

$\delta = 31.5$ (s, CH₃), 49.9 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.0$ Hz, CCH₃), 129.5 (s, meta-C), 131.5 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, ortho-C), 134.9 (s, para-C), 139.4 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7.4$ Hz, ipso-C), 178.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 73.6$ Hz, P=C). 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 289.6$; ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.01$ (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10.7$ Hz, 9H, CH₃), 7.02–7.44 (m, 10H, arom. H); ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 30.6$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz, CH₃), 35.8 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 42.2$ Hz, CCH₃), 126.6–130.5 (m, arom. C), 143.7 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.1$ Hz, ipso-C), 145.5 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 22.6$ Hz, ipso-C), 192.8 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 51.1$ Hz, P=C). – 8: Fp = 137–138 °C; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 30.1$; ^1H -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 0.99$ (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 9H, CH₃), 1.03 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 9H, CH₃), 6.59–8.22 (m, 10H, arom. H); ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 30.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.9$ Hz, CH₃), 30.7 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.9$ Hz, CH₃), 33.2 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, CCH₃), 33.5 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14.6$ Hz, CCH₃), 67.4 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.3$ Hz, C_{ring}), 125.8 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 19.2$ Hz, ortho-C), 126.4 (s, arom. C), 127.5 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 34.6$ Hz, ortho-C), 131.2 (m, arom. C), 132.5 (s (breit), arom. C), 142.3 (s, arom. C), 146.6 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.4$ Hz, ipso-C), 146.9 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.2$ Hz, ipso-C).

Eingegangen am 30. Juli 1991 [Z 4838]

CAS-Registry-Nummern:

5, 81176-00-3; 6a, 137516-86-0; 6b, 137516-85-9; 7, 126118-33-0; 8, 137516-83-7.

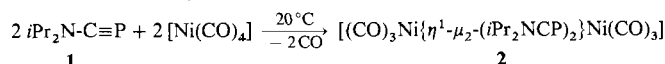
- [1] a) P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141, zit. Lit.; b) H.-J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1331; c) K. A. Ostojia Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8486; d) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3806; e) W. W. Schoeller, J. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 22; Negative Hyperkonjugation in Silicium-Verbindungen siehe z.B.: f) Y. Apeloig in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 57; g) S. Shambayati, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 697; Den anomeren Effekt in Verbindungen mit Elementen der zweiten Periode diskutiert z.B.: h) A. J. Kirby, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1605, zit. Lit.; i) A. J. Kirby, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 305; Vgl. auch die Diskussion über Phosphankomplexe: j) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653, zit. Lit.
- [2] Die chemische Bindung in hypervalenten Molekülen diskutieren: A. L. Reed, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434, zit. Lit.
- [3] a) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5916; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303.
- [4] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Marla-Milewski, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 722.
- [5] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, 13, 341.
- [6] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 976.
- [7] O. I. Kolodiazny, *Z. Chem.* **1989**, 29, 396, zit. Lit.
- [8] a) G. Fritz, W. Schick, W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 95; b) Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Hönl, H. G. von Schnering, *ibid.* **1981**, 472, 45.
- [9] O. I. Kolodiazny, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2466.
- [10] 5: Raumgruppe *Pbc*, $a = 16.234(3)$, $b = 17.521(4)$, $c = 41.853(10)$ Å, $V = 11904$ Å³, $Z = 24$, 8894 gemessene Reflexe (MoK α , ω -scan), 5175 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. P, Cl, C anisotrop. Phenyl- und Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, 616 Parameter; $R = 0.064$, $R_w = 0.068$. 6b: Raumgruppe *P2₁/n*, $a = 11.045(8)$, $b = 14.203(9)$, $c = 16.520(12)$ Å, $\beta = 97.75(6)^\circ$, $V = 2668$ Å³, $Z = 4$. Kristall verzwilligt; 3744 gemessene Reflexe (MoK α , ω -scan), 1722 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], von denen 1111 zur Strukturbestimmung verwendet wurden (P, Al, Cl anisotrop, Phenyl- und Methylgruppen als starre Gruppen isotrop, 135 Parameter); $R = 0.086$, $R_w = 0.086$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55647, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779, zit. Lit. Die Bindungsordnung ergibt sich aus der Beziehung: $n_i = (d^*/d_i)^2$ mit d^* = reduzierte Bindungslänge für eine Einfachbindung. Es wurde die von von Schnering und Hönl berechnete Bindungslänge $d^*(\text{P}-\text{Cl}) = 2.01$ Å verwendet^[8, 12].
- [12] W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 139.
- [13] a) R. Appel, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer) Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 367.
- [14] a) M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3701; b) L. L. Lohr, H. B. Schlegel, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1981.
- [15] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 709; b) A. Igau, A. Bacereido, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6853.

Ungewöhnliche Koordination des 1,3-Diphosphacyclobutadiens (*i*Pr₂NCP)₂ an zwei [Ni(CO)₃]-Komplexfragmente**

Von Joseph Grobe*, Duc Le Van, Marianne Hegemann, Bernt Krebs und Mechthild Läge

Die Chemie der Phosphaalkine RC \equiv P steckt, wie Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, voller Überraschungen^[1]. So haben insbesondere Reaktivitätsstudien mit *tert*-Butylphosphaethin viele neue Aspekte in die Organophosphor- und Komplexchemie eingebracht^[2]. Bisher nur wenig untersucht sind Phosphaalkinderivate mit Donor- oder Acceptorsubstituenten^[1, 3]. Wir berichten hier über eine unerwartete Reaktion des vor kurzem erstmals hergestellten Di-(isopropyl)aminophosphaethins^[4] *i*Pr₂NC \equiv P **1** mit Tetracarbonylnickel.

Beim Eintropfen von **1** in eine Lösung von [Ni(CO)₄] in Ether entsteht unter Abspaltung von CO als einziges Produkt (IR-Kontrolle während, NMR-Kontrolle unmittelbar nach der Umsetzung) der Komplex **2**, der zwei [Ni(CO)₃]-Gruppen an einem der beiden Phosphoratom des 1,3-Diphosphacyclobutadienringes (*i*Pr₂NCP)₂ enthält.



Zusammensetzung und Konstitution der in rubinroten Kristallen anfallenden Verbindung **2** wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Isopropylgruppen sind in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht äquivalent, und die Spektren deuten eine Hinderung der Rotation der R₂N-Gruppe um die P-C-N-Bindung an. Die sp²-hybridisierten C-Atome des cyclischen Phosphorliganden sind magnetisch äquivalent; eine der beiden ¹J(P, sp²-C)-Kopplungen beträgt nur 3.8 Hz. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden zwei Signale ($\delta = 106.3$ und 94.2) gleicher Intensität registriert, wobei die ²J(P,P)-Kopplung bemerkenswert klein ist (9.0 Hz). Die CO-Valenzbanden von **2** weisen um ca. 30 cm⁻¹ höhere Wellenzahlen auf als die der Phosphanido-verbrückten Carbonylnickelkomplexe [(CO)₃Ni(η¹-μ₂-PR₂)Ni(CO)₃][⊖]^[5] und sind am ehesten mit den CO-Absorptionen einer Tricarbonylnickel-Phosphaallen-Verbindung vergleichbar^[6].

Die wichtigsten Informationen zur ungewöhnlichen Verbindung **2** liefert die Kristallstrukturanalyse^[7]. Sie zeigt in Übereinstimmung mit den NMR- und IR-Daten, daß beide [Ni(CO)₃]-Fragmente an eines der beiden P-Atome gebunden sind (Abb. 1). Im Herzstück des Moleküls –[C₂NCP]₂– liegen alle zehn Gerüstatom in einer Ebene (mittlere Abweichung: 0.059 Å). Dieser Befund weist auf ein weitgehend delokalisiertes Elektronensystem hin. Die Abstände P1-C1 und P1-C2 sind nahezu gleich groß und entsprechen P-C-Einfachbindungslängen (1.85 Å). Dagegen resultiert aus den praktisch identischen Abständen P2-C1 und P2-C2 (1.784 bzw. 1.783 Å) eine Bindungsordnung größer 1. Die Beteiligung der freien Elektronenpaare der beiden *i*Pr₂N-Substituenten an der Mesomerie wird sowohl durch die planare Umgebung als auch durch die starke Verkürzung der C1-N1- und C2-N2-Bindungen (1.304 bzw. 1.308 Å) bestätigt. Die Abstände

[*] Prof. Dr. J. Grobe, Dr. D. Le Van, Dipl.-Chem. M. Hegemann, Prof. Dr. B. Krebs, M. Läge
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[**] Reaktive E=C(p-p)-Systeme, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.–28. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, T. Großpietsch, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 978–984.

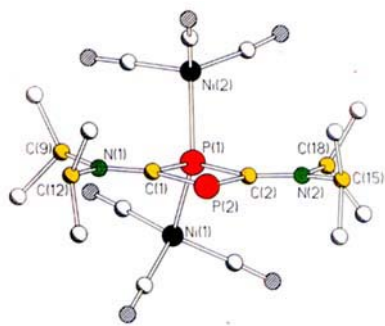
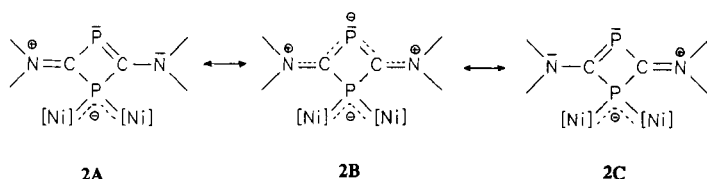


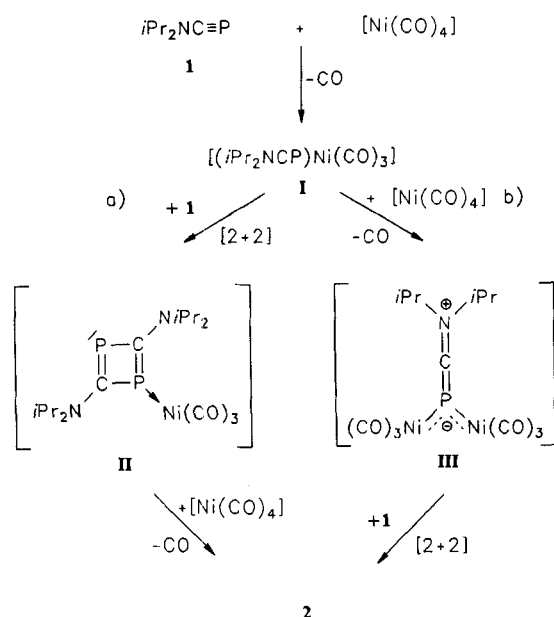
Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall; wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-C(1) 1.850(4), P(1)-C(2) 1.855(3), P(1)-Ni(1) 2.271(1), P(1)-Ni(2) 2.271(1), P(2)-C(1) 1.784(3), P(2)-C(2) 1.783(4), C(1)-N(1) 1.304(4), C(2)-N(2) 1.308(4); C(1)-P(1)-C(2) 77.8(2), Ni(1)-P(1)-C(1) 107.2(1), Ni(2)-P(1)-C(1) 109.0(1), Ni(1)-P(1)-C(2) 114.7(1), Ni(2)-P(1)-C(2) 111.3(1), Ni(1)-P(1)-Ni(2) 125.8(1), C(1)-P(2)-C(2) 81.4(2), P(1)-C(1)-P(2) 100.4(2), P(1)-C(2)-P(2) 100.3(2), N(1)-C(1)-P(1) 128.0(3), N(1)-C(1)-P(2) 131.6(3), N(2)-C(2)-P(1) 128.2(3), N(2)-C(2)-P(2) 131.4(3), C(1)-N(1)-C(9) 121.2(3), C(9)-N(1)-C(12) 116.2(3), C(1)-N(1)-C(12) 122.5(3), C(2)-N(2)-C(15) 122.2(3), C(2)-N(2)-C(18) 121.3(3), C(15)-N(2)-C(18) 116.4(3).

de Ni1-P1 und Ni2-P1 sind gleich groß und liegen mit 2.271 Å im Erwartungsbereich für Phosphannickelkomplexe.

Diese interessante Struktur beweist ebenso wie die spektroskopischen Daten das Vorliegen eines delokalisierten π -Elektronensystems. Die Bindungsverhältnisse werden durch die zwitterionischen Grenzformen **2A** und **2C** angenähert beschrieben und wohl am besten durch die Formel **2B** wiedergegeben ([Ni] = [Ni(CO)₃]).



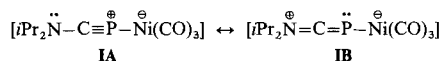
Diese Art der Koordination von 1,3-Diphosphacyclobutadien an Komplexfragmente ist bisher ohne Beispiel und dokumentiert den Einfluß des Donorsubstituenten NR₂ auf das koordinative Verhalten des Phosphaalkins **1**. Der Komplex **2**



Schema 1. Mögliche Wege zur Bildung von **2**.

entsteht bei der Umsetzung so rasch, daß selbst IR- und NMR-spektroskopisch keine Zwischenstufen nachgewiesen werden können. Daher sind prinzipiell mehrere Reaktionswege möglich. Schema 1 gibt die wahrscheinlichsten Bildungswege wieder.

Auf Weg a entsteht aus dem als Primärprodukt postulierten Einkernkomplex **I** durch [2 + 2]-Cycloaddition mit einem weiteren Molekül **1** das 1,3-Diphosphacyclobutadienderivat **II**, das mit zusätzlichem [Ni(CO)₄] zum Endprodukt **2** abreagiert. Bei dem von uns favorisierten Weg b bildet das Zwitterion **IB**, das die Bindungsverhältnisse in **I** am besten wiedergibt, mit [Ni(CO)₄] die Zwischenstufe **III**, die mit einem weiteren Molekül **1** den Komplex **2** liefert.



Diese Vorschläge berücksichtigen, daß Di(isopropyl)amino-phosphaethin **1** ohne Aktivierung keine Tendenz zur Cyclo-dimerisierung zeigt^[4], die Koordination von Phosphaalkinen und Alkinen an Übergangsmetallkomplexe [2 + 2]-Cycloadditionen ermöglicht^[8] und C-aminosubstituierte Phosphaalkene wie F₃CP=C(X)NR₂ (X=F, OR) mit [Cr(CO)₅(thf)] über die isolierbare Stufe der Einkernkomplexe [(CO)₅CrP(CF₃)C(X)NR₂] zu den Zweikernkomplexen [{(CO)₅Cr}₂{P(CF₃)C(X)NR₂}] mit η^1 - μ_2 -4e-Donorbrücke führen^[9, 10].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.26 g (1.5 mmol) [Ni(CO)₄] in 10 mL Diethylether tropft man unter Argonatmosphäre bei 20 °C eine Lösung von 0.15 g (1.0 mmol) *i*Pr₂N-C≡P **1** in 10 mL Ether. Anschließend wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in ca. 20 mL *n*-Pentan aufgenommen. Mit einer Schutzgasfritte, die mit einer ca. 1 cm dicken Schicht aus silanisiertem Kieselgel abgedichtet wird, läßt sich das in feinverteilter Form abgeschiedene Nickel abtrennen. Das tiefrote Filtrat wird bis auf 5 mL eingengt und bei -30 °C aufbewahrt.

Nach drei Tagen lassen sich rubinrote Kristalle von Komplex **2** isolieren. NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischung zufolge ist **2** das einzige Produkt der quantitativen Umsetzung von **1**; die Aufarbeitung führt zu erheblichen Verlusten, so daß die isolierbare Ausbeute nur 46 % beträgt.

Spektroskopische Daten von **2**: IR (KBr, Pentan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2063 (s), 2046 (st), 1991 (sst, br.), 1986 (sst, br.); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.09 (d, ³J(H,H) = 6.50 Hz, 6H; CH₃), 1.33 (d, ³J(H,H) = 6.94 Hz, 6H; CH₃), 3.29 (sept, ³J(H,H) = 6.94 Hz, 1H; CH), 4.45 (dsept, ³J(H,H) = 6.50 Hz, ⁴J(P,H) = 2.68 Hz, 1H; CH); ³¹P-NMR (36.44 MHz, CDCl₃, 25 °C, 85 proz. H₃PO₄): δ = 106.3 (d, ²J(P,P) = 9.0 Hz), 94.2 (d, ²J(P,P) = 9.0 Hz); ¹³C-NMR (75.43 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 19.9 (s; CH₃), 20.4 (d, ⁴J(P,C) = 14.8 Hz; CH₃), 51.6 (s; CH), 56.7 (d, ³J(P,C) = 18.2 Hz; CH), 197.7 (d, ²J(P,C) = 3.4 Hz; CO), 210.2 (dd, ¹J(P,C) = 3.8 und 56.1 Hz, sp²-C).

Eingegangen am 2. August 1991 [Z 4850]

CAS-Registry-Nummern:

1, 128871-10-3; **2**, 137494-45-2; [Ni(CO)₄], 13463-39-3.

[1] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213.

[2] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.

[3] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 70–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 53–54; E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *ibid.* **1989**, *101*, 1708–1710 bzw. **1989**, *28*, 1673–1674.

[4] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2317–2320.

[5] K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 682–683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 622.

[6] R. Appel, F. Knoch, V. Winkhaus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 93–95.

[7] Kristallstrukturanalyse von **2** bei 170 K: C₂₀H₂₈N₂O₆P₂Ni₂, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 11.226(2), *b* = 17.734(4), *c* = 13.658(3) Å, β = 98.48(2)°, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.41 g cm⁻³; MoK α -Strahlung (λ = 0.71069 Å), Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 5917, Zahl der Reflexe mit *I* > 2 σ (*I*): 4222, *R*₁ = 0.0428, *R*₂ = 0.0369, Strukturlösung: Patterson (SHELXTL-plus). Weitere Einzelheiten zur Kristall-

strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 316–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 310–312.
 [9] J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, R. Fröhlich, A. Schiemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, C29–C33; J. Grobe, D. Le Van, U. Althoff, B. Krebs, M. Dartmann, R. Gleiter, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 385–394.
 [10] Anmerkung bei der Korrektur (8. November 1991): E. Niecke et al. erhielten einen analogen Komplex aus $(\text{Me}_3\text{Si})\text{PrNC}\equiv\text{P}$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; persönliche Mitteilung, **1991**.

Enantiomerenreine tertiäre Alkohole durch TADDOL-vermittelte Additionen an Ketone – oder wie man ein Grignard-Reagens enantioselektiv macht **

Von Beat Weber und Dieter Seebach*

Es ist im allgemeinen schwieriger, tertiäre stereogene Zentren selektiv zu erzeugen als sekundäre, wie die wenigen Beispiele für enantio- und diastereoselektive nucleophile Additionen an Ketone unter C-C-Verknüpfung^[1] zeigen. Um so mehr freuen wir uns jetzt festzustellen, daß sich primäre Alkyl-Grignard-Verbindungen in Gegenwart der chiralen TADDOL(1)-Magnesium-Alkoholat (TADDOL: $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol) an Aryl-, Vinyl- und Alkynyl-Ketone mit Enantioselektivitäten bis > 99:1 addieren.

Die Durchführung der Reaktion, die mit Acetophenon optimiert wurde (Produkte 2–8), ist denkbar einfach: Das TADDOL^[2] wird durch Zugabe von 2 Äquivalenten Grignard-Reagens doppelt deprotoniert und die resultierende BrMg-Alkoholatlösung in Tetrahydrofuran mit 1 Äquivalent RMgBr versetzt (Lösung ca. 0.1 M an Diolat und an Grignard-Reagens). Man kühlt auf -100°C Innentemperatur, ein Keton wird zu der Suspension gegeben, und die resultierende Reaktionsmischung wird nach 9 h aufgearbeitet [Gl. (a)]. Die Ergebnisse, die mit 0.5 mmol-Ansätzen erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; wie aus der mehrfach reproduzierten Arbeitsvorschrift hervorgeht, ist die Umsetzung aber auch in größeren Ansätzen durchführbar.

Folgende Charakteristika der Reaktion wurden bei den bisherigen Anwendungen beobachtet:

a) Die Addition von Ethyl- und Propylmagnesiumbromid an Acetophenon erfolgt laut Vergleich des Drehsinns der Produkte 2 und 3 mit Literaturangaben^[3a] von der *Re*-Seite, so daß für alle Addukte des gleichen Typs (2–8) im Formelbild die (*R*)-Konfiguration gezeichnet ist.

b) Auch mit 0.25 Äquivalenten 1a-Mg-Alkoholat erhält man das rechtsdrehende Produkt 4 noch im Verhältnis 92:8 bevorzugt^[3b].

c) Sterische Hinderung (besonders bei den Resten $i\text{C}_3\text{H}_7$ und $t\text{C}_4\text{H}_9$ des Grignard-Reagens sowie bei höheren Arylketonen oder *ortho*-Tolylmethylketon) verringert unter Standardbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch (Produkte 9 und 10).

d) Das Tetra- β -naphthyl-TADDOL 1b^[2a] ergibt etwas höhere Selektivitäten als das Tetraphenyl-Derivat 1a^[3c] (Produkt 10).

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. B. Weber

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil der geplanten Dissertation von B. Weber; vorgetragen auf der ESOC-7-Tagung in Namur, Belgien (17. Juli 1991).

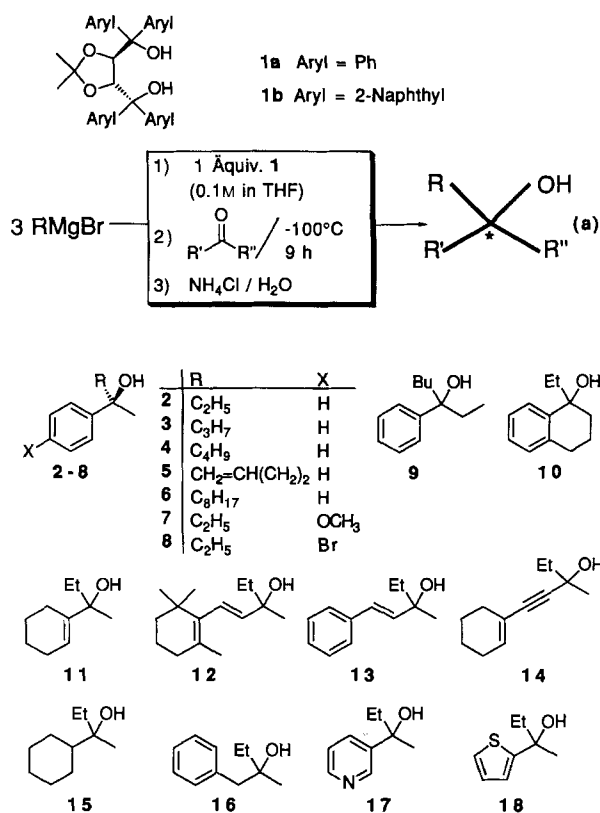


Tabelle 1. Additionen verschiedener Grignard-Reagentien an Ketone in Gegenwart der $(\text{BrMg})_2$ -Derivate von 1 [Gl. (a)]. Die Enantiomerenverhältnisse wurden mit Cyclodextrin-GC-Säulen bestimmt; > 99:1 bedeutet, daß der Integrator das zweite Enantiomer nicht mehr erfaßt. Der angegebene Drehsinn gilt für $[\alpha]_D^{25}$ -Werte in Methanol.

R in RMgBr und in 2-8	TADDOL	Keton	Nr.	Produkt	
				Ausb. [%]	Verhältnis der Enantiomere (Drehsinn)
C_2H_5	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ [a]	2 (X = H)	62	99:1 (+)
C_3H_7	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	3 (X = H)	84	>99:1 (+)
C_4H_9	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ [b]	4 (X = H)	75	>99:1 (+)
$(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	5 (X = H)	60	>99:1 (–)
C_8H_{17}	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	6 (X = H)	58	>99:1 (+)
C_2H_5	1a	$4-(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	7 (X = OCH ₃)	76	96:4 (+)
C_2H_5	1a	$4-\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	8 (X = Br)	90	97:3 (+)
C_4H_9	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	9	7	95:5 (–)
C_2H_5	1a	α -Tetralon	10	28	95:5 (+)
C_2H_5	1b	α -Tetralon	10	12	97:3 (+)
C_2H_5	1a	1-Cyclohexenyl-methylketon	11	56	85:15 (–)
C_2H_5	1a	β -Jonon	12	64	92:8 (–)
C_2H_5	1a	(<i>E</i>)-4-Phenyl-3-buten-2-on	13	40 [c]	85:15
C_2H_5	1a	4-(1-Cyclohexenyl)-3-buten-2-on	14	88	88:12
C_4H_9	1a	Cyclohexyl-methylketon	15	Spur	62:38
C_2H_5	1a	Benzyl-methylketon	16	22	75:25
C_2H_5	1a	3-Acetyl-pyridin	17	50	98:2 (+)
C_2H_5	1a	2-Acetyl-thiophen	18	43	98:2 (+)

[a] Präparativer Ansatz siehe Arbeitsvorschrift. Dieser Versuch wurde zudem in Ansatzgrößen von 0.5–10 mmol dreimal durchgeführt. Es wurden Enantiomerenüberschüsse von 97.7–98.3 % *ee* erhalten. [b] Bei -78°C : 59 % Ausbeute, Enantiomerenverhältnis 94:6. [c] Neben 13 bildet sich auch 1,4-Addukt $\text{PhCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (40 %, Enantiomerenverhältnis 70:30).