

- [4] a) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in G. Wilkinson, R. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1987, Kapitel 13.4; b) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 31 (1980) 123.
- [5] E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 186, zit. Lit.
- [6] a) M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8751; b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* 110 (1988) 8729.
- [7] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8731.
- [8] Nach Einreichung dieser Zuschrift erfuhren wir von der Charakterisierung eines weiteren Imidotitan-Komplexes durch Roesky et al.; siehe vorhergehende Zuschrift: H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 6.
- [9] a) L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4710; b) L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* 9 (1990) 75; c) L. D. Durfee, J. E. Hill, J. L. Kerschner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3095.
- [10] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3602.
- [11] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.
- [12] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.57$  (sept.,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.49 (d,  $\text{CHMe}_2$ ), 8.79 (d, *ortho*-H des py), 5.67 (d, *meta*-H des py), 2.13, 1.13 (m, Pyrrolidin-H), 6.6–7.4 (m, Phenyl-H). Ausgewählte  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 161.7$  (Ti–N–C), 26.4 ( $\text{CHMe}_2$ ), 24.1 ( $\text{CHMe}_2$ ), 24.5, 46.2 (Pyrrolidin-C).
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3** ( $-100^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 14.234(4)$ ,  $b = 13.818(3)$ ,  $c = 23.087(6)$  Å,  $\beta = 95.99(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.162 \text{ g cm}^{-3}$ ; 6196 unabhängige Daten mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.065$ .
- [14] Im kürzlich strukturell charakterisierten einkernigen Alkylimidozirconium-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}i\text{Bu})(\text{thf})]$  beträgt der Zr–N-Abstand 182.6(4) pm [6b].
- [15] Ausgewählte spektroskopische Daten von **4**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.39$  (s,  $\text{NMe}_3$ ), 4.60 (sept.,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.48 (d,  $\text{CHMe}_2$ ), 8.77 (d, *ortho*-H des py), 5.73 (d, *meta*-H des py), 1.34, 2.33 (m, Pyrrolidin-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 68.0$  ( $\text{NMe}_3$ ), 32.3 ( $\text{NMe}_3$ ), 25.7 ( $\text{CHMe}_2$ ), 24.4 ( $\text{CHMe}_2$ ).
- [16] R. W. Chesnut, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* 6 (1987) 2019.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **5** ( $20^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.427(3)$ ,  $b = 18.722(3)$ ,  $c = 18.811(5)$  Å,  $\beta = 105.25(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.236 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2919 unabhängige Daten mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.048$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54481, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] Ausgewählte spektroskopische Daten von **6**: IR (Nujol):  $\hat{\nu}$  (NH) =  $3301 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.22$  (s, Ti–NHPh), 6.4–7.4 (m, Phenyl-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 161.4$  (Ti–N–C), 161.3 (Ti–O–C), 151.9 (*para*-C des py), 118.7–142.5 (Phenyl-C), 46.8, 25.3 (Pyrrolidin-C).
- [19] Auch bei Imidoniob-, -tantal-, und -wolfram-Komplexen wird keine Cyclometallierung des 2,6-Diphenylphenoxo-Liganden beobachtet. Siehe z. B. a) R. W. Chesnut, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 752; b) J. L. Kerschner, Y. S. Yu, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* 8 (1989) 1414.

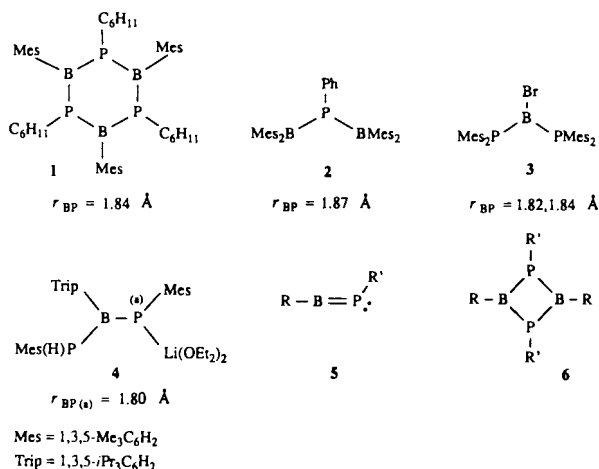
## Ein Allen-analoges Boranylidenphosphan mit B–P-Doppelbindung: 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranylidenphosphan-P-pentacarbonylchrom

Von Gerald Linti, Heinrich Nöth\*, Kurt Polborn und Robert T. Paine

Verbindungen mit Boratomen der Koordinationszahl zwei werden durch Doppelbindungen elektronisch stabilisiert. Um ihre Oligomerisierung zu unterdrücken, sind jedoch in

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. G. Linti, Dr. K. Polborn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Prof. Dr. R. T. Paine  
Department of Chemistry, University of Albuquerque  
New Mexico (USA)

den meisten Fällen zusätzlich sterisch anspruchsvolle Substituenten erforderlich. Beispiele hierfür sind Boroxane  $\text{R-B}\equiv\text{O}$  mit B–O-Dreifachbindung<sup>[1]</sup>, Imino- und Aminoiminoborane  $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ <sup>[2]</sup> bzw.  $\text{R}_2\text{N-B}\equiv\text{NR}'$ <sup>[3]</sup> mit B–N-Dreifachbindung sowie Alkylidenborane mit B–C-Doppelbindung<sup>[4]</sup>. Daß auch Elemente der 3. Reihe wie Phosphor Mehrfachbindungen zum Boratom bilden können, zeigen die Beispiele **1**–**4**<sup>[5–8]</sup>.



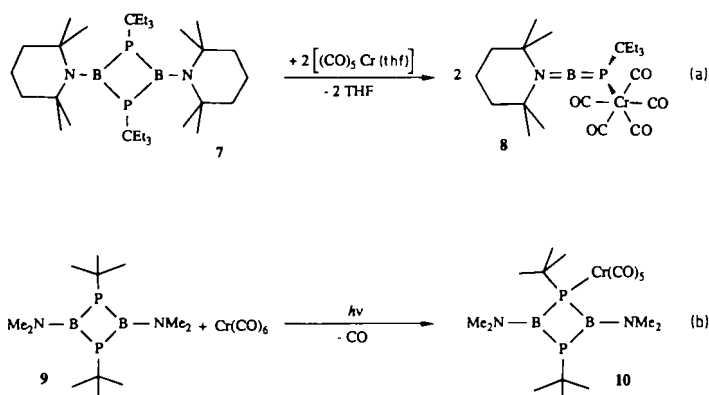
So ist ein ebener Triphosphatborin-Ring **1** mit planar koordinierten Phosphoratomen und relativ kurzen B–P-Bindungen (Mittel: 1.84 Å) ein überzeugender Beleg. Phosphoratom mit planarer Umgebung liegen auch im Diborylphosphan **2** und im borylierten Lithiumphosphid **4** vor, während in **3** die Phosphoratom noch leicht pyramidal koordiniert sind. Gemeinsames Merkmal dieser vier Verbindungen sind die dreifach koordinierten Boratome.

Trotz Einführung sehr sperriger Substituenten R und R' gelang es bisher nicht, Boranylidenphosphane **5** präparativ zugänglich zu machen. Bei Syntheseversuchen erhält man die dimeren 1,3,2,4-Diphosphadiboretane **6**<sup>[5]</sup>; auch mit Abfangreagentien ließ sich die Existenz von Verbindungen des Typs **5** nicht nachweisen. Einen Hinweis auf **5** als Zwischenstufe erhält man bei der Reaktion von *tert*-Butyllithium mit  $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{PH}(\text{Aryl})$ , die zum Boranylphosphanid  $[\text{tmp}t\text{BuB-P}(\text{Aryl})]\text{Li}$  ( $\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino}$ ;  $\text{Aryl} = 2,4,6\text{-}i\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) führt<sup>[9]</sup>.

Offenbar reichen die bisher gewählten Substituenten zur kinetischen Stabilisierung von Boranylidenphosphanen **5** noch nicht aus. Wir versuchten daher, das Phosphoratom in **5** durch Einführung eines zusätzlichen Liganden sterisch noch stärker zu belasten. Dazu setzten wir Verbindungen vom Typ **6** mit  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{thf})]$  bei Raumtemperatur um<sup>[10]</sup>. Im Falle von **7**<sup>[11]</sup> entsteht unter Ringsprengung in hoher Ausbeute das gelbe, am Phosphor komplexierte 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranylidenphosphan **8** [Gl. (a)].

Das sterisch weniger beanspruchte Diphosphadiboretan **9**<sup>[12]</sup> reagiert dagegen unter Belichtung mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  nur zum Komplex **10** [Gl. (b)]. Dieser Unterschied im Reaktionsverlauf spiegelt sich auch in den Massenspektren von **7** und **9** wider. Bei **7** ist das Radikalkation  $(\text{tmpB}=\text{PCEt}_3)^+\cdot$  Basispeak, d. h. das Diphosphadiboretan zerfällt in ein Boranylidenphosphan, während bei **9** kein Monomer  $(\text{Me}_2\text{NB}=\text{PCMe}_3)^+\cdot$  beobachtet wird<sup>[12]</sup>.

Die Abschirmung des Boratoms in **8** unterscheidet sich nur wenig von der in **7**:  $\Delta\delta^{11}\text{B}$  beträgt nur 3. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal ist um  $\Delta\delta = 25$  nach höherem Feld verschoben.  $^1\text{H-}$



und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren legen ein symmetrisches Molekül **8** nahe. Die NMR-Daten allein ergeben aber keinen überzeugenden Beleg für den Strukturvorschlag. Liegt in **8** eine echte  $\text{P}(\pi)\text{-P}(\pi)$ -Bindung zwischen Bor und Phosphor vor, dann muß ( $\text{tmp})=\text{B}=\text{P}(\text{CET}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$  wie das N-Analogon ( $\text{tmp})=\text{B}=\text{N}(\text{CMe}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[13]</sup> Allenstruktur aufweisen. Wie die Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> zeigt, ist die NBP-Einheit ( $176.1(3)^\circ$ ) fast linear mit nahezu orthogonaler Anordnung der Ebenen C1-N-C5 und Cr-P-C10 (Winkel der Ebenennormalen:  $96.0^\circ$ ) (Abb. 1). Der Doppelbindungscharak-

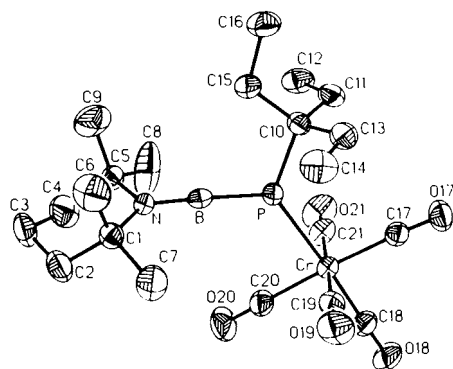


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit, H-Atome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ : B-P 1.743(5), B-N 1.339(5), P-C10 1.885(4), P-Cr 2.420(1); N-B-P 176.1(3), B-P-C10 109.0(2), B-P-Cr 123.1(2), C10-P-Cr 127.6(1), B-N-C1 119.8(3), B-N-C5 120.0(3).

ter der B-N-Bindung folgt aus dem sehr kurzen B-N-Abstand von 1.339(5) Å. Mit 1.743(5) Å liegt auch eine sehr kurze B-P-Bindung vor; sie ist 0.06 Å kürzer als die kürzeste bisher bekannte B-P-Bindung mit Doppelbindungscharakter in **4**<sup>[15]</sup> und 0.18 Å kürzer als in **7**<sup>[11]</sup>; dies entspricht dem Übergang von einer Einfach- zu einer Doppelbindung. In Einklang mit einer B-P-Doppelbindung ist auch der Befund, daß die Summe der Bindungswinkel am Phosphor innerhalb der Meßgenauigkeit  $360^\circ$  beträgt. Die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Phosphor-Substituenten bewirken unterschiedliche Bindungswinkel. Mit  $109.0^\circ$  weicht der Winkel B-P-C10 vom idealen  $120^\circ$ -Winkel für  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung deutlich ab. Daraus wird ersichtlich, daß die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe zusätzlich dadurch zur räumlichen Abschirmung des Boratoms beiträgt, daß sie den 1,1-Diethylpropyl-Rest in Richtung des  $\text{N}=\text{B}=\text{P}$ -Systems abdrängt. In dem zu **8** isoelektronischen Phosphaallenkomplex  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{P}(\text{Aryl})\text{-Ni}(\text{CO})_3$ <sup>[16]</sup> ist das Allen-Gerüst gegenüber dem des freien Phosphaallens kaum verändert<sup>[17]</sup>.

MNDO-Rechnungen sagen für die Dimerisierung von Boranylidphosphanen **5** ( $\text{R}=\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$ ) zu 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen **6** eine geringe Energiebarriere von nur  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  voraus. Diese liegt damit um über  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als für Iminoborane  $\text{RN}=\text{BR}'$ <sup>[18]</sup>. Einer der Gründe hierfür ist, daß sich die Struktur von Boranylidphosphanen im Grundzustand (gewinkelt) von der linearen Iminoboranstruktur deutlich unterscheidet<sup>[10]</sup>. Dennoch sollten Boranylidphosphane mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten in der Gasphase erzeugbar sein<sup>[10]</sup>, denn gasförmige Boranylidensulfane vom Typ  $\text{XB}=\text{S}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ )<sup>[19]</sup> sind sehr gut charakterisiert. Die Existenz dieser Schwefelverbindungen als Zwischenprodukte in Lösung ist durch Abfangreaktionen sichergestellt<sup>[20]</sup>. Eine kinetische Stabilisierung von Boranylidensulfanen durch sperrige Substituenten, in Analogie zu der von Boranylidphosphanen **5**, dürfte erheblich schwieriger sein. Hingegen berechtigt die Charakterisierung von **8** zu der Hoffnung, daß auch Boranylidensilane  $\text{RB}=\text{SiR}'_2$  isolierbar sein werden<sup>[21]</sup>.

### Experimentelles

**8**: 1.52 g (6.9 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 50 mL THF mit einer Quecksilberdampftauchlampe (Hanovia S 200 W) bestrahlt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Lösung zu 0.67 g (1.19 mmol) **7** in 20 mL Hexan pipettiert. Nach fünftägigem Rühren war die Reaktion beendet ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle). Von der nunmehr rotorangen Lösung kondensiert man im Ölpumpenvakuum alles Flüchtige ab. Extrahieren des Rückstands mit 50 mL Pentan führt nach Filtrieren zu einer gelben Lösung, aus der bei  $-20^\circ\text{C}$  0.97 g (86%) **8** in intensiv gelben Prismen auskristallisieren; Fp. =  $95\text{--}98^\circ\text{C}$ . – NMR-Daten ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , Bruker AC 200):  $\delta^{11}\text{B} = 62.9$  ( $h_{1/2} = 540 \text{ Hz}$ );  $\delta^{31}\text{P} = -45.3$  ( $h_{1/2} = 340 \text{ Hz}$ );  $\delta^{13}\text{C} = 218.3$  (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 14 \text{ Hz}$ , *cis*-CO), 211.5 (*trans*-CO), 55.9 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 8 \text{ Hz}$ , C-1,5), 37.9 (C-2,4), 33.4 (d,  $^4J(\text{P},\text{C}-6) = 3 \text{ Hz}$ ), 32.4 (d,  $^4J(\text{P},\text{C}-9) = 2 \text{ Hz}$ ), 16.5 (C-4), 46.6 (d,  $^1J(\text{P},\text{C}-10) = 5 \text{ Hz}$ ), 30.3 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}-11) = 4 \text{ Hz}$ ), 9.3 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}-12) = 5 \text{ Hz}$ );  $\delta^1\text{H} = 1.32, 1.16$  (je 6H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.06 (6H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.53 (m, 6H,  $\text{PCCCH}_2$ ), 0.89 (t, 9H,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCCCH}_2\text{CH}_3$ ).

**10**: Eine Suspension von 0.31 g (1.1 mmol) **9** und 0.58 g (2.7 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 30 mL Hexan wird mit einer Quecksilberdampftauchlampe (Hanovia S 200 W) unter Eiskühlung bis zum Ende der CO-Entwicklung (eine Stunde, Gasbürette: 1.2 mmol) bestrahlt. Der Zusatz von 5 mL THF und erneutes Belichten liefern weitere 0.8 mmol CO. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert; bei  $-78^\circ\text{C}$  fällt das Produkt als sandfarbenes Pulver (Ausbeute 0.36 g, 70%) aus. Fp. =  $120^\circ\text{C}$  (Zers.). – NMR-Daten ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , Bruker AC 200):  $\delta^{11}\text{B} = 45.9$  ( $h_{1/2} = 300 \text{ Hz}$ );  $\delta^{31}\text{P} = -34.5$ ,  $-42.0$  ( $h_{1/2}$  je 300 Hz);  $\delta^{13}\text{C} = 45.6$  (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{NMe}_2$ ), 45.3 (dd,  $^3J(\text{P}_\text{a},\text{C}) = 6$ ,  $^3J(\text{P}_\text{b},\text{C}) = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{NMe}_2$ ), 35.9 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ), 32.9 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ), quartäre C-Atome nicht beobachtet, da mit DEPT gemessen;  $\delta^1\text{H} = 2.82$  (d,  $^4J(\text{P},\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{NMe}_2$ ), 2.68 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 1.30, 1.15 (jeweils dd,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 9.5$ ,  $^5J(\text{P},\text{H}) = 0.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ).

Eingegangen am 29. Dezember 1989 [Z 3715]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 15038-41-2;  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 13007-92-6; **7**, 102651-91-2; **8**, 126821-93-0; **9**, 112438-33-2; **10**, 126821-94-1.

- [1] M. Groteklaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 121 (1988) 809; K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 93 (1982) 38; D. C. Frost, C. Kirby, W. M. Lau, A. McDowell, W. P. C. Westwood, *J. Mol. Struct.* 100 (1983) 87.
- [2] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.
- [3] H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1603.
- [4] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877; G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1065; B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, B. Wagner, *Chem. Ber.* 100 (1987) 659; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1069.
- [5] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 114; *Angew. Chem.* 99 (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1270; R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1306.
- [6] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3919.

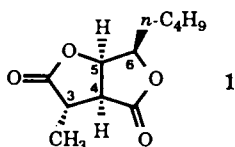
- [7] H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Meindl, S. König, C. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 373.  
 [8] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817.  
 [9] C. Courét, J. Escudie, B. Garrigues, M. Lazraq, J. Satgé, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1230.  
 [10] A. H. Cowley, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 129; A. M. Arif, J. E. Boggs, A. H. Cowley, J. G. Lee, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6083; in dieser Arbeit werden unter anderem massenspektrometrisch  $\text{tmpBPC}_6\text{H}_7\text{tBu}$  als Thermolyseprodukt nachgewiesen und eine Reaktion zwischen  $(\text{tmpBPC}_6\text{H}_7\text{tBu})_2$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erwähnt; die Reaktionsprodukte wurden aber nicht charakterisiert.  
 [11] P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2681.  
 [12] P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber.* 121 (1988) 871.  
 [13] U. Wietelmann, *Dissertation*, Universität München 1986.  
 [14] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **8**: Einkristalle unter Argon in Glaskapillaren montiert. Zur Röntgenstrukturbestimmung diente ein Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS auf einer DEC-VAX II durchgeführt.  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BCrNO}_3\text{P}$ ,  $M = 473.3$ , Abmessungen des Einkristalls:  $0.2 \times 0.45 \times 0.35 \text{ mm}$ , Meßtemperatur  $20^\circ\text{C}$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.015(2)$ ,  $b = 14.851(2)$ ,  $c = 15.752(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.22(2)^\circ$ ,  $V = 2576.3(5) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 5.21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega$ -Abtastung, Meßbereich:  $2\theta = 4-46^\circ$  in  $\pm hkl$ , Scanbreite:  $0.8 + 0.35 \tan\theta$ , variable Meßgeschwindigkeit:  $90 \text{ s max.}$ , 3802 gemessene Reflexe, interne Konsistenz: 0.019, 3317 symmetrieunabhängige Reflexe, 2891 Reflexe mit  $F \geq 4\sigma(F)$  als beobachtet eingestuft. Strukturlösung mit Direkten Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome.  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.055$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.000235 F^2$ ,  $\Delta/\sigma = 0.048$ , größte Restelektronendichte:  $0.68 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54482, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [15]  $\text{K}_2\text{BP}_2$  enthält ein dem System **8** verwandtes lineares  $\text{P}=\text{B}=\text{P}$ -Anion, dessen B-P-Bindung mit  $1.767 \text{ \AA}$  etwas länger als die in **8** ist: H. G. von Schnering, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* 102 (1990) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 65.  
 [16] R. Appel, F. Knoch, V. Winkhaus, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) 93.  
 [17] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.  
 [18] P. Kölle, *Dissertation*, Universität München 1987.  
 [19] R. W. Kirk, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 18; E. F. Pearson, R. V. McCormick, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1619; E. F. Pearson, C. L. Norris, W. H. Flygare, *ibid.* 60 (1974) 1761; H. W. Kroto, R. J. Sufolk, N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* 22 (1973) 495; C. Kirby, H. W. Kroto, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 19; C. Kirby, H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* 83 (1980) 1.  
 [20] W. Rattay, *Dissertation*, Universität München 1985.  
 [21] V. Hyna, *Dissertation*, Universität München 1989.

## Doppelt stereodifferenzierende Hiyama-Addition mit ungleichsinnigen Reaktanten; enantio- und diastereokontrollierte Synthese von Dihydrocanadensolid\*\*

Von Johann Mulzer\* und Lars Kattner

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

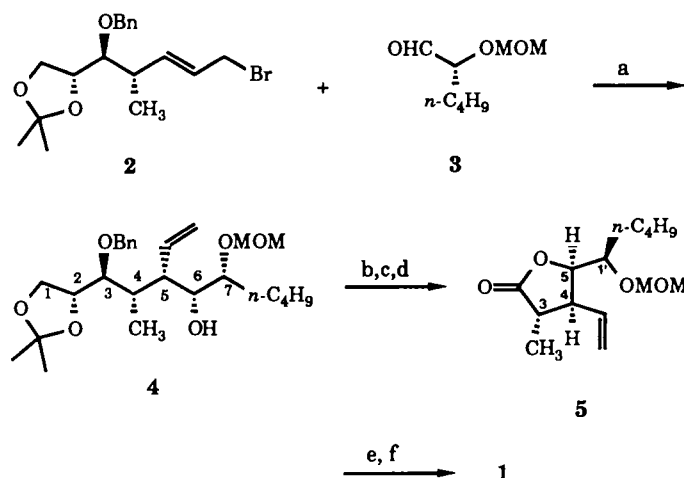
Dihydrocanadensolid **1**, ein Metabolit von *Penicillium canadense*<sup>[1]</sup>, ist wegen seiner vier Chiralitätszentren und der



[\*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. L. Kattner  
 Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
 Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

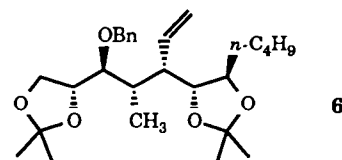
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.

bicyclischen Paraconsäurelacton-Struktur ein reizvolles Syntheseziel. Die zunächst vorgenommene Konfigurationszuordnung von **1**<sup>[1]</sup> wurde später revidiert<sup>[2, 3]</sup>, die Konfiguration ist aber bis heute nicht eindeutig geklärt. Die physiologischen Eigenschaften der Verbindung sind unbekannt. Wir berichten hier über die Totalsynthese von natürlichem **1** und seinem Enantiomer (Schema 1).



Schema 1. a)  $\text{CrCl}_3/\text{LiAlH}_4$ , THF,  $0^\circ\text{C}$ , 36 h, 63%; b)  $\text{Na}/\text{NH}_3$ , THF,  $-40^\circ\text{C}$ , 20 min, 86%; c) Pyridinium-*p*-tosylat (PPTS), MeOH,  $22^\circ\text{C}$ , 24 h, 64%; d)  $\text{H}_2\text{IO}_6$ ,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ ,  $22^\circ\text{C}$ , 10 min; Pyridinium-chlorochromat (PCC),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $22^\circ\text{C}$ , 2 h, 85%; e)  $\text{HCl}/\text{MeOH}/\text{THF}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 1 h, 98%; f)  $\text{O}_3/\text{PPh}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ; PCC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $22^\circ\text{C}$  2 h, 67%.

Schlüsselschritt ist die Hiyama-Addition<sup>[4]</sup> des Allylbromid-Derivats **2** an den Aldehyd **3** (MOM = Methoxymethyl). Beide Komponenten sind in wenigen Schritten aus (*R*)-2,3-Isopropylidenglycerinaldehyd in reiner Form zugänglich<sup>[5]</sup> und reagieren hoch stereoselektiv ( $>97\%$  laut  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse) zum Addukt **4** (Tabelle 1). Dies ist die erste Hiyama-Reaktion eines chiral substituierten acyclischen Allylbromid-Derivats<sup>[6]</sup>. Die Konfiguration am neuen Chiralitätszentrum C-6 wurde durch Überführung von **4** in das Di-Acetal **6** bewiesen, in dem die Zentren C-6 und C-7



konformativ so weit festgelegt sind, daß durch NOE-Differenzspektroskopie die *trans*-Stellung von 6-H und 7-H nachgewiesen werden konnte. Die relative Konfiguration an C-5/6 folgt aus der gelungenen Überführung des Monolactons **5** in das Bislacton **1**, die nur im Falle der *cis*-Anellierung möglich ist<sup>[2]</sup> (Schema 1).

Das Zustandekommen der all-*syn*-Anordnung<sup>[7]</sup> an den Chiralitätszentren C-4 bis C-6 in **4** läßt sich folgendermaßen erklären. Die relative Konfiguration an C-4/5 ist das Resultat der durch die Chiralitätszentren von **2** ausgeübten diastereofacialen Steuerung, die sich mit einem Felkin-Anh-analogen Übergangszustand **7**<sup>[8]</sup> interpretieren läßt. Die relative Konfiguration an C-5/6 entspricht der normalen „simplen Diastereoselektion“ der Hiyama-Reaktion<sup>[9]</sup>. Da C-7 mit