

Tabelle 1. Cycloaddition von Dienen und Alkinen R'C=CR' in Ether oder Tetrahydrofuran. Verhältnis Eisenkatalysator:Dien:Alkin = 1:100:100.

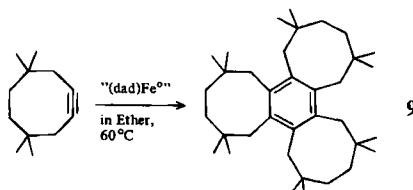
R'	R in dad	Katalysator- komponenten	t [h]	T [°C]	Pro- dukt	Selekt./ Ausb. [%] [a]
<i>Umsetzung mit Isopren:</i>						
Et	CH(iPr) ₂	5a, 4 AlEt ₃	96	90	1b	82/16
Me	CH(iPr) ₂	5a, 4 EtMgBr	20	20	1a	97/13
Et	tBu	5b, 4 EtMgBr	24	20	1b	96/[b]
Et	CH(iPr) ₂	5a, 4 EtMgBr	96	20	1b	95/33
Et	c-C ₆ H ₁₁	5c, 4 EtMgBr	24	20	1b	87/[b]
Et	4-MeOC ₆ H ₄	5d, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
Et	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	5e, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
Et	2,6-(iPr) ₂ C ₆ H ₃	5f, 4 EtMgBr	24	20	—	—/—
SiMe ₃	CH(iPr) ₂	5a, 4 EtMgBr	48	60	1c	[b]/14
Et	CH(iPr) ₂	5a, Mg-C ₅ H ₈	72	60	1b	95/50
Et	c-C ₆ H ₁₁	6c, 4 AlEt ₃	48	90	1b	96/72
Et	CH(iPr) ₂	7a	72	90	1b	91/20
Et	CH(iPr) ₂	8a	96	20	1b	97/19
<i>Umsetzung mit trans-1,3-Pentadien:</i>						
Et	[c]	5g, 4 EtMgBr	24	20	2	87/[b]
Et	[d]	5h, 4 EtMgBr	48	20	2	84/49
Et	[e]	5i, 4 EtMgBr	72	20	2	95/64
<i>Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien:</i>						
Et	c-C ₆ H ₁₁	6c, 4 AlEt ₃	48	90	3	93/80

[a] Selektivität: Mol-% 1, 2 oder 3 bezogen auf flüchtige Produkte; Ausbeute bezogen auf Dien, nicht optimiert. [b] Nicht bestimmt. [c] R in dad ist (R)-CH(CH₃)C₆H₅. [d] R in dad ist (1S, 2S, 3S, 5R)-3-Pinanyl-methyl. [e] R in dad ist (1R, 3R, 4S)-3-Menthyl.

chirales Zentrum entsteht, wurden auch Komplexe mit chiralem dad (4g-i) verwendet. Zwar bildet sich 2 auch mit 5g-i in guter Ausbeute, doch konnte optische Induktion – im Gegensatz zur Dien-Cyclodimerisierung mit dem gleichen Präkatalysator^[11] – nicht nachgewiesen werden.

Innenständige, ungespannte Alkine allein werden in Gegenwart des Katalysators bei Raumtemperatur nicht umgesetzt. Es entstehen auch keine Dien-Dimere, wie sie bei Abwesenheit der Alkine durch den Katalysator rasch gebildet werden^[11]; als Nebenprodukte wurden lediglich Alkintrimere in geringen Ausbeuten und, vermutlich als Folgeprodukt der Aufarbeitung, die aromatischen Oxidationsprodukte der Cyclohexadiene gefunden.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen, nicht optimierten Reaktionsbedingungen beträgt der Umsatz 13–80%, die Selektivität der Cyclohexadienbildung übersteigt in den meisten Fällen jedoch 90%. Cyclische Diene wie 1,3-Cyclohexadien oder 1,3-Cyclooctadien reagieren bis 90°C ebenso wenig wie das sterisch anspruchsvolle 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien mit 3-Hexin. Beim Versuch der Cycloaddition von Isopren an das gespannte 4,4,7,7-Tetramethyl-cyclooctin wurde als einziges Produkt in guter Ausbeute das Benzol-derivat 9 erhalten^[9].



Während bei Phosphan-Nickel-Katalysatoren in der Regel die Cooligomerisierungspartner der Diene erst nach Bildung der C₈-Kette in das Produkt eingebaut werden^[3], verhindert beim (dad)Eisen-System ein normales, d.h. nicht gespanntes Alkin offenbar den Angriff eines zweiten Dienmoleküls. In Abwesenheit des Alkins ist die Dimerisierung des Dien selbst meist schneller als die hier untersuchte [4+2]Cycloaddition. Ein (dad)Eisen(η^4 -dien)(η^2 -alkin) könnte ein verhältnismäßig stabiles Zwischenprodukt sein, dessen Folgereaktion zum Cyclohexadien-Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im katalytischen Cyclus wäre.

Eingegangen am 6. Juni 1983 [Z 407]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1138–1146

- [1] Diazadiene als Steuerliganden in der Homogenen Katalyse, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York 1975, Vol. 2, S. 167; W. Keim, A. Behr, M. Röper in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, London 1982, Vol. 8, S. 371; P. W. Jolly, *ibid.*, S. 649.
- [4] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3948; *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 117.
- [9] Die Trimerisierung wurde auch von A. Krebs und K.-D. Seidel an Pd^{II} gefunden; A. Krebs, persönliche Mitteilung.

Stereoselektive Aldolreaktion mit (R)-N-Acetyl- α -phenylglycinol**

Von Manfred Braun* und Ralf Devant

Chirale Enolate 1a ermöglichen Aldolreaktionen mit sehr hoher Selektivität unter Bildung nahezu diastereomen- und enantiomerenreiner Produkte 2. Voraussetzung hierfür ist neben einer effektiven chiralen Hilfsgruppe X* und einem geeigneten Metall M ein Substituent Y in α -Stellung von 1a^[11]. Das Problem der stereoselektiven Addition eines (α -unsubstituierten) Acetatenolats 1b an prochirale Carbonylverbindungen zu enantiomerenreinen β -Hydroxycarbonsäuren 3 lässt sich mit der in 1b bisher verwendeten chiralen Hilfsgruppe X* nicht zufriedenstellend lösen^[2].

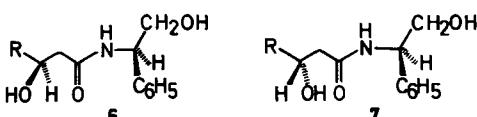
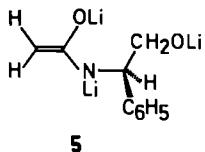
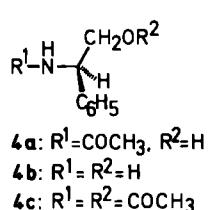
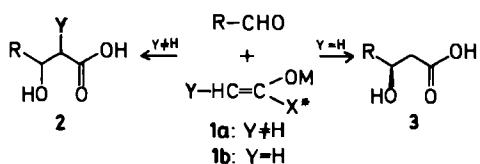
Wir haben nun geprüft, ob (R)-N-Acetyl- α -phenylglycinol 4a einen Ausweg eröffnet. Die durch Dreifachdeprotonierung mit n-Butyllithium aus 4a erhältliche Trilithiumverbindung 5 setzt sich mit Aldehyden RCHO bei –70°C zu Adduktgemischen 6/7 um, deren Zusammensetzung jedoch nicht ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden kann. Zur Ermittlung der Diastereoselektivität im Additionsschritt haben wir die Rohaddukte 6/7 durch Erhitzen mit methanolischer Kalilauge in die β -Hydroxycarbonsäuren 3a-d und (R)- α -Phenylglycinol 4b gespalten^[3]. Der Enantiomerenüberschuss der Säuren 3 ist durch Drehwertvergleich sowie durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der mit Diazomethan erhaltenen Methylester in Gegenwart chiraler Verschiebungsreagentien ermittelt worden. Daraus kann auf das Diastereomerengehältnis 6 : 7 bei der Addition von 5 geschlossen werden (Tabelle 1).

Es zeigt sich, daß 5 bei der Reaktion mit prochiralen Carbonylverbindungen^[4] deutlich höhere Diastereoselektivität zeigt als die bisher untersuchten Acetatenolate 1b^[11].

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Braun, R. Devant

Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Wilstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Br 604/5-1) unterstützt. M. B. dankt der DFG für ein Heisenberg-Stipendium.



3, 6, 7: a: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, b: $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
c: $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, d: $\text{R}=(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

Tabelle I. Addukte 6/7 und Carbonsäuren 3.

	6 : 7	6 + 7 [a]	6 [b]		3	
	Ausb. [%]	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D^{25}$ (c, CH ₃ OH)	Ausb. [%]	Konf.
a	80 : 20	96	43	136–137 (1.11)	84	R [c]
b	85 : 15	98	35	118–119 (0.98)	85	R
c	77 : 23	82	24	117–118 (0.97)	88	R
d	78 : 22	93	25	86–88 (2.49)	86	S [d]

[a] Rohadduktgemisch. [b] Nach Umkristallisation, Ausb. bezogen auf 4a, nicht optimiert. [c] Arbeitsvorschrift für (R)-3a: Eine bei 0°C unter N₂ gerührte Lösung von 1.8 g (10.0 mmol) 4a in 60 mL 1,2-Dimethoxyethan wird mit 30 mL einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt und 15 h bei 0°C gerührt. Nach Abkühlen auf –78°C und Zugabe von 1.0 mL (10.0 mmol) Benzaldehyd röhrt man noch 30 min bei –78°C und gießt die Mischung in gesättigte NH₄Cl-Lösung. Mehrmaliges Extrahieren mit CHCl₃, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels liefern 2.74 g farbloser Rohgemisch 6a/7a, das beim Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ 1.22 g 6a ergibt. – 1.22 g (4.30 mmol) 6a, 60 mL Methanol, 30 mL Wasser und 2.4 g (43 mmol) KOH werden 15 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Methanol ab, wäscht mit CHCl₃, bringt mit verd. Salzsäure auf pH 2 und extrahiert mit Ether. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 0.60 g 3a, farblose Kristalle, Fp = 116–118°C, $[\alpha]_D^{25} + 17.9$ (c = 2.33, Ethanol) (116–118°C bzw. +18.2° (c = 4.95, Ethanol) (nach D. S. Noyce, C. A. Lane, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1635). Die Enantiomerenreinheit des Methylesters von 3a (mit Diazomethan erhalten) ist größer als 97% (¹H-NMR in Gegenwart von Eu(fod)₃). [d] Änderung der Konfigurationsbezeichnung, da n-Propyl – anders als die Gruppen R in 3a–c – einen niedrigeren Rang als CH₂COOH hat.

Darüber hinaus ermöglicht dieses Verfahren die Gewinnung enantiomerenreiner β-Hydroxycarbonsäuren 3a–d: Aus den spontan kristallisierenden Rohaddukten 6/7 kann das jeweilige Überschüßdiastereomer durch einmaliges Umkristallisieren isomerenrein erhalten werden; alkalische Hydrolyse führt zur Carbonsäure 3 mit optischen Reinheiten von mehr als 97%. Dabei wird der chirale Hilfsstoff 4b freigesetzt, aus dem durch Umwandlung in die Diacetylverbindung 4c, gefolgt von Esterhydrolyse, wieder 4a erzeugt werden kann^[5]. Im übrigen ist 4b durch Reduktion von α-Phenylglycin leicht zugänglich. Da beide optische Antipoden dieser Aminosäure im Handel sind, können enantiomerenreine β-Hydroxycarbonsäuren wahlweise in der gewünschten Konfiguration synthetisiert werden.

Die absolute Konfiguration von 3b haben wir durch Umwandlung in (R)-2,2-Dimethyl-3-hydroxypentan bewiesen.

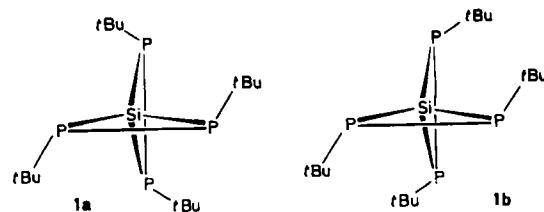
Eingegangen am 7. Juni 1983 [Z 412]

- [1] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1, zit. Lit.
- [2] Siehe [1], besonders S. 95f. – Mit Enolaten von α-Sulfinylestern (chiraler Substituent Y) lassen sich allerdings unter Verlust des chiralen Hilfsstoffes – die Produkte 3 mit hohen Enantiomerenüberschüssen gewinnen: C. Mioskowski, G. Solladié, *Tetrahedron* 36 (1980) 227.
- [3] Die von Helmchen et al. beschriebene saure Hydrolyse von Amiden des N-Phenylglycin ist nicht geeignet, da 3 in saurem Milieu racemisiert; G. Helmchen, G. Nill, D. Flockezi, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem. 91* (1979) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 63.
- [4] Bei der Umsetzung von 5 mit Acetophenon wird ein Diastereomerenverhältnis von 81 : 19 erzielt.
- [5] M. Kuna, G. Ovakimian, P. A. Levane, *J. Biol. Chem.* 137 (1941) 337.

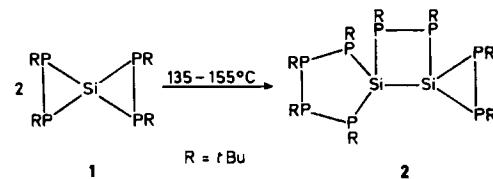
(tBuP)₃Si₂ – ein neues dispirocyclisches Silaphosphoran**

Von Marianne Baudler*, Thomas Pontzen, Ulrike Schings, Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Bei der Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-tert-butylidiphosphid mit Siliciumtetrachlorid entsteht das Tetraphosphasilaspiro[2.2]pentan 1 als Gemisch aus 1a und 1b, die getrennt isolierbar sind^[1]. Bei Raumtemperatur lagert sich 1b langsam in das sterisch günstigere Isomer 1a um.



Wir haben nun gefunden, daß 1a oder auch 1a,b in der Schmelze nahezu quantitativ zum neuen Silaphosphoran 2 dimerisiert; beim Gemisch ist die Umlagerung 1b → 1a



vorgelagert. Als Nebenprodukte entstehen Tetra-tert-butyl-cyclotetraphosphoran^[2a], 1,2-Di-tert-butylidiphosphoran^[2b] und weitere nicht identifizierte Verbindungen. Anstelle der zu erwartenden Dispiro-Verbindung aus Dreiring, Sechsring, Dreiring wird unmittelbar 1,2,5,6,7,8,9,10-Octa-tert-butyl-1,2,5,6,7,8,9,10-octaphospho-3,4-disila-dispiro-[2.0.4.2]decan 2 gebildet. Das carbocyclische Analogon ist bisher nicht bekannt.

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. T. Pontzen, U. Schings, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 133. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 132. Mitteilung: M. Baudler, T. Pontzen, Z. Naturforsch. B, im Druck.