

Deshalb muß die Zahl der Pd-Atome im Makrocyclus gerade sein. Da zwei- oder sechskernige Makrocyclen stark gespannt sind, ist die Bildung des vierkernigen Komplexes **2**, der wenig Spannung aufweist, bevorzugt.

Die Umsetzung von *o*-Diethinylbenzol mit einer äquimolaren Menge an $[\text{PdCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ unter gleichen Bedingungen lieferte keine makrocyclische Verbindung, sondern ein Gemisch aus linearen oligomeren Komplexen. Dies ist wahrscheinlich auf die sterisch anspruchsvolleren Tributylphosphanliganden zurückzuführen.

Wir haben einen neuen Weg beschrieben, um Makrocyclen mit Palladiumacetylid-Einheiten im Grundgerüst zu synthetisieren. Momentan versuchen wir, nach dieser Synthesemethode makrocyclische Acetylide mit verschiedenen Acetylenbrückenliganden herzustellen.

Experimentelles

1a: *o*-Diethinylbenzol (126 mg, 1 mmol) wurde mit $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (1.034 g, 2.5 mmol) in Diethylamin (50 mL) in Gegenwart von CuCl (ca. 2 Mol-%) 18 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit CH_2Cl_2 gereinigt. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ lieferte hellgelbe Kristalle (544 mg, 62%). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22$ (dd, $J = 5.8, 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.99 (dd, $J = 5.8, 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.00–1.93 (m, 24 H), 1.19 (dt, $J = 16.6, 8.0 \text{ Hz}$, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.3, 127.9, 124.9, 107.0$ (t, $J_{\text{PC}} = 5.8 \text{ Hz}$), 98.2 (t, $J_{\text{PC}} = 16.5 \text{ Hz}$), 15.4 (vt, $N = 14.1 \text{ Hz}$), 8.43; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.2$. Korrekte Elementaranalyse.

2: *o*-Diethinylbenzol wurde wie für **1a** beschrieben mit einer äquimolaren Menge an $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ umgesetzt. Ausbeute 33%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2088 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ (dd, $J = 5.9, 3.4 \text{ Hz}$, 8H), 6.99 (dd, $J = 5.9, 3.4 \text{ Hz}$, 8H), 2.05–2.00 (m, 48 H), 1.21 (dt, $J = 16.3, 8.0 \text{ Hz}$, 72H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.4, 128.6, 124.0, 114.2$ (t, $J_{\text{PC}} = 17.4 \text{ Hz}$), 111.1 (t, $J_{\text{PC}} = 3.7 \text{ Hz}$), 17.2 (vt, $N = 14.1 \text{ Hz}$), 8.9; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.3$. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 23. Juni 1998 [Z12040]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 174–176

Stichwörter: Alkinkomplexe · Makrocyclen · Metallacyclen · Palladium

- [1] Übersichten: a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, **1996**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] Übersichten: a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502.
- [3] a) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149; b) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1996**, 871; c) K. Onitsuka, Y. Harada, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **1998**, 643.
- [4] H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547, zit. Lit.
- [5] a) R. Faust, F. Diederich, V. Gramlich, P. Seiler, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 111; b) D. Zhang, D. B. McConville, C. A. Tessier, Y. J. Youngs, *Organometallics* **1997**, *16*, 824; c) J. J. Pak, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **1997**, *16*, 4505.
- [6] L. G. Mackay, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 2269.
- [7] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1a**: $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pd}_2$ ($M_r = 592.54$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 17.681(2)$, $b = 11.080(1)$, $c = 22.446(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.810(8)^\circ$, $V = 4270.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.369 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 11.38 \text{ cm}^{-1}$, -75°C , ω -2θ-Scans, $6 < 2\theta < 60^\circ$, $R(R_w) = 0.035$ (0.054) für 379 Parameter, 8528 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, 13341 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert. GOF = 1.12.^[13b]

[9] a) U. Behrens, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 273; b) K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1531.

[10] U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf, J. Morits, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 91.

[11] R. Nast, V. Pank, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 265.

[12] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; b) M. M. Haley, *Synlett* **1998**, 557.

[13] a) Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{88}\text{H}_{136}\text{P}_8\text{Pd}_4$ ($M_r = 1867.43$), tetragonal, Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86), $a = 18.429(4)$, $c = 14.440(4) \text{ \AA}$, $V = 4904(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.264 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 8.90 \text{ cm}^{-1}$, -75°C , ω -2θ-Scans, $6 < 2\theta < 55^\circ$, $R(R_w) = 0.068$ (0.110) für 244 Parameter, 2711 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, 4573 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert. GOF = 1.24. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-101904 (**1a**) und CCDC-101905 (**2**) 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).

Ein tricyclisches, metallorganisches Käfigmolekül mit einer Tetraaminoethaneinheit**

Michael Veith,* Bernhard Schillo und Volker Huch
Professor Peter Jutzi zum 60. Geburtstag gewidmet

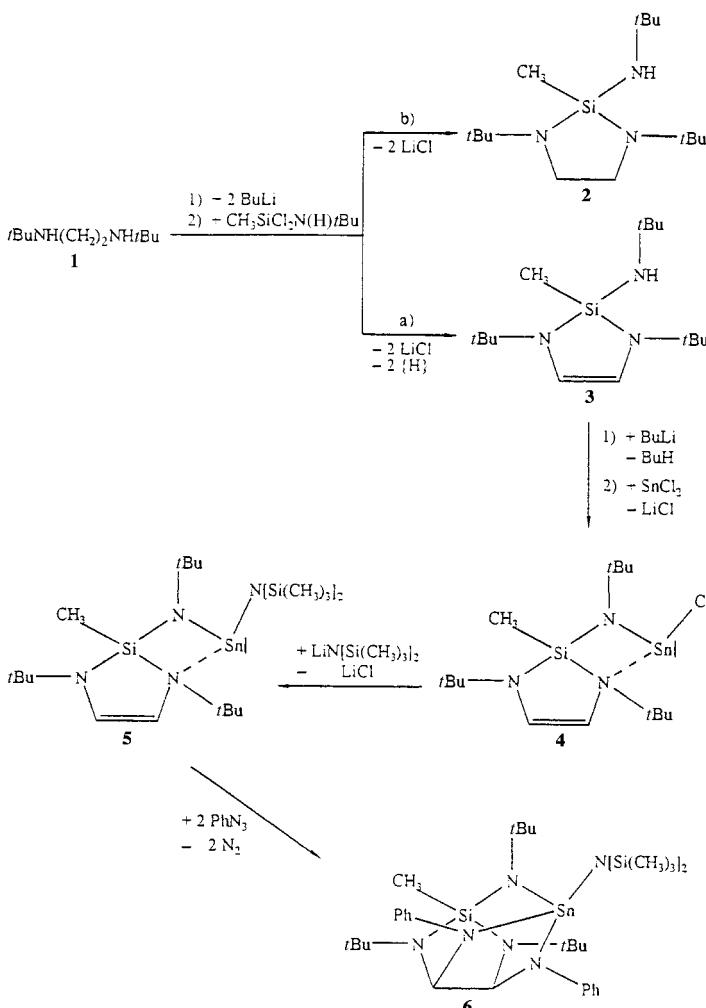
Von Organylnitrenen, die thermisch durch Zersetzung von Organylaziden zugänglich sind, ist bekannt, daß sie sowohl mit Kohlenstoff-π-Bindungen als auch mit Carbenanalogen des Typs R_2E ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) bereitwillig reagieren,^[1, 2] wobei im ersten Fall Cycloaminopropane^[3] und im zweiten Germa- und Stannazene erhalten werden.^[4] Beide Produkte sind reaktiv und meist nur unter bestimmten Bedingungen (niedrige Temperatur oder sterisch anspruchsvolle Liganden) stabil. So ist bekannt, daß sterisch wenig geschützte Stannazene sich mit weiterem Organylazid zu den entsprechenden Stannate-trazolen umsetzen.^[5] Es erschien uns reizvoll, sowohl eine reaktive π-Bindung als auch eine Stannyleneinheit in einem Molekül zu kombinieren, um durch eine sterische Fixierung der beiden Reaktionszentren Folgereaktionen auszulösen und damit eventuell neuartige, anders nicht zugängliche Element-

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. B. Schillo, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken
Fax: (+49) 681-302-3995
E-mail: veith@rz.uni-sb.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

verknüpfungen zu erhalten. Die hier vorgestellte Strategie sollte auch auf andere Systeme übertragbar sein.

Wir wählten die Verbindung **5** aus, die beide Reaktionszentren enthält und wie in Schema 1 gezeigt über eine Reaktionssequenz mit verschiedenen Zwischenstufen aufgebaut werden kann. In **5** werden das π -System und die



Schema 1. a) Konzentrierte Lösung; b) verdünnte Lösung.

Stannyleneinheit über die Gruppierung $-\text{N}(t\text{Bu})\text{Si}(\text{Me})_2[t\text{BuN}-]_2$ in definiertem Abstand zueinander gehalten. Bei der Synthese von **5** ist folgendes zu beachten: a) Das Ethylenediaminderivat **1** muß mit Butyllithium und $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Me})\text{N}(\text{H})t\text{Bu}$ in konzentrierter Lösung umgesetzt werden, damit man das 1,3-Diaza-2-silacyclopenten **3** erhält. b) Verwendet man eine verdünnte Lösung, entsteht das Cyclopentan **2**.^[6] Es ist unklar, wodurch die Wasserstoffabstraktion an der Ethyleneneinheit bei der Bildung von **3** hervorgerufen wird, bei analogen Reaktionen mit Ethylenediaminen tritt sie jedoch ebenfalls auf.^[7] Außer über die spektroskopischen Daten kann die C=C-Bindung in **3** röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen werden (Abbildung 1).

Verbindung **3** lässt sich über eine klassische Reaktionsfolge in die Zinn(II)-Verbindung **4** überführen, die über einen Cl/N(SiMe₃)₂-Austausch in **5** umgewandelt wird. Von **4** konnten

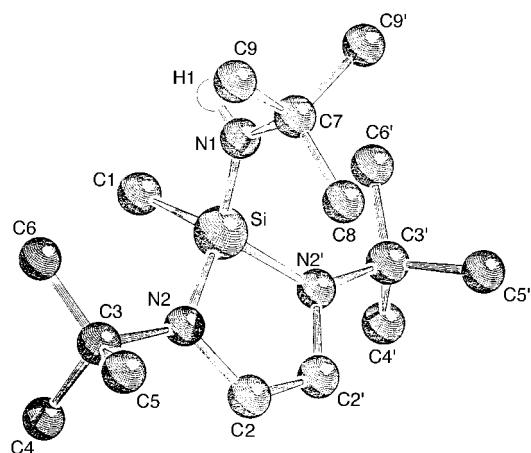


Abbildung 1. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall.^[8] Wichtige Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Si-N1 1.679(6), Si-N2 1.721(4), N2-C2 1.402(5), C2-C2' 1.310(9); N1-Si-N2 116.3(2), N2-Si-N2' 92.1(3), C2-N2-Si 109.4(3), C2'-C2-N2 114.6(2).

Einkristalle erhalten und die Kristallstruktur bestimmt werden. Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, weist das Zinn(II)-Atom drei unterschiedliche Liganden auf – ein vierfach koordiniertes (N1) und ein dreifach koordiniertes Stickstoff-

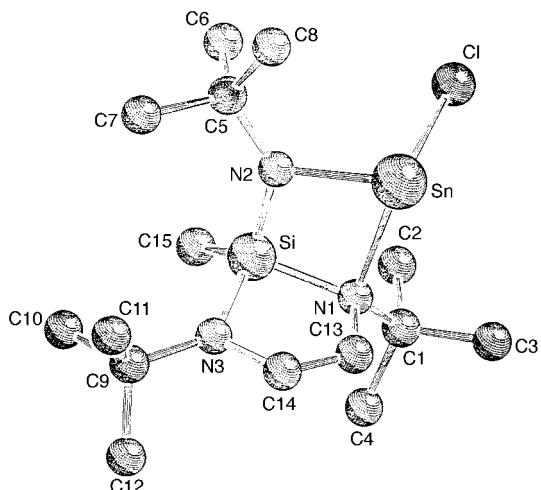


Abbildung 2. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall.^[8] Wichtige Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sn-N2 2.084(4), Sn-N1 2.369(4), Sn-Cl 2.510(3), Si-N2 1.677(4), Si-N1 1.818(4), Si-N3 1.736(4), N1-C13 1.449(6), N3-C14 1.382(7), C13-C14 1.313(8); Si-N1-Sn 89.7(2), Si-N2-Sn 104.2(2), C13-N1-Si 102.8(3), N3-Si-N1 93.3(2), C13-N1-Sn 97.5(3).

atom (N2) sowie ein Chloratom –, und beide Enantiomere der Verbindung kristallisieren gemeinsam in einer zentrosymmetrischen Kristallstruktur (neben Sn sind auch Si und N1 Chiralitätszentren^[6]). Die Bindungslängen und -winkel in **4** liegen im erwarteten Bereich.^[8] NMR-Spektren der gelösten Verbindungen^[9] zufolge sind weder bei **4** noch bei **5** die Chiralitätszentren gegenüber intramolekularen Lewis-Säure-Base-Reaktionen stabil, was durch die Konkurrenz der beiden Stickstoffatome der Endiamineinheit um das Metallatom erklärt werden kann (siehe Zahl der ¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-Signale^[9]). Aus der Kristallstrukturanalyse von **4** folgt auch, daß das Zinnatom nahe an die C=C-Bindung gerückt ist (der Abstand vom Sn-Atom zur Mitte der C=C-Bindung beträgt 3.309 Å).

Setzt man **5** bei Raumtemperatur mit Phenylazid (1 Äquiv.) um, so reagiert nur die Hälfte von **5** unter Stickstoffentwicklung. Selbst bei -50°C gelingt es nicht, die Addition der Azide oder „Nitrene“ so zu steuern, daß nur eines der beiden Zentren reagiert. Auch spektroskopisch ist eine Zwischenstufe nicht nachweisbar. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ zu **6**, das NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch vollständig charakterisiert wurde (Abbildung 3). Das Gerüst von **6** ist aus einer Tetraaminoethaneinheit aufgebaut, wobei jeweils zwei Stickstoffatome entweder durch (Me_3Si)- oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_\text{Sn}$ -Einheiten verbunden sind, so daß Fünfringe mit einer gemeinsamen $(\text{H})\text{C}-\text{C}(\text{H})$ -Kante entstehen. Si und Sn sind über eine $t\text{BuN}$ -Gruppe verbunden, was zu dem polycyclischen Käfig einschließlich zweier CN_2SiSnN -Ringe in Sesselkonformation führt.

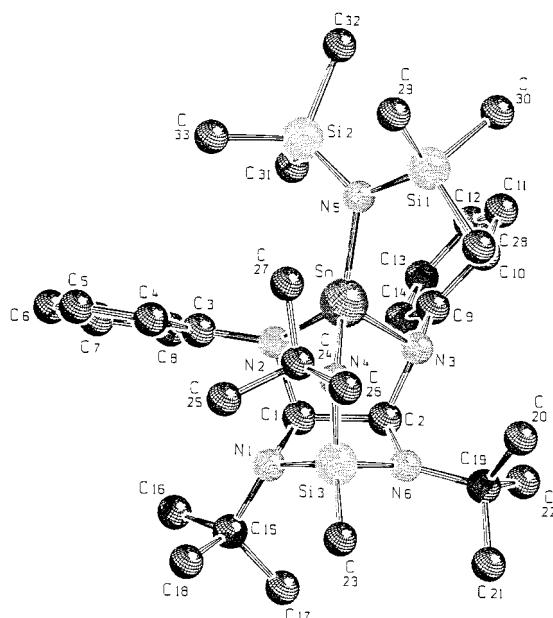


Abbildung 3. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **6** im Kristall.^[8] Wichtige Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: Sn-N2 2.049(3), Sn-N3 2.065(3), Sn-N4 2.060(3), Si3-N1 1.744(4), Si3-N4 1.754(3), Si3-N6 1.713(3), C1-C2 1.609(5), N2-C1 1.486(5), N1-C1 1.476(5), N3-C2 1.476(5), N6-C2 1.452(4); N2-Sn-N3 80.82(12), C1-N2-Sn 102.3(2), C2-N3-Sn 100.5(2), Si3-N4-Sn 107.81(14), C1-N1-Si3 102.2(2), C2-N6-Si3 106.7(2).

Für die Bildung von **6** sind unterschiedliche Mechanismen möglich, wobei sich die Phenylnitreneinheiten formal zweimal zwischen das carboide Zinnatom und die aktivierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindung einschieben. Wie in unserer Strategie vorgesehen, reagieren somit die labilen Zentren miteinander. Von den Bindungen im Polycyclus **6** sind die relativ lange C1-C2-Bindung mit 1.609(5) \AA und die kurze Sn-N5-Bindung (2.026(3) \AA) hervorzuheben. Ebenso fällt auf, daß die Winkelsummen an N1–N4 deutlich von 360° abweichen, was für Stickstoffatome, die schwerere Elementen der vierten Hauptgruppe koordinieren, recht ungewöhnlich ist. Von dem neunatomigen Käfig in **6** sind fünf Atome (Stickstoff) dreibündig und die anderen jeweils vierbindig.

Die Acetylentetraamineinheit (Bis(aminal) von Glyoxal) ist in der vorliegenden Arbeit durch eine metallvermittelte

Addition von zwei Phenylnitrenen an ein Endiamin entstanden. Die beiden Phenylnitreneinheiten werden stereospezifisch an „dieselbe Seite“ der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung gefügt (man erhält ausschließlich das (*R,S*)-Isomer (bezogen auf die chiralen Kohlenstoffatome)). Die Reaktion könnte von präparativem Nutzen sein, da 1,1,2,2-Tetraaminoethane bisher nur mit cyclischen $\text{N}-\text{C}_n-\text{N}$ -Gerüsten hergestellt werden konnten.^[10–16]

Eingegangen am 29. Juni 1998 [Z12063]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 182–184

Stichwörter: Carbenanaloga · Käfigverbindungen · Mehrkomponenten-Reaktionen · Nitrene · Stickstoffheterocyclen

- [1] A. Hassner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Vol. E16a, **1990**, S. 1243.
- [2] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- [3] K. Alder, F. H. Flock, A. Hausweiler, R. Roeber, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1752.
- [4] a) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 216; b) A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1123; c) C. Glidewell, D. Lloyd, K. W. Lumbard, J. S. McKechnie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2981; d) W. Ando, T. Ohtaki, Y. Kabe, *Organometallics* **1994**, *13*, 434; e) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 497; f) T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando, *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 313.
- [5] a) W. P. Neumann, R. C. Obloh, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1991**, *100*, 145; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 216; c) N. Wiberg, S. K. Vasish, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 93.
- [6] M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 861.
- [7] H. Schmidbaur, W. Hiller, A. Sladek, T. Schlosser, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1247.
- [8] Kristallstrukturanalysen: **3**: $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}$, $M_r = 283.53$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 938.8(6)$, $b = 1693.0(14)$, $c = 1132.4(9)$ pm, $V = 1800(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.046 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 632$, Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, $T = 193(2)$ K, $2.16 \leq \theta \leq 19.99^{\circ}$, 775 symmetrieeinabhängige Reflexe, keine Beschränkungen, 76 Parameter; Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS86), Verfeinerung (SHELXL-93) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffpositionen geometrisch fixiert, $R_1 = 0.0557$, $wR_2 = 0.1442$. – **4**: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{ClN}_3\text{SiSn}$, $M_r = 436.67$, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, $a = 1125.7(12)$, $b = 1441.6(14)$, $c = 1273.7(11)$ pm, $\beta = 96.10(8)^{\circ}$, $V = 2055(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.411 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 896$, Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, $T = 293(2)$ K, $2.14 \leq \theta \leq 24.00^{\circ}$, 3230 symmetrieeinabhängige Reflexe, keine Beschränkungen, 194 Parameter; Lösung und Verfeinerung siehe Angaben bei **3**, $R_1 = 0.0395$, $wR_2 = 0.0986$. – **6**: $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{Si}_3\text{Sn}$, $M_r = 743.83$, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 1856.4(4)$, $b = 1045.9(2)$, $c = 2196.3(4)$ pm, $\beta = 93.15(3)^{\circ}$, $V = 4258(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.160 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1568$, Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, $T = 293(2)$ K, $2.69 \leq \theta \leq 28.38^{\circ}$, 10050 symmetrieeinabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0504$), keine Beschränkungen, 388 Parameter; Lösung und Verfeinerung siehe Angaben bei **3**, $R_1 = 0.0600$, $wR_2 = 0.1831$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-103341, 103342, and 103343“ 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).
- [9] **3**: Zu 29.04 g (168.5 mmol) **1** in 30 mL Hexan werden 140 mL einer Hexanolösung von $n\text{BuLi}$ (339 mmol) getropft und 45 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der Rückstand mit 150 mL THF aufgenommen und bei Raumtemperatur

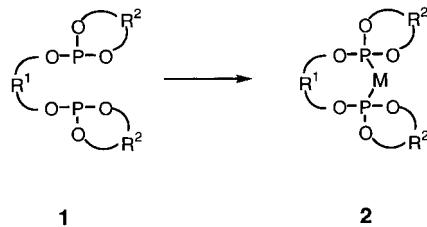
- und Wasserbadkühlung langsam zu 31.37 g (168.5 mmol) $\text{MeSiCl}_2\text{NHtBu}$ getropft. Nach 14 h Rühren wird das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand in 50 mL Hexan aufgenommen und das Filtrat fraktioniert destilliert. Man erhält 19.75 g (41%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei 7–9 °C kristallisiert. Sdp.: 31–34 °C/10⁻³ Torr; korrekte Elementaranalyse; NMR (200 MHz, [D₆]Benzol, 296 K, TMS): ¹H-NMR: $\delta = 0.30$ (s, 3H, SiMe), 1.17 (s, 9H, NtBu), 1.30 (s, 18H, NtBu), 5.73 (s, 2H, CH); ¹³C-NMR: $\delta = 4.38$ (s, SiMe), 30.45 (s, NC(CH₃)₃), 32.50 (s, NC(CH₃)₃), 48.77 (s, NC(CH₃)₃), 50.79 (s, NC(CH₃)₃), 110.49 (s, CH); ¹⁵N-NMR: $\delta = -301.9$ (s, NtBu), –295.1 (s, NtBu); ²⁹Si-NMR: $\delta = -30.72$ (s, SiMe). – **4**: Bei –78 °C werden zu 3.71 g (13 mmol) **3** in 25 mL Diethylether 5.4 mL (13 mmol) *n*BuLi-Hexanolösung getropft und 1 h unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der gelbe Rückstand in 75 mL Benzol aufgenommen und zu 2.480 g (13.1 mmol) SnCl₂ in 25 mL Benzol gegeben. Nach 12 h Rühren wird filtriert und das Lösungsmittel in eine Kühlzelle kondensiert. Das gelbbraune Öl wird mit einer Kugelrohrdestille bei 110 °C im dynamischen Vakuum destilliert. Das Öl kristallisiert innerhalb von 12 h aus. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 3.61 g (63%) eines farblosen Feststoffes. Korrekte Elementaranalyse; NMR ([D₆]Toluol): ¹H-NMR: $\delta = 0.57$ (s, 3H, SiMe), 1.08 (s, 18H, NtBu), 1.30 (s, 9H, NtBu), 5.61 (s, 2H, CH); ⁵J(¹H,^{117/119}Sn) = 8.3 Hz; ¹³C-NMR: $\delta = 9.65$ (s, SiMe), 29.72 (s, NC(CH₃)₃), 35.88 (s, NC(CH₃)₃), 52.52 (s, NC(CH₃)₃), 54.95 (s, NC(CH₃)₃), 117.00 (s, CH); ¹⁵N-NMR: $\delta = -286.9$ (s, NtBu), –255.0 (s, NtBu); ²⁹Si-NMR: $\delta = -12.39$ (s, SiMe), ²J(²⁹Si,^{117/119}Sn) = 16 Hz; ¹¹⁹Sn-NMR: $\delta = 42.4$ (s, SnCl), $b_{1/2} = 293$ Hz. – **5**: Zu 2.97 g (6.8 mmol) **4** in 20 mL Benzol wird 1.14 g (6.8 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 30 mL Benzol getropft. Nach 14 h Rühren wird filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das gelbbraune Öl kristallisiert nach 12 h aus. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 2.37 g (62%) hellgelber Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR: $\delta = 0.50$ (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 0.71 (s, 3H, SiMe), 1.13 (s, 18H, NtBu), 1.28 (s, 9H, NtBu), 5.67 (s, 2H, CH); ⁵J(¹H,^{117/119}Sn) = 5.6 Hz; ¹³C-NMR: $\delta = 7.59$ (s, N(SiMe₃)₂), 9.21 (s, SiMe), 29.71 (s, NC(CH₃)₃), 35.50 (s, NC(CH₃)₃), 52.26 (s, NC(CH₃)₃), 54.74 (s, NC(CH₃)₃), 118.15 (s, CH); ¹⁵N-NMR: $\delta = -289.8$ (s, NtBu); ²⁹Si-NMR: $\delta = -15.70$ (s, SiMe), ²J(²⁹Si,^{117/119}Sn) = 20.6 Hz, –0.77 (s, N(SiMe₃)₂), ²J(²⁹Si,^{117/119}Sn) = 54.4/19.2 Hz; ¹¹⁹Sn-NMR: $\delta = 205.2$ (s, NSnN), $b_{1/2} = 774$ Hz. – **6**: Zu 0.258 g (0.459 mmol) **5** in 20 mL Benzol wird 0.109 g (0.919 mmol) Phenylazid getropft. Die Lösung wird unter Gasentwicklung kurzzeitig rot. Es wird noch 2 h gerührt, das Lösungsmittel entfernt und aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 0.27 g (78%) hellgelber Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR: $\delta = 0.14$ (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 0.77 (s, 3H, SiMe), 1.17 (s, 18H, NtBu), 1.56 (s, 9H, NtBu), 5.42 (s, 2H, CH), ³J(¹H,^{117/119}Sn) = 57.8/60.4 Hz, 6.85–7.26 (m, 10H, C₆H₅); ¹³C-NMR: $\delta = 4.97$ (s, N(SiMe₃)₂), ³J(¹³C,^{117/119}Sn) = 28.0 Hz, 8.89 (s, SiMe), ³J(¹³C,^{117/119}Sn) = 15.9 Hz, 31.95 (s, NC(CH₃)₃), 36.92 (s, NC(CH₃)₃), ³J(¹³C,^{117/119}Sn) = 15.3 Hz, 52.48 (s, NC(CH₃)₃), 54.95 (s, NC(CH₃)₃), ²J(¹³C,^{117/119}Sn) = 14.4 Hz, 79.37 (s, CH), ²J(¹³C,^{117/119}Sn) = 15.9 Hz, 121.20 (s, NC₆H₅), ⁵J(¹³C,^{117/119}Sn) = 4.7 Hz, 125.57 (s, NC₆H₅), ⁴J(¹³C,^{117/119}Sn) = 12.3 Hz, 128.49 (s, NC₆H₅), 152.29 (s, NC₆H₅), ²J(¹³C,^{117/119}Sn) = 8.3 Hz; ¹⁵N-NMR: $\delta = -270.3$ (s, NtBu), –294.9 (s, NtBu), –336.2 (s, NC₆H₅); ²⁹Si-NMR: $\delta = -8.33$ (s, SiMe), ²J(²⁹Si,^{117/119}Sn) = 22.4 Hz, 8.37 (s, N(SiMe₃)₂), ²J(²⁹Si,^{117/119}Sn) = 28.0/7.4 Hz; ¹¹⁹Sn-NMR: $\delta = -175.3$ (s, NSnN).
- [10] N. Li, S. Maluendes, R. H. Blessing, M. Depuis, G. R. Moss, G. T. DeTitta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6494.
- [11] W. M. Koppes, M. Chaykovsky, H. G. Adolph, R. Gilardi, C. George, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1113.
- [12] P. Bottecher, H. Buchkremer-Hermanns, W. Höhne, H. G. von Schneiring, *Z. Kristallogr.* **1987**, *181*, 223.
- [13] D. S. C. Black, D. C. Craig, M. Kassiou, R. W. Read, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 143.
- [14] A. Batsanov, J. C. Cole, M. R. Crampton, J. Hamid, J. A. K. Howard, R. Millar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 421.
- [15] J. L. Flippin-Anderson, M. Kony, I. J. Dagley, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 974.
- [16] V. L. Himes, C. R. Hubbard, A. D. Michell, A. J. Fatiadi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 3102.

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

Manfred T. Reetz* und Torsten Neugebauer

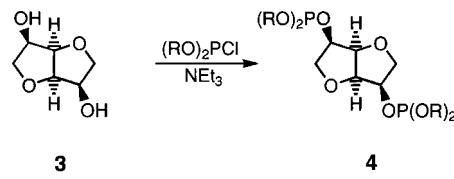
Professor Reinhard W. Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

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



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

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



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