

- [16] M. Lahcini, T. Sessler, B. Jousseaume, unveröffentlichte Ergebnisse; M. Lahcini, Dissertation, Universität Bordeaux 1, **1994**.
- [17] P. Jaumier, B. Jousseaume, M. Lahcini, F. Ribot, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **1998**, 369.
- [18] F. Ribot, F. Banse, C. Sanchez, M. Lahcini, B. Jousseaume, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 529.
- [19]  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53$  (d, 6 H,  $^3J(\text{Sn},\text{H}) = 233$  Hz), 2.92 (m, 2 H,  $^2J(\text{Sn},\text{H}) = 144$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.8$  ( $^2J(\text{Sn},\text{C}) = 48$  Hz), 41.9 ( $^1J(\text{Sn},\text{C}) = 682$  Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (74.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -17.7$ .
- [20]  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (s, 4.5 H,  $^3J(\text{Sn},\text{H}) = 137$  Hz), 1.52 (s, 4.5 H,  $^3J(\text{Sn},\text{H}) = 151$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.3$  (1.5 C,  $^2J(\text{Sn},\text{C}) = 20$  Hz), 31.3 (1.5 C,  $^2J(\text{Sn},\text{C}) = 21$  Hz), 41.8 (0.5 C,  $^1J(\text{Sn},\text{C}) = 900$  Hz), 42.7 (0.5 C,  $^1J(\text{Sn},\text{C}) = 1250$  Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (74.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -336.7$  (0.5 Sn),  $-495.2$  (0.5 Sn).
- [21] B. Wrackmeyer, G. Kehr, D. Wettinger, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 161.
- [22] S. D. Ibekwe, M. J. Newlands, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4608.
- [23] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 327.
- [24] H. Hartmann, H. Wagner, B. Karbstein, M. K. B. El A'ssar, W. Reiss, *Naturwiss. Rundsch.* **1964**, 51, 216.
- [25] H. F. Reiff, B. R. Laliberte, W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 247.

Kürzlich wurden d<sup>6</sup>-Halbsandwichkomplexe als Lewis-Säure-Katalysatoren bei C-C-Verknüpfungen wie der Diels-Alder- und der Mukaiyama-Reaktion verwendet.<sup>[10–13]</sup> Die Möglichkeit, optisch aktive Halbsandwichkomplexe mit asymmetrischem Metallatom und ohne chirale Liganden als Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen zu verwenden, ist äußerst reizvoll. Somit würde das Metallatom als Chiralitätszentrum die Enantioselektivität der Katalyse steuern.<sup>[14, 15]</sup> Dabei ist es aber unbedingt notwendig, daß die Konfiguration des aktiven Katalysators (vermutlich ein zweibeiniger Klavierstuhl-Komplex mit einer freien Koordinationsstelle zur Substrataktivierung) stabil ist, da sich eine Racemisierung am Zentralatom drastisch auf das Enantiomerenverhältnis der Produkte auswirken würde. Theoretische<sup>[16]</sup> und mechanistische Untersuchungen<sup>[9, 17–19]</sup> zur Konfigurationsstabilität von koordinativ ungesättigten Halbsandwichkomplexen vom Typ  $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}^1\text{L}^2]$  ( $n = 5–7$ ) deuten darauf hin, daß, obwohl einige im Grundzustand pyramidale Strukturen und somit metallzentrierte Chiralität aufweisen, die berechneten und experimentell bestimmten Inversionsbarrieren niedrig sind, z. B.  $< 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Verwendung als enantioselektive Katalysatoren ist dadurch stark eingeschränkt.

Angeregt durch die Struktur der Trögerschen Base synthetisierten wir einen Halbsandwichkomplex mit asymmetrischem Metallatom, das in einem starren „bicyclischen“ Gerüst verankert ist (Schema 1). Der Komplex ist dadurch konfigurativ stabil. Die Untersuchung von Molekülmodellen solcher Halbsandwichkomplexe mit fixierter Konfiguration deutet darauf hin, daß eine Racemisierung nur über eine energieaufwendige Arenabspaltung stattfinden kann. Anders als Komplexe mit substituierten Cyclopentadienylliganden, deren Substituenten zusätzliche koordinierende Gruppen aufweisen,<sup>[20–22]</sup> fanden analoge Systeme mit  $\pi$ -koordinierenden Benzolliganden bislang nur wenig Beachtung.<sup>[23–25]</sup> Wir beschreiben hier die Synthese eines enantiomerenreinen, konfigurativ stabilen Ru-Komplexes mit Klavierstuhl-Struktur aus einem prochiralen Liganden.

Seit einigen Jahren sind „elektronisch asymmetrische“ Liganden bei der asymmetrischen Katalyse von großem Interesse. Besonders zweizähnige Phosphan-Imin-Liganden waren  $C_2$ -symmetrischen Systemen bei verschiedenen enantioselektiven Umsetzungen überlegen.<sup>[26–29]</sup> Durch die Anbindung von zwei Seitenketten mit Phosphan- und elektronenarmer Pyrazolfunktion an ein Aren erhält man einen potentiellen 10-Elektronen-Donor (PArN) mit ausgeprägter elektronischer Asymmetrie. Dessen  $\eta^6:\eta^1:\eta^1$ -Koordination an Ru<sup>II</sup> führt zu einem Halbsandwichkomplex vom Typ  $[\{\eta^6:\eta^1:(\text{PArN})\}\text{RuL}]^{2+}$  (L = schwach gebundenes Lösungsmittelmoleköl).

Die Synthese des Liganden ist einfach (Schema 2). 3-Brombenzylbromid wird in einer nucleophilen Substitution mit 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol umgesetzt. Das Produkt wird nach Stille vinyliert, und an die erhaltene Doppelbindung wird  $\text{HPPPh}_2$  radikalisch addiert. Die Gesamtausbeute an PArN **3** beträgt 79 %. Die Koordination des Phosphans an  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})\text{RuCl}_2]_2$ <sup>[30]</sup> und der anschließende Austausch des Arenliganden durch Erhitzen führt zum planar-chiralen Komplex  $[\{\eta^6:\eta^1:(\text{PArN})\}\text{RuCl}_2]$  **5**. Nach vielen erfolglosen

## Synthese eines konfigurativ stabilen Komplexes mit Klavierstuhl-Struktur\*\*

Bruno Therrien und Thomas R. Ward\*

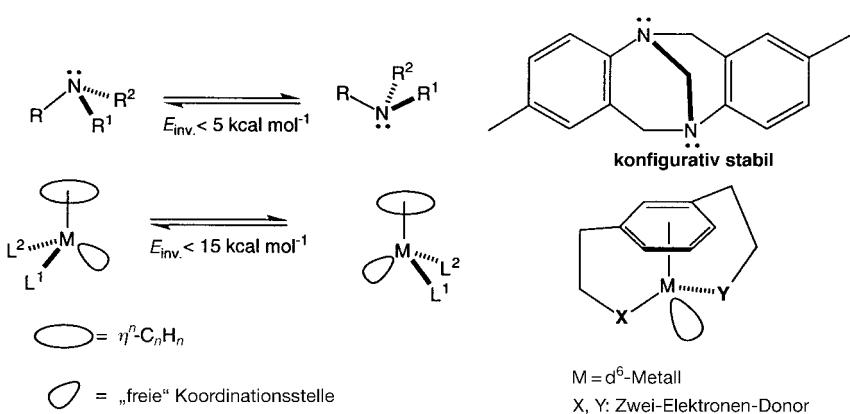
*In memoriam Vladimir Prelog*

Das Phänomen metallzentrierter Chiralität ist so alt wie die Koordinationschemie selbst.<sup>[1, 2]</sup> A. Werner leitete seine Koordinationstheorie zu einem großen Teil von stereochemischen Schlußfolgerungen ab, die schließlich die oktaedrische Geometrie sechsfach koordinierter Zentralatome bewiesen. 70 Jahre später weckte H. Brunner durch eine systematische Untersuchung von Klavierstuhl-Komplexen mit asymmetrischen Zentralatomen erneut das Interesse an der metallzentrierten Chiralität.<sup>[3, 4]</sup> Verbindungen vom Typ  $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}^1\text{L}^2\text{L}^3]$  sind chiral und wurden in vielen Fällen in die Enantiomere getrennt. Mehrere Arbeitsgruppen, wie die von Brunner,<sup>[4–6]</sup> Davies,<sup>[7]</sup> Faller<sup>[8]</sup> und Gladysz,<sup>[9]</sup> haben sich mit den Verwendungsmöglichkeiten von enantiomerenreinen Klavierstuhl-Komplexen in organischen Umsetzungen beschäftigt. Diese Halbsandwichverbindungen, deren Chiralität metall- und nicht ligandenzentriert ist, wurden nach unserer Kenntnis nur in stöchiometrischen und nicht in katalytischen Mengen in der organischen Chemie eingesetzt.

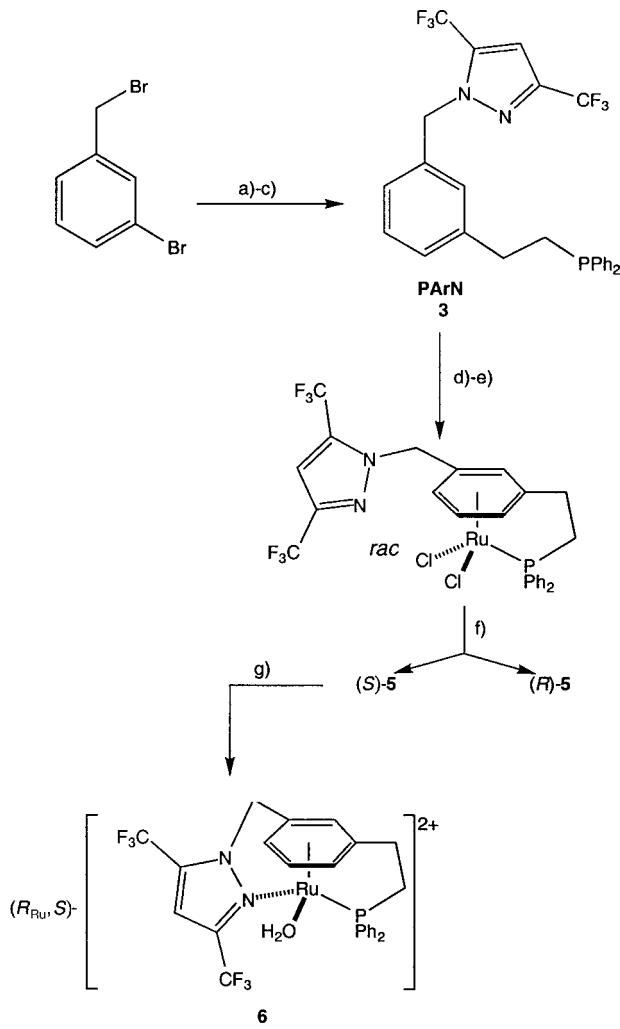
[\*] Dr. T. R. Ward, B. Therrien  
Departement für Chemie und Biochemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9 (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie (A. Werner Fellowship an T.R.W., 1994–1999) unterstützt.

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



Schema 1. Durch Verankern des Chiralitätszentrums in einem bicyclischen Gerüst entsteht ein konfigurativ stabiler Komplex.



Schema 2. Synthese von enantiomerenreinem **6**: a) 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol, NaH, DMF, 2 h bei Raumtemperatur, anschließend 48 h bei 60 °C (86 %); b) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Bu<sub>3</sub>Sn(CH=CH<sub>2</sub>), Toluol, 100 °C, 8 h (92 %); c) HPPH<sub>2</sub>, AIBN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur, *hv*, 24 h (quant.); d) 0.5 Äquiv. [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Et)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur, 0.5 h (82 %); e) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 110 °C, 24 h (quant.); f) HPLC (Chiralpak AD), EtOH; g) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag (Überschuß), THF/H<sub>2</sub>O, Raumtemperatur, 24 h (quant.).

Derivatisierungs- und Umkristallisierungsversuchen konnten wir das Racemat durch präparative HPLC spalten: 800 mg *rac*-**5** wurden an einer Chiralpak-AD-Säule mit Ethanol als

Elutionsmittel bei nahezu Basislinientrennung in die Enantiomere (*R*)-**5** (317 mg, 99.5 % *ee*) und (*S*)-**5** (341 mg, 91 % *ee*) getrennt. Umkristallisieren des zweiten eluierten Enantiomers aus Ethanol lieferte für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, enantiomerenreine (HPLC) Kristalle. Durch anomale Röntgenbeugung konnte die absolute Konfiguration zweifelsfrei bestimmt werden. Die Molekülstruktur von (*S*)-**5** ist in Abbildung 1 wiedergegeben.<sup>[31]</sup>

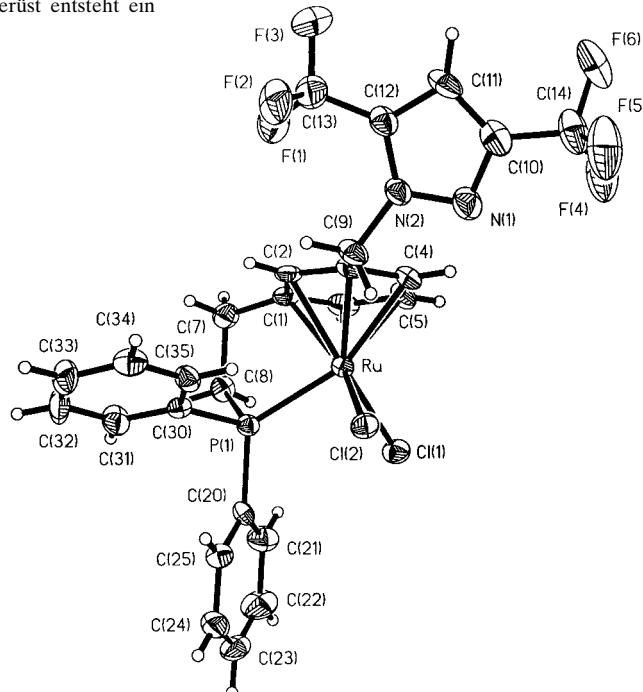


Abbildung 1. Struktur von (*S*)-**5** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-C<sub>Ar</sub> 2.212 (Mittelwert), Ru-Aren-Zentrum 1.697(7), Ru-P 2.322(1), Ru-Cl(1) 2.408(1), Ru-Cl(2) 2.414(1), P(1)-Ru-Cl(2) 90.28(4), Cl(1)-Ru-Cl(2) 89.90(4), P(1)-Ru-Cl(1) 88.29(4).

Wird (*R*)-**5** oder (*S*)-**5** mit einem Überschuß an AgO-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (AgOTf) in THF versetzt, erhält man nach wässriger Aufarbeitung die Halbsandwichkomplexe (*R*<sub>Ru</sub>, *S*)-[ $\{\eta^6:\eta^1:\eta^1\}$ -PArN] $[\text{Ru}(\text{OH}_2)](\text{OTf})_2$  **6** bzw. (*S*<sub>Ru</sub>, *R*)-**6**. Durch die  $\eta^6:\eta^1:\eta^1$ -Koordination von PArN wird das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von  $\delta = +45.7$  für **5** nach  $\delta = +59.3$  für **6** verschoben. Das Auftreten eines einzigen Signals deutet darauf hin, daß nach der Koordination des Pyrazolstickstoffatoms nur ein Diastereomer auftritt und somit die Konfiguration des Zentralatoms fixiert ist. Dies wurde durch die Kristallstrukturanalyse von **6** bestätigt (Abbildung 2).<sup>[31]</sup> Beim Vergleich der Molekülstrukturen von **5** und **6** fällt auf, daß in der durch die Koordination des Pyrazol-N-Atoms entstandene „bicyclischen Struktur“ die Ru-P-Bindung um 0.065 Å verlängert und der Ru-Aren-Zentrum-Abstand um 0.03 Å verkürzt ist. In **6** ist die Klavierstuhl-Geometrie um das Ru-Zentrum leicht verzerrt (P-Ru-N 102.0(1)°). Dies spiegelt den großen Bißwinkel des

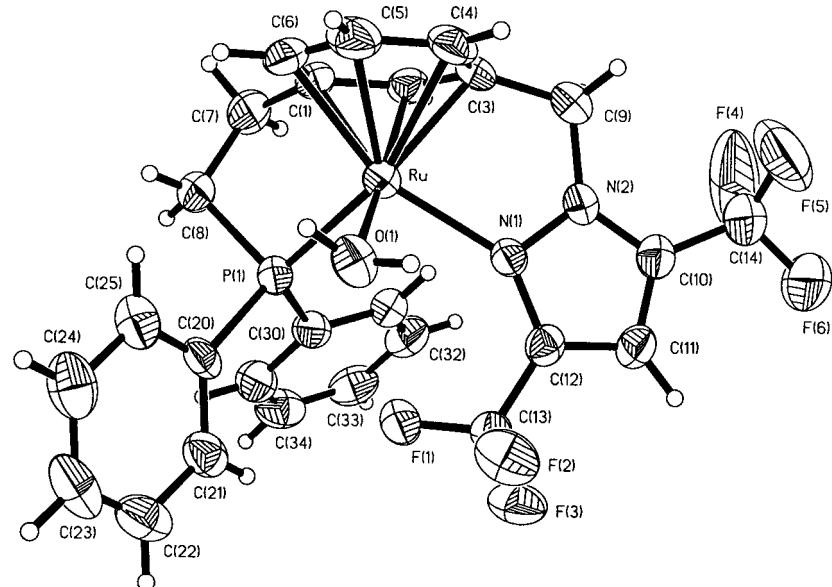


Abbildung 2. Struktur von **6** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die OTf-Moleküle weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-C<sub>Aren</sub> 2.186 (Mittelwert), Ru-Aren<sub>Zentrum</sub> 1.667(9), Ru-P 2.387(2), Ru-O(1) 2.134(4), Ru-N(1) 2.163(4), P(1)-Ru-O(1) 88.6(1), O(1)-Ru-N(1) 88.8(2), P(1)-Ru-N(1) 102.0(1).

Liganden wider, der durch das 1,3-Substitutionsmuster des Arenrings hervorgerufen wird. Wie bei entsprechenden  $\eta^6$ -Aren-Rutheniumkomplexen, bei denen die Substituenten am Arenring zusätzliche koordinierende Gruppen aufweisen, ist auch in **5** und **6** der Arenring nicht planar.<sup>[25]</sup> Die größte Abweichung von der mittleren Ebene des Arenrings weisen C(2) (**5**) und C(3) (**6**) auf (0.035(3) bzw. 0.026(4) Å).

Die stereochemische Stabilität von **5** und **6** ist bemerkenswert. Alle Versuche, die enantiomerenreinen Komplexe zu racemisieren, führten eher zur Zersetzung als zu racemischen Produkten. Die CD-Kurve von **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt in Gegenwart eines koordinierenden Lösungsmittels (DMSO, Benzaldehyd, Methacrolein, Wasser, Ethanol und Acetonitril) im Überschuß auch nach 48 h bei Raumtemperatur nahezu keine Veränderung. Beim Erhitzen werden <sup>31</sup>P-NMR- und UV/Vis-spektroskopisch Zersetzungprodukte nachgewiesen. Die CD-Spektren von **5** und **6** sind in Abbildung 3 dargestellt. Es scheint, daß die Konfiguration am Ru-Ion durch die planare Chiralität, die auf die  $\eta^6$ -Koordination des prochiralen Arens zurückzuführen ist, festgelegt wird. Auch nach Dekomplexierung des Phosphan- und des Pyrazolrestes vom Zentralatom kann die Chiralität am Metallatom reversibel wiederhergestellt werden. Somit kann die Rolle der metallzentrierten Chiralität bei der enantioselektiven Katalyse untersucht werden.

Eingegangen am 29. Juni 1998 [Z12064]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 405–408

**Stichwörter:** Arenkomplexe • Chiralität • Koordinationschemie

- [1] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1996**.
- [2] G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 105.
- [3] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 382.
- [4] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151.
- [5] H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer, W. Steger, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 810.

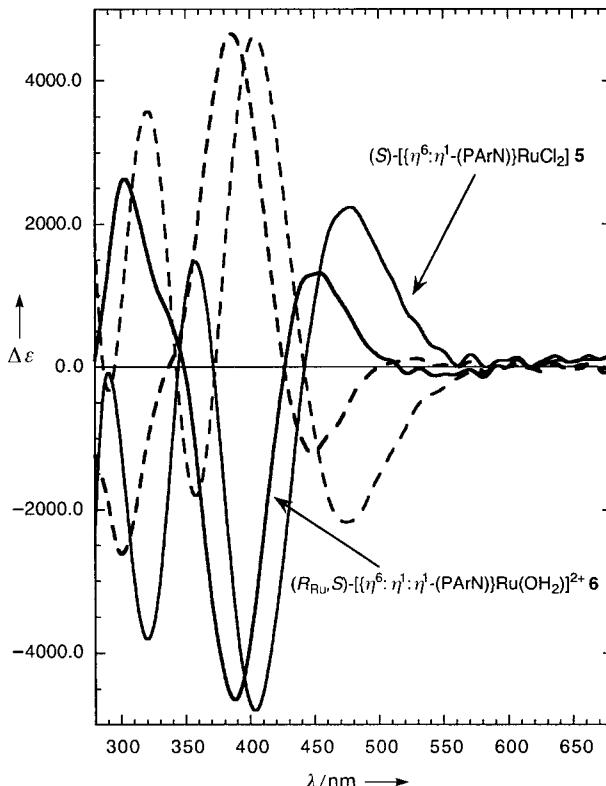


Abbildung 3. Circular dichroismus-Spektren von **5** ([*(S)*-**5**] = 0.195 mm, durchgezogene dünne Linie; [*(R)*-**5**] = 0.227 mm, gestrichelte dünne Linie) und **6** ([*(R<sub>Ru</sub>, S)*-**6**] = 0.339 mm, durchgezogene dicke Linie; [*(S<sub>Ru</sub>, R)*-**6**] = 0.435 mm, gestrichelte dicke Linie) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

- [6] H. Brunner, K. Fisch, P. G. Jones, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1521.
- [7] S. G. Davies, *Aldrichim. Acta* **1990**, *23*, 31.
- [8] J. W. Faller, M. R. Mazzieri, J. T. Nguyen, J. Parr, M. Tokunaga, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1463.
- [9] Übersichtsartikel: J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 550.
- [10] T. Bach, D. N. A. Fox, M. T. Reetz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1634.

- [11] E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1856.
- [12] D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipe, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, M. P. López-Ram de Viu, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1997**, 2351.
- [13] D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. L. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 1351.
- [14] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 592.
- [15] H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, W. A. König, R. Krebber, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 847.
- [16] T. R. Ward, O. Schafer, C. Daul, P. Hofmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 3207.
- [17] H. Brunner, R. Oeshey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 866.
- [18] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 47.
- [19] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1499.
- [20] Übersichtsartikel: J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 185.
- [21] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336.
- [22] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 407.
- [23] E. T. Singewald, C. A. Mirkin, A. D. Levy, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2473.
- [24] A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivikh, M. I. Rubinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 159.
- [25] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2655.
- [26] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.
- [27] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769.
- [28] A. Togni, U. Burchardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031.
- [29] J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4493.
- [30] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkinson, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics* **1998**, *17*, 330.
- [31] Kristallstrukturanalysen von (*S*)-**5** und *rac*-**6**:<sup>[32]</sup> Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer,  $T=200$  bzw.  $220\text{ K}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $0.71073\text{ \AA}$ );  $\omega$ -Scan ( $0.30^\circ$  pro Frame), Laufzeit 20 bzw. 60 s, Detektorauflösung:  $512 \times 512$  Pixel, Detektorabstand:  $5.18\text{ cm}$ . 1271 Rahmen wurden für jeden Datensatz gesammelt; Korrektur mit dem Programm SAINT<sup>[32]</sup> (automatische Lorentz- und Polarisationskorrektur). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung gegen  $F^2$  mit voller Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-96,<sup>[33]</sup>  $\beta$ -Testversion). – (*S*)-**5**:  $C_{26}H_{21}Cl_2F_6N_2PRu$ ,  $M_r=678.39$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a=7.2072(1)$ ,  $b=13.5782(1)$ ,  $c=27.4530(3)\text{ \AA}$ ,  $V=2686.57(5)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.677\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000)=1352$ ,  $\mu=0.903\text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.04 \times 0.14 \times 0.32\text{ mm}$ ; 13697 gemessene Reflexe ( $-6 \leq h \leq 8$ ,  $-17 \leq k \leq 16$ ,  $-34 \leq l \leq 29$ ), 5143 unabhängige Reflexe,  $L_p$ - und Absorptionskorrektur (psi-Scans); Verfeinerung von 346 Variablen mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab  $R=0.0354$ ,  $R_w=0.0806$  und  $S=1.175$ ; modifiziertes statistisches Gewicht nach SHELX; absoluter Strukturparameter  $-0.05(4)$ ; max./min. Restelektronendichte  $0.524/-0.501\text{ e \AA}^{-3}$ . – Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von enantiomerenreinem **6** konnten nicht erhalten werden, deshalb wurde *rac*-**6** untersucht:  $C_{28}H_{23}F_{12}N_2O_7PRuS_2$ ,  $M_r=923.64$ ; orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ;  $a=19.4161(3)$ ,  $b=15.9196(2)$ ,  $c=22.0340(3)\text{ \AA}$ ,  $V=6810.6(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.802\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000)=3680$ ,  $\mu=0.744\text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.09 \times 0.20 \times 0.32\text{ mm}$ ; 34713 gemessene Reflexe ( $-19 \leq h \leq 24$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-27 \leq l \leq 25$ ), 6697 unabhängige Reflexe; Verfeinerung von 485 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab  $R=0.0567$ ,  $R_w=0.1317$  und  $S=1.109$ ; max./min. Restelektronendichte  $0.731/-0.709\text{ e \AA}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102025 and CCDC-102024“ (*(S)*-**5** bzw. *rac*-**6**) 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).

[32] SAINT, Version 4, Siemens Energy and Automation Inc. Madison, WI, **1995**.

[33] SHELLTL, Version 5.03 (für Silicium-Graphica-Workstations), Programmbibliothek zur Strukturlösung und zur Erstellung von Molekülglyphiken, Siemens Analytical Instruments Division, Madison, WI, **1995**; G. M. Sheldrick, SHELLXL 96, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1996**.

## Die Beteiligung der 2-N,N-Dibenzylamino-gruppe bei der Synthese von $\beta$ -Glycosiden\*\*

Hailong Jiao und Ole Hindsgaul\*

2-Amino-2-desoxyglycopyranoside sind wichtige Bestandteile von Proteoglycanen, Glycoproteinen, Peptidoglycanen und Glycolipiden, die weit verbreitet in lebenden Organismen sind.<sup>[1, 2]</sup> Die meisten von ihnen sind N-acetyliert und 1,2-trans-glycosidisch an weitere Saccharideinheiten gebunden. Deshalb sind zahlreiche Strategien zur Synthese dieser glycosidischen Bindungen entwickelt worden. Wegen ihrer Nucleophilie wurde die Aminofunktion stets während der Glycosidierung geschützt, um N-Glycosidierung zu vermeiden; durch die Wahl der Schutzgruppe kann eine Kontrolle der Stereoselektivität erreicht werden. Bei der gebräuchlichsten Methode zum Aufbau von 1,2-trans-glycosidischen Bindungen werden 2-Aminozuckerdonoren eingesetzt, die eine aktive Gruppe als Aminoschutzfunktion enthalten. Die ideale Aminoschutzgruppe sollte stabil sein und hinreichende Reaktivität, Stereoselektivität und hohe Ausbeuten bei Glycosidierungen gewährleisten. Darüber hinaus sollte sich die Schutzgruppe unter milden Bedingungen und mit hoher Ausbeute entfernen lassen.

Viele Aminoschutzgruppen sind für die 1,2-trans-Glycosidierung von 2-Aminozuckern entwickelt worden. Die *N*-Phthalimido(NPhth)-Gruppe<sup>[3]</sup> wird hierfür am häufigsten verbreitet. Die *N*-Acetamido(NHAc)-Gruppe ist ebenfalls eingesetzt worden,<sup>[2]</sup> aber das Oxazoliniumzwischenprodukt **1** (Abbildung 1,  $R^1=\text{Me}$ ,  $R^2=\text{H}$ ), das vermutlich während der

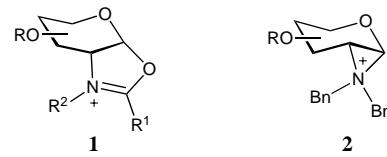


Abbildung 1. Postulierte Zwischenprodukte bei den Glycosidierungen.  $R=\text{Bn}$ ,  $R^1=\text{Me}$ ,  $R^2=\text{Ph}$ ;  $\text{Bn}=\text{Benzyl}$ .

[\*] Prof. O. Hindsgaul, H. Jiao  
Department of Chemistry, University of Alberta  
Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Kanada)  
Fax: (+1) 403-492-7705  
E-mail: ole.hindsgaul@ualberta.ca

[\*\*] Wir danken Dr. A. Morales-Isquierdo für die Messung der HR-MS(ES)-Spektren auf einem Macromass-ZabSpec-Hybrid-Sector-TOF-Spektrometer und Dr. A. Otter für die Aufnahme der NMR-Spektren auf einem Varian-INOVA-600-Spektrometer. Diese Arbeit wurde unterstützt durch PENCE und NSERC, Kanada.