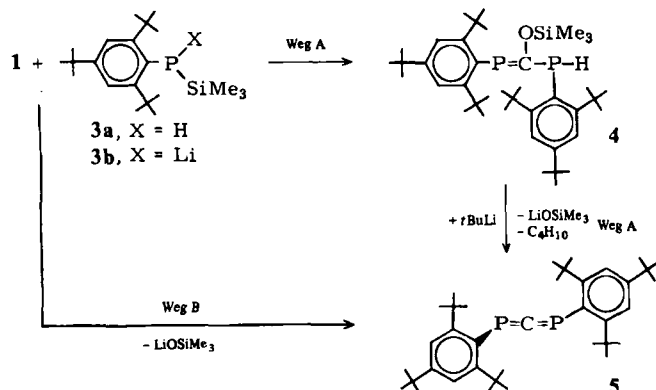


Abspaltung von Lithiumtrimethylsilanolat zum 1,3-Diphosphaaallen **5** reagiert^[6]. **5** kann in Analogie zu den Carbodiphosphoranen^[7] auch als Carbodiphosphan bezeichnet werden. Alternativ lässt sich **5** durch eine Peterson-Olefinierung^[8] direkt durch Umsetzung des Lithiumphosphids **3b** mit **1** gewinnen (Weg B)^[6].



5 ist durch die abschirmende Wirkung der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten gegen Luft und Feuchtigkeit so stabil, daß es säulenchromatographisch gereinigt werden kann. Zusammensetzung und Struktur des 1,3-Diphosphaaallens ergeben sich aus Elementaranalyse, Molmassenbestimmung sowie MS- und NMR-Daten^[9-11]. Die Synthese der Phosphaallene **2** und **5** beweist erneut die nahe Verwandtschaft der PC- mit der CC-Doppelbindung.

Eingegangen am 5. Juni 1984 [Z 865]

- [1] O. I. Kolodiazny, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933; C. Wentrup, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H. J. Wessely, A. Maquestiau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7194.
- [2] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639; *Angew. Chem.* 95 (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 785.
- [3] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.
- [4] Herstellung von **2**: 3.04 g (0.01 mol) **1** werden in 80 mL wasserfreiem Toluol vorgelegt. Unter Schutzgas und Eiskühlung wird eine Lösung von 4.28 g (0.01 mol) Diphenylmethylen-triphenylphosphoran in 140 mL Benzol zugetropft. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird zur Trockne eingedunstet und der Rückstand säulenchromatographisch (Silicagel, Hexan) gereinigt. Ausbeute: 1.36 g (30%); *Fp* = 165°C.
- [5] Molekülstruktur von **2**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 1097.9(3)$, $b = 1730.8(4)$, $c = 1458.0(4)$ pm, $\beta = 90.06(2)^\circ$, $V = 2770.6 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ver}} = 1.09$ g/cm³, $Z = 4$. Direkte Methoden (SHELXTL), 2664 Reflexe, $R = 0.078$ ($R_w = 0.070$). Bindungswinkel [$^\circ$]: C_{aryl}PC1 104, PC1C2 167, Torsionswinkel [$^\circ$]: C_{aryl}PC1C2 172; Bindungslängen [pm]: PC1 163, C1C2 131 (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50913, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Herstellung von **5** (Weg A): **4**: Zu 1.5 g (5 mmol) **1** in 15 mL Toluol tropft man unter Schutzgas bei Raumtemperatur die äquimolare Menge Silylphosphan **3a**, gibt nach 30 min ca. 30 mL Acetonitril hinzu, läßt das Diphosphapropen **4** unter Eiskühlung auskristallisieren und wäscht mit Acetonitril. Schwach gelbe Kristalle, Ausbeute: 2 g (61%), Zers. = 142°C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.19 MHz, C₆D₆, Standard 85proz. H₃PO₄): $\delta = -46.0$ (dd, $^2J(\text{P,P}) = 66.3$, $^1J(\text{PH}) = 220.6$ Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$), 171.2 (dd, $^2J(\text{P,P}) = 66.3$, $^3J(\text{P,H}) = 20.1$ Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$); ^1H -NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.22$ (s, Si(CH₃)₃), 1.35-1.73 (*t*Bu), 6.04 (dd, $^1J(\text{PH}) = 220$, $^3J(\text{P,H}) = 20$ Hz; PH), 7.47-7.62 (aromat.); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.6$ (d, $^4J(\text{P,C}) = 2.9$ Hz; Si(CH₃)₃), 31-38 (*t*Bu), 121-156 (aromat.), 192.7 (dd, $^1J(\text{PC}) = 39.5$, $^1J(\text{PC}) = 90.8$ Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$). MS (20 eV/110°C, Auswahl): m/z 597 ($M^0 - t\text{Bu}$), 540 ($M^0 - 2t\text{Bu}$), 451 ($M^0 - 2t\text{Nu} - \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 319 (ArylPCP⁺), 276 (ArylP⁺). - **5**: Zu einer Lösung von 2 g (3 mmol) **4** in 40 mL Ether tropft man langsam bei -60°C die äquimolare Menge einer 1.5 M *tert*-Butyllithium-Lösung, mischt gut und erwärmt danach rasch auf +30°C. Dabei färbt sich die Lösung rot. Nach Zugabe von Trimethylsilylchlorid zur Beseitigung der entstandenen Base, Abfiltrieren des Lithiumchlorids und Einengen der Reaktionslösung wird das Produkt säulenchromatographisch (Silicagel,

Hexan) gereinigt und aus Hexan umkristallisiert; *Fp* = 202-204°C, Ausbeute: 0.81 g (48%).

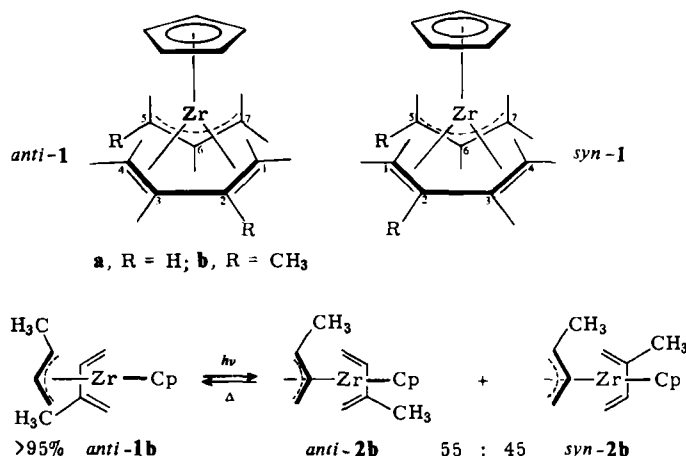
Darstellung von **5** (Weg B): Zu 750 mg (2.5 mmol) **1** in 5 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 2.5 mmol **3b** in 8 mL Ether. Nach beendeter Reaktion (30 min) fügt man 2.5 mmol Trimethylsilylchlorid hinzu und rührt 15 min. Ungelöste Rückstände werden abfiltriert und die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Aufnehmen in Benzol und Ausfällen mit Acetonitril ergibt 0.49 g (35%) **5**.

- [7] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3539.
- [8] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 780.
- [9] MS (70 eV): m/z 564 (M^0 , 3%), 507 ($M^0 - t\text{Bu}$, 43%); ^{31}P -NMR (32.2 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = +141.2$; ^1H -NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): $\delta = 1.25$ (br. s), 7.25 (s); ^1H -NMR (CD₂Cl₂, -40°C): $\delta = 1.0$ (s, *o*-*t*Bu), 1.2 (s, *p*-*t*Bu), 1.55 (s, *o*-*t*Bu), 7.25 (d, Aryl); ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 276.2$ (t, $J(\text{PC}) = 58$ Hz).
- [10] Das Phosphaallen **5** wurde gleichzeitig unabhängig auf einem anderen Weg hergestellt: H. H. Karsch, H.-U. Reinacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 8.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen berichteten auch Yoshifuji et al. über die Synthese von **5**: M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.

Diastereoselektive Bildung substituierter (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)ZrCp-Komplexe durch intramolekulare Ligandenwechselwirkung**

Von Gerhard Erker*, Klaus Berg, Reinhard Benn und Gerhard Schroth

Die meisten heute verwendeten Katalysatoren sind empirisch entwickelt worden, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, Homogenkatalysatoren nach Plan zu synthetisieren^[1]. Zentrales Problem ist dabei die Selektivitätssteuerung. Eine ausgeprägte intramolekulare Wechselwirkung zwischen verschiedenen Liganden^[2] ist eine Voraussetzung zur spezifischen Produktbildung an einem Metallzentrum. Wir haben kürzlich die isomeren (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)ZrCp-Komplexe **1** und **2** synthetisiert^[3], die wegen der unterschiedlichen Anordnung der drei π -Liganden auch eine unterschiedliche intramolekulare Ligandenwechselwirkung erwarten lassen.



Schema 1.

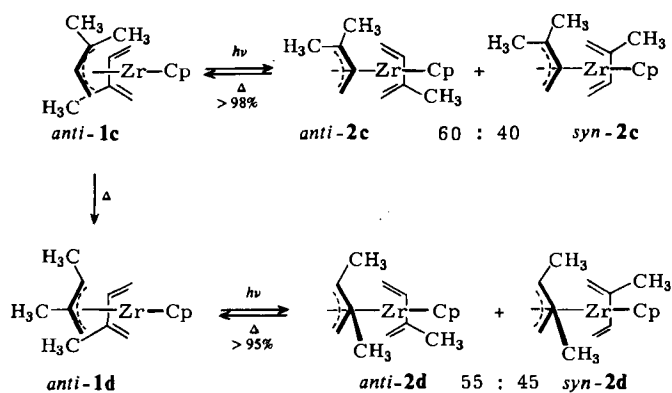
Im thermodynamisch stabileren Isomer **1** öffnen sich die η^3 -Allyl- und die η^4 -Dieneinheit zum apicalen Cyclo-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Berg, Dr. R. Benn [*], G. Schroth [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] NMR-spektroskopische Untersuchungen.

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

pentadienyl(Cp)-Liganden. Röntgen-Strukturanalyse und ^1H -NMR-Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Differenzspektroskopie ergaben, daß sich im Stammsystem^[3] (η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium **1a** die Wasserstoffatome an C-2 des Dien- und in der *syn*-Position an C-5 des Allylliganden (siehe Schema 1) sehr nahekommen; bezüglich des Vektors C-2, C-5 sind sie nahezu ekliptisch angeordnet. Die Einführung von Substituenten an diesen Positionen führt zur Bildung von Diastereomeren. Eine stark abstoßende Wechselwirkung zwischen den Liganden sollte dazu führen, daß im Gleichgewicht mehr *anti*-1 als *syn*-1 vorliegt. Diesen Effekt konnten wir am System (η^4 -Isopren)(η^3 -1-methylallyl)ZrCp **1b/2b** nachweisen, das in den Positionen 2 und 5 je eine Methylgruppe enthält.



Schema 2.

1b/2b wurde auf dem von uns für **1a/2a** beschriebenen Weg synthetisiert^[3,4]: CpZrCl_2 **3**^[5] wird mit 2-Butenylmagnesiumchlorid **4** umgesetzt; anschließende Komproportionierung mit zwei Äquivalenten des Ausgangsmaterials und Reaktion mit „Isopren-Magnesium“ **7**^[6] ergibt in $\approx 10\%$ Gesamtausbeute **1b/2b** als roten, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. Das bei Raumtemperatur isolierte Material wird in Toluol ($\approx 5\text{proz.}$ Lösung) bei -50°C photolysiert (Philips HPK 125, Pyrex-Filter); dabei werden die Verbindungen *syn*-**2b** und *anti*-**2b** im Verhältnis 45:55 (^1H -NMR) erhalten^[7]. Beide Isomere lagern sich thermisch – im Rahmen der Meßgenauigkeit (^1H -NMR) mit gleicher Geschwindigkeit ($\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 21.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$) – zu einem Hauptprodukt (Diastereoselektivität $>95\%$) um, bei dem es sich nach der NMR-Analyse wie erwartet um das Isomer *anti*-**1b** handelt^[7,8].

Dieser Effekt ist nicht auf das System **1b/2b** beschränkt. Auch (1,1-Dimethylallyl)(isopren)ZrCp **1c/2c** sowie das daraus durch thermisch induzierte Wasserstoff-Verschiebung leicht erhältliche (1,2-Dimethylallyl)(isopren)ZrCp **1d/2d** verhalten sich analog^[9]. Die Bildung der Photoisomere **2c** bzw. **2d**, bei denen sich Allyl- und Dieneinheit zur Basis des Gerüsts öffnen, ist nur wenig selektiv. Die thermische Rückisomerisierung ergibt nur die thermodynamisch stabileren Diastereoisomere *anti*-**1c** bzw. *anti*-**1d**^[10].

Damit erscheint uns der Versuch erfolgversprechend, mit den chiralen Bausteinen (η^3 -1-Methylallyl)ZrCp, (η^4 -Isopren)ZrCp^[3b] oder ähnlich aufgebauten Metallkomplex-Fragmenten^[11] Katalysatorsysteme für stereoselektive Synthesen zu entwickeln.

Eingegangen am 8. Mai 1984 [Z 823]

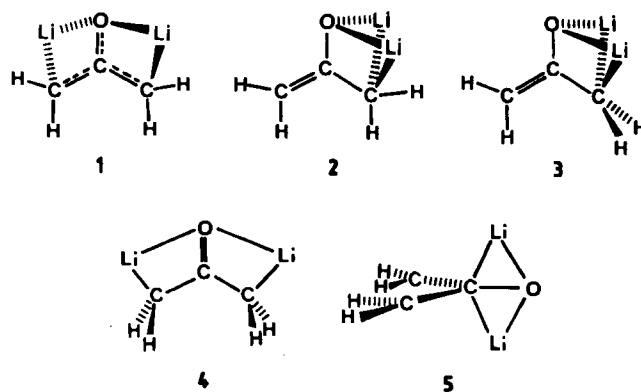
[1] G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 349; H. Brunner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 897, zit. Lit.

- [2] H. Brunner, R. Lukas, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2528; M. G. Reisner, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 55.
- [3] a) G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Bann, G. Schroth, *Angew. Chem.* 96 (1984) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 455; b) G. Erker, K. Berg, R. Bann, G. Schroth, *Chem. Ber.* (1984), im Druck.
- [4] K. Berg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 37.
- [5] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1277; L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* 3 (1984) 18.
- [6] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* 1 (1982) 388; siehe auch: K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201; U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* 2 (1983) 462.
- [7] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$, δ -Werte, rel. TMS): *anti*-**1b** (300 K): Cp: 6.12; Isopren: -0.83 (*anti*-1-H), 2.02 (*syn*-1-H), 1.87 (s, C-2-CH₃), 5.39 (3-H), -0.47 (*anti*-4-H), 1.58 (*syn*-4-H); Allyl: 2.16 (*anti*-5-H), 1.43 (d, 5.8 Hz, C-5-CH₃), 5.76 (6-H), 0.89 (*anti*-7-H), 1.01 (*syn*-7-H). Ausgewählte Kopplungskonstanten [Hz]: $J(\text{syn-1-H, anti-1-H}) \approx J(\text{syn-4-H, anti-4-H}) = 7.5$, $J(\text{anti-5-H, 6-H}) = 14.1$, $J(6\text{-H, anti-7-H}) = 13.2$, $J(6\text{-H, syn-7-H}) = 9.4$, $J(\text{syn-7-H, anti-7-H}) = 4.0$. – *anti*-**2b** (223 K, gleiche Reihenfolge): Cp: 4.76; Isopren: -1.84 , 3.60, 1.89 (CH₃), 4.96, -0.88 , 3.03; Allyl: 1.36, 1.94 (CH₃), 5.84, 1.21, 2.88. – *syn*-**2b** (223 K): Cp: 4.75; Isopren: -1.55 , 3.28, 1.96 (CH₃), 4.96, -1.29 , 3.46; Allyl: 1.89, 2.01 (CH₃), 5.80, 0.70, 2.90. – Die Positionsangaben *syn* und *anti* für die H-Atome in Stellung 1 und 4 bzw. 5 und 7 beziehen sich auf die H-Atome 2 und 3 bzw. 6.
- [8] Ca. 5% Nebenprodukte (^1H -NMR). Die Verbindung *syn*-**1b** konnte dabei bisher nicht mit Sicherheit identifiziert werden.
- [9] Synthese dieser Verbindungen: K. Berg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* (1984), im Druck.
- [10] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$, δ -Werte, rel. TMS, Reihenfolge siehe [7]): *anti*-**1c** (300 K): Cp: 6.02; Isopren: -0.84 , 1.89, 1.86 (CH₃), 5.49, -0.15 , 1.85; Allyl: 1.02 (*anti*-C-5-CH₃), 1.67 (*syn*-C-5-CH₃), 5.56, 1.25, 1.00. – *anti*-**1d** (300 K): Cp: 6.00; Isopren: -0.87 , 2.14, 1.82 (CH₃), 5.06, 0.09, 1.79; Allyl: 2.05, 1.41 (d, 5.7 Hz, *syn*-C-5-CH₃), 1.96 (C-6-CH₃), 1.14, 1.18.
- [11] Eine entsprechende Steuerung der Diastereomerenbildung wurde für ein ähnlich gebautes Bis(η^4 -isopren)(phosphan)eisen(o)-System beschrieben: S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3874.

Die ab-initio-Berechnung der Struktur von 1,3-Dilithioacetone**

Von Alexander J. Kos, Timothy Clark und Paul von Ragué Schleyer*

Sind Enolat-Ionen zu reaktionsträge, werden in der Synthese häufig α, α' -Ketodianionen verwendet^[1]; im Dianion ist die Nucleophilie des α -Kohlenstoffatoms erheblich höher. Nach NMR-Untersuchungen^[2] haben die beiden benzyllischen C-Atome im Dilithium-Salz des Dibenzylketon-Dianions eine hohe negative Ladung, was auf eine starke



* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. J. Kos, Dr. T. Clark
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H. Dietrich für sein Interesse.