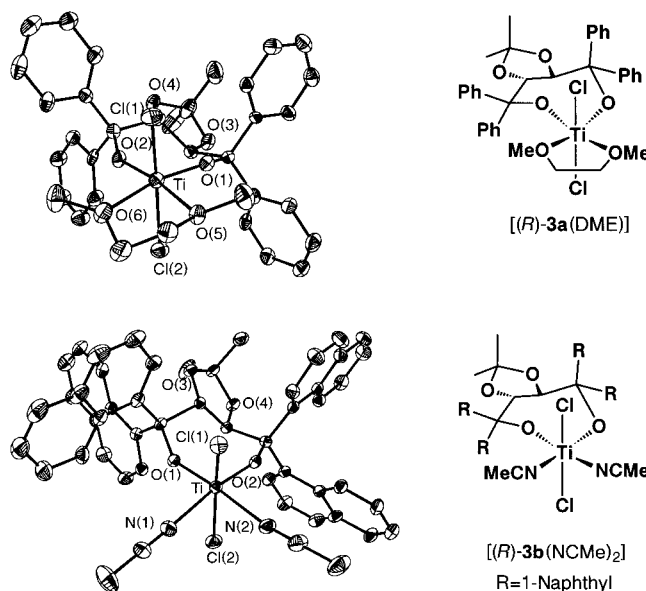


Abbildung 1. ORTEP-Ansichten der Komplexe [(*R*)-**3a**(DME)] und [(*R*)-**3b**(NCMe)<sub>2</sub>] (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3a**(DME): Ti–O(1) 1.752(5), Ti–O(2) 1.765(5), Ti–O(5) 2.224(5), Ti–O(6) 2.164(6), Ti–Cl(1) 2.337(2), Ti–Cl(2) 2.342(3); O(1)–Ti–O(2) 98.6(2), O(1)–Ti–O(5) 90.9(2), O(2)–Ti–O(6) 96.8(2), O(5)–Ti–O(6) 73.7(2), Cl(1)–Ti–Cl(2) 164.97(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3b**(NCMe)<sub>2</sub>: Ti–O(1) 1.780(3), Ti–O(2) 1.773(3), Ti–N(1) 2.283(4), Ti–N(2) 2.264(4), Ti–Cl(1) 2.3343(13), Ti–Cl(2) 2.3622(13); O(1)–Ti–O(2) 97.18(12), O(1)–Ti–N(1) 90.74(13), O(2)–Ti–N(2) 88.86(13), N(1)–Ti–N(2) 83.24(14), Cl(1)–Ti–Cl(2) 162.11(5).

des Katalysators wichtig für die Stereoselektivität sind, da mit der 1-Naphthylverbindung **3b** für alle Substrate die besseren Enantioselektivitäten erzielt wurden. Auch die gewählte Estergruppe beeinflusst die Enantioselektivität. So wurde mit dem substituierten Benzylester **2f** das bisher beste Resultat von 90 % *ee* erhalten (in situ hergestellte Katalysatoren gaben höchstens 85 % *ee*). Dieses Niveau der Stereoselektivität kann sich mit den besten Enantioselektivitäten messen lassen, welche mit enantiomerenreinen Fluorierungsmitteln erzielt wurden.

Die Fluorierung des Cholesterinesters **2g** mit dem Katalysator [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>3</sub>] lieferte das Produkt mit einem Diastereomerenverhältnis von 55:45. Diese schlechte Selektivität konnte graduell in den durch die Komplexe (*R*)-**3a** (60:40), (*R*)-**3b** (80:20) und (*S*)-**3b** (16:84) katalysierten Reaktionen verbessert werden. Dies zeigt, dass in dieser doppelt stereodifferenzierenden Reaktion sowohl der Chiralitätssinn als auch das Selektivitätsniveau vom Katalysator dominiert werden.

Wir vermuten, dass die Wechselwirkung des  $\beta$ -Ketoesters mit dem Katalysator eine Enolisierungsreaktion auslöst und dass das koordinierte Enol oder Enolat die eigentlich reaktive Form des Substrats ist, welche vom Fluorierungsreagens elektrophil und extern angegriffen wird. Die Funktion der Lewis-Säure besteht also in der Aktivierung des Nucleophils und nicht, wie es in Reaktionen von Carbonylverbindungen sonst üblich ist, in der Steigerung der Elektrophilie der koordinierten Carbonylgruppe. Wir untersuchen zurzeit diese mechanistischen Aspekte, um ein besseres Verständnis dieser einzigartigen und neuen katalytischen Reaktion zu erhalten. Die Erweiterung dieses schnellen und praktischen Fluorie-

[a] Gemessen in MeOH bei RT an einer Probe mit dem in eckigen Klammern angegebenen *ee*-Wert. [b] Gemessen in CDCl<sub>3</sub>, relativ zu CFCl<sub>3</sub>. [c] Angegeben ist der Daicel-Chiralcel-Säulentyp, die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches Hexan/*i*PrOH (v/v), der Fluss [mL min<sup>-1</sup>] und die HPLC-Retentionszeiten [min] des *Neben-/Haupt*-Enantiomers (UV-Detektion bei  $\lambda$  = 210 und 254 nm). [d] (*S*)-**3b**: d.r. = 16:84. [e] Nicht bestimmt. [f] Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der beiden Diastereomere beträgt  $\Delta\delta$  = 0.01 ppm.

Eingegangen am 17. Juli 2000 [Z15459]

- rungsverfahren auf andere enolisierbare Substrate einerseits und auf die analoge asymmetrische Chlorierungsreaktion<sup>[26]</sup> mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) andererseits sind Gegenstand unserer laufenden und künftigen Bemühungen.<sup>[27]</sup>
- Eingegangen am 17. Juli 2000 [Z15459]
- 
- [1] „Selective Fluorination in Organic and Bioorganic Chemistry“: J. T. Welch, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 456.
- [2] V. A. Soloshonok, *Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-Organic Compounds. Stereochemical Challenges and Biomedical Targets*, Wiley, New York, **1999**.
- [3] „Asymmetric Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Applications, and Future Directions“: P. V. Ramachandran, *ACS Symp. Ser.* **2000**, 746.
- [4] M. Hudlicky, A. E. Pavlath, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II*, ACS Monograph 187, American Chemical Society, Washington, **1995**.
- [5] G. Sankar Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1737–1755.
- [6] G. G. Furin, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Vol. E10a, **1999**, S. 432–499.
- [7] E. Differding, R. W. Lang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6087–6090.
- [8] S. D. Taylor, C. C. Kotoris, G. Hum, *Tetrahedron* **1999**, 55, 12431–12477.
- [9] F. A. Davis, P. V. N. Kasu, *Org. Prep. Proced. Int.* **1999**, 31, 125–143.

- [10] F. A. Davis, P. Zhou, C. K. Murphy, G. Sundarababu, H. Qi, W. Han, R. M. Przeslawski, B.-C. Chen, P. J. Carrall, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2273–2280.
- [11] Y. Takeuchi, T. Suzuki, A. Satoh, T. Shiragami, N. Shibata, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5708–5711.
- [12] S. P. Vincent, M. D. Burkart, C.-Y. Tsai, Z. Zhang, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5264–5279.
- [13] J. J. McAtee, R. F. Schinazi, D. C. Liotta, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2161–2167.
- [14] R. E. Banks, S. N. Mohialdin-Khaffaf, G. S. Lal, I. Sharif, R. G. Syvret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 595–597.
- [15] R. E. Banks, US-Patent 5,086,178, **1992**.
- [16] a) T. Umemoto, S. Fukami, G. Tomizawa, K. Harasawa, K. Kawada, K. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8563–8575; b) R. E. Banks, N. J. Lawrence, A. L. Popplewell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 343–344. c) S. Stavber, M. Zupan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3591–3594.
- [17] D. A. Evans, S. G. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6452–6453.
- [18] H. Yamamoto, *Lewis Acid Reagents. A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [19] M. Santelli, J.-M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis*, CRC, New York, **1996**.
- [20] R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807–832.
- [21] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340–5345.
- [22] Eine umfassende Übersicht über die TADDOLe und ihre Anwendungen in der asymmetrischen Synthese geben: D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, im Druck. Wir danken Professor Seebach für eine Vorabkopie.
- [23] (*R*)-**3a** = Dichloro[(4*R*,5*R*)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato(2-)-*O,O'*]titan. (*R*)-**3b** = Dichloro[(4*R*,5*R*)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetra(1-naphthyl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato(2-)-*O,O'*]titan. Die beiden entsprechenden TADDOL-Liganden sind im Handel erhältlich.
- [24] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145414 ([(*R*)-**3a**(DME)]) und -145415 ([(*R*)-**3b**(NCMe)<sub>2</sub>]) 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).
- [25] Representatives Beispiel für eine katalytische Fluorierung: Komplex **3b** (10.3 mg, 0.0125 mmol) wurde zu einer Lösung von **1d** in Acetonitril (0.25 mmol in 1 mL) gegeben. Die Mischung wurde gerührt, bis alles klar gelb gelöst war (5 min). Nach der Zugabe von 2.0 mL einer bei RT gesättigten F-TEDA-Lösung in Acetonitril (0.145 mol L<sup>-1</sup>; 0.29 mmol) wurde der Reaktionsverlauf per DC (TBME/Hexan 1/5, *R<sub>f</sub>*(Edukt) = 0.36, *R<sub>f</sub>*(Produkt) = 0.50, Detektion: UV und/oder Phosphomolybdänsäure; TBME = *tert*-Butylmethylether) verfolgt. Nach 7 min war die Reaktion vollständig abgelaufen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Wasser und 30 mL TBME extrahiert, die organische Phase durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 g, nachwaschen mit TBME) filtriert und zur Trockene eingedunstet. Flüssigchromatographie (TBME/Hexan 1/20) gab 49 mg (82 %) **2d** als farbloses Öl (70.8 % ee HPLC).
- [26] L. Hintermann, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2425–2435.
- [27] Anmerkung bei der Korrektur (27. Oktober 2000): Nach dem Einreichen dieser Arbeit haben Bruns und Haufe die erste durch Lewis-Säure katalysierte asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden mit Fluorid veröffentlicht: S. Bruns, G. Haufe, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 247–254.

## Oktaedrisches SeO<sub>6</sub><sup>6-</sup> und quadratisch-pyramidales SeO<sub>5</sub><sup>4-</sup>, zwei neue Oxoselenatanionen\*\*

Helmut Haas und Martin Jansen\*

Aus kinetischen wie auch aus thermodynamischen Gründen weisen Kationen in tetraedrischen und oktaedrischen Komplexen gewöhnlich eine niedrigere Lewis-Acidität auf als in dreifacher oder fünffacher Koordination. Wir haben daher als wesentliche Triebkraft für die bei der Synthese von Li<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub><sup>[1]</sup> überraschend glatt verlaufende Säure-Base-Reaktion der Anlagerung von O<sup>2-</sup> an SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> die Bildung einer kollektiven Festkörperstruktur A<sub>4</sub>A'B<sub>5</sub>, also der Ordnungsvariante eines AB-Typs,<sup>[2]</sup> und den damit verbundenen Gewinn an Gitterenergie angesehen. Auch das nicht erwartete Koordinationspolyeder (CN=5, trigonal-bipyramidal) wurde auf dieses übergeordnete strukturchemische Argument zurückgeführt. Dass solche Erklärungsansätze nicht greifen, wird durch die Präparation zweier weiterer Oxoselenate belegt, bei denen auf den ersten Blick keine ein Hexaoxo- oder Pentaosoanion stabilisierenden übergeordneten Strukturmerkmale erkennbar sind.

Im System Na<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> entsteht bei einem molaren Verhältnis der Edukte von 1:2<sup>[3]</sup> durch Festkörperreaktion unter Normaldruck Na<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, das Hexaoxoselenat(vi)- neben Tetraoxoselenat(vi)-Anionen enthält, während sich bei einem Verhältnis von 1:1 unter hydrostatischem Druck Na<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub> bildet. Die Einkristallstrukturanalyse<sup>[4]</sup> belegt im ersten Fall, dass gemäß der Formulierung Na<sub>12</sub>(SeO<sub>6</sub>)(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> erstmals ein oktaedrisches Orthoselenatanion realisiert wurde (Abbildung 1). Dieses weist innerhalb der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung die Punktsymmetrie O<sub>h</sub> auf. Die Abmessun-

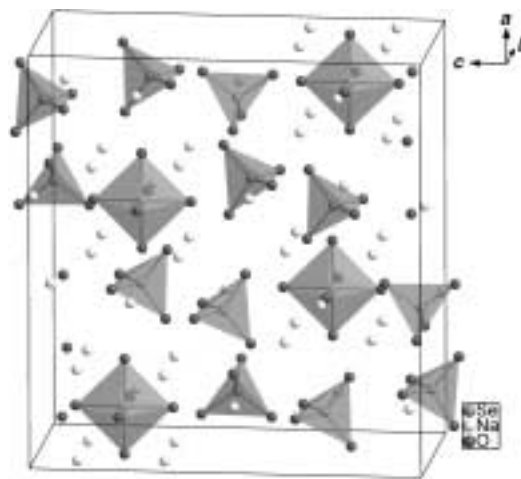


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Na<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. H. Haas  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.