

- [2] J. P. Zebrowski, R. K. Hayashi, A. Bjarnason, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3121–3125.
- [3] a) D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1740–1742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1665–1667; b) D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1572–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1512–1513.
- [4] D. Fenske, C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 61–68.
- [5] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczinski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9240–9241.
- [6] H. Brunner, D. Lucas, T. Monzon, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 493–530.
- [7] R. Wanninger, Dissertation, Universität Regensburg, **2000**, S. 33–47.
- [8] [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Nb(CO)Cl]:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1910 \text{ cm}^{-1}$  (A. Fakhri, Y. Mugnier, R. Broussier, B. Gautheron, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C8–C10).
- [9] Kristallstrukturanalyse von **3**: dunkelrote Kristalle,  $0.20 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 15.471(2)$ ,  $b = 29.281(1)$ ,  $c = 26.472(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 103.64(1)^\circ$ ,  $V = 11653(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.938 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\theta = 1.86\text{--}25.15^\circ$ ,  $\mu = 3.329 \text{ mm}^{-1}$ , 32866 gemessene Reflexe, 16178 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.122$ ), davon 3384 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 614 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.0593$ ,  $wR2 = 0.0912$ , max./min. Restelektronendichte  $0.701/-0.558 \text{ e Å}^{-3}$ . Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung bei 173 K gesammelt. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden mit SIR97, Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-97) mit allen Reflexen. Es konnten nur die Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Verbliebene noch nennenswerte Restelektronendichten aus Differenz-Fourier-Analysen konnten nicht sinnvoll verfeinert werden. Mit dem Programm SQUEEZE<sup>[14]</sup> ließen sich Lücken bei  $x,y,z = 0.5, 0.0, 0.5$  und  $x,y,z = 0.5, 0.5, 0.0$  lokalisieren. Sie sind je  $1281 \text{ Å}^3$  groß und enthalten 48 bzw. 49 Elektronen. Zwar entsprechen diese Elektronenzahlen jeweils grob einem Molekül Toluol, jedoch ist das Volumen der Lücken für ein Toluolmolekül zu groß. Der Anteil dieser Elektronen an den berechneten Strukturparametern wurde durch Fourier-Rücktransformation berücksichtigt und von den beobachteten Strukturparametern abgezogen. Die letzten Verfeinerungsschritte der Strukturrechnung wurden mit den so erhaltenen Daten durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturparametern) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-155021“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 126–128; b) H. Kleinke, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1999**, 1175–1176.
- [11] a) W. A. Flomer, S. C. O’Neal, J. W. Kolis, D. Jeter, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 969–971; b) L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2056–2064; c) S. Stauf, C. Reisner, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1996**, 1749–1750.
- [12] O. Blaque, H. Brunner, M. M. Kubicki, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 361–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 351–352.
- [13] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6904–6906.
- [14] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194.

## Synthese des ersten 1,3,4-Triphosphol-Komplexes\*\*

Rainer Streubel,\* Udo Schiemann, Peter G. Jones, Jörg Grunenberg, Hans-Martin Schiebel und Dietrich Gudat\*

Professor Manfred Regitz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von phosphorhaltigen  $6\pi$ -Arenen, z.B. Phosphininen (Phosphabenzolen), ist aufgrund des industriellen Interesses an neuartigen Steuerliganden für katalytische Prozesse zurzeit hochaktuell,<sup>[1, 2]</sup> wird jedoch stark durch das Fehlen rationaler und effizienter Synthesemethoden erschwert. Hochinteressante Kandidaten für neue Ligandsysteme mit  $6\pi$ -Elektronensystemen sind neben Phosphininen phosphorreiche Heterophosphole, in denen theoretischen Untersuchungen zufolge mit zunehmendem Ersatz von CH-Gruppen durch P-Atome eine immer stärkere Tendenz zur Planarität des dreifach koordinierten Phosphorzentrums im Ring festzustellen ist.<sup>[3, 4]</sup> Ein Meilenstein auf diesem Gebiet ist die erst kürzlich gelungene Synthese der ersten aromatischen 1,2,4-Triphospholderivate.<sup>[5, 6]</sup>

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Synthese neuartiger Heterophosphol-Komplexe mit einem dreifach koordinierten Phosphoratom und einem<sup>[7]</sup> oder zwei<sup>[8–10]</sup> weiteren Heteroatomen im Ring erhielten wir nun durch thermisch induzierte, regiospezifische Insertion des Phosphaalkins **2**<sup>[11]</sup> in die P-P-Bindung des 1*H*-Diphosphiren-Komplexes **1** in sehr guten Rohausbeuten (> 90 %) den ersten 1,3,4-Triphosphol-Komplex **3** (Schema 1); im Folgenden werden erste Ergebnisse vorgestellt. Das Edukt **1** ist durch Methanolyse von **4**<sup>[12]</sup> leicht zugänglich. Die Bildung eines Regioisomers von **3** wurde nicht beobachtet.

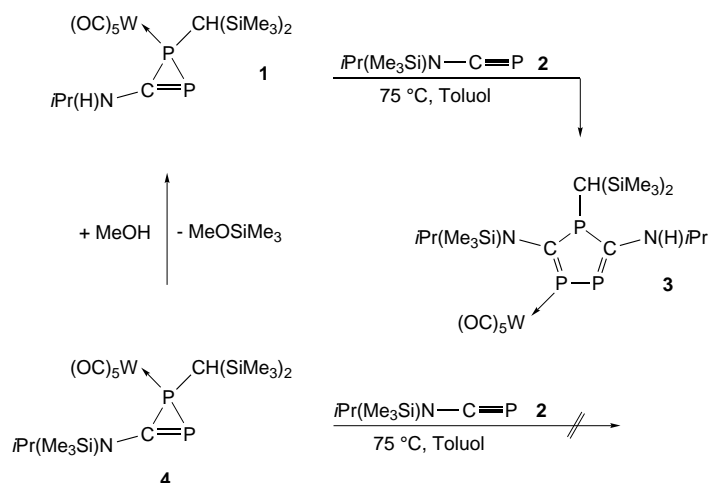
Als möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **3** wird die primäre Bildung eines Phosphandiyls **5** postuliert, das in einer [2+1]-Cycloaddition mit **2** zunächst zum 1*H*-Diphosphirenderivat **6** und über eine anschließende Ring-erweiterung zum 1,3,4-Triphosphol-Komplex **7** reagiert. Eine nachfolgende 1,3-Verschiebung des (CO)<sub>5</sub>W-Fragmentes in **7** führt zum Endprodukt **3** (Schema 2). Diese Hypothesen basieren auf älteren Befunden und Erklärungsmodellen zum Reaktionsverhalten reaktiver 1*H*-Diphosphiren-Komplexe,

[\*] Prof. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. U. Schiemann, Prof. Dr. P. G. Jones Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland) Fax: (+49) 531-391-5387 E-mail: r.streubel@tu-bs.de

Dr. J. Grunenberg, Dr. H.-M. Schiebel Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)

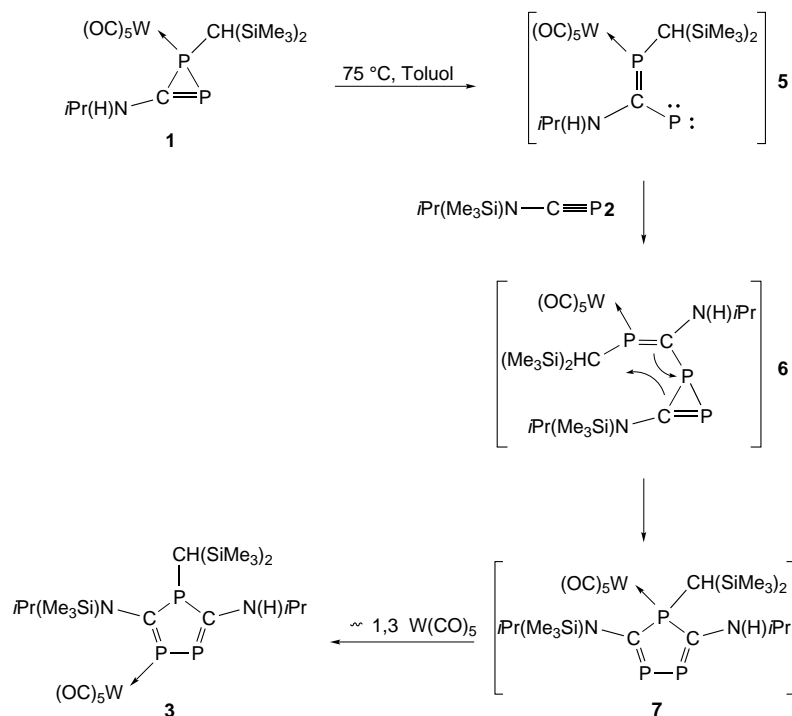
Prof. Dr. D. Gudat Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland) Fax: (+49) 228-73-5327 E-mail: dgudat@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Aufnahme der Röntgendaten danken wir Andreas Weinkauff.



Schema 1. Umsetzung der 1H-Diphosphiren-Komplexe **1** und **4** mit dem Phosphalkin **2**.

in denen ebenfalls P-P-<sup>[13]</sup> oder P-C-Bindungsspaltungen<sup>[14]</sup> als Primärschritte der Reaktion vorgeschlagen wurden. Auch über Wanderungen koordinierter Metallkomplexfragmente von  $\sigma^3\lambda^3$ - zu  $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphorzentren wurde bereits mehrfach berichtet.<sup>[12, 15]</sup> Überraschenderweise ergaben Kontrollversuche, dass der 1H-Diphosphiren-Komplex **4** unter analogen Bedingungen nicht mit **2** reagiert. Auch wenn das Fehlen signifikanter Unterschiede in den Molekülstrukturen der Komplexe **1** und **4** (siehe unten) keine expliziten Hinweise auf das Vorliegen unterschiedlicher Bindungssituationen liefert, erscheint uns zur Erklärung dieser bemerkenswerten Chemoselektivität die Annahme plausibel, dass die zur Bildung der reaktiven Zwischenstufe vom Typ **5** notwendige Aktivierungsenergie einem nennenswerten elektronischen Substituenteneinfluss unterliegt.



Schema 2. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Bildung des 1,3,4-Triphosphol-Komplexes **3**.

Die Konstitution der Komplexe **1**, **3** und **4** folgt zweifelsfrei aus ihren NMR- und MS-Daten.<sup>[16]</sup> Zusätzlich wurden die Molekülstrukturen der Komplexe **1** (Abbildung 1) und **4** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[17]</sup> bestimmt. Die

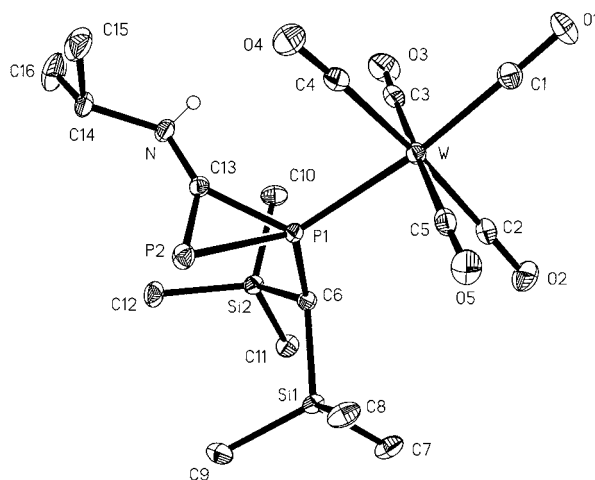


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: W-P1 251.97(12), P1-C6 183.2(3), P1-C13 178.8(3), P1-P2 217.56(14), P2-C13 169.6(3), C13-N 132.7(4); P2-P1-C13 49.49(10), P2-C13-P1 77.22(13), C13-P2-P1 53.28(10), P2-C13-N 142.4(2).

einzelnen Abstände und Winkel sind unauffällig und zeigen in beiden Komplexen eine weitgehende Übereinstimmung. Der Diederwinkel C14-N-C13-P2 in **1** ( $-173.7^\circ$ ) deutet auf die nahezu koplanare Ausrichtung der Aminogruppe relativ zur Dreiringebene hin, wobei der voluminösere Substituent am Stickstoffatom in die dem koordinierenden Phosphoratom abgewandte Richtung weist. Eine Konjugation zwischen der P=C-Bindung und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom wird durch den relativ kurzen C-N-Abstand angezeigt. Interessant ist, dass für **1** im Unterschied zu 1H-Diphosphiren-Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten am  $\sigma^3$ -Phosphorzentrum<sup>[18, 19]</sup> auch in Lösung nur jeweils ein Konformer beobachtet wird.

Für **3** konnte durch röntgenstrukturanalytische Messungen zwar die postulierte Konstitution bestätigt werden, eine hinreichende Verfeinerung der Struktur erwies sich jedoch aufgrund einer schwerwiegenden Fehlordnung der  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Gruppe als nicht möglich. Ungeachtet dessen lieferten die verfügbaren Daten Hinweise auf eine schwach ausgeprägte Pyramidalisierung des  $\sigma^3$ -Phosphoratoms,<sup>[20]</sup> die auf das Vorliegen einer niedrigen Inversionsbarriere hindeutet und als Schritt in Richtung einer Aromatisierung des cyclischen  $\pi$ -Systems<sup>[5, 6]</sup> verstanden werden kann.

Die Annahme einer niedrigen P-Inversionsbarriere für das  $\sigma^3$ -Phosphoratom wurde durch NMR-Messungen in Lösung erhärtet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt bei 25 °C ein breites

Signal für die Methylprotonen des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Substituenten, das bei Temperaturniedrigung dekoalesziert und bei  $-45^\circ\text{C}$  in zwei Singulets gleicher Intensität aufspaltet. Analoge Aufspaltungen wurden für die Methylprotonen beider *N*-Isopropylgruppen beobachtet. Nach den Ergebnissen von Linienformanalysen laufen alle drei Austauschvorgänge mit gleicher Geschwindigkeit ab und lassen sich somit einem einzigen dynamischen Prozess zuordnen, dessen Aktivierungsparameter aus einem Eyring-Plot zu  $\Delta H^\ddagger = 41.4 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -50 \pm 5 \text{ e.u.}$  ermittelt wurden. Durch Analyse von bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen 2D- $^1\text{H}$ -ROESY-Spektren können die beobachteten Effekte als Folge einer gehinderten Rotation der  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Gruppe erklärt werden, die bei  $-45^\circ\text{C}$  in einer gegenüber der Ringebene stark verdrehten Stellung eingefroren wird.<sup>[21]</sup> Weitere NMR-Messungen ergaben bis zu einer Temperatur von  $-92^\circ\text{C}$  keine Hinweise auf weitere dynamisch induzierte Signalverbreiterungen. Zusammengenommen belegen die dargestellten Befunde, dass die P-Inversion in **3** mit gleicher oder höherer Geschwindigkeit als die Rotation der  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Gruppe ablaufen muss und die für die Aminrotation gefundene Aktivierungsbarriere somit als eine obere Grenze für die P-Inversionsbarriere angesehen werden kann.

Um die Höhe der P-Inversionsbarriere im 1,3,4-Triphosphol **3** besser abschätzen zu können, wurden quantenmechanische Modellrechnungen (auf dem B3LYP/6-31+G(d)+ZPE-Niveau)<sup>[22, 23]</sup> durchgeführt. Danach steigen die Inversionsenergien in den Verbindungen  $\text{H}_2\text{C}_2\text{P}_3\text{H}$  **8**,  $\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{P}_3\text{H}$  **9** und  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{P}_3\text{H}$  **10** mit zunehmender Zahl von Aminogruppen an ( $\Delta E = 25.2$ ,  $53.6$  bzw.  $70.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dieser Trend wird deutlich abgeschwächt, wenn für **9** und **10** Umwandlungen zwischen Konformeren betrachtet werden, die Übergangszustände bezüglich der Rotation um die C-N-Bindungen sind und in denen die freien Elektronenpaare der  $\text{NH}_2$ -Gruppen und die  $\pi$ -Orbitale im Ring annähernd orthogonal ausgerichtet sind ( $\Delta E = 16.8$  (**9**),  $21.3$  (**10**)  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Die Stabilisierung einer solchen Konformation für die  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Gruppe in **3** in Verbindung mit der Wirkung des sterisch anspruchsvollen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Substituenten, der eine Planarisierung am  $\sigma^3$ -Phosphoratom begünstigt,<sup>[5]</sup> dürfte hinreichen, die P-Inversionsbarriere auf wenige  $\text{kJ mol}^{-1}$  absenken.

Im Negativ-Ionen-Cl-Massenspektrum fragmentiert **3** unter Eliminierung von 1,1-Dimethylsilaethen und 1,1-Dimethyl-1-silapropen zunächst zum Triphospholid-Komplex  $[(i\text{Pr}(\text{H})\text{N})_2\text{C}_2\text{P}_3]^{182}\text{W}(\text{CO})_5^-$  ( $m/z$  555) und nach Abspaltung des  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments weiter zum freien Triphospholid  $[(i\text{Pr}(\text{H})\text{N})_2\text{C}_2\text{P}_3]^-$  ( $m/z$  233). Untersuchungen mit dem Ziel, eine reduktive Abspaltung der exocyclischen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe auch in kondensierter Phase nachzuvollziehen sowie durch Umwandlung der Aminofunktionen in **3** ein  $\pi$ -Tuning im 1,3,4-Triphosphol-Ringsystem zu erreichen, sind zurzeit in Gang.

### Experimentelles

**1:** Man versetzt eine Lösung von  $0.688 \text{ g}$  ( $1 \text{ mmol}$ ) des Komplexes **4** in  $10 \text{ mL}$  *n*-Pentan bei Raumtemperatur mit  $2 \text{ mL}$  Methanol und rührt ca.  $60 \text{ min}$  bei  $30^\circ\text{C}$ ; das Reaktionsende wird durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Lösung wird im Vakuum (ca.  $0.1 \text{ mbar}$ ) bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit  $5 \text{ mL}$  *n*-Pentan aufgenommen; danach

wird auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt und der ausgefallene gelbe Feststoff vom überstehenden Lösungsmittel befreit. Anschließend wird er bei dieser Temperatur mit kleinen Mengen *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute:  $295 \text{ mg}$  ( $48\%$ ), Schmp.  $47^\circ\text{C}$  (Zersetzung). Ausgewählte NMR-Daten:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $50.3 \text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ext. TMS):  $\delta = 1.88$  (dd,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.7$ ,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 4.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $2.10$  (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $21.5$  (s;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $22.0$  (s;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $26.9$  (dd,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 42.2$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.0 \text{ Hz}$ ;  $\text{PCH}$ ),  $52.3$  (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $193.3$  (dd,  $J(\text{P},\text{C}) = 79.1$ ,  $33.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{PPC}$ ),  $197.2$  (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.2$ ,  $^1J(\text{W},\text{C}) = 126.8 \text{ Hz}$ ; *cis*-CO),  $200.4$  (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 30.3 \text{ Hz}$ ; *trans*-CO);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $81.0 \text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ext.  $85\text{-proz. H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -31.6$  (d,  $J(\text{P},\text{P}) = 127.5 \text{ Hz}$ ),  $-150.6$  (d,  $J(\text{P},\text{P}) = 127.5$ ,  $^1J(\text{W},\text{P}) = 264.4 \text{ Hz}$ ).

**3:**  $0.246 \text{ g}$  ( $0.4 \text{ mmol}$ ) 1*H*-Diphosphiren-Komplex **1** werden in  $6 \text{ mL}$  Toluol gelöst, mit  $0.14 \text{ g}$  ( $0.80 \text{ mmol}$ ) *N*-Trimethylsilyl(isopropyl)aminophosphathin versetzt und  $3 \text{ h}$  bei  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  gerührt, wobei der Endpunkt der Reaktion durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle bestimmt wird. Die Reaktionslösung wird im Vakuum ( $0.01 \text{ bar}$ ) bis zur Trockene eingengt, der rote, ölige Rückstand mit  $3 \text{ mL}$  *n*-Pentan aufgenommen und der Komplex **3** bei  $-20^\circ\text{C}$  auskristallisiert; man erhält nach Trocknung im Vakuum **3** als hellroten Feststoff. Ausbeute:  $110 \text{ mg}$  ( $35\%$ ), Schmp.  $108^\circ\text{C}$  (Zersetzung). Ausgewählte NMR-Daten:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $75.4 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-50^\circ\text{C}$ , ext. TMS):  $\delta = 6.8$  (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 2.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}(\text{SiCH}_3)_3$ ),  $7.1$  (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 2.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}(\text{SiCH}_3)_3$ ),  $8.6$  (s;  $\text{N}(\text{SiCH}_3)_3$ ),  $20.4$  (dd,  $J(\text{P},\text{C}) = 55.5$ ,  $7.1 \text{ Hz}$ ;  $(\text{Me}_3\text{-Si})_2\text{CH}$ ),  $25.6$  (s;  $\text{HNCHCH}_3$ ),  $28.9$  (s;  $\text{SiNCHCH}_3$ ),  $29.6$  (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 3.8 \text{ Hz}$ ;  $\text{SiNCHCH}_3$ ),  $54.3$  (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 15.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{HNCH}$ ),  $61.1$  (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 7.6 \text{ Hz}$ ;  $\text{SiNCH}$ ),  $186.6$  (ddd,  $J(\text{P},\text{C}) = 21.8$ ,  $5.9$ ,  $5.5 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}^1\text{C}$ ),  $201.5$  (dd,  $J(\text{P},\text{C}) = 4.1$ ,  $3.2 \text{ Hz}$ ; *cis*-CO),  $204.7$  (dm,  $J(\text{P},\text{C}) = 28.2 \text{ Hz}$ ; *trans*-CO),  $216.3$  (ddd,  $J(\text{P},\text{C}) = 77.6$ ,  $28.0$ ,  $4.9 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}^2\text{C}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $121.5 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , ext.  $85\text{-proz. H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 220.9$  (dd,  $J(\text{P}^1, \text{P}^2) = 422$ ,  $J(\text{P}^1, \text{P}^3) = 126$ ,  $J(\text{W}, \text{P}^1) = 230 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}^1$ ),  $88.3$  (dd,  $J(\text{P}^2, \text{P}^1) = 422$ ,  $J(\text{P}^2, \text{P}^3) = 26$ ,  $J(\text{W}, \text{P}^2) = 25 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}^2$ ),  $40.4$  (dd,  $J(\text{P}^3, \text{P}^1) = 126$ ,  $J(\text{P}^3, \text{P}^2) = 26 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}^3$ ).

Eingegangen am 2. Februar,  
veränderte Fassung am 24. April 2001 [Z16545]

- [1] a) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1; b) P. LeFloch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *179*–*180*, 771.
- [2] a) E. J. M. Boer (Shell), World Patent Application 95/04087, **1995**; b) B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071; c) E. J. M. Boer, I. Gilmore, F. Korndorfer, A. D. Horton, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 155; d) B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *134*, 143; e) B. Breit, R. Paciello, B. Geißler, M. Röper (BASF AG), DE 196 21 967 A1, **1999**; f) R. Paciello, E. Zeller, B. Breit, M. Röper (BASF AG), DE 197 43 167 A1, **1999**.
- [3] L. Nyulászi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6194.
- [4] a) L. Nyulászi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4690; b) M. N. Glokhotsev, A. Dransfeld, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13447.
- [5] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnabell, J. F. Nixon, L. Nyulászi, E. Niecke, V. Thelen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1083.
- [6] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2307.
- [7] 2*H*-1,2-Azaphosphole: a) R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492; b) H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627.
- [8] 2*H*-1,3,2-Diazaphosphole: a) H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542; b) R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.
- [9] 2*H*-1,4,2-Diazaphosphole: R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997.
- [10] 2*H*-1,2,3-Azadiphosphole: G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1659.
- [11] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 53.
- [12] R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113.
- [13] F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1305.

- [14] M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 991.
- [15] R. Matos, M. F. Meidine, J. F. Nixon, B. F. Trigo Passos, E. Niecke, D. Barion, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C89.
- [16] **1**: MS (EI, 70 eV,  $^{182}\text{W}$ ):  $m/z$  (%): 613 (18)  $[M]^+$ . **3**: HR-MS (EI, 70 eV, Auflösung 10 000 (10 % -Tal-Def.)):  $m/z$  (%):  $788.1188 \pm 2$  ppm (16)  $[M]^+$  ( $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{Si}_3^{184}\text{W}$ ); Negativ-Ionen-MS (CI,  $\text{NH}_3$ ,  $^{182}\text{W}$ ):  $m/z$  (%): 785 (6)  $[M-H]^-$ , 713 (9)  $[M-H-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2]^-$ , 627 (78)  $[M-H-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_3]^-$ , 555 (69)  $[(i\text{Pr}(\text{H})\text{N})_2\text{C}_2\text{P}_3]^{182}\text{W}(\text{CO})_5]^-$ .
- [17] Kristallstrukturanalyse von **1** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}$ ): triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.577(4)$ ,  $b = 11.441(4)$ ,  $c = 11.970(4)$  Å,  $\alpha = 70.47(2)$ ,  $\beta = 79.07(2)$ ,  $\gamma = 62.66(2)^\circ$ ,  $V = 1211.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 5.0$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -130^\circ\text{C}$ . Ein Kristall (gelbe Tafel, ca.  $0.5 \times 0.4 \times 0.2$  mm) wurde in einem Perfluoropolyether bei  $-130^\circ\text{C}$  auf einem Stoe-STATI-4-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$  gesammelt ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung). Von insgesamt 5117 Reflexen waren 4277 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.015$ ). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans, Transmission 0.61–0.96) wurde die Struktur mit der Schweratom-Methode gelöst und mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen). Das Wasserstoffatom am Stickstoffzentrum wurde frei verfeinert, alle anderen mit einem Riding-Modell oder als starre Methylgruppen. Endgültiger  $R$ -Wert  $wR2(F^2) = 0.045$  (alle Daten), konventioneller  $R(F)$ -Wert  $R1 = 0.019$ , 257 Parameter;  $S = 1.07$ ; max. Restelektronendichte  $0.85$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-160390“ 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). – Die Struktur des Komplexes **4** wird demnächst in einer anderen Arbeit erscheinen.
- [18] R. Streubel, N. H. T. Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1993**, *77*, 229.
- [19] R. Streubel, U. Schiemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Es wurden mehrfache Versuche unternommen, die Struktur von **3** im Kristall zu bestimmen; die Messung (bei  $-130^\circ\text{C}$ ) lieferte für zwei unabhängige Moleküle einen Wert von  $322^\circ$  für die Winkelsumme am  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphorzentrum, was ungefähr dem Wert eines 3,4-Bisphosphonio-1,2-diphosphols entspricht: G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1083.
- [21] Schlüssel für die Konformationszuordnung ist das Auftreten von Kreuzsignalen zwischen den Protonen der  $N$ - $i\text{Pr}$ - und  $N$ - $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und jeweils nur einer der beiden anisochronen  $C$ - $\text{SiMe}_3$ -Gruppen, die eine statische, quasi-orthogonale Ausrichtung der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ - und  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Gruppen zur Fünfringebene nahelegen. Die mit zunehmender Temperatur eintretende Rotation führt zum Auftreten der fehlenden Kreuzpeaks. Eine Analyse der den Signalen der  $\text{N}(\text{H})i\text{Pr}$ -Gruppen zuzuordnenden Kreuzpeaks ergab, dass die Aminogruppe entweder statisch und koplanar zum Ring ausgerichtet ist oder schnell rotiert.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [23] Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Anmerkung: Die hier nach der B3LYP/6-31+G(d)-Methode bestimmte Barriere für **8** liegt um ca.  $2.5$  kcal mol<sup>-1</sup> höher als die älteren Ergebnisse;<sup>[3,4]</sup> es ist jedoch bekannt, dass die MP2/6-31G(d)-Methode die P-Inversions-Barriere um  $2$ – $3$  kcal mol<sup>-1</sup> unterschätzt.

## Neue molekulare Knoten mit Amidstruktur: vollständige Enantiomerentrennung, chiroptische Eigenschaften, absolute Konfiguration\*

Fritz Vögtle,\* Annette Hüntten, Erik Vogel, Sven Buschbeck, Oliver Safarowsky, Janosch Recker, Amir-Hossain Parham, Michael Knott, Walter M. Müller, Ute Müller, Yoshio Okamoto,\* Takateru Kubota, Wolfgang Lindner, Eric Francotte und Stefan Grimme\*

Vor zwei Jahren beschrieben wir das erste knotenförmige Molekül<sup>[1]</sup> mit Amidgruppen.<sup>[2]</sup> Wir berichten nun über neue „Knotane“,<sup>[3]</sup> die erstmalige vollständige chromatographische Racematspaltung von Knotenmolekülen, deren experimentelle und theoretische chiroptische Charakterisierung und geben Hinweise zu ihrem Templat-Bildungsmechanismus.

Die Basislinien-Racematspaltung des Kleeblattknotens **3a**<sup>[2]</sup> (siehe Schema 1) gelang mittels HPLC<sup>[4]</sup> an einer nichtkommerziellen Chiralpak-AD-Typ-Säule,<sup>[5]</sup> in der das Kieselgel und die chirale stationäre Phase (CSP) kovalent verbunden sind, sodass selbst bei der aus Löslichkeitsgründen erforderlichen Verwendung lipophiler Elutionsmittel die sonst nur physisorbierte CSP nicht gelöst und ausgewaschen wird. Während Eluenten wie Hexan/Ethanol (85/15) ohne Trichlormethan nur Schultern lieferten,<sup>[2]</sup> gelang nun die

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. A. Hüntten, Dipl.-Chem. E. Vogel, Dipl.-Chem. S. Buschbeck, Dr. O. Safarowsky, M.Sc. J. Recker, Dr. A.-H. Parham, Dipl.-Chem. M. Knott, W. M. Müller, U. Müller Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Fax: (+49) 228-735662

E-mail: voegtlet@uni-bonn.de

Prof. Dr. Y. Okamoto, T. Kubota

Nagoya University

Department of Applied Chemistry

Graduate School of Engineering

Chikusa-ku, Nagoya 464-8603 (Japan)

Fax: (+81) 52-789-3188

E-mail: okamoto@apchem.nagoya-u.ac.jp

Prof. Dr. S. Grimme

Organisch-chemisches Institut

(Abt. Theoretische Chemie)

Westfälische Wilhelms-Universität

Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

Fax: (+49) 251-8336515

E-mail: grimmes@uni-muenster.de

Prof. Dr. W. Lindner

Institut für Analytische Chemie

Universität Wien

Währingerstraße 38, 1090 Wien (Österreich)

Dr. E. Francotte

Novartis Pharma AG

Drug Discovery, K-122.P.25

4002 Basel (Schweiz)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. F. V. Schurig, Universität Tübingen, für Ratschläge zur Enantiomerentrennung. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden auszugsweise vorgetragen in Chamonix (September 2000; W.L.) sowie in Wien, Tsukuba, Kopenhagen, Bordeaux und Straßburg (Oktober–Dezember 2000; F.V.).