

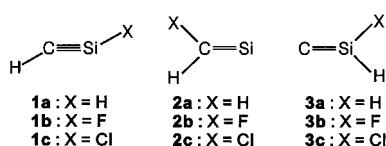
Nachweis von HCSiF und HCSiCl als die ersten Moleküle mit formalen C≡Si-Bindungen**

Miriam Karni, Yitzhak Apeloig, Detlef Schröder, Waltraud Zummack, Roberto Rabezzana und Helmut Schwarz*

Professor Jack D. Dunitz zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese und Isolierung von Verbindungen mit Mehrfachbindungen zu Silicium ist eine der zentralen Herausforderungen in der Hauptgruppenchemie.^[1] Die Präparation der ersten stabilen Verbindungen mit mehrfach gebundenem Silicium gelang 1981,^[2] und seitdem ist diese Stoffklasse Gegenstand intensiver experimenteller^[3] und theoretischer Studien.^[4] Mit Ausnahme der durch Matrixisolationspektroskopie nachgewiesenen Silablausäure $\text{HSi}\equiv\text{N}^{[5]}$ sind Verbindungen mit dreifach gebundenem Silicium bisher unbekannt. In der Literatur finden sich wohl Hinweise für $\text{HC}\equiv\text{SiCH}_3$,^[6] $\text{HC}\equiv\text{SiCl}$ ^[7] und $\text{H}_3\text{CSi}\equiv\text{SiCH}_3$ ^[8] als reaktive Zwischenstufen; schlüssige experimentelle Beweise für die Existenz von Silinen ($\text{RC}\equiv\text{SiR}$) oder Disilinen ($\text{RSi}\equiv\text{SiR}$) stehen jedoch aus, und Verbindungen mit C≡Si-Bindungen gelten als ein „Heiliger Gral“ der Siliciumchemie.

Das Hauptproblem bei der Herstellung von Verbindungen mit dreifach gebundenem Silicium besteht in der Existenz thermochemisch stabilerer Isomere.^[9, 10] So sagen Rechnungen zur Elektronenstruktur des Stammsystems $[\text{C}, \text{Si}, \text{H}_2]$ voraus, daß das Silin **1a** um 32.9 kcal mol⁻¹ gegenüber dem Silylid **2a** benachteiligt ist; das isomere Vinyliden **3a** ist sogar 85.8 kcal mol⁻¹ ungünstiger als **2a**.^[11] Hinzu kommt, daß die Umlagerung **1a** → **2a** eine Barriere von nur 6 kcal mol⁻¹ aufweist.^[9a, 14] So verwundert es nicht, daß bisher ausschließlich **2a** nachgewiesen und spektroskopisch charakterisiert werden konnte.^[15] Bedingt durch die flachen Mulden sollten



[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder, W. Zummack, Dr. R. Rabezzana

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21102

Dr. M. Karni, Prof. Dr. Y. Apeloig
Department of Chemistry and the Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
Haifa, 32000 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development (GIF), von der Minerva Foundation, vom Technion Fund for the Promotion of Research, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

die Isomere **1a** und **3a** durch konventionelle Varianten der Neutralisierungs-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie^[16] nicht erfaßbar sein.^[17]

Frühere, am Technion^[9] durchgeführte theoretische Studien zu Silinen weisen auf ausgeprägte Substituenteneffekte auf die relativen Stabilitäten von **1** und **2** hin, und die energetische Reihenfolge kann sogar zugunsten der formalen Siline umgekehrt werden (Abbildung 1a).^[18] So wurde vorhergesagt, daß das Fluorderivat **1b** als um 10.4 sowie um 48.0 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die Isomeren **2b** bzw. **3b**. Auch die Aktivierungsbarriere der Umlagerung **1b** → **2b** ist mit 24.9 kcal mol⁻¹ wesentlich höher als beim Stammsystem (**1a** → **2a**). Diese Vorhersagen implizieren, daß **1b** ein aussichtsreicher Kandidat für den experimentellen Nachweis eines Silins ist. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für $\text{X} = \text{Cl}$ (Abbildung 1a) und $\text{X} = \text{OH}$.^[9a] Die ausgeprägten Substituenteneffekte können im wesentlichen darauf zurückgeführt

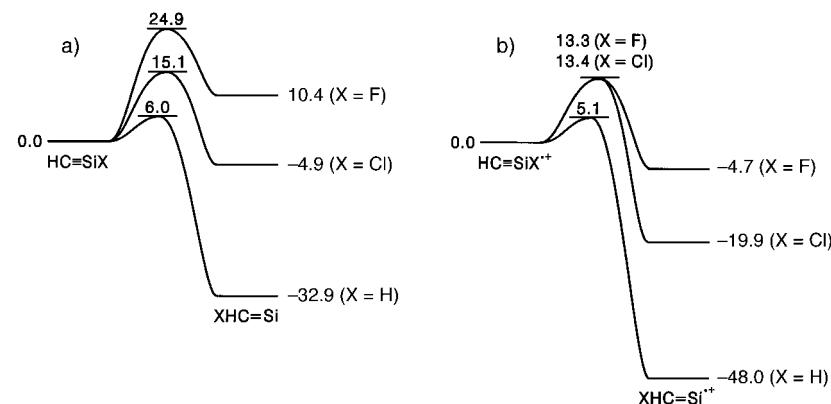


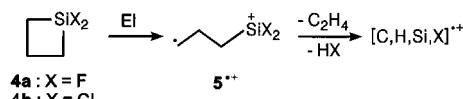
Abbildung 1. Schematische Profile der potentiellen Energie [kcal mol⁻¹] a) der neutralen und b) der kationischen $[\text{C}, \text{H}, \text{Si}, \text{X}]$ -Isomere von **1** und **2** ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) gemäß Rechnungen auf dem QCISD(T)/6-31G**-Niveau.

werden, daß die Bindungsdissoziationsenergien $D(\text{Si}-\text{F})$ und $D(\text{Si}-\text{Cl})$ die Bindungsenergien $D(\text{C}-\text{F})$ und $D(\text{C}-\text{Cl})$ deutlich übersteigen, während gleichzeitig $D(\text{Si}-\text{H})$ kleiner als $D(\text{C}-\text{H})$ ist.^[19]

Wir berichten hier über die Bestätigung dieser Vorhersagen durch NR-Massenspektrometrie und liefern den ersten experimentellen Beweis für die Existenz von Molekülen mit formalen C≡Si-Bindungen. Der experimentellen Ansatz beruht auf der Neutralisierung der entsprechenden Radikalkationen $\text{HC}\equiv\text{SiX}^+$ im Hochenergiestoß. Eine Grundvoraussetzung ist, daß der vertikale Übergang von den Radikalkationen **1b**⁺ oder **1c**⁺ zu einer nur geringen Energiedeposition in den gebildeten Neutralteilchen führt. Diese Bedingung ist für die untersuchten Spezies erfüllt, da die berechneten Energien vertikaler (adiabatischer) Neutralisierung von **1b**⁺ und **1c**⁺ um weniger als 4 kcal mol⁻¹ voneinander abweichen. In Anbetracht der signifikanten Höhe der berechneten Aktivierungsbarrieren für die intramolekularen Wanderungen von $\text{X} = \text{F}$ bzw. Cl sollten mit diesem Ansatz die neutralen Siline **1b** und **1c** zugänglich sein.

Im Experiment^[20] erweist sich die Bildung von **1b**⁺ und **1c**⁺ mit ausreichender Intensität als nicht trivial. So liefert die Mehrzahl gängiger Organosilane keine intensiven Molekül-

ionen, da leichte α -Spaltungen vorherrschen. Beispielsweise induziert die Elektronenionisation potentieller Vorstufen des Typs $(CH_3)_{(4-n)}SiX_n$ ($n=1-3$; $X=F, Cl$) durch den Verlust offensichtlicher Fragmente vor allem Silylumionen, die erst durch eine weitere homolytische Bindungsspaltung die gewünschten Radikalkationen des Typs 1^{+} geben. Die Ausbeuten an $[C,H, Si,X]^{+}$ -Ionen aus diesen Vorstufen sind meist gering, bestenfalls mäßig. Ein effizienterer Zugang zu Ionen des Typs $[C,H, Si,X]^{+}$ bestünde in solchen Organosilanvorstufen, die selbst intensive Radikalkationen geben und durch schrittweise Abspaltungen geschlossenschaliger Neutralteilchen die gewünschten Ionen liefern. Die 1,1-Dihalogensilacyclobutane **4** ($X=F, Cl$) erfüllen diese Voraussetzungen.^[23] Die Elektronenionisation von **4** liefert intensive Molekülionen, vermutlich das distonische^[24] Ion **5**⁺, und durch nachfolgende Abspaltung von C_2H_4 und HX entstehen $[C,H, Si,X]^{+}$ -Ionen in ausreichenden Mengen (Schema 1).



Schema 1. Bildung und Fragmentierung von **5**⁺.

Die Stoßaktivierungsspektren (collisional activation, CA) der $[C,H, Si,X]^{+}$ -Ionen sind in Übereinstimmung mit den vermuteten Strukturen **1b**⁺ und **1c**⁺ (Abbildung 2a bzw. 3a). Sowohl die dominierenden SiX_2^{+} -Fragmentionen als auch die anderen Bruchstücke deuten auf Silinstrukturen hin. Zu

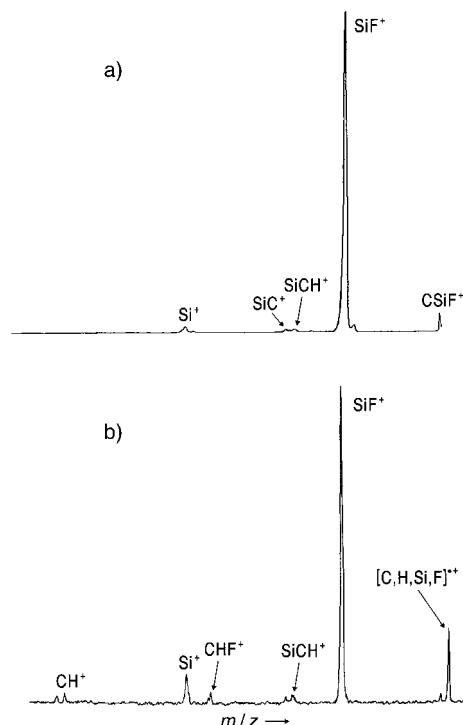


Abbildung 2. a) Stoßaktivierungs- (He, 80 % Transmission) und b) Neutralisierungs-Reionisations-Massenspektrum (Xe, 80 % Transmission; O₂, 80 % Transmission) von $[C,H, Si,F]^{+}$; das Vorstufenion wurde durch Elektronenionisation von 1,1-Difluorsilacyclobutan **4a** gebildet und mit den Sektoren B(1) und E(1) massenselektiert.

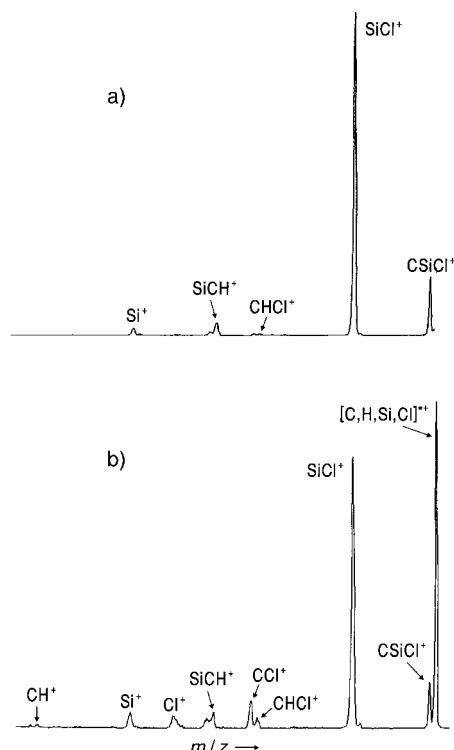


Abbildung 3. a) Stoßaktivierungs- (He, 80 % Transmission) und b) Neutralisierungs-Reionisations-Massenspektrum (Xe, 80 % Transmission; O₂, 80 % Transmission) von $[C,H, Si, Cl]^{+}$; das Vorstufenion wurde durch Elektronenionisation von 1,1-Dichlorsilacyclobutan **4b** gebildet und mit den Sektoren B(1) und E(1) massenselektiert.

erwähnen ist auch das Überwiegen der $SiCH_n^+$ -Signale ($n=0, 1$) im Vergleich mit denen der wesentlich schwächeren CH_nX^+ -Fragmente, die auf die isomeren Silylidene **2b**⁺ bzw. **2c**⁺ hindeuten. Wir nehmen daher an, daß den Kationen die Strukturen **1b**⁺ und **1c**⁺ zukommen, obwohl die entsprechenden Silylidene **2b**⁺ bzw. **2c**⁺ die thermochemisch stabileren Isomere sind (Abbildung 1b). Diese Interpretation ist auch mit dem in Schema 1 gezeigten Fragmentierungsmuster in Einklang.

Die NR-Spektren der $[C,H, Si,X]^{+}$ -Ionen ($X=F, Cl$) weisen neben den charakteristischen SiX_2^{+} -Fragmentionen-Signalen deutliche Signale für die reionisierten $[C,H, Si,X]$ -Moleküle auf (Abbildung 2b und 3b). Die bloße Existenz dieser Signale belegt, daß die neutralen $[C,H, Si,X]$ -Spezies Lebenszeiten von mindestens einer Mikrosekunde aufweisen. Während dieses Zeitfenster im präparativen Sinne als kurz erscheint, gestattet eine Lebenszeit im μ s-Bereich bei einem so kleinen System wie $[C,H, Si,X]$ die vollständige Dissipation der inneren Energie, so daß die entsprechenden Neutralteilchen als in der Gasphase stabile Moleküle angesehen werden müssen. In Anlehnung an die CA-Massenspektren schließen wir daher, daß diese NR-Experimente die Existenz der neutralen Siline **1b** und **1c** als isolierte Moleküle beweisen. Anzumerken ist jedoch, daß die in Abbildung 3b erkennbaren CH_nCl^+ -Fragmentionen-Signale ($n=0, 1$) auf eine partielle Isomerisierung in das stabilere Silylid **2c** hinweisen (siehe unten).

Obwohl die Beweisführung logisch und in sich geschlossen erscheint, bleibt noch ein fundamentaler Einwand, den es zu

entkräften gilt. In der Tat wären die CA- und NR-Spektren auch dann erklärbar, wenn es sich bei den Vorstufen um **2b**⁺ und **2c**⁺ statt um **1b**⁺⁺ und **1c**⁺⁺ handelte, da die dominierenden SiX⁺-Fragmente sich auch auf eine bloß thermochemische Bevorzugung der entsprechenden Austrittskanäle zurückführen lassen könnten. So sind nach unseren Rechnungen für X = F und Cl die formal HC≡SiX⁺⁺ zuzuordnenden Zerfallsprodukte [SiX⁺ + CH[·]] um 26.9 bzw. 20 kcal mol⁻¹ stabiler^[25] als [HXC + Si⁺⁺], die den energetisch günstigsten Fragmenten von HXC=Si⁺⁺ entsprechen. Im Fall von X = Cl kann diese Möglichkeit jedoch durch ein weiteres Experiment ausgeschlossen werden. Wie aus Abbildung 3a ersichtlich, führt die Stoßaktivierung von [C,H,Si,Cl]⁺⁺ zum Verlust eines H-Atoms unter Bildung des Ions [C,Si,Cl]⁺. Sollte das Vorstufenion die Struktur **2c**⁺ aufweisen, so ist für dieses Fragment die Verknüpfung Cl-C-Si zu erwarten, während **1c**⁺⁺ zu C-Si-Cl führen sollte. Eine experimentelle Unterscheidung dieser Konnektivitäten könnte demnach über die Zerfallsmuster von [C,Si,Cl]⁺ vorgenommen werden, wobei CCl⁺ charakteristisch für Cl-C-Si und SiCl⁺ charakteristisch für C-Si-Cl sind. Deshalb haben wir massenselektierte [C,H,Si,Cl]⁺⁺-Ionen durch Stoßaktivierung in [C,Si,Cl]⁺ überführt, diese Ionen wiederum massenselektiert und einem weiteren Stoßexperiment unterworfen. Das resultierende CA/CA-Massenspektrum von [C,Si,Cl]⁺ weist ein intensives SiCl⁺-Fragmentionen-Signal (100 %) sowie kleinere Signale für SiC⁺ (10 %) und Si⁺ (10 %) auf, während das CCl⁺-Signal das Rauschen (ca. 4 %) nicht übersteigt. Dieser Befund impliziert, daß der H-Atomverlust aus [C,H,Si,Cl]⁺⁺ zu ClSiC⁺, nicht aber zu SiCCl⁺ führt, mit der Konsequenz, daß es sich beim Vorstufenion um **1c**⁺⁺ handeln muß.^[26] In Analogie dazu nehmen wir an, daß das reionisierte Mutterion im NR-Spektrum von [C,H,Si,F]⁺⁺ auf der zwischenzeitlichen Bildung des neutralen Silins **1b** beruht. Schließlich stützt diese Analyse der NR-Spektren die Vermutung, daß die CH_nCl⁺-Fragmente (n = 0, 1) im NR-Spektrum von [C,H,Si,Cl]⁺⁺ auf einer stoßinduzierten Umlagerung **1c** → **2c** beruht, während die entsprechenden Fragmentierungen zu CH_nF⁺ bei [C,H,Si,F]⁺⁺ weit weniger ausgeprägt sind. Das unterschiedliche Verhalten der Halogensiline steht im Einklang damit, daß das neutrale Fluorsilin **1b** stabiler als das entsprechende Silyliden **2b** ist und gleichzeitig die Barriere der Umlagerung **1b** → **2b** wesentlich größer ist als im Fall X = Cl (Abbildung 1a).

Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse liefern den ersten Beweis für die Existenz der Siline HC≡SiX (X = F, Cl) als Verbindungen mit formalen C≡Si-Bindungen. Diese experimentelle Bestätigung einer theoretischen Vorhersage ist geeignet, weitere Untersuchungen an verwandten Systemen zu stimulieren. Besonders attraktiv als mögliche Kandidaten für die Präparation langlebiger Siline erscheinen Verbindungen des Typs RC≡SiX, wobei Substituenten X wie F, Cl oder eine Alkoxygruppe^[9a] zu einer höheren thermischen Stabilität führen und raumerfüllende Substituenten R, z. B. 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl,^[3d] zur Erhöhung der kinetischen Stabilität beitragen.

Eingegangen am 3. September 1998 [Z12375]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 332–335

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Massenspektrometrie • Silicium • Siline

- [1] Übersichten: a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**; b) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**.
- [2] a) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191; b) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [3] a) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1015; b) H. Sakurai in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 827; c) T. Müller, W. Ziche, N. Auner in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 857; d) N. Tokitoh, R. Okazaki in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 1063; e) M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 193; f) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 232.
- [4] a) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 103; b) Y. Apeloig, M. Karni, T. Müller in *Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 263.
- [5] G. Maier, J. Glattthaar, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 473.
- [6] M. Urbanová, E. A. Volnina, L. E. Gusel'nikov, Z. Bastl, J. Pola, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 73.
- [7] M. Jakoubková, R. Fajgar, J. Tláskal, J. Pola, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 29.
- [8] A. Sekiguchi, S. S. Zigler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4241.
- [9] a) Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, *16*, 310; b) Y. Apeloig, K. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7263.
- [10] a) S. Koseki, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 364; b) S. Koseki, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 118; c) B. T. Colgrove, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5593; d) R. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7990.
- [11] Alle Ab-initio-Rechnungen wurden mit Standardroutinen des Programmpakets Gaussian 94^[12] durchgeführt. Die in dieser Mitteilung angegebenen Energien beziehen sich auf das QCISD(T)/6-31G**-Niveau und sind hinsichtlich der Nullpunktsenergie korrigiert, wobei die berechneten Frequenzen mit dem Faktor 0.98 skaliert wurden.^[13]
- [12] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Allam, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, G. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [13] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [14] Jüngere Rechnungen zu [C₂H₂Si] auf anderen theoretischen Niveaus:
a) M. T. Nguyen, D. Sengupta, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 83; b) R. Stegmann, G. Frenking, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 78.
- [15] a) K. P. Lim, F. W. Lampe, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes* **1990**, *101*, 245; b) R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 52; c) C. D. Sherrill, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1949; d) M. Izuha, S. Yamamoto, S. Saito, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4923.
- [16] a) N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347; b) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91.
- [17] Beispiel für die Anwendung empfindlicher Varianten der NR-Methode: D. Schröder, C. A. Schalley, N. Goldberg, J. Hrušák, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1235.

- [18] Das Wort „formal“ trägt der Tatsache Rechnung, daß die Siline nicht die für eine Dreifachbindung erwarteten linearen, sondern gewinkelte Strukturen aufweisen; eine ausführlichere Diskussion dieses Aspekts findet sich in Lit. [9].
- [19] Bindungsdissoziationsenergien D von H_3MX ($M = C, Si; X = H, F, Cl$) [kcal mol^{-1}]: $D(C-H) = 105$, $D(C-F) = 113$, $D(C-Cl) = 83$, $D(Si-H) = 92$, $D(Si-F) = 152$, $D(Si-Cl) = 110$. Daten aus: a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 1988, 17; b) R. Becerra, R. Walsh in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apelquist), Wiley, New York, 1998, S. 153.
- [20] Die Experimente wurden an einem modifizierten VG ZAB/HF/AMD-604-Viersektoren-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration (B steht für magnetischen und E für elektrischen Sektor) durchgeführt.^[21] Die $[C,H,Si,X]^+$ -Ionen ($X = F, Cl$) wurden durch Elektronenionisation (70 eV) der 1,1-Dihalogensilacyclobutane **4** gebildet; ähnliche Ergebnisse wurden mit anderen Vorstufen, z.B. $(CH_{3(4-n)}SiX_n$ ($n = 1-3$; $X = F, Cl$), erhalten. Alle Chlorsilane waren kommerziell erhältlich (ABCR, Karlsruhe). Die Fluorsilane wurden durch Umsetzung der Chlorsilane mit wasserfreiem ZnF_2 ohne weiteres Solvens hergestellt.^[22] Die Ionen einer kinetischen Energie von 8 keV wurden mit den Sektoren B(1) und E(1) massenselektiert, und die entsprechenden Massenspektren wurden mit dem Sektor B(2) aufgenommen. Bei der Stoßaktivierung kam Helium zum Einsatz, und in den NR-Experimenten^[16, 21d] wurde Xenon als Stoßgas für die Neutralisierung und Sauerstoff für die Reionisation eingesetzt. Das CA/CA-Massenspektrum von $[C,Si,Cl]^+$ wurde durch Selektion des Tochterions mit B(2), dessen Stoßaktivierung zwischen B(2) und E(2) und die Abstimmung von E(2) aufgenommen.^[21c] Alle Spektren wurden mit dem AMD/Intectra-Datensystem aufgenommen und verarbeitet; in der Regel wurden 5–50 Spektren akkumuliert.
- [21] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1991, 107, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5970; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1995, 146/147, 183; d) C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1996, 153, 173.
- [22] A. E. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 2736.
- [23] Analog wurde vermutet, daß die Photolyse von **4** ($X = Cl$) zur Bildung von **1c** führt.^[7]
- [24] Definition und Beispiele für distonische Ionen: R. L. Smith, P. K. Chou, H. I. Kenttämaa in *The Structure and Dynamics of Organic Ions* (Hrsg.: T. Baer, C. Y. Ng), Wiley, London, 1996, S. 197.
- [25] Gemäß den in Lit. [19a] angegebenen experimentellen Werten beträgt die Präferenz für den SiF^+ -Kanal nur 16 kcal mol^{-1} . Wir vertrauen in diesem Fall jedoch dem berechneten Wert von 26.9 kcal mol^{-1} . Für eine ähnliche Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Daten von SiF^+ siehe: E. W. Ignacio, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 7439.
- [26] Während der Zerfall von $[\text{Si},\text{C},\text{Cl}]^+$ zu $[\text{SiCl}^+ + \text{C}]$ und $[\text{Si}^+ + \text{CCl}]$ auch der bloßen thermochemischen Präferenz dieser Austrittskanäle zugeordnet werden kann ($\Sigma \Delta H_f^\circ = 386$ bzw. $388 \text{ kcal mol}^{-1}$), wird von den Hochenergiekanälen $[\text{Si} + \text{CCl}^+]$ ($\Sigma \Delta H_f^\circ = 405 \text{ kcal mol}^{-1}$) und $[\text{SiC}^+ + \text{Cl}]$ ($\Sigma \Delta H_f^\circ = 416 \text{ kcal mol}^{-1}$) nur der zu SiC^+ experimentell beobachtet; Daten aus Lit. [19a,b, 27].
- [27] A. E. Ketvirtis, D. K. Bohme, A. C. Hopkinson, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 16121.

Katalytische enantioselektive Reduktion von Ketonen mit einem chiralen Galliumkomplex und Catecholboran**

Alan Ford und Simon Woodward*

Eine praktikable katalytische Reduktion von prochiralen Ketonen zu sekundären Alkoholen mit hoher Enantiomerenreinheit ist für viele organische Synthesen unverzichtbar. Die Oxazaborolidin-katalysierte Reduktion mit $\text{BH}_3^{[1]}$ und die Ruthenium-katalysierte Transferhydrierung^[2] sind für die Reduktion von $R^1C(O)R^2$ **1** geeignet, wenn ausreichende sterische oder elektronische Unterschiede zwischen den Gruppen bestehen. Da sterische Unterschiede nicht immer verwirklicht werden können, sind alternative Katalysatoren in hohem Maße wünschenswert, die neben sterischen Ansprüchen auch elektronische Unterschiede zwischen den Gruppen wahrnehmen. So beschrieb Noyori die elektronisch kontrollierte Hydridaddition an **1** ($R^1 = \text{ungeättigter Rest}, R^2 = \text{Alkyl}$) unter Verwendung von $[\text{LiAlH(OEt})(\text{BINOL-Dianion})]$ (BINAL; BINOL = 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl) in stöchiometrischen Mengen.^[3] Dem Prinzip der „harten“ und „weichen“^[4] Lewis-Säuren und -Basen folgend haben wir ein katalytisch verwendbares Analogon dieses Reagens untersucht. Monothiobinaphthol (MTB)^[5] und $\text{LiGaH}_4^{[6]}$ wurden als „weiche“ Ligand/Katalysator-Kombination und Catecholboran als Quelle für „hartes“ terminales Hydrid verwendet, so daß nur die Entfernung des gebildeten Alkoxids und nicht die des chiralen Liganden aus **4** gefördert wurde (Schema 1). Während mehrere der an der eigentlichen Reaktion unbeteiligte Liganden nur mäßige Selektivitäten ergaben ($X = \text{OMe}$ (72% ee), 2-S-C₁₀H₇ (72% ee), 1,2-HOCH₂CH₂SH (24% ee)), erwies sich ein Gemisch aus LiGaH_4 und zwei MTB-Liganden für eine Reihe von Ketonen als besonders effektiv (Tabelle 1); der Komplex **5**, der diese Zusammensetzung aufweist, wurde charakterisiert. Er ist isostrukturell mit den Gallium-BINOL-Katalysatoren von Shibasaki.^[7]

Diese Reaktionen sind technisch einfach durchzuführen, das Röhren des Reaktionsgemisches ist nicht unbedingt erforderlich, und jeder Kryostat oder auch ein Haushalts-Gefrierschrank reicht zum Kühlen aus. Bei Katalysatormengen von unter 2.5 Mol-% nimmt die Enantioselektivität ab: Mit 1 Mol-% (-25°C) wird **1a** mit 86% ee reduziert und mit 0.5 Mol-% (0°C) mit 72% ee. Einen Einfluß auf den ee-Wert der Produkte der Reduktion von **1a** hatten weder vorhergehendes zweiwöchiges Aufbewahren der $\text{LiGaH}_4/2\text{MTB}$ -Lösungen bei Raumtemperatur noch die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch (ein Äquivalent pro Ga um die

[*] Dr. S. Woodward, A. Ford

Department of Chemistry, University of Hull

Kingston-upon-Hull HU6 7RX (Großbritannien)

Fax: (+44) 1482-466410

E-mail: S.Woodward@chem.hull.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert (ROPA GR/K91682). Wir danken Prof. Serafino Gladiali und Prof. Davide Fabbri für eine großzügige Spende an 2,2'-Disulfanyl-1,1'-binaphthyl und Dr. Simon J. Teat (Daresbury Laboratory) für die Aufklärung der Struktur von **5**.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.