

$\delta = 31.5$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 49.9 (d,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9.0$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 129.5 (s, *meta*-C), 131.5 (d,  ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 15.1$  Hz, *ortho*-C), 134.9 (s, *para*-C), 139.4 (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 7.4$  Hz, *ipso*-C), 178.1 (d,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 73.6$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ). 7:  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 289.6$ ;  ${}^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.01$  (d,  ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 10.7$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 7.02–7.44 (m, 10H, aromat. H);  ${}^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 30.6$  (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 35.8 (d,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 42.2$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 126.6–130.5 (m, aromat. C), 143.7 (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 13.1$  Hz, *ipso*-C), 145.5 (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 22.6$  Hz, *ipso*-C), 192.8 (d,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 51.1$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ). – 8:  $\text{Fp} = 137$ –138 °C;  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 30.1$ ;  ${}^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.99$  (d,  ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 7.1$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (d,  ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 6.8$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 6.59–8.22 (m, 10H, aromat. H);  ${}^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 30.5$  (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 30.7 (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 33.2 (d,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 15.1$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 33.5 (d,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 14.6$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 67.4 (t,  ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 8.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ring}}$ ), 125.8 (d,  ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 19.2$  Hz, *ortho*-C), 126.4 (s, aromat. C), 127.5 (d,  ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 34.6$  Hz, *ortho*-C), 131.2 (m, aromat. C), 132.5 (s (breit), aromat. C), 142.3 (s, aromat. C), 146.6 (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 11.4$  Hz, *ipso*-C), 146.9 (d,  ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 13.2$  Hz, *ipso*-C).

Ein 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.

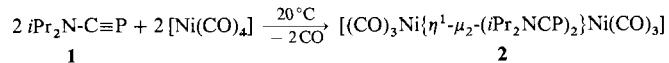
- [1] a) P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141, zit. Lit.; b) H.-J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331; c) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486; d) M. A. Vincent, H. F. Schaefer 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. Apelio 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 Phosphorkomplexe: 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. Kolodiaznyi, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 396, zit. Lit.
- [8] a) G. Fritz, W. Schick, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 95; b) Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1981**, *472*, 45.
- [9] O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, *51*, 2466.
- [10] 5: Raumgruppe *Pbca*,  $a = 16.234(3)$ ,  $b = 17.521(4)$ ,  $c = 41.853(10)$  Å,  $V = 11904$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 24$ , 8894 gemessene Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\omega$ -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 *P2<sub>1</sub>/n*,  $a = 11.045(8)$ ,  $b = 14.203(9)$ ,  $c = 16.520(12)$  Å,  $\beta = 97.75(6)^\circ$ ,  $V = 2668$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Kristall verzwilligt; 3744 gemessene Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\omega$ -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:  $n_i = (d^*/d_i)^5$  mit  $d^*$  = reduzierte Bindungslänge für eine Einfachbindung. Es wurde die von von Schnerring und Höhne berechnete Bindungslänge  $d^*(\text{P}-\text{Cl}) = 2.01$  Å verwendet<sup>[8, 12]</sup>.
- [12] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *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 (*iPr*<sub>2</sub>NCP)<sub>2</sub> an zwei [Ni(CO)<sub>3</sub>]-Komplexfragmente \*\*

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

Die Chemie der Phosphaalkine  $\text{RC}\equiv\text{P}$  steckt, wie Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, voller Überraschungen<sup>[1]</sup>. So haben insbesondere Reaktivitätsstudien mit *tert*-Butylphosphaethin viele neue Aspekte in die Organophosphor- und Komplexchemie eingebracht<sup>[2]</sup>. Bisher nur wenig untersucht sind Phosphaalkinderivate mit Donor- oder Acceptor-substituenten<sup>[1, 3]</sup>. Wir berichten hier über eine unerwartete Reaktion des vor kurzem erstmals hergestellten Di(isopropyl)aminophosphaethins<sup>[4]</sup>  $\text{iPr}_2\text{NC}\equiv\text{P}$  **1** mit Tetra-carbonylnickel.

Beim Eintropfen von **1** in eine Lösung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  in Ether entsteht unter Abspaltung von CO als einziges Produkt (IR-Kontrolle während, NMR-Kontrolle unmittelbar nach der Umsetzung) der Komplex **2**, der zwei  $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Gruppen an einem der beiden Phosphoratome des 1,3-Diphosphacyclobutadienringes (*iPr*<sub>2</sub>NCP)<sub>2</sub> enthält.



Zusammensetzung und Konstitution der in rubinroten Kristallen anfallenden Verbindung **2** wurden durch Elementaranalyse, IR-,  ${}^1\text{H}$ -,  ${}^{13}\text{C}$ - und  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Isopropylgruppen sind in den  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht äquivalent, und die Spektren deuten eine Hinderung der Rotation der  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe um die P-C–N-Bindung an. Die  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atome des cyclischen Phosphorliganden sind magnetisch äquivalent; eine der beiden  ${}^1\text{J}(\text{P}, \text{sp}^2\text{-C})$ -Kopplungen beträgt nur 3.8 Hz. Im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale ( $\delta = 106.3$  und 94.2) gleicher Intensität registriert, wobei die  ${}^2\text{J}(\text{P}, \text{P})$ -Kopplung bemerkenswert klein ist (9.0 Hz). Die CO-Valenzbanden von **2** weisen um ca. 30 cm<sup>-1</sup> höhere Wellenzahlen auf als die der Phosphanido-verbrückten Carbonylnickelkomplexe  $[(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^1-\mu_2\text{-PR}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3]^\ominus$ <sup>[5]</sup> und sind am ehesten mit den CO-Absorptionen einer Tricarbonylnickel-Phosphaallen-Verbindung vergleichbar<sup>[6]</sup>.

Die wichtigsten Informationen zur ungewöhnlichen Verbindung **2** liefert die Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup>. Sie zeigt in Übereinstimmung mit den NMR- und IR-Daten, daß beide  $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Fragmente an eines der beiden P-Atome gebunden sind (Abb. 1). Im Herzstück des Moleküls  $-\text{[C}_2\text{NCP]}_2-$  liegen alle zehn Gerüstatome 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-Einfachbindungsängen (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  $\text{iPr}_2\text{N}$ -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 Abstän-

[\*] 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)-π-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.

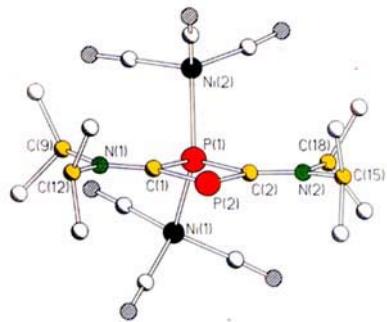
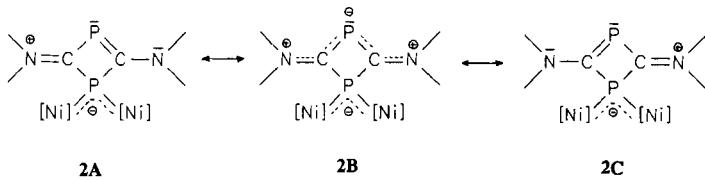


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall; wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P(1)-C(1) 1.850(4), P(1)-C(2) 1.855(3), P(1)-C(1) 2.271(1), P(1)-Ni(2) 2.271(1), P(2)-C(1) 1.784(3), P(2)-C(2) 1.783(4), C(1)-N(1) 1.304(4), C(2)-N(2) 1.308(4); C(1)-P(1)-C(2) 77.8(2), Ni(1)-P(1)-C(1) 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  $\text{\AA}$  im Erwartungsbereich für Phosphannickelkomplexe.

Diese interessante Struktur beweist ebenso wie die spektroskopischen Daten das Vorliegen eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems. Die Bindungsverhältnisse werden durch die zwitterionischen Grenzformen **2A** und **2C** angenähert beschrieben und wohl am besten durch die Formel **2B** wiedergegeben ( $[\text{Ni}] = [\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ).

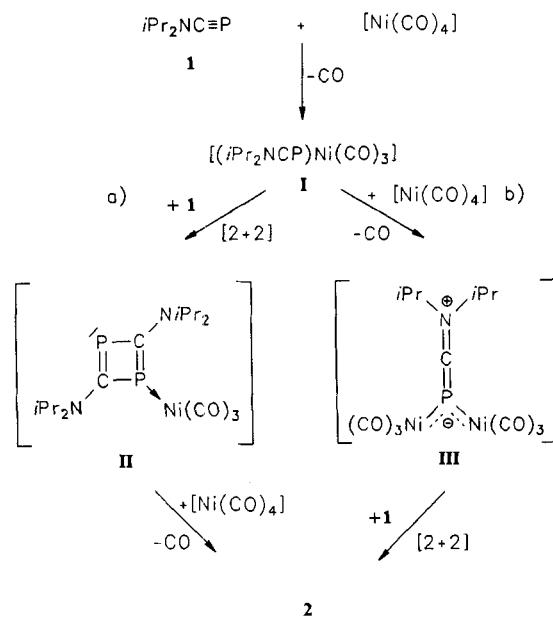


**2A**

**2B**

**2C**

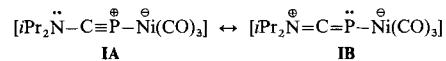
Diese Art der Koordination von 1,3-Diphosphacyclobutadien an Komplexfragmente ist bisher ohne Beispiel und dokumentiert den Einfluß des Donorsubstituenten  $\text{NR}_2$  auf das koordinative Verhalten des Phosphalkins **1**. Der Komplex **2**



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  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  zum Endprodukt **2** reagiert. Bei dem von uns favorisierten Weg b bildet das Zwitterion **IB**, das die Bindungsverhältnisse in **I** am besten wiedergibt, mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  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<sup>[4]</sup>, die Koordination von Phosphaalkinen und Alkinen an Übergangsmetallkomplexe [2 + 2]-Cycloadditionen ermöglicht<sup>[8]</sup> und *C*-amino-substituierte Phosphaalkene wie  $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{X})\text{NR}_2$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{OR}$ ) mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  über die isolierbare Stufe der Einkernkomplexe  $[(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{X})\text{NR}_2]$  zu den Zweikernkomplexen  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\{\text{P}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{X})\text{NR}_2\}$  mit  $\eta^1\text{-}\mu_2\text{-}4\text{e}$ -Donorbrücke führen<sup>[9, 10]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.26 g (1.5 mmol)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  in 10 mL Diethylether tropft man unter Argonatmosphäre bei 20 °C eine Lösung von 0.15 g (1.0 mmol)  $\text{iPr}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$  **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 eingeeignet 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):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2063$  (s), 2046 (st), 1991 (sst, br), 1986 (sst, br);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 1.09$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.50$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.94$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 3.29 (sept,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.94$  Hz, 1H;  $\text{CH}$ ), 4.45 (dsept,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.50$  Hz,  $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.68$  Hz, 1H;  $\text{CH}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.44 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 106.3$  (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 9.0$  Hz), 94.2 (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 9.0$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.43 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 19.9$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 20.4 (d,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 14.8$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 51.6 (s;  $\text{CH}$ ), 56.7 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 18.2$  Hz;  $\text{CH}$ ), 197.7 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 3.4$  Hz;  $\text{CO}$ ), 210.2 (dd,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 3.8$  und 56.1 Hz,  $\text{sp}^2\text{-C}$ ).

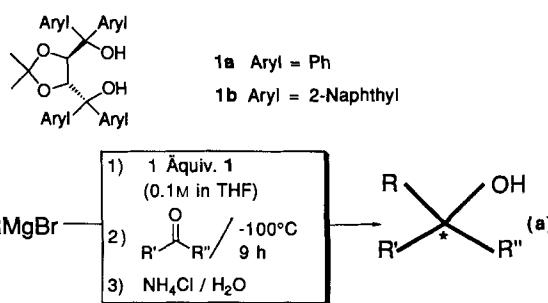
Eingegangen am 2. August 1991 [Z 4850]

CAS-Registry-Nummern:  
**1**, 128871-10-3; **2**, 137494-45-2;  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , 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:  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ni}_2$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.226(2)$ ,  $b = 17.734(4)$ ,  $c = 13.658(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 98.48(2)$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer, Zahl der symmetrieeinabhängigen Reflexe: 5917, Zahl der Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ : 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-55661, 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  $(Me_3Si)_2PrNC\equiv P$  und  $[Ni(CO)_4]$ ; 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<sup>[1]</sup> zeigen. Um so mehr freuten wir uns jetzt festzustellen, daß sich primäre Alkyl-Grignard-Verbindungen in Gegenwart der chiralen TADDOL(1)-Magnesium-Alkoholate (TADDOL:  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol) an Aryl-, Vinyl- und Alkinyl-Ketone mit Enantioselektivitäten bis > 99:1 addieren.

Die Durchführung der Reaktion, die mit Acetophenon optimiert wurde (Produkte 2–8), ist denkbar einfach: Das TADDOL<sup>[2]</sup> 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  $-100^{\circ}C$  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<sup>[3a]</sup> 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<sup>[3b]</sup>.

c) Sterische Hinderung (besonders bei den Resten  $iC_3H_7$  und  $tC_4H_9$  des Grignard-Reagens sowie bei höheren Arylketonen oder *ortho*-Tolylmethylketon) verringert unter Standardbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch (Produkte 9 und 10).

d) Das Tetra- $\beta$ -naphthyl-TADDOL 1b<sup>[2a]</sup> ergibt etwas höhere Selektivitäten als das Tetraphenyl-Derivat 1a<sup>[3c]</sup> (Produkt 10).

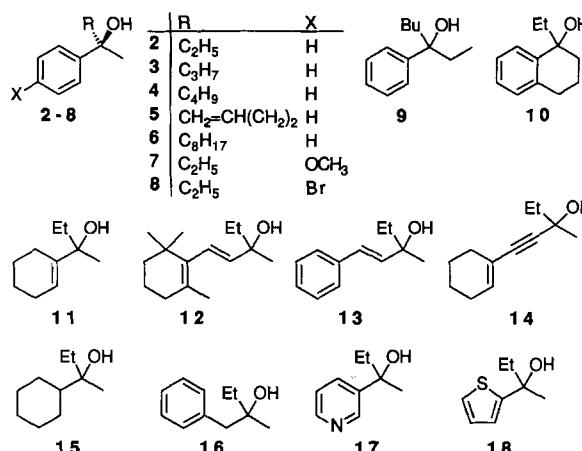


Tabelle 1. Additionen verschiedener Grignard-Reagentien an Ketone in Gegenwart der  $(BrMg)_2$ -Derivate von 1 [Gl. (a)]. Die Enantiomerenverhältnisse wurden mit Cyclodextrin-GC-Säulen bestimmt; > 99:1 bedeutet, daß der Integrator das zweite Enantiomer nicht mehr erfaßt. Der angegebene Drehsinn gilt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

R in $RMgBr$	TADDOL	Keton	Nr.	Produkt	
				Ausb. [%]	Verhältnis der Enantiomere (Drehsinn)
2-8	1a	$C_6H_5COCH_3$ [a]	2 (X = H)	62	99:1 (+)
	1a	$C_6H_5COCH_3$	3 (X = H)	84	>99:1 (+)
	1a	$C_6H_5COCH_3$ [b]	4 (X = H)	75	>99:1 (+)
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1a $C_6H_5COCH_3$	5 (X = H)	60	>99:1 (-)
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1a $C_6H_5COCH_3$	6 (X = H)	58	>99:1 (+)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 4-(CH <sub>3</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>	7 (X = OCH <sub>3</sub> )	76	96:4 (+)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>	8 (X = Br)	90	97:3 (+)
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1a $C_6H_5COC_2H_5$	9	7	95:5 (-)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a $\alpha$ -Tetralon	10	28	95:5 (+)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1b $\alpha$ -Tetralon	10	12	97:3 (+)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 1-Cyclohexenyl-methylketon	11	56	85:15 (-)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a $\beta$ -Jonon	12	64	92:8 (-)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a (E)-4-Phenyl-3-butene-2-on	13	40 [c]	85:15
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 4-(1-Cyclohexenyl)-3-butene-2-on	14	88	88:12
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1a Cyclohexyl-methylketon 15		Spur	62:38
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a Benzyl-methylketon 16		22	75:25
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 3-Acetyl-pyridin 17		50	98:2 (+)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	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 % erhalten. [b] Bei  $-78^{\circ}C$ : 59 % Ausbeute, Enantiomerenverhältnis 94:6. [c] Neben 13 bildet sich auch 1,4-Addukt  $PhCH(Et)CH_2COCH_3$  (40 %, Enantiomerenverhältnis 70:30).

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

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule

ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

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