

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

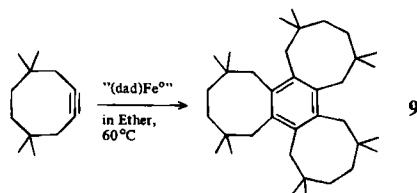
R'	R in dad	Katalysator-komponenten	t [h]	T [°C]	Pro- dukt	Selekt./ Ausb. [%] [a]
Umsetzung mit Isopren:						
Et	CH(iPr) ₂	5a, 4 AlEt ₃	96	90	1b	82/16
Me	CH(iPr) ₂	5a, 4 EtMgBr	20	20	1a	97/13
Et	iBu	5b, 4 EtMgBr	24	20	1b	96/[b]
Et	CH(iPr) ₂	5a, 4 EtMgBr	96	20	1b	95/33
Et	c-C ₆ H ₁₁	5c, 4 EtMgBr	24	20	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 ₃ 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
Umsetzung mit trans-1,3-Pentadien:						
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
Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien:						
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-Pinanylmethyl. [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^[1] – 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^[1]; als Nebenprodukte wurden lediglich Alkintrimer 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 ebensowenig 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 Benzolderivat 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 Diens selbst meist schneller als die hier untersuchte [4 + 2]Cycloaddition. Ein (dad)Eisen(η⁴-dien)(η²-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

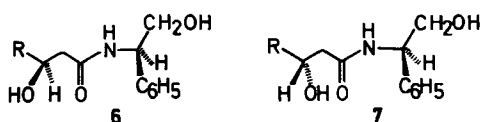
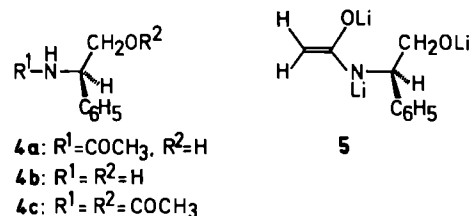
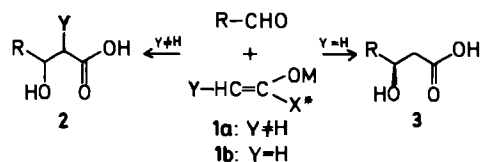
Chirale Enolate 1a ermöglichen Aldolreaktionen mit sehr hoher Selektivität unter Bildung nahezu diastereomeren- und enantiomerenreiner Produkte 2. Voraussetzung hierfür ist neben einer effektiven chiralen Hilfsgruppe X* und einem geeigneten Metall M ein Substituent Y in α-Stellung von 1a^[1]. Das Problem 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 erhaltene 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 Diastereomerenverhältnis 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^[1].

*] Priv.-Doz. Dr. M. Braun, R. Devant
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-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: R = C₆H₅, b: R = C(CH₃)₃,
 c: R = CH(CH₃)₂, d: R = (CH₂)₂CH₃

Tabelle 1. Addukte 6/7 und Carbonsäuren 3.

	6:7	6+7 [a]	Ausb.	6 [b]	[α] _D ²⁵	Ausb.	3
		[%]	[%]	[°C]	(c, CH ₃ OH)	[%]	Konf.
a	80:20	96	43	136-137	-21.35 (1.11)	84	R [c]
b	85:15	98	35	118-119	-44.47 (0.98)	85	R
c	77:23	82	24	117-118	-51.03 (0.97)	88	R
d	78:22	93	25	86-88	-65.13 (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 rührt 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 farblozes 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, [α]_D²⁵ + 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(tfc)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 Überschußdiastereomer 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.

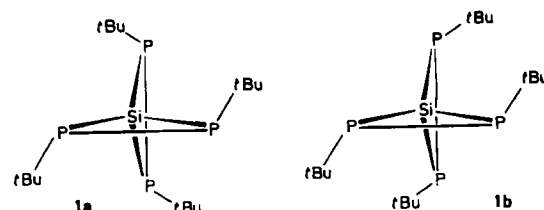
Eingegangen am 7. Juni 1983 [Z 412]

- [1] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1, zit. Lit.
- [2] Siehe [1], besonders S. 95 f. - Mit Enolaten von α-Sulfinylestern (chiraler Substituent Y) lassen sich - allerdings unter Verlust des chiralen Hilfsstoffs - 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 Amidinen des *N*-Phenylglycinols ist nicht geeignet, da 3 in saurem Milieu racemisiert; G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, 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. Levene, *J. Biol. Chem.* 137 (1941) 337.

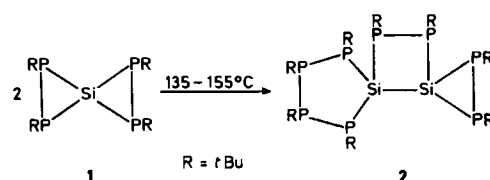
(*t*BuP)₂Si₂ - ein neues dispirocyclisches Silaphosphan**

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

Bei der Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid 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 Silaphosphan 2 dimerisiert; beim Gemisch ist die Umlagerung 1b → 1a



vorgelagert. Als Nebenprodukte entstehen Tetra-*tert*-butyl-cyclotetraphosphan^[2a], 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan^[2b] und weitere nicht identifizierte Verbindungen. Anstelle der zu erwartenden Dispiro-Verbindung aus Dreiring, Sechseck, Dreiring wird unmittelbar 1,2,5,6,7,8,9,10-Octa-*tert*-butyl-1,2,5,6,7,8,9,10-octaphospha-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.