



Tabelle 1. Umsetzungen von Phosphankomplexen der als Reinsubstanz eingesetzten Verbindung **1** mit Substratpaaren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -25°C (6 h).

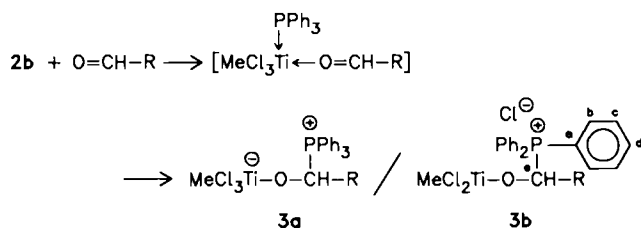
Substrate A/B	Ligand	Molverhältnis Ligand: 1:A:B	Methylierungsprodukt [%]		Rückgewinnung [%]	
			von A	von B	A	B
Heptanal/ 2-Hexanon	—	0:1:1:1	74	3	22	97
	PPh <sub>3</sub>	2:2:1:1	10	67	88	30
	PPh <sub>3</sub>	4:2:1:1 [a]	9	81	87	5
	dppe	2:2:1:1	4	51	90	44
Heptanal/ Cyclohexanon	—	0:1:1:1	60	19	30	70
	PPh <sub>3</sub>	2:2:1:1 [a]	4	89	84	0
	—	0:1:1:1	89	6	9	90
	PPh <sub>3</sub>	2:2:1:1 [a]	3	69	94	26
Cyclohexan- carbaldehyd/ 2-Hexanon	—	0:1:1:1	45	30	53	69
	PPh <sub>3</sub>	2:1:1:1	3	62	94	34
	PPh <sub>3</sub>	4:2:1:1	1	74	98	25
	PPh <sub>3</sub>	4:2:1:1 [a]	3	95	94	4
Cyclohexanon	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(diphenylphosphan) (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*-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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellten Komplexes fehlt die bei ca. 1720 cm<sup>-1</sup> zu erwartende Carbonylbande. Dafür findet man bei ca. 1120 cm<sup>-1</sup> mehrere starke Banden, die C-O-Schwingungen zugeordnet werden können, da Übergangsmetallalkoxide im Bereich 1000–1200 cm<sup>-1</sup> stark absorbieren.

b) Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal des aus **2b** und Heptanal in CDCl<sub>3</sub> gebildeten Komplexes ist im Vergleich zu dem von PPh<sub>3</sub> (δ = -6.0) und **2b** (δ = 10.0) stark tieffeldverschoben (δ = 20.0), was klar eine Triphenylphosphoniumgruppe anzeigt (zum Vergleich: **4b**: δ = 17.6).

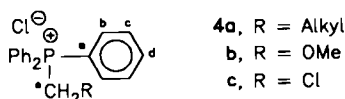
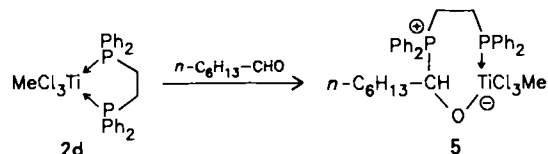


Tabelle 2. δ(<sup>13</sup>C) und Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) [Hz] (in Klammern) des aus **2b** und Heptanal in CDCl<sub>3</sub> gebildeten Komplexes **3** (20°C) sowie der Verbindungen **4** [5].

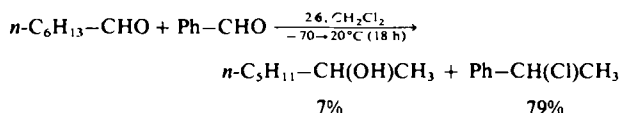
Verbindung	Indizierung gemäß <b>3b</b> bzw. <b>4</b>			
	<sup>a</sup> C	<sup>b</sup> C	<sup>c</sup> C	<sup>d</sup> C
Komplex <b>3a/3b</b>	116.9 (80.0)	134.0 (9.0)	130.0 (12.0)	135.0 — (56)
<b>4a</b>	117–119 (80–89)	134 (9–11)	131 (12–13)	135 (3)
<b>4b</b>	117.0 (85.9)	136.6 (10.0)	131.1 (12.8)	135.9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

c) Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des aus **2b** und Heptanal in CDCl<sub>3</sub> gebildeten Komplexes sind die δ-Werte der Phenyl-C-Atome sehr ähnlich denen der Phosphoniumsalze **4**<sup>[5]</sup>. Das gleiche gilt für die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>31P, 13C</sub> (Tabelle 2).

Tabelle 1 zeigt, daß bei Verwendung von **1** + dppe (da bei dürfte der bekannte Komplex **2d**<sup>[6]</sup> entstehen) Aldehydgruppen weniger wirksam blockiert werden. Da **2d** einen fünfgliedrigen, der zu **3a** analoge Komplex **5** dagegen einen siebengliedrigen Ring aufweist, ist dies verständlich.

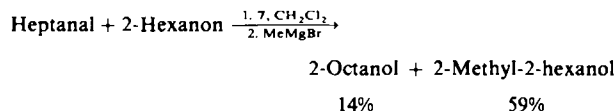


Zu **3a/3b** analoge Komplexe wurden auch bei der Einwirkung von [MeNbCl<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)] **6**, [TiCl<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)] **7** und [NbCl<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)] auf Aldehyde spektroskopisch nachgewiesen. Der Niobkomplex **6** blockiert die Aldehydgruppe von Heptanal, aber (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<sub>3</sub> oder AsPh<sub>3</sub> statt PPh<sub>3</sub> 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.<sup>[8]</sup> beschrieben vergleichbare Möglichkeiten der Selektivitätsumkehrung durch in-situ-Blockierung von Aldehydgruppen: Für die selektive Alkylierung einer Keto- in Gegenwart einer Aldehydfunktion als geeignet erwies sich das Reagens [(allyl)Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>MgCl] (Einstufenverfahren), während bei entsprechenden Alkylierungen die Aldehydfunktion durch Addition von [Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] 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 Reagentien präparativ attraktiver sein.

Eingegangen am 7. März 1988 [Z 2650]

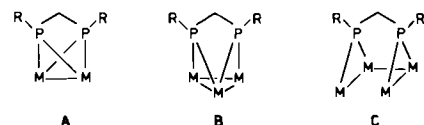
- [1] T. Kauffmann, R. Fobker, M. Wensing, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 7.
- [2] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* 43 (1987) 2021, zit. Lit. 7b.
- [3] T. Abel, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
- [4] Die abnehmende Nucleophilie von 1 in der angegebenen Reihenfolge beruht auf der zunehmenden Blockierung von Koordinationsstellen, ohne daß es zur Heterolyse der Ti-CH<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>NbCl<sub>3</sub> 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.

# [Cu<sub>8</sub>(iPrPCH<sub>2</sub>PiPr)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(py)<sub>5</sub>], ein neuartiger Cu<sup>I</sup>-Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in μ<sub>3</sub>-PRR'-Brücken (R = iPr, R' = CH<sub>2</sub>PiPr)\*\*

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

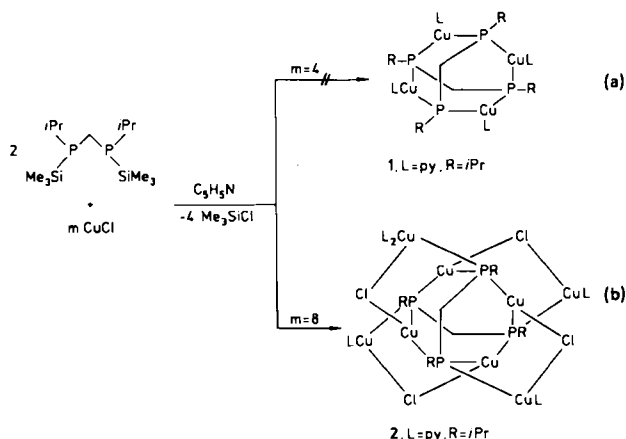
Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Methylenbisphosphane HRPCH<sub>2</sub>PRH<sup>[1]</sup> lassen sich durch oxidative Additionen<sup>[2]</sup> in difunktionelle Phosphidobridgen R<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>PR überführen, die bis zu vier Übergangsmetallatome binden können (A-C).

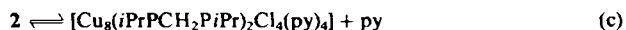


Versuche, vierkernige Komplexe des einwertigen Kupfers mit dianionischen PCP-Liganden durch Spaltung der P-Si-Bindungen in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>iPrPCH<sub>2</sub>PiPr(SiMe<sub>3</sub>)<sup>[3]</sup> mit Kupferchlorid in Gegenwart von Pyridin entsprechend Reaktion (a) darzustellen, lieferten ein Produktgemisch. Wird dagegen CuCl im Überschuß (CuCl:Phosphanligand = 4:1) eingesetzt, so erhält man glatt den Cluster [Cu<sub>8</sub>(iPrPCH<sub>2</sub>PiPr)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(py)<sub>5</sub>] 2 [Reaktion (b)].

Der diamagnetische Cu<sub>8</sub>-Komplex 2 ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung ein Nichtelektrolyt und zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C) ein Singulett bei δ = -61.1, das durch den Quadrupoleffekt von <sup>63</sup>Cu/<sup>65</sup>Cu verbreitert ist (Halbwertsbreite ca. 50 Hz). Molekulargewichtsbestimmungen (osmometrisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) liefern niedrigere (ca. 850) als die für 2 zu erwartenden Werte (1369.95). Diese Befunde deuten darauf hin, daß einer der fünf Pyridinlin-



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



Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> ist 2 aus einer zentralen [Cu<sub>4</sub>(iPrPCH<sub>2</sub>PiPr)<sub>2</sub>]-Einheit aufgebaut, an die vier CuCl(py)<sub>x</sub>-Einheiten (x = 1, 2) über Cu-Cl-Cu- und Cu-P-Cu-Brücken angegliedert sind (Abb. 1).

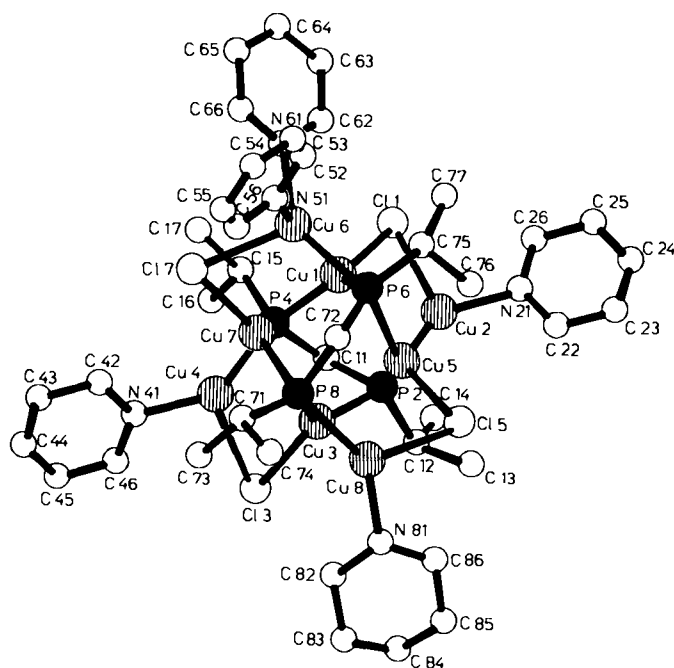


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall [4].

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<sub>2</sub>-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)].

\* 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].