

und Wasserbadkühlung langsam zu 31.37 g (168.5 mmol) $\text{MeSiCl}_2\text{NHtBu}$ getropft. Nach 14 h Rühren wird das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand in 50 mL Hexan aufgenommen und das Filtrat fraktioniert destilliert. Man erhält 19.75 g (41%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei 7–9 °C kristallisiert. Sdp.: 31–34 °C/10⁻³ Torr; korrekte Elementaranalyse; NMR (200 MHz, [D₆]Benzol, 296 K, TMS): ¹H-NMR: δ = 0.30 (s, 3H, SiMe), 1.17 (s, 9H, NtBu), 1.30 (s, 18H, NtBu), 5.73 (s, 2H, CH); ¹³C-NMR: δ = 4.38 (s, SiMe), 30.45 (s, NC(CH₃)₃), 32.50 (s, NC(CH₃)₃), 48.77 (s, NC(CH₃)₃), 50.79 (s, NC(CH₃)₃), 110.49 (s, CH); ¹⁵N-NMR: δ = -301.9 (s, NtBu), -295.1 (s, NtBu); ²⁹Si-NMR: δ = -30.72 (s, SiMe). – **4**: Bei -78 °C werden zu 3.71 g (13 mmol) **3** in 25 mL Diethylether 5.4 mL (13 mmol) *n*BuLi-Hexanlösung getropft und 1 h unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der gelbe Rückstand in 75 mL Benzol aufgenommen und zu 2.480 g (13.1 mmol) SnCl₂ in 25 mL Benzol gegeben. Nach 12 h Rühren wird filtriert und das Lösungsmittel in eine Kühlzelle kondensiert. Das gelbbraune Öl wird mit einer Kugelrohrdestille bei 110 °C im dynamischen Vakuum destilliert. Das Öl kristallisiert innerhalb von 12 h aus. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 3.61 g (63%) eines farblosen Feststoffes. Korrekte Elementaranalyse; NMR ([D₆]Toluol): ¹H-NMR: δ = 0.57 (s, 3H, SiMe), 1.08 (s, 18H, NtBu), 1.30 (s, 9H, NtBu), 5.61 (s, 2H, CH) ⁵J(¹H-^{117/119}Sn) = 8.3 Hz; ¹³C-NMR: δ = 9.65 (s, SiMe), 29.72 (s, NC(CH₃)₃), 35.88 (s, NC(CH₃)₃), 52.52 (s, NC(CH₃)₃), 54.95 (s, NC(CH₃)₃), 117.00 (s, CH); ¹⁵N-NMR: δ = -286.9 (s, NtBu), -255.0 (s, NtBu); ²⁹Si-NMR: δ = -12.39 (s, SiMe), ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 16 Hz; ¹¹⁹Sn-NMR: δ = 42.4 (s, SnCl), $b_{1/2}$ = 293 Hz. – **5**: Zu 2.97 g (6.8 mmol) **4** in 20 mL Benzol wird 1.14 g (6.8 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 30 mL Benzol getropft. Nach 14 h Rühren wird filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das gelbbraune Öl kristallisiert nach 12 h aus. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 2.37 g (62%) hellgelber Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR: δ = 0.50 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 0.71 (s, 3H, SiMe), 1.13 (s, 18H, NtBu), 1.28 (s, 9H, NtBu), 5.67 (s, 2H, CH) ⁵J(¹H-^{117/119}Sn) = 5.6 Hz; ¹³C-NMR: δ = 7.59 (s, N(SiMe₃)₂), 9.21 (s, SiMe), 29.71 (s, NC(CH₃)₃), 35.50 (s, NC(CH₃)₃), 52.26 (s, NC(CH₃)₃), 54.74 (s, NC(CH₃)₃), 118.15 (s, CH); ¹⁵N-NMR: δ = -289.8 (s, NtBu); ²⁹Si-NMR: δ = -15.70 (s, SiMe), ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 20.6 Hz, -0.77 (s, N(SiMe₃)₂), ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 54.4/19.2 Hz; ¹¹⁹Sn-NMR: δ = 205.2 (s, NSnN), $b_{1/2}$ = 774 Hz. – **6**: Zu 0.258 g (0.459 mmol) **5** in 20 mL Benzol wird 0.109 g (0.919 mmol) Phenylazid getropft. Die Lösung wird unter Gasentwicklung kurzzeitig rot. Es wird noch 2 h gerührt, das Lösungsmittel entfernt und aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 0.27 g (78%) hellgelber Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR: δ = 0.14 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 0.77 (s, 3H, SiMe), 1.17 (s, 18H, NtBu), 1.56 (s, 9H, NtBu), 5.42 (s, 2H, CH), ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 57.8/60.4 Hz, 6.85–7.26 (m, 10H, C₆H₅); ¹³C-NMR: δ = 4.97 (s, N(SiMe₃)₂), ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 28.0 Hz, 8.89 (s, SiMe), ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 15.9 Hz, 31.95 (s, NC(CH₃)₃), 36.92 (s, NC(CH₃)₃), ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 15.3 Hz, 52.48 (s, NC(CH₃)₃), 54.95 (s, NC(CH₃)₃), ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 14.4 Hz, 79.37 (s, CH), ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 15.9 Hz, 121.20 (s, NC₆H₅), ⁵J(¹³C-^{117/119}Sn) = 4.7 Hz, 125.57 (s, NC₆H₅), ⁴J(¹³C-^{117/119}Sn) = 12.3 Hz, 128.49 (s, NC₆H₅), 152.29 (s, NC₆H₅), ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 8.3 Hz; ¹⁵N-NMR: δ = -270.3 (s, NtBu), -294.9 (s, NtBu), -336.2 (s, NC₆H₅); ²⁹Si-NMR: δ = -8.33 (s, SiMe), ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 22.4 Hz, 8.37 (s, N(SiMe₃)₂), ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 28.0/7.4 Hz; ¹¹⁹Sn-NMR: δ = -175.3 (s, NSnN).

[10] N. Li, S. Maluendes, R. H. Blessing, M. Depuis, G. R. Moss, G. T. DeTitta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6494.

[11] W. M. Koppes, M. Chaykovsky, H. G. Adolph, R. Gilardi, C. George, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1113.

[12] P. Bottecher, H. Buchkremer-Hermanns, W. Höhne, H. G. von Schneiring, *Z. Kristallogr.* **1987**, *181*, 223.

[13] D. S. C. Black, D. C. Craig, M. Kassiou, R. W. Read, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 143.

[14] A. Batsanov, J. C. Cole, M. R. Crampton, J. Hamid, J. A. K. Howard, R. Millar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 421.

[15] J. L. Flippin-Anderson, M. Kony, I. J. Dagley, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 974.

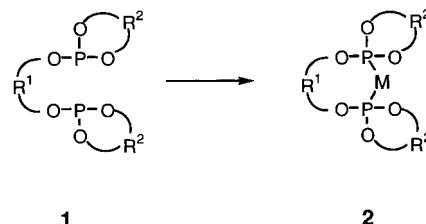
[16] V. L. Himes, C. R. Hubbard, A. D. Michell, A. J. Fatiadi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 3102.

Neue Diphosphitliganden für die katalytische asymmetrische Hydrierung: die entscheidende Rolle von konformationsenantiomeren Diolen

Manfred T. Reetz* und Torsten Neugebauer

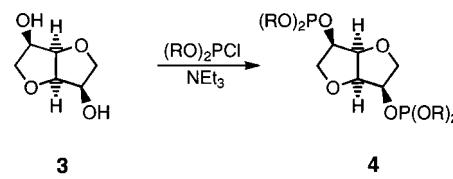
Professor Reinhard W. Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Für enantioselektive Übergangsmetall-katalysierte Hydrierungen sind viele chirale Diphosphane^[1] und Diphosphinit^[2] als Liganden hergestellt worden. Dagegen ist über chelatisierende, chirale Diphosphite als Liganden in der asymmetrischen Hydrierung sehr wenig bekannt,^[3] obwohl derartige Liganden in anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wie der Hydrocyanierung, Hydroformylierung und Hydrosilylierung zunehmend verwendet werden.^[4] Die Verfügbarkeit vieler enantiomerenreiner Diole ermöglicht die Herstellung elektronenärmer, zweizähniger Phosphitliganden. Dabei ergeben sich topologisch unterschiedliche Möglichkeiten, z.B. die Verwendung chiraler oder achiraler Diole HO–R¹–OH und HO–R²–OH als Rückgrat bzw. als Bestandteil von zwei P/O-Heterocyclen, wie in **1** und **2** schematisch dargestellt. Ist das Rückgrat des Diols chiral, so



ist auch bei Verwendung von scheinbar achiralen Diolen wie *meso*-1,2-Cyclohexandiol^[5] oder Diphenol als zweite Komponente definierte lokale Chiralität im P/O-Heterocyclus des Übergangsmetallkatalysators **2** möglich. In solchen Fällen liegt der Katalysator in Form von drei im Gleichgewicht existierenden Konformationsdiastereomeren vor, von denen eines kinetisch reaktionsbestimmend sein könnte. Deshalb können die konformationsenantiomeren Diole im P/O-Heterocyclus möglicherweise sowohl die Richtung als auch das Ausmaß der Enantioselektivität entscheidend mitbestimmen.^[6] Wir beschreiben hier die ersten Beispiele für ein solches Phänomen.

Als chirales Diol für das Rückgrat wählten wir das leicht zugängliche und kommerziell erhältliche *C*₂-symmetrische 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit **3**,^[7] das eine gewölbte Geometrie mit zwei Hydroxygruppen auf der konkaven Seite aufweist. Umsetzungen mit Diarylphosphorigsäurediesterchloriden (je 2 Äquiv.) eröffnen den Zugang zu vielen verschiedenen Liganden des Typs **4** (Tabelle 1).

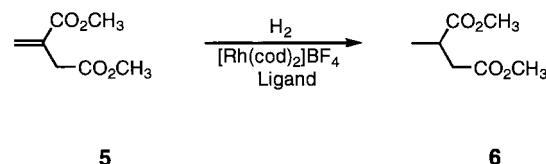


[*] Prof. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. T. Neugebauer
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2985
E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de

Tabelle 1. Synthese der Chelatliganden 4.

$(RO)_2PCl$	Chelatligand	Ausb. [%]
	4a	62
	4b	87
	4c	96
	4d	99
	4e	89
	4f	99
	4g	86

Als Modellreaktion wurde die Rh-katalysierte Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **5** untersucht (Tabelle 2). Bei Verwendung des Liganden **4a** mit jeweils zwei achiralen β -Naphthoxyresten an den Phosphorzentren liefern die Reaktionen bei Raumtemperatur (*S*)-**6** mit einem *ee*-Wert von nur 21 %.



Offensichtlich ist die Übertragung der im Rückgrat des Katalysators befindlichen chiralen Information auf das Produkt ineffizient. Anders verhalten sich die Katalysatoren mit den Liganden **4b** und **4c**, die (*S*)- bzw. (*R*)-Binaphthol im P/O-Heterocylus enthalten. Die erzielten *ee*-Werte von 88 % und 95 % für (*S*)- bzw. (*R*)-**6** belegen, daß die Chiralität in den P/O-Heterocyclen ausschlaggebend ist und daß die (*R*)-selektive Kombination **3**/*(R)*-Binaphthol die kooperative ist.^[8] Dies ist kein Widerspruch dazu, daß der Rhodiumkatalysator aus **4a** schwach (*S*)-selektiv (21 % *ee*) wirkt, da die räumliche Position der Naphthylgruppen in **4a** relativ

Tabelle 2. Enantioselektive Hydrierung von **5** und **8**.

Ligand ^[a]	Substrat	T [°C]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]	Produkt
4a ^[b]	5	20	65	21.0	(<i>S</i>)- 6
4b ^[c]	5	20	> 99	87.8	(<i>S</i>)- 6
4c ^[c]	5	20	> 99	94.5	(<i>R</i>)- 6
4c	5	-10	> 99	96.2	(<i>R</i>)- 6
4d ^[c]	5	20	74	38.9	(<i>S</i>)- 6
4e	5	20	> 99	96.8	(<i>R</i>)- 6
4e	5	-10	> 99	98.2	(<i>R</i>)- 6
4f ^[d]	5	20	24	5.2	(<i>R</i>)- 6
4g	5	20	> 99	49.3	(<i>R</i>)- 6
4a	8	20	66	43.8	(<i>S</i>)- 9
4b	8	20	77	23.2	(<i>S</i>)- 9
4c	8	20	> 99	88.8	(<i>R</i>)- 9
4e	8	20	> 99	80.7	(<i>R</i>)- 9

[a] Allgemeine Bedingungen: Substrat:Katalysator (S:K) = 1000:1; *t* = 20 h; Ligand:Rhodium = 1:1. [b] S:K = 500:1. [c] Die Katalyse wurde mit präformiertem Katalysator durchgeführt. [d] S:K = 250:1.

zum katalytisch aktiven Zentrum möglicherweise nicht fixiert ist.

Bei den Liganden mit atropisomeren Biphenoleinheiten im P/O-Heterocylus sind drei definierte diastereomere Metallkomplexe möglich ((*R/R*)-, (*S/S*)- und (*R/S*)-Kombinationen in den Biphenolteilen), die wegen der energetisch niedrigen Rotationsbarriere^[9] um die Biarylachse rasch ineinander übergehen. Im Falle des unsubstituierten Biphenolderivates **4d** wird ein *ee*-Wert von nur 39 % für (*S*)-**6** erhalten. Völlig anders verhält sich der Ligand **4e** mit *ortho*-Methylgruppen, mit dem nahezu ausschließlich das (*R*)-Enantiomer entsteht (*ee* = 96–98 %)! Offensichtlich ist von den drei möglichen Komplexen ein Diastereomer reaktionsbestimmend. Unter der Annahme, daß in den jeweiligen Katalysatoren die Konfiguration der Binaphthol- und der 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl-Einheiten die gleiche Richtung der Enantioselektivität bewirken, kann geschlossen werden, daß der aktivste, also reaktionsbestimmende Katalysator P/O-Heterocyclen mit der (*R/R*)-Konfiguration enthält. Weiterhin wurde festgestellt, daß mit **4c** deutlich rascher hydriert werden kann als mit **4b** und daß mit **4e** der aktivste Katalysator entsteht.^[10] Somit finden bei Umsetzungen mit **4e** ausgeprägte In-situ-Selektionen zwischen den konformationsdiastereomeren Katalysatoren statt.^[11] Interessanterweise bedingt **4f** mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen neben einer geringeren Reaktivität auch eine sehr geringe Enantioselektivität.

Schließlich wurde **4g** in der Rh-katalysierten Hydrierung getestet. Dabei wurde (*R*)-**6** mit einem *ee*-Wert von 50 % erhalten. Somit wird beim Übergang von **4d** zu **4g** eine Umkehrung der Richtung der Enantioselektivität unter Beibehaltung des Rückgrat-Diols **3** bewirkt. Im Falle von **4g** sind einige chirale Konformere des P/O-Heterocylus möglich, die im raschen Gleichgewicht miteinander stehen. Kraftfeldrechnungen an den P/O-Heterocyclen mit Wasserstoff an den Phosphorzentren als Modellverbindungen ergaben die spiegelbildlichen Formen **7a** und **7b** (Abbildung 1) als äquivalente Energieminima.^[12] Im Metallkomplex bedingen sie daher lokale Chiralität in der Nähe des katalytisch aktiven Zentrums, wie im Falle des Katalysators mit **4e**. Ähnliche

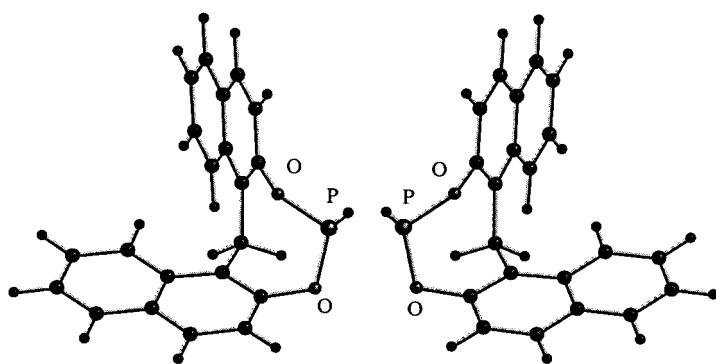
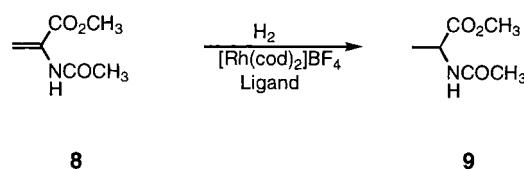


Abbildung 1. Die durch Kraftfeldrechnungen an den P/O-Heterocyclen mit Wasserstoff an den Phosphorzentren als Modellverbindungen erhaltenen spiegelbildlichen Formen **7a** (links) und **7b** (rechts).

Effekte wurden auch bei der Hydrierung von *N*-Acetamidoacrylsäuremethylester **8** zum Alaninderivat **9** festgestellt (Tabelle 1, cod = 1,5-Cyclooctadien).



In der vorliegenden Arbeit wurden die ersten Diphosphitliganden für hohenantioselektive Hydrierungen beschrieben. Dabei erwies sich der Ligand **4e** mit konformativer Flexibilität in epimerisierungsfähigen P/O-Heterocyclen gegenüber den mit festgelegter Chiralität (Binaphtholderivate) als überlegen. Dieses Prinzip eröffnet die Möglichkeit, leistungsfähige Liganden für die asymmetrische Katalyse aus chiralen Auxiliaren und geeigneten konformationsenantiomeren Verbindungen zu synthetisieren. Der Vorteil besteht darin, daß die Selektivitätsbestimmenden Liganden nicht in die Antipoden gespalten werden müssen (oder können). Die Untersuchung der mit den hier vorgestellten Liganden verwendbaren Substrate und die Verwendung der Liganden in anderen metallkatalysierten Reaktionen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

4e: Unter Inertgasatmosphäre werden 0.408 g (1.46 mmol) des Diarylphosphorigsäurediesterchlorids aus 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl in 120 mL THF gelöst und mit 0.40 mL (2.9 mmol) Triethylamin versetzt. Zu dieser leicht trüben Lösung werden unter Rühren 0.107 g (0.732 mmol) **3** in 15 mL THF langsam zugegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck zur Hälfte entfernt, der Niederschlag abgetrennt und das klare Filtrat im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der gelbliche Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.41 g (89%). ^1H - ^{31}P -NMR (81 MHz, CDCl_3): δ = 134.4 (s).

Durchführung der Hydrierungen: In einem Schlenk-Gefäß werden unter Inertbedingungen zu 0.5 mL einer 2×10^{-3} M Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 0.5 mL einer 2×10^{-3} M Stammlösung des Liganden in CH_2Cl_2 gegeben. Die Mischung wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1.0 mmol Itaconsäuredimethylester in 9.0 mL CH_2Cl_2 zugegeben, das Gefäß wird dreimal kurz evakuiert und mit H_2 belüftet, um gelöstes Argon zu entfernen. Hydriert wird 20 h bei 20 °C und 0.3 bar H_2 .

Überdruck. Um den Katalysator zu entfernen, wird die Lösung auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben und mit CH_2Cl_2 eluiert. Umsatz und Enantiomerenüberschuss werden gaschromatographisch bestimmt. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde durch Vergleich mit einer kommerziell erhältlichen Probe des (*R*)-Methylbernsteinsäuredimethylesters bestimmt.

Eingegangen am 18. Juni 1998 [Z 12009]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 179–181

Stichwörter: Asymmetrische Hydrierungen • Chiralität • Homogene Katalyse • P-Liganden • Rhodium

- [1] a) H. Brunner, W. Zettelmeyer, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, Vol. I, II, VCH, Weinheim, **1993**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] a) A. S. C. Chan, W. Hu, C.-P. Pai, C.-P. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9570–9571; b) T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, G. A. Halliday, K. K. You, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6012–6028; c) R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 249–256.
- [3] Brunner und Wink haben chirale Diphosphitliganden auf der Basis von Kohlenhydraten und Weinsäurederivaten bei Rh-katalysierten Hydrierungen eingesetzt und ee-Werte von 1–34 % erhalten: a) H. Brunner, W. Pieronczyk, *J. Chem. Res. Synop.* **1980**, *76*; b) D. J. Wink, T. J. Kwok, A. Yee, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5006–5008.
- [4] Siehe z. B.: a) M. J. Baker, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1292–1293; b) N. Sakai, K. Nozaki, K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 583–586; c) T. J. Kwok, D. J. Wink, *Organometallics* **1993**, *12*, 1954–1959; d) B. Moasser, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 125–136; e) G. J. H. Buisman, L. A. van der Veen, A. Klootwijk, W. G. J. de Lange, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, *Organometallics* **1997**, *16*, 2929–2939; f) R. Kadyrov, D. Heller, R. Selke, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 329–340; g) E. Yu. Zhorov, K. N. Gavrilov, V. A. Pavlov, A. T. Telesh, E. E. Nifant'ev, E. I. Klabunovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1990**, 1451–1452; h) J. Sakaki, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2654–2665.
- [5] *meso*-Verbindungen wie *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan existieren in Form von zwei chiralen Konformationsenantiomeren, die rasch ineinander übergehen: E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [6] Wenige Beispiele für Liganden mit chiralem Rückgrat und zusätzlichen, stereochemisch nicht fixierten Biphenoleinheiten wurden für Hydroformylierungen kürzlich beschrieben. Allerdings wird dabei die Richtung der asymmetrischen Induktion ausschließlich durch das chirale Rückgrat bestimmt.^[4e,f] Siehe auch: K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413–4423.
- [7] a) P. Stoss, R. Hemmer, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1992**, *49*, 93–173; b) Bakos et al. stellten aus ditosyliertem 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit durch zweifache nucleophile Substitution unter Inversion der Konfiguration mit Lithiumdiphenylphosphid das entsprechende 2,5-Bis(diphenylphosphino)idit her und setzten diesen nichtchelatisierenden Liganden in der asymmetrischen Rh-katalysierten Hydrierung ein (ee = 21–58 %): J. Bakos, B. Heil, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 249–252.
- [8] Diese Ergebnisse wurden mit präformierten Katalysatoren erhalten. Führt man die Hydrierung mit *in situ* hergestellten Katalysatoren durch, so werden keine Selektivitätsunterschiede festgestellt. Beide Liganden führen zu ähnlich hohen Umsätzen und Selektivitäten, wobei die Ergebnisse des (*S*)-selektiven Liganden **4b** Schwankungen unterworfen sind: **4b** (Umsatz 73–98 %; ee = 89–95 % (*S*)); **4c** (Umsatz > 99 %; ee = 93.5 % (*R*)). Dagegen liefert die Hydrierung mit **4e** sowohl mit *in situ* gebildetem als auch mit präformiertem Katalysator identische Ergebnisse.
- [9] S. D. Pastor, S. P. Shum, R. K. Rodebaugh, A. D. Debellis, F. H. Clarke, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 900–914.

[10] Detaillierte Kinetikstudien sind in Zusammenarbeit mit T. Rosner und D. Blackmond (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) im Gange.

[11] Tieftemperatur-³¹P-NMR-Untersuchungen von **4e** ergaben, daß drei Diastereomere vorliegen. Bei Raumtemperatur enthält das Spektrum ein einziges ³¹P-NMR-Signal.

[12] Die Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm SYBYL (Tripos Ass. Inc.) durchgeführt. Neben dem energieärmsten Enantiomerenpaar **7a/7b** wurde kein Minimum für ein achirales Konformer gefunden. Wir danken Dr. K. Angermund für die Durchführung der Rechnungen.

[{Mn(salen)CN}_n]: die erste metamagnetische, eindimensionale Kette mit alternierenden High-spin- und Low-spin-Mn^{III}-Zentren**

Naohide Matsumoto,* Yukinari Sunatsuki, Hitoshi Miyasaka, Yuzo Hashimoto, Dominique Luneau und Jean-Pierre Tuchagues*

Die meisten der wenigen Low-spin-Mangan(III)-Komplexe^[1-3] enthalten fünf oder sechs Cyanoliganden.^[1] Mangan(III)-Komplexe mit einem oder zwei Cyanoliganden sind in der Regel High-spin-Komplexe:^[4] Monocyanomangan(III)-porphyrine,^[4a] diskrete Manganspezies mit L-Mn-CN-Koordination^[4b] (L = vierzähniger, salen-artiger Ligand; H₂salen = Bis(salicylidene)ethylendiamin) sowie Heterometallspesies mit Fe-CN-Mn(L)-NC-Wiederholungseinheiten.^[4c, d] Low-spin-Mn^{III}-Zentren sind hingegen in Dicyanomangan(III)-porphyrinen enthalten.^[2] Der Komplex [Mn(trp)]^[5] (trp = Tris[1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl]amin) ist der einzige bisher bekannte Mangan(II)-Komplex, der eine thermisch induzierte $S=1 \leftrightarrow S=2$ -Spinumkehr aufweist. Bei ihm ist das von den drei Pyrrol- und den drei Imin-N-Zentren des trp-Liganden aufgebaute Ligandenfeld stark genug, um einen Δ -Parameter zu

erhalten, der der zur Spinpaarung benötigten Energie nahe kommt. Das starke Ligandenfeld, daß Low-spin-Mn^{III}-Zentren in Dicyanomangan(III)-porphyrinen stabilisieren kann, wird vermutlich durch Kohlenstoff-gebundene Cyanoliganden zusätzlich zu den vier Pyrrol-N-Donoren verursacht. Dabei ist die Frage von größtem Interesse, ob die Gegenwart von zwei Kohlenstoff-gebundenen Cyanoliganden zur Stabilisierung eines Low-spin-Mn^{III}-Zentrums in einer oktaedrischen Umgebung ausreicht. Von der Antwort auf diese Frage hängt es ab, ob magnetische Materialien aus paramagnetischen Mn^{III}-Einzelkomponenten aufgebaut werden können.

Der einfachste Weg, ein NC-Mn-CN-Verknüpfungsmuster zu erhalten, besteht im Verbrücken von [Mn^{III}L]⁺-Ionen (L = planarer vierzähniger Ligand) mit CN⁻-Ionen. Beim Umsetzen einer wäßrigen NaCN-Lösung mit einer Methanollösung von [Mn(salen)(H₂O)]ClO₄ entstehen rotbraune Mikrokristalle von [{Mn(salen)CN}_n] **1**, einem neuartigen, eindimensionalem Koordinationspolymer. Dieses enthält Mn^{III}-Zentren, die alternierend die Spinzustände $S=1$ und $S=2$ aufweisen, und ist metamagnetisch. Die Struktur von **1** erinnert an die der eindimensionalen „Shish-Kebab“-Koordinationspolymere, die Porphyrine oder Phthalocyanine als äquatoriale Liganden sowie diverse polyatomare axiale Brücken aufweisen.^[6]

Die asymmetrische Einheit von **1**^[7] (Abbildung 1) enthält zwei Mn^{III}-Ionen mit ähnlicher äquatorialer N₂O₂-Koordinationsumgebung, wie sie mit salen-Liganden erhalten wird. Alle vier Abstände zwischen MnA und den Donoratomen des Salen-A-Moleküls sind größer als die entsprechenden Abstände zwischen MnB und dem Salen-B-Molekül (d : MnA-LA 1.93, MnB-LB 1.90 Å). Die Cyanidstickstoffatome N3B und N3A' sind die axialen Liganden des MnA-Zentrums, während die Cyanidkohlenstoffatome C17A und C17B axial

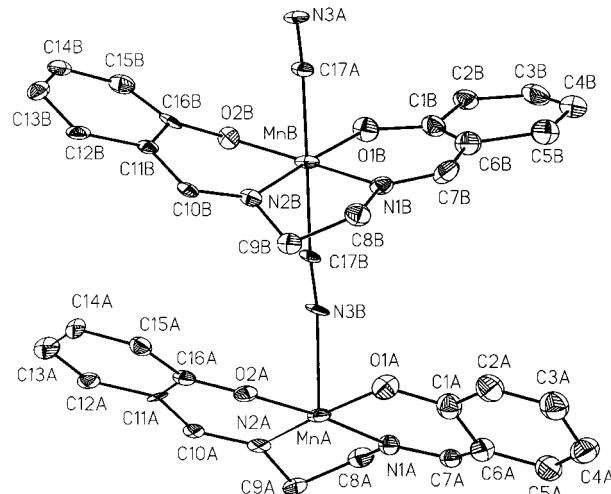


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: MnA-O1A 1.92(2), MnA-O2A 1.89(2), MnA-N1A 1.94(2), MnA-N2A 1.97(2), MnA-N3B 2.25(3), MnA-N3A' 2.34(3), MnB-O1B 1.90(2), MnB-O2B 1.86(2), MnB-N1B 1.92(2), MnB-N2B 1.91(2), MnB-C17A 2.06(3), MnB-C17B 2.13(3); MnA-N3A'-C17A' 1.43(2), MnA-N3B-C17B 1.47(3), MnB-C17A-N3A 1.70(3), MnB-C17B-N3B 1.65(3) (der Strich bezeichnet Atome, die über die Symmetrieeoperation $x, y - 1, z$ miteinander in Beziehung stehen).

[*] Prof. N. Matsumoto, Dr. Y. Sunatsuki, Dr. H. Miyasaka
Department of Chemistry
Faculty of Science, Kumamoto University
Kurokami 2-39-1, Kumamoto 860-8555 (Japan)
Fax: (+81)96-342-3390
E-mail: naohide@aster.sci.kumamoto-u.ac.jp

Prof. J.-P. Tuchagues
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
UPR 8241, 205 route de Narbonne
F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Fax: (+33)561553003
E-mail: tuchague@lcc-toulouse.fr

Prof. Y. Hashimoto
Department of Physics, Fukuoka University of Education
Akama 729, Fukuoka 811-41 (Japan)

Dr. D. Luneau
CEA-Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
SCIB-Laboratoire de Chimie de Coordination (URA CNRS 1194)
F-38054 Grenoble Cédex 9 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Monbusho International Scientific Research Program (Joint Research, Nr. 10044089) sowie durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Metal-assembled Complexes, Nr. 10149101) unterstützt.