

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### „[Cp\*Co=CoCp\*]“ ist ein Hydrid\*\*

Von Jörg L. Kersten, Arnold L. Rheingold,  
Klaus H. Theopold\*, Charles P. Casey, Ross A. Widenhoefer  
und Cornelis E. C. A. Hop

Kürzlich wurde über die Darstellung von Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)dicobalt ([Cp\*Co=CoCp\*] 1) durch Metallatomsynthese unter Verwendung von Cobalt und Pentamethylcyclopentadien berichtet. Diese ungewöhnliche Verbindung weist formal eine Co-Co-Doppelbindung ohne verbrückende Liganden auf<sup>[1]</sup>. Angesichts der vorgeschnittenen Struktur schienen uns einige der physikalischen Eigenschaften von 1 sowie dessen Reaktivität überraschend. Trotz der geraden Anzahl von Valenzelektronen (28 Valenzelektronen pro Zweikernkomplex, Co<sup>1</sup>, d<sup>8</sup>) wurde 1 als paramagnetisch beschrieben. Ferner reagierte 1 nicht mit Ethylen oder Kohlenmonoxid. Außerdem wies die Röntgenstrukturuntersuchung auf beträchtliche Restelektronendichte (2.5 e  $\text{\AA}^{-3}$ ) in einer die Metallatome verbrückenden Position hin. Eingestellt auf die Schwierigkeit der Charakterisierung von paramagnetischen Hydriden durch unsere Arbeit über [{Cp\*Cr( $\mu_3$ -H)}<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup>, fragten wir uns, ob 1 nicht eventuell verbrückende Hydridliganden enthält<sup>[3]</sup> und ob diese Verbindung nicht durch einfache Verfahren in Lösung darstellbar ist. Wir beschreiben hier die Ergebnisse diesbezüglicher Experimente, die unabhängig voneinander in zwei Laboratorien (in Delaware und Wisconsin) ausgeführt wurden. Aus den Ergebnissen schließen wir, daß 1 in Wirklichkeit das gemischtwertige Cobalthydrid [Cp\*<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>( $\mu_2$ -H)<sub>3</sub>] ist<sup>[4]</sup>.

An der University of Delaware ausgeführt, gab die Umsetzung von [{Cp\*Co( $\mu$ -Cl)}<sub>2</sub>]<sup>[5]</sup> mit 0.5 Äquivalenten LiAlH<sub>4</sub> bei Raumtemperatur in THF eine dunkelrote Lösung. Nachfolgende Verdampfung des THF, Extraktion mit Pentan, Filtration und Abzug des Lösungsmittels lieferten das Rohprodukt der Reaktion in Form eines schwarzen Feststoffes. Dessen <sup>1</sup>H-NMR-Analyse in [D<sub>6</sub>]Benzol offenbarte zwei breite Resonanzen bei  $\delta$  = 62.0 und 29.6 von ungefähr gleicher Intensität; daneben zeigten sich geringe diamagnetische Verunreinigungen. Vakuumsublimation bei 50 °C gab einen purpurnen Feststoff, der durch Umkristallisieren in Pentan

weiter gereinigt werden konnte. Die so erhaltene Verbindung (2) ergab ein Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Benzol) bei  $\delta$  = 29.6. Umkristallisierung des Sublimationsrückstandes aus Pentan lieferte schwarze Kristalle; deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in [D<sub>6</sub>]Benzol bestand aus einem einzigen breiten Signal bei  $\delta$  = 62.0, sehr nahe dem für 1 berichteten Wert. Da der ursprüngliche Bericht chemische Verschiebungen der Verbindungen in [D<sub>8</sub>]Toluol angab ( $\delta$  = 61.3 bei 30 °C)<sup>[1]</sup>, haben wir Spektren in demselben Lösungsmittel aufgenommen ( $\delta$  = 63.0 bei 20 °C und 60.3 bei 30 °C). Angesichts der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der experimentellen Unsicherheit sind alle diese Werte im Rahmen der experimentellen Unsicherheit gleich.

In der Annahme, 1 auf einem anderen Wege dargestellt zu haben, führten wir eine Kristallstrukturanalyse unserer schwarzen Verbindung mit der Resonanz bei  $\delta$  = 62.0 durch. Zu unserem Erstaunen erwies diese sich als ein dreikerniger Cobaltkomplex (3, siehe Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Während dessen Cobaltatome ein fast vollkommen gleichseitiges Dreieck bilden, sind die Cp\*-Zentren alle um ca. 0.2 Å auf eine Seite der von den Metallatomen beschriebenen Ebene verschoben. Diese Verzerrung wird wahrscheinlich durch die Anwesenheit von stereochemisch aktiven Hydridliganden verursacht. Während der Lösung und Verfeinerung der Struktur konnten keine Hydridliganden gefunden werden; wir schlagen jedoch auf Grund der massenspektrometrischen Befunde (siehe unten) vor, daß 3 vier solcher Liganden hat. Drei davon überbrücken wahrscheinlich die Kanten des Co<sub>3</sub>-Dreiecks, während der vierte Hydridligand wohl die andere Dreiecksfläche überspannt. 3 ist demnach [Cp\*<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_2$ -H)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -H)].

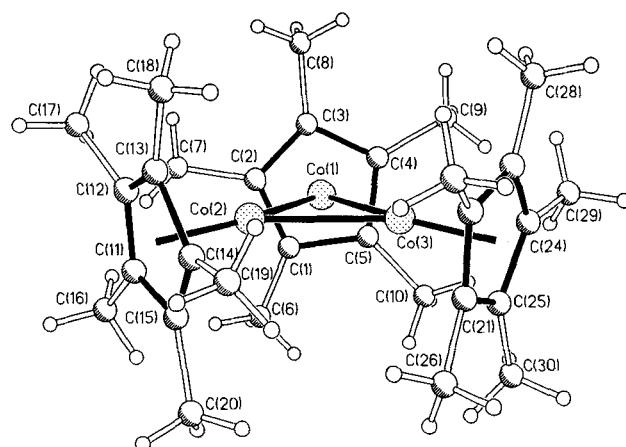


Abb. 1. Molekülstruktur von [Cp\*<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_2$ -H)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -H)] 3 im Kristall. Die Hydridliganden wurden nicht gefunden und sind daher nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co(1)-Co(2), 2.479(4); Co(1)-Co(3), 2.472(4); Co(2)-Co(3), 2.477(4); Co-C, 2.109 (Mittelwert); Co(2)-Co(1)-Co(3), 60.0(1); Co(1)-Co(2)-Co(3)-, 59.8(1); Co(1)-Co(3)-Co(2), 60.1(1). Die Cp\*-Zentren sind aus der Co<sub>3</sub>-Ebene im Mittel um 0.193 Å nach unten verschoben.

Wir haben auch eine Kristallstrukturanalyse des anderen Reaktionsproduktes (2) durchgeführt<sup>[7]</sup>. Zu unserer Überraschung war dessen Struktur (siehe Abb. 2) identisch mit der früher beschriebenen Struktur von 1! Sowohl die Elementarzellenparameter als auch die Atomabstände waren den veröffentlichten Werten nahe genug, um sicherzustellen, daß diese Verbindung mit 1 identisch ist, was immer dessen wahre chemische Beschaffenheit sein möchte. Ein Vergleich der R-Werte (diese Arbeit:  $R$  = 0.030,  $R_w$  = 0.040; Lit. [1]:  $R$  = 0.040,  $R_w$  = 0.062) läßt unsere Strukturbestimmung als

[\*] Prof. Dr. K. H. Theopold, J. L. Kersten, Prof. Dr. A. L. Rheingold

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

Prof. Dr. C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, Dr. C. E. C. A. Hop  
Department of Chemistry  
University of Wisconsin  
Madison, WI 53706 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Petroleum Research Fund der American Chemical Society und die U.S. National Science Foundation (K.H.T.) sowie durch das U.S. Department of Energy, Division of Basic Energy Sciences, (C.P.C.) gefördert. – Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

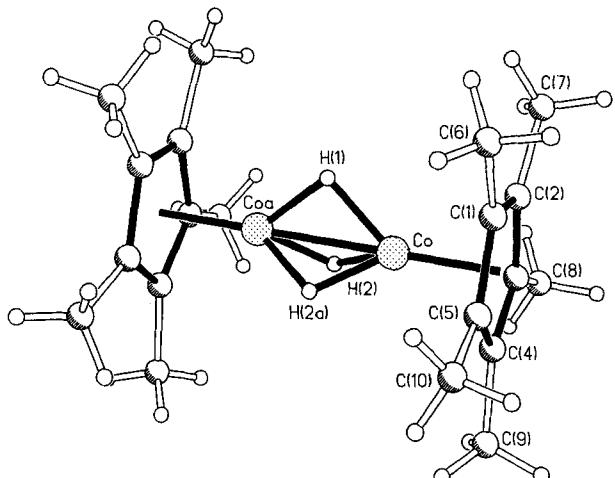


Abb. 2. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Co}_2(\mu_2\text{-H})_3]$  **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Co-Co<sub>2</sub>, 2.249(1) [1: 2.253(1) [1]]; Co-C, 2.074 (Mittelwert); Co-Cp\*, 1.681 [1: 1.689]; Co-H(1), 1.50(4); Co-H(2), 1.50(6); Co-H(2a), 1.42(5); Co-H(1)-Co<sub>2</sub>, 97(3); Co-H(2)-Co<sub>2</sub>, 101(3).

die verlässlichere erscheinen. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome offenbarte die Differenzsynthese mehrere Maxima in der Restelektronendichte (bei ca.  $0.5\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), in Einklang mit Hydridliganden, welche die Co-Co-Bindung überbrücken. Das beste Strukturmodell wies drei verbrückende Hydridliganden auf; jedoch müssen die durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmten Positionen der Hydridliganden mit Vorsicht betrachtet werden. Angesichts des offensichtlichen Widerspruchs zwischen unseren Beobachtungen und dem angeblichen NMR-Spektrum von **1**, war es wichtig sicherzustellen, daß der für die Kristallstrukturanalyse verwendete Kristall aus Material mit einem NMR-Signal bei  $\delta = 29.6$  bestand. Auflösung dieses Kristalls in wenig  $[\text{D}_6]$ Benzol gab eine schwach purpurne Lösung, und längere Akkumulation von Spektren zeigte die Anwesenheit einer breiten Resonanz bei ca.  $\delta = 31$  und die vollständige Abwesenheit eines Signals bei  $\delta \approx 60$ .

Um die Anwesenheit von Hydridliganden in **2** und **3** zu bestätigen, wurde deren Synthese unter Verwendung von  $\text{LiAlD}_4$  wiederholt. Mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestelltes **2** zeigte eine schwache IR-Bande bei  $1231\text{ cm}^{-1}$  (KBr), die im Spektrum des Produktes einer Reaktion mit  $\text{LiAlD}_4$  durch eine sehr schwache Bande bei  $806\text{ cm}^{-1}$  ersetzt wurde. Diese Ergebnisse legen auch die Präsenz von verbrückenden Hydridliganden in **2** nahe<sup>[8]</sup>. Die IR-Spektren von markiertem und unmarkiertem **3** waren nicht unterscheidbar. Das Massenspektrum von **2**, unter sehr milden Ionisierungsbedingungen aufgenommen (Probetemperatur  $50^\circ\text{C}$ , Elektronenenergie  $10\text{ eV}$ ), zeigte als stärksten Peak  $m/z$  391, in Übereinstimmung mit der Formel  $[\text{Cp}^*\text{Co}_2\text{H}_3]$ . Unter gleichartigen Bedingungen enthielt das Massenspektrum von **3** einen starken Peak bei  $m/z$  586, vereinbar mit dem Molekül-Ion von  $[\text{Cp}_3^*\text{Co}_3\text{H}_4]$ <sup>[9]</sup>. Bei Raumtemperatur hatte **2** in fester Form ein effektives magnetisches Moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) von  $2.2(2)\text{ }\mu_{\text{B}}$ ; dieser Wert ist nur geringfügig höher als das Spin-Moment eines ungepaarten Elektrons. Während pseudooktaedrisches  $\text{Co}^{\text{III}}$  diamagnetisch sein sollte, so ist für das  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion im Ligandenfeld eines  $\text{Cp}^*$ -Liganden und dreier Hydride (in Form eines trigonalen „Klavierhockers“) in Einklang mit der Messung ein ungepaartes Elektron zu erwarten. Reaktion von **2** mit 4.0 Äquivalenten gasförmigem  $\text{HCl}$  ( $\text{THF}, 60^\circ\text{C}$ ) setzte nur  $2.00(6)$  Äquivalente  $\text{H}_2$  frei (gemessen mit einer Töpler-Pumpe). Wir schlagen vor, daß die erste Protonierung eine reduktive Eliminierung von  $\text{H}_2$  induzieren könnte und dadurch die Zahl der zur Protonierung zur Verfügung stehenden Hydride vermindert.

Parallelexperimente wurden an der University of Wisconsin ausgeführt und begannen mit der Umsetzung des Cobalt(III)-komplexes  $[\{\text{Cp}^*\text{CoCl}_2\}_2]$ <sup>[10]</sup> mit  $\text{LiAlH}_4$  im Überschuß (Ether, 10 h), gefolgt von Alkoholyse der Reaktionsmischung mit  $\text{EtOH}$  bei  $-80^\circ\text{C}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $[\text{D}_6]$ Benzol zeigte Resonanzen bei  $\delta = 62.1$  (**3**) und  $29.6$  (**2**) im Verhältnis 1:3 für die zwei paramagnetischen Hauptprodukte. Wenn die Reaktion nach 30 min bei  $-45^\circ\text{C}$  durch EtOH-Alkoholyse bei  $-80^\circ\text{C}$  beendet wurde, konnte eine 4.5:1-Mischung von **3** und **2** in 63% Ausbeute isoliert werden. Umkristallisierung des Gemisches in Hexan lieferte den schwarzen paramagnetischen Komplex **3** in reiner Form. Dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz bei  $\delta = 62.4$  in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei  $22^\circ\text{C}$  war dem früher für **1** berichteten Wert sehr nahe<sup>[11]</sup>. Das hochaufgelöste Massenspektrum von **3** enthielt Signale des Molekül-Ions bei  $m/z$  586.1819 ( $M^+$ ; ber. 586.1825) und 587.1886 ( $^{13}\text{C}$ -Isotopomer; 32.8% von  $M^+$ ; ber. 587.1858, 34.6% von  $M^+$ ), in Übereinstimmung mit der Formel  $[\text{Cp}_3^*\text{Co}_3\text{H}_4]$ .

Daß **1** nicht mit CO reagieren soll, schien höchst ungewöhnlich. Casey et al. haben kürzlich den Komplex  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$  dargestellt<sup>[11]</sup>, in dem eine Re=Re-Bindung<sup>[12]</sup> durch semiverbrückende Carbonylgruppen stabilisiert wird; dieser Komplex reagiert schon bei  $-80^\circ\text{C}$  augenblicklich mit CO zu  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}\}_2(\mu\text{-CO})]$ . Die Umsetzung einer schwarzen Lösung von **3** mit CO (1 atm) bei Raumtemperatur führte innerhalb von 10 min zu einer gelborangen Lösung.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit  $\text{C}_6\text{Me}_6$  als internem Standard bezeugte die quantitative Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ <sup>[13]</sup>. Gaschromatographische Analyse der Gasphase über der Lösung bewies die Anwesenheit von  $\text{H}_2$ , und der Vergleich mit Standardmischungen lieferte ein Co:H-Verhältnis von  $1.02 \pm 0.04$ , entsprechend einer Ausbeute an  $\text{H}_2$  von 82% ausgehend von  $[\text{Cp}_3^*\text{Co}_3\text{H}_4]$ . Umsetzungen von **3** mit  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  und mit  $\text{CCl}_4$  setzten ebenfalls  $\text{H}_2$  frei. Das effektive magnetische Moment von **3** wurde mit der NMR-Methode nach Evans<sup>[14]</sup> zu  $3.9 \pm 0.2\text{ }\mu_{\text{B}}$  bestimmt; dieser Wert spricht für mehrere ungepaarte Elektronen.

Die Reaktion von **2** (isoliert durch Vakuumsublimation, siehe oben) mit CO lieferte schnell  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$  (80% Ausbeute) und  $\text{H}_2$  (66% Ausbeute, Co: H = 2:2.46). Die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments nach der Evans-Methode ergab  $1.8 \pm 0.2\text{ }\mu_{\text{B}}$  in Lösung, in Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines, von MO-Rechnungen vorhergesagten<sup>[3]</sup> ungepaarten Elektrons.

In Anbetracht der hier beschriebenen Ergebnisse schließen wir, daß  $[\text{Cp}^*\text{Co}=\text{CoCp}^*]$  **1** unbekannt bleibt. Bei dem Komplex, dessen Kristallstruktur vormals als diejenige von **1** interpretiert wurde, handelt es sich um  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2(\mu_2\text{-H})_3]$  **2**. Weiterhin ist der Komplex, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **1** zugewiesen wurde, wahrscheinlich mit  $[\text{Cp}_3^*\text{Co}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})]$  **3** identisch. Während sowohl **2** als auch **3** durch Umsetzung von Cobaltatomen mit  $\text{Cp}^*\text{H}$  darstellbar sind, sind beide Verbindungen auch durch einfache Verfahren in Lösung zugänglich. Wir erforschen nun die Reaktivität dieser paramagnetischen Hydridkomplexe.

Eingegangen am 27. Mai,  
veränderte Fassung am 13. Juli 1992 [Z 5375/5405]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 135075-06-8; 2, 143345-91-9; 3, 143345-92-0.

[1] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1124. Anmerkung der Redaktion: Siehe auch Corrigendum in diesem Heft: J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 10.

[2] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1077.

[3] H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai, D. M. Heinekey, C. P. Casey, B. E.

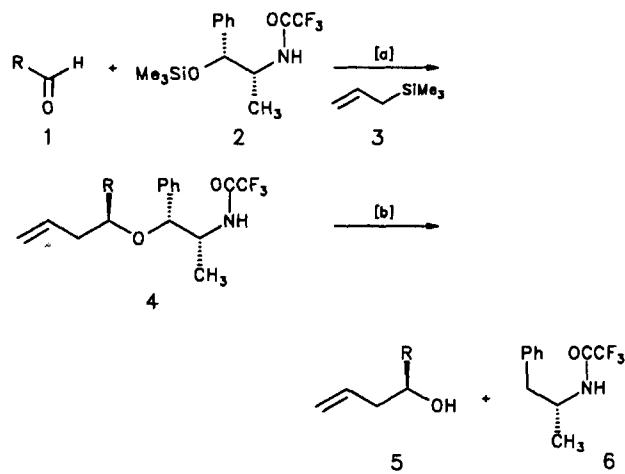
- Bursten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 471.
- [4] Es gibt mehrere Beispiele verwandter Strukturen in der Cobaltgruppe, z.B.: a) P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1643; b) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, T. J. King, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, C7; c) R. Bau, W. E. Carroll, D. W. Hart, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *Adv. Chem. Ser.* **1978**, *167*, 73; d) I. R. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, F. W. B. Einstein, T. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 719; e) C. Bianchini, F. Laschi, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, F. M. Ottaviani, D. M. Proserpio, M. Sabat, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2552.
- [5] U. Koelle, B. Fuss, M. Belting, E. Raabe, *Organometallics* **1986**, *5*, 980.
- [6] Strukturdaten für **3**:  $C_{30}H_{48}Co_3$ ,  $M_r = 586.5$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 14.941(3)$ ,  $b = 10.728(4)$ ,  $c = 18.078(4)$  Å,  $\beta = 90.43(3)$ °,  $V = 2897.6(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.338$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 243$  K. Von 4683 gemessenen Reflexen ( $4^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ) Siemens P4,  $Mo_K\alpha$ ) waren 4387 unabhängige und davon 1748 beobachtet ( $5\sigma F_0$ ). Alle Kristalle des Dreikernkomplexes zeigten schwache und etwas asymmetrische Beugung. Die Kriterien für die Zurückweisung von asymmetrischen Reflexen wurden geringfügig abgeschwächt, um die Zahl der Daten zu erhöhen. Während der anisotropen Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome nahmen einige Kohlenstoffatome (3–5, 21 und 22) „nicht positiv definierte“ Werte an und wurden zu isotropem Zustand zurückgestuft. Alle Methylgruppen-Wasserstoffatome wurden in idealisierte Positionen gebracht. Die Hydridliganden wurden nicht gefunden. Der höchste und der niedrigste Peak in der letzten Differenzsynthese waren 1.12 und 0.91 e Å<sup>-3</sup>.  $R(F) = 9.79\%$  und  $R(wF) = 12.70\%$ .
- [7] Strukturdaten für **2** (Werte in eckigen Klammern sind die für **1** berichteten [1]; man beachte den Temperaturunterschied!):  $C_{20}H_{33}Co_2$ ,  $M_r = 391.3$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.540(2)$  [9.533(1)],  $b = 8.572(2)$  [8.514(2)],  $c = 12.588(3)$  [12.376(2)] Å,  $\beta = 105.62(2)$ ° [105.95(1)]°,  $V = 991.4(4)$  [965.8] Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.314$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 235$  K [100 K]. Von 2044 gemessenen und für Absorption korrigierten Reflexen ( $4^\circ < 2\theta < 52^\circ$ , Siemens P4,  $Mo_K\alpha$ ), waren 1951 unabhängig, und 1410 wurden beobachtet ( $6\sigma F_0$ ). Die zentrosymmetrische Raumgruppe wurde auf Grund der statistischen Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren vorgezogen; die erfolgreiche Verfeinerung rechtfertigte diese Entscheidung. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Methylgruppen-Wasserstoffatome wurden unter Berücksichtigung von zumindest einer gefundenen Stellung in idealisierte Positionen gebracht. Die verbrückenden Wasserstoffatome wurden in einer Differenzsynthese gefunden und isotrop verfeinert. Der höchste und der niedrigste Peak in der letzten Differenzsynthese waren 0.35 und  $-0.25$  e Å<sup>-3</sup>.  $R(F) = 3.03\%$  (4.70% für alle Daten) und  $R(wF) = 3.98\%$  (4.51% für alle Daten). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231.
- [9] Massenspektren; **2** (10 eV):  $m/z$  390 (31.0%), 391 (100.0%,  $M^+$ ), 392 (23.1%, <sup>13</sup>C-Isotopomer, erwartete Intensität 22.5%); **3** (16 eV):  $m/z$  329 (100%,  $Cp_2Co^+$ ), 586 (80.6%,  $M^+$ ), 587 (25.7%, <sup>13</sup>C-Isotopomer, erwartete Intensität 27.1%).
- [10] M. L. H. Green, R. B. A. Pardy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 355.
- [11] C. P. Casey, H. Sakaba, P. N. Hazin, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8165.
- [12] Über eine Rheniumverbindung mit einer nicht überbrückten Doppelbindung wurde kürzlich berichtet; siehe R. Toreki, R. R. Schrock, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3610.
- [13] <sup>1</sup>H-NMR- ( $[D_6]Benzol$ ,  $\delta = 1.59$ ) und IR-Spektrum (Hexan,  $\tilde{\nu} = 2008(s)$ ,  $1948(s)$  cm<sup>-1</sup>) gleichen den Spektren einer authentischen Probe; siehe U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743.
- [14] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2005; b) R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2. Aufl., Saunders College Publ., Orlando, FL, USA, 1992.

tion von Allylsilanen an Aldehyde hergestellt werden können<sup>[1]</sup>.

Zahlreiche Verfahren sind entwickelt worden, um diese Verbindungen in enantiomerenreiner Form zugänglich zu machen<sup>[2]</sup>. Üblicherweise werden hierzu primär die Aldehyde mit chiralen Diolen in cyclische Acetale vom Dioxolan-, Dioxan-, Dioxolanon- und Dioxanon-Typ umgewandelt<sup>[3,4]</sup>. Auch acyclische Acetale wurden – allerdings mit schlechten Selektivitäten – eingesetzt<sup>[5]</sup>. Nachteilig wirkt sich bei vielen der Verfahren aus, daß die Acetale häufig als Diastereomerengemische anfallen und aufgereinigt werden müssen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß sich chirale Homoallylalkohole mit teilweise sehr guten Selektivitäten auch durch Umsetzung von Aldehyden mit chiralen, nicht racemischen Allylmetallverbindungen herstellen lassen<sup>[6]</sup>.

Wir beschreiben hier eine Methode, mit der Homoallyl-ether direkt und sehr einfach aus aliphatischen Aldehyden unter Verwendung der Trimethylsilylether chiraler 1,2-Aminoalkohole mit exzellenten *de*-Werten (>99%) hergestellt werden können. Reduktive Spaltung der Homoallyl-ether führt dann zu den enantiomerenreinen Homoallylalkoholen.

Die besten Ergebnisse ließen sich mit dem Trimethylsilylether von (1*R*,2*R*)-*N*-Trifluoracetyl-*N*-pseudoecephalin **2** erzielen (Schema 1)<sup>[7]</sup>. Zur Reaktion werden zwei Äquivalente



der Aldehyde **1a–g** mit einem Äquivalent **2** in Dichlormethan in Gegenwart von 0.1 Äquivalenten Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (TMS-OTf) 1 h bei  $-78^\circ C$  geführt, anschließend bei  $-78^\circ C$  mit zwei Äquivalenten Allyltrimethylsilan **3** und 0.1 Äquivalenten TMS-OTf versetzt und 48 h bei dieser Temperatur belassen. Nach wäßriger Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung (Kieselgel, *tert*-Butylmethylether/Petrolether) werden die Homoallyl-ether **4a–g** mit 49–81 % Gesamtausbeute erhalten (Tabelle 1). Als Nebenprodukte entstehen das desilylierte **2** (<5 %), das Oxazolidin-Derivat **7** (10–25 %) und das Acetal **8** (<5 %). Es können auch aromatische Aldehyde **1h–k**

## Diastereoselektive Addition von Allylsilanen an Aldehyde zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylalkoholen\*\*

Von Lutz F. Tietze\*, Angelika Dölle und Kai Schiemann  
Professor Theophil Eicher zum 60. Geburtstag gewidmet

Homoallylalkohole sind interessante Synthesebausteine, die in einfacher Weise durch Lewis-Säure-induzierte Addi-

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. A. Dölle, Dipl.-Chem. K. Schiemann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

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

