

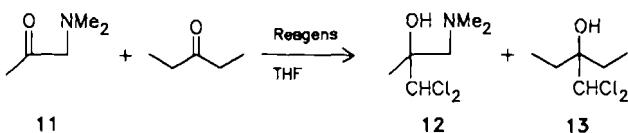
Schema 2.

Tabelle 2. Umsetzungen nach Schema 2 im Molverhältnis 1:1:1; Organometallreagens vorgelegt, nach Zugabe der Carbonylverbindungen bei der angegebenen Starttemperatur wurde in ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmt [6].

R ¹	R ²	R ³	Reagens	Start-temp. [°C]	Ausbeute [%]
					9 10
Ph	Ph	Me	5	0	76 0
Ph	Ph	Me	5	- 78	81 0
Ph	Ph	Me	6	- 40	68 Spur
Ph	Ph	Me	7	- 90	46 2
Ph	Ph	Me	1	- 90	48 32
n-C ₆ H ₁₃	Et	Et	5	0	54 3
n-C ₆ H ₁₃	Et	Et	6	- 40	46 2
n-C ₆ H ₁₃	Et	Et	7	- 90	59 4
Ph	-(CH ₂) ₅ -		8 [a]	- 110	91 8
Ph	-(CH ₂) ₅ -		4 [a]	- 110	39 61

[a] Hier werden zu **9** und **10** analoge Produkte mit CCl_3 - statt CHCl_2 -Gruppen erhalten.

aminoketon **11** in Gegenwart von 3-Pantan (Schema 3, Tabelle 3), während die Lithiumverbindung unselektiv reagiert.



Schema 3.

Tabelle 3. Umsetzungen nach Schema 3 im Molverhältnis 1:1:1; Organometallreagens vorgelegt; Bedingungen wie bei den Umsetzungen nach Schema 2 (Tabelle 2) [6].

Reagens	Starttemp. [°C]	Ausbeute [%]	
		12	13
5	-30	71	Spur
6	-40	66	Spur
7	-90	71	Spur
1	-80	33	34

Im Gegensatz zu 13 und den nach Schema 2 erhaltenen Produkten des Typs 9 und 10 war 12 unseres Wissens noch nicht beschrieben. Spektroskopische Daten dieser ölichen, leicht zersetzbaren Substanz, die nicht völlig analytisch rein erhalten werden konnte, enthält Tabelle 4.

Tabelle 4. Spektroskopische Daten von 12.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.65 (s, 3 H; CCH₃), 2.34 (s, 6 H; NCH₂), 2.38 (d, 1 H; CHH), 2.75 (d, 1 H; CHH), 5.70 (s, 1 H; CHCl₂), OH-Signal nicht beobachtbar

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.3 (CCH₃), 47.7 (NCH₃), 64.1 (CH₂), 75.0 (COH), 79.1 (CHCl₂)
 GC/MS: *m/z* 174 (0.05%), 172 (0.35), 170 (0.55), 149 (0.25), 102 (18), 58 (100), 44 (10), 42 (10); am (M + H)⁺-Peak einer CI(Isobutan)-Messung wurde eine exakte Massenbestimmung (Auflösung 5000) durchgeführt: $M_{\text{gef}} = 186.0442$, $M_{\text{het}} = 186.045245$ für C₆H₁₄Cl₂ON⁺

Eingegangen am 2. März 1988 [Z 2643]

CAS-Registry-Nummern:

1: 2146-67-0 / 2: 37555-63-8 / 3: 31103-52-3 / 4: 2146-66-9 / 5: 114885-52-8 / 6: 114885-53-9 / 7: 114885-54-0 / 8: 114885-55-1 / 9 (R¹=Ph): 2612-36-4 / 9 (R¹=n-C₆H₁₃): 99706-66-8 / 10 (R²=Ph, R³=Me): 4773-32-4 / 11:

15364-56-4 / 12: 114838-68-5 / 13: 4773-54-0 / PhCH(OH)CCl₃: 2000-43-3
 / (CH₂)₃C(OH)CCl₃: 3508-84-7 / I₂CHTi(OiPr)₄Li: 114885-56-2 /
 Cl₂CHTi(OnPr)₄Li: 114885-66-4 / Br₂CHTi(OiPr)₄Li: 114885-57-3 /
 Cl₂CHf(OnEt)₄Li: 114885-58-4 / Cl₂CHf(OEt)₄Li: 114885-59-5 /
 Cl₂CH₂Ti(NEt)₄Li: 114885-60-8 / Cl₂CHTA(OEt)₄Li: 114885-61-9 /
 Cl₂CHNB(OEt)₄Li: 114885-62-0 / Cl₂CHTi(OEt)₄Li: 114885-63-1 /
 (Cl₂CH)₂CuLi: 114885-64-2 / Cl₃CTi(OiPr)₄: 114885-65-3 / Ti(OiPr)₄: 546-
 68-9 / Ti(OnPr)₄: 3087-37-4 / Hf(OEt)₄: 13428-80-3 / Hf(OEt)₄Cl: 101803-
 59-2 / Ti(NEt)₄: 4419-47-0 / Ta(OEt)₅: 6074-84-6 / Nb(OEt)₅: 3236-82-6 /
 Ti(OEt)₄: 3087-36-3 / Ti(OiPr)₄Cl: 3712-48-9 / MnCl₃: 7773-01-5 / CuCl:
 7758-89-6 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Heptanal: 111-71-7 / Acetophenon: 98-
 86-2 / 3-Pentanol: 96-22-0 / Cyclohexanon: 108-94-1.

- [1] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* 43 (1987) 2021.
 - [2] G. Köbrich, *Angew. Chem.* 79 (1967) 15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 41.
 - [3] Nach J. Villieras et al. (J. Villieras, R. Tarhouni, B. Kirschleger, M. Rambaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985, 825; *ibid.* 1986, 470) führt der Zusatz von Lithiumsalzen zu Köbrich-Carbenoiden zu einer mäßigen Erhöhung der thermischen Stabilität, wodurch bei Additionen an Carbonylverbindungen bessere Ausbeuten erzielt werden.
 - [4] Diese Ergebnisse sind hauptsächlich der Dissertation von M. Wensing (Universität Münster 1987) entnommen.
 - [5] Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) des in $[\text{D}_6]\text{THF}$ gelösten hypothetischen at -Komplexes 5 zeigt bei -10°C ein Singulett bei $\delta = 5.31$, das bei $+10^\circ\text{C}$ verschwindet und daher dem Proton der Cl_2CH -Gruppe zugeordnet wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz; $\text{THF} ; [\text{D}_6]\text{Benzol}$ als interner Standard) findet sich bei -30°C ein Singulett bei $\delta = 91.2$, das beim Erwärmen über $+10^\circ\text{C}$ verschwindet und daher ebenfalls der Cl_2CH -Gruppe zugeschrieben wird. Eine Bande bei 495 cm^{-1} im IR-Spektrum ($\text{THF}, -10^\circ\text{C}$), die bei $+10^\circ\text{C}$ verschwindet, wird einer Ti-C -Schwingung zugeordnet, da für Ti-Methylkomplexe Ti-C -Schwingungen im Bereich von $427-530 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt wurden (G. L. Karapinka, J. J. Smith, W. L. Carrick, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 143; G. W. A. Fowles, D. A. Rice, J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1920).
 - [6] Die nicht umgesetzten Carbonylverbindungen wurden zu 85–95% zurückgewonnen.
 - [7] „Gruppierung“ = Kombination funktioneller Gruppen; siehe T. Kauffmann, T. Möller, H. Rennefeld, S. Welke, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 97 (1985) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 348.

In-situ-Blockierung einer Aldehydfunktion durch Bildung von (α -Triphenylphosphoniumalkoxy)titan- oder -niobkomplexen**

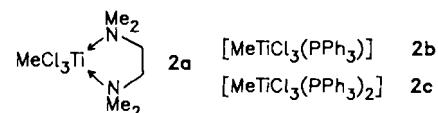
Von *Thomas Kauffmann**, *Thomas Abel* und
Martin Schreer

Untersuchungen über den Einfluß von Elektronen-donorverbindungen auf die Nucleophilie von $[\text{MeTiCl}_3]$ 1 gegenüber Aldehyden und Ketonen zeigten, daß die Nucleophilie wie in Schema 1 angegeben abnimmt^[2,3], d. h. die Verhältnisse sind umgekehrt wie bei Alkylolithiumverbindungen. Bei diesen Untersuchungen wurde gefunden^[3],

[MeTiCl₃] 1 in CH₂Cl₂, Et₂O, THF, DME, TMEDA
Alkyl I in TMEDA, DME, THF, Et₂O, C₆H₆,
→ abnehmende Nucleophilie

Schema 1 [4].

daß im Gegensatz zum tmeda-Komplex **2a** (methyliert in CH_2Cl_2 Aldehyde, gegen Ketone nahezu inert) die Triphenylphosphankomplexe **2b** und **2c** bei Umsetzungen mit



[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, Dipl.-Chem. T. Abel, Dipl.-Chem. M. Scherer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 26. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Umsetzungen von Phosphankomplexen der als Reinsubstanz eingesetzten Verbindung **1** mit Substratpaaren in CH_2Cl_2 bei -25°C (6 h).

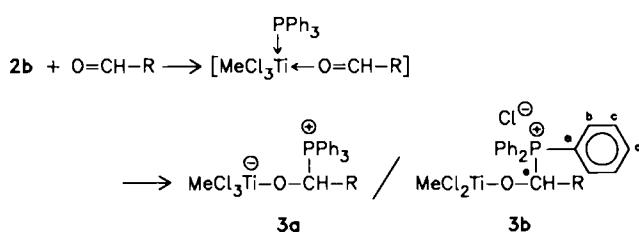
Substrate A/B	Ligand	Molverhältnis Ligand : 1 : A : B	Methylierungs- produkt [%]		Rückgewin- nung [%]	
			von A	von B	A	B
Heptanal/ 2-Hexanon	—	0 : 1 : 1 : 1	74	3	22	97
	PPH ₃	2 : 2 : 1 : 1	10	67	88	30
	PPH ₃	4 : 2 : 1 : 1 [a]	9	81	87	5
	dppe	2 : 2 : 1 : 1	4	51	90	44
	dppe	2 : 2 : 1 : 1 [a]	27	95	73	2
Heptanal/ Cyclohexanon	—	0 : 1 : 1 : 1	60	19	30	70
	PPH ₃	2 : 2 : 1 : 1 [a]	4	89	84	0
Cyclohexan- carbaldehyd/ 2-Hexanon	—	0 : 1 : 1 : 1	89	6	9	90
	PPH ₃	2 : 2 : 1 : 1 [a]	3	69	94	26
Cyclohexan- carbaldehyd/ Cyclohexanon	—	0 : 1 : 1 : 1	45	30	53	69
	PPH ₃	2 : 1 : 1 : 1	3	62	94	34
	PPH ₃	4 : 2 : 1 : 1	1	74	98	25
	PPH ₃	4 : 2 : 1 : 1 [a]	3	95	94	4
	dppe	1 : 1 : 1 : 1	17	61	81	39

[a] Umsetzung bei 0°C statt bei –25°C (6 h).

Aldehyd/Keton-Paaren stark bevorzugt das Keton methylieren (Tabelle 1).

Eine analoge Ketonselektivität wurde, etwas weniger deutlich ausgeprägt, bei dem aus *P,P*'-Ethylenbis(diphenylphosphoran) (dppe) und **1** entstehenden Komplex gefunden (Tabelle 1).

Die Ketonselektivität des Komplexes **2b** (Analoges gilt für **2c**) ist darauf zurückzuführen, daß bei Umsetzungen mit Aldehyden gemäß Schema 2 ein Phosphoniumalkoxy-



Schema 2. $R = n\text{-Hexyl}$.

komplex des Typs **3a** oder **3b** entsteht, so daß die Aldehydfunktion blockiert wird. Bei Ketonen dagegen wird nicht der Phosphanligand, sondern die Methylgruppe übertragen. Da bei der Umsetzung von **2b** mit Heptanal/2-Hexanon im Molverhältnis 1:1:1 (statt 2:1:1) 2-Hexanon noch zu 28% methyliert wird, ist anzunehmen, daß nicht nur **2b** sondern auch die daraus entstehenden Phosphoniumalkoxykomplexe **3a** oder **3b** methylierend wirken.

Die Annahme von Phosphoniumalkoxyverbindungen wie **3a** oder **3b** stützt sich auf folgende Befunde:

a) Im IR-Spektrum des aus **2b** und Heptanal in CH_2Cl_2 hergestellten Komplexes fehlt die bei ca. 1720 cm^{-1} zu erwartende Carbonylbande. Dafür findet man bei ca. 1120 cm^{-1} mehrere starke Banden, die C-O-Schwingungen zugeordnet werden können, da Übergangsmetallalkoxide im Bereich $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ stark absorbieren.

b) Das ^{31}P -NMR-Signal des aus **2b** und Heptanal in CDCl_3 gebildeten Komplexes ist im Vergleich zu dem von PPh_3 ($\delta = -6.0$) und **2b** ($\delta = 10.0$) stark tieffeldverschoben ($\delta = 20.0$), was klar eine Triphenylphosphoniumgruppe anzeigen (zum Vergleich: **4b**: $\delta = 17.6$).

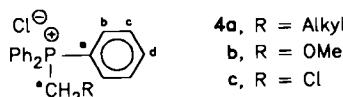
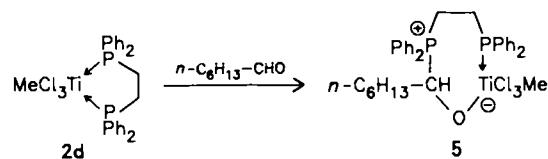


Tabelle 2. δ (^{13}C) und Kopplungskonstanten ^1J (^{31}P , ^{13}C) [Hz] (in Klammern) des aus **2b** und Heptanal in CDCl_3 gebildeten Komplexes **3** (20°C) sowie der Verbindungen **4** [5].

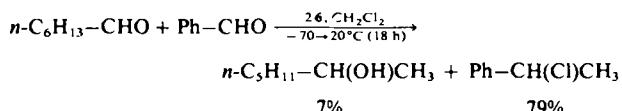
Verbindung	Indizierung gemäß 3b bzw. 4				
	°C	°C	°C	°C	°C
Komplex 3a/3b	116.9 (80.0)	134.0 (9.0)	130.0 (12.0)	135.0 —	85 (56)
4a	117–119 (80–89)	134 (9–11)	131 (12–13)	135 (3)	11–35
4b	117.0 (85.9)	136.6 (10.0)	131.1 (12.8)	135.9 (3.1)	66.2 (69.4)
4c	116.5 (88.3)	134.6 (10.2)	130.9 (13.0)	136.0 (3.0)	33.8 (56.8)

c) Im ^{13}C -NMR-Spektrum des aus **2b** und Heptanal in CDCl_3 gebildeten Komplexes sind die δ -Werte der Phenyl-C-Atome sehr ähnlich denen der Phosphoniumsalze **4⁽⁵⁾**. Das gleiche gilt für die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{H},\text{P},\text{C}}$ (Tabelle 2).

Tabelle 1 zeigt, daß bei Verwendung von 1+dppe (da bei dürfte der bekannte Komplex 2d^[16] entstehen) Aldehydgruppen weniger wirksam blockiert werden. Da 2d einen fünfgliedrigen, der zu 3a analoge Komplex 5 dagegen einen siebgliedrigen Ring aufweist, ist dies verständlich.

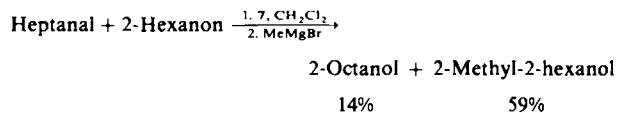


Zu **3a** / **3b** analoge Komplexe wurden auch bei der Einwirkung von $[\text{MeNbCl}_4(\text{PPh}_3)]$ **6**, $[\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)]$ **7** und $[\text{NbCl}_5(\text{PPh}_3)]$ auf Aldehyde spektroskopisch nachgewiesen. Der Niobkomplex **6** blockiert die Aldehydgruppe von Heptanal, aber (im Gegensatz zu **2b**) nicht die von Benzaldehyd. Dies ermöglichte die selektive Methylierung von Benzaldehyd nach Schema 3. Die zu **6** analogen Komplexe mit NPh_3 oder AsPh_3 statt PPh_3 blockierten die Aldehydgruppe von Heptanal nicht.



Schema 3 [7].

Mit dem Komplex 7 konnte Methylierung nach Schema 4 erreicht werden. Die Anwendungsbreite dieser besonders bequemen ketonselektiven Alkylierungsmethode wird gegenwärtig untersucht.



Schema 4 [3]. Reaktionstemperatur 0°C (6 h).

Reetz et al.^[8] beschrieben vergleichbare Möglichkeiten der Selektivitätsumkehrung durch in-situ-Blockierung von Aldehydgruppen: Für die selektive Allylierung einer Keto- in Gegenwart einer Aldehydfunktion als geeignet erwies sich das Reagens $[(allyl)Ti(NMe_2)_4MgCl]$ (Einstufenverfahren), während bei entsprechenden Alkylierungen die Aldehydfunktion durch Addition von $[Ti(NEt)_4]$ chemoselektiv blockiert und die Ketofunktion mit mäßig nucleophilen Reagentien alkyliert werden mußten (Zweistufen-

verfahren). Die in diesem Beitrag beschriebene Selektivitätsumkehrung durch Verwendung von Phosphankomplexen dürfte wegen der sehr einfachen Synthese der Reagenzien präparativ attraktiver sein.

Eingegangen am 7. März 1988 [Z 2650]

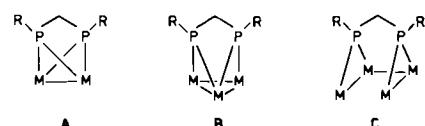
- [1] T. Kauffmann, R. Fobker, M. Wensing, *Angew. Chem. 100* (1988) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) Nr. 7.
 [2] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron 43* (1987) 2021, zit. Lit. 7b.
 [3] T. Abel, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
 [4] Die abnehmende Nucleophilie von 1 in der angegebenen Reihenfolge beruht auf der zunehmenden Blockierung von Koordinationsstellen, ohne daß es zur Heterolyse der $\text{Ti}-\text{CH}_3$ -Bindung kommt.
 [5] C. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 7736.
 [6] G. W. A. Fowles, D. A. Rice, J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc. A 1971*, 1920.
 [7] Wie bei der Umsetzung von Me_2NbCl_3 mit Benzaldehyd (J. D. Wilkins, *J. Organomet. Chem. 80* (1974) 357) wird auch bei der Reaktion von 6 mit Benzaldehyd nicht nur methyliert, sondern auch die OH-Gruppe durch Cl ersetzt. Für diesen Chlorierungsprozeß wurde ein Radikalmechanismus nachgewiesen: M. Schreer, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
 [8] M. T. Reetz, B. Wenderoth, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 5259; M. T. Reetz, B. Wenderoth, R. Peter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983*, 406; M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem. 106* (1982) 1.

$[\text{Cu}_8(\text{iPrPCH}_2\text{PiPr})_2\text{Cl}_4(\text{py})_5]$, ein neuartiger Cu^{+} -Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in $\mu_3\text{-PR}'\text{-Brücken}$ ($\text{R} = \text{iPr}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{PiPr}$)**

Von Franjo Gol, Peter C. Knüppel, Othmar Stelzer* und William S. Sheldrick

Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Methylenbisphosphane $\text{HRPCH}_2\text{PRH}^{[1]}$ lassen sich durch oxidative Additionen^[2] in difunktionelle Phosphidobrücke RPCH_2PR überführen, die bis zu vier Übergangsmetallatome binden können (A-C).



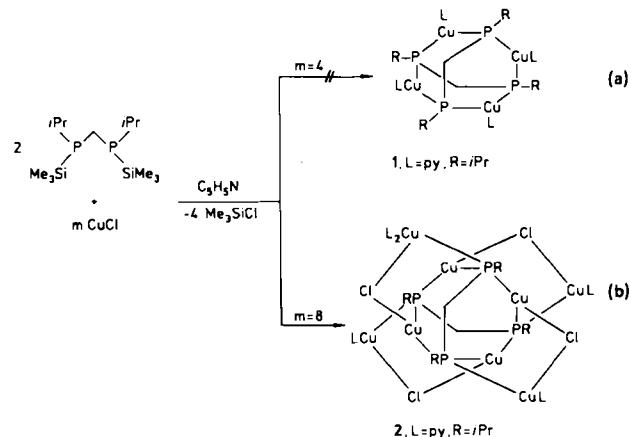
Versuche, vierkernige Komplexe des einwertigen Kupfers mit dianionischen PCP-Liganden durch Spaltung der P-Si-Bindungen in $(\text{Me}_3\text{Si})\text{iPrPCH}_2\text{PiPr}(\text{SiMe}_3)^{[3]}$ mit Kupferchlorid in Gegenwart von Pyridin entsprechend Reaktion (a) darzustellen, lieferten ein Produktgemisch. Wird dagegen CuCl im Überschuß ($\text{CuCl} : \text{Phosphanligand} = 4 : 1$) eingesetzt, so erhält man glatt den Cluster $[\text{Cu}_8(\text{iPrPCH}_2\text{PiPr})_2\text{Cl}_4(\text{py})_5]$ 2 [Reaktion (b)].

Der diamagnetische Cu_8 -Komplex 2 ist in CH_2Cl_2 -Lösung ein Nichtelektrolyt und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 25°C) ein Singulett bei $\delta = -61.1$, das durch den Quadrupoleffekt von $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ verbreitert ist (Halbwertsbreite ca. 50 Hz). Molekulargewichtsbestimmungen (osmometrisch in CH_2Cl_2) liefern niedrigere (ca. 850) als die für 2 zu erwartenden Werte (1369.95). Diese Befunde deuten darauf hin, daß einer der fünf Pyridinli-

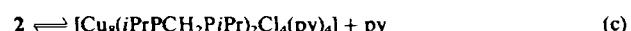
[*] Prof. Dr. O. Stelzer, Dipl.-Chem. F. Gol, Dipl.-Chem. P. C. Knüppel
 FB 9 (Anorganische Chemie) der Universität - Gesamthochschule Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Prof. Dr. W. S. Sheldrick
 Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Lineare Oligophosphaalkane, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 21. Mitteilung: [5].



ganden (siehe unten Diskussion der Struktur im Kristall) leicht abgespalten wird [Gleichgewichtsreaktion (c)].



Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse^[4] ist 2 aus einer zentralen $[\text{Cu}_4(\text{iPrPCH}_2\text{PiPr})_2]$ -Einheit aufgebaut, an die vier $\text{CuCl}(\text{py})_x$ -Einheiten ($x = 1, 2$) über $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ - und $\text{Cu}-\text{P}-\text{Cu}$ -Brücken angegliedert sind (Abb. 1).

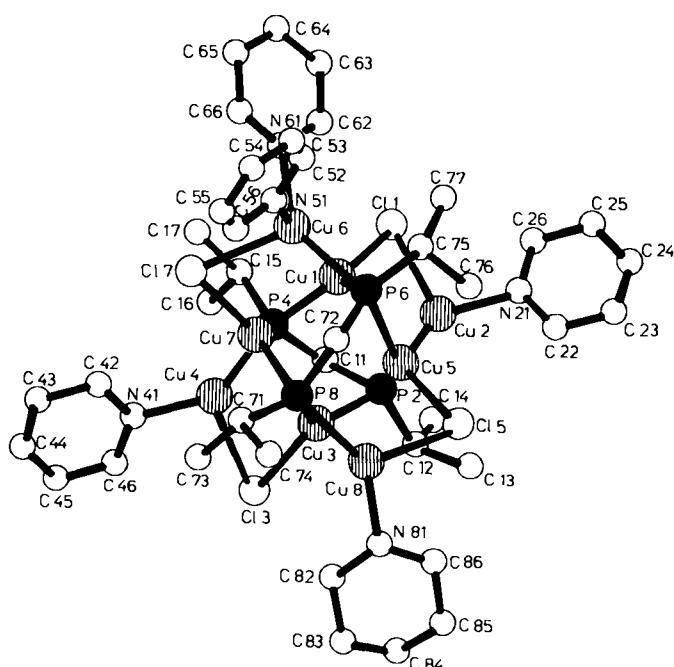


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall [4].

Die Cu-Atome Cu1, Cu3, Cu5 und Cu7 und P-Atome P2, P4, P6 und P8 bilden einen achtgliedrigen Ring mit verzerrter Wannenkonformation. P2 und P4 sowie P6 und P8 sind über CH_2 -Brücken spannungsfrei verknüpft (P2-C11-P4 105.1(4)°, P6-C72-P8 105.3(4)°, P2-C11 188.7(8), P4-C11 187.7(8), P6-C72 187.5(8), P8-C72 188.2(8) pm). Außer an Cu6 ist die Ligandenanordnung an den Kupferatomen verzerrt trigonal-planar (Summe der Bindungswinkel = 358.3 bis 359.8°). Von den beiden Pyridinliganden an Cu6 ist einer (N51) lockerer gebunden, wie der Vergleich der Bindungslängen Cu6-N51 (214.8(8) pm) und Cu6-N61 (205.2(8) pm) zeigt. Dieser Ligand dürfte in Lösungen von 2 bevorzugt abgespalten werden [vgl. Gleichgewicht (c)].