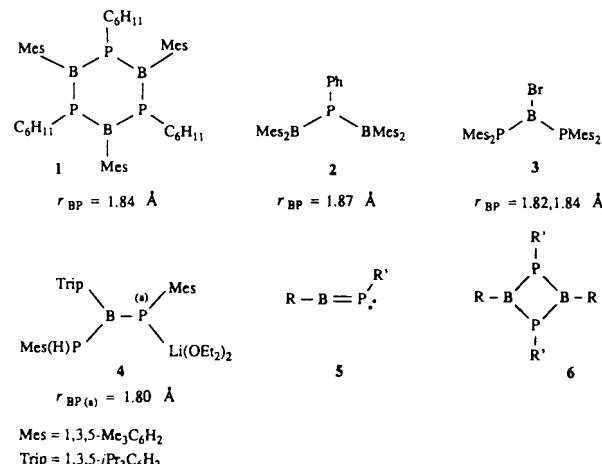


- [4] a) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in G. Wilkinson, R. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1987, Kapitel 13.4; b) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 31 (1980) 123.
- [5] E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 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. Noltmeyer, *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, C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 4.57$ (sept., CHMe_2), 1.49 (d, 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 (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 161.7$ (Ti=N-C), 26.4 (CHMe_2), 24.1 (CHMe_2), 24.5, 46.2 (Pyrrolidin-C).
- [13] Kristallstrukturanalyse von 3 (−100 °C): Raumgruppe P_2_1/n , $a = 14.234(4)$, $b = 13.818(3)$, $c = 23.087(6)$ Å, $\beta = 95.99(1)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.162$ 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 [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NtBu})(\text{thf})$] beträgt der Zr-N-Abstand 182.6(4) pm [6b].
- [15] Ausgewählte spektroskopische Daten von 4: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 1.39$ (s, NCMe_3), 4.60 (sept., CHMe_2), 1.48 (d, CHMe_2), 8.77 (d, *ortho*-H des py), 5.73 (d, *meta*-H des py), 1.34, 2.33 (m, Pyrrolidin-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 68.0$ (NCMe_3), 32.3 (NCMe_3), 25.7 (CHMe_2), 24.4 (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 °C): Raumgruppe P_2_1/n , $a = 11.427(3)$, $b = 18.722(3)$, $c = 18.811(5)$ Å, $\beta = 105.25(1)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.236$ 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): $\tilde{\nu}$ (NH) = 3301 cm^{−1}; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 8.22$ (s, Ti-NHPh), 6.4–7.4 (m, Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 30 °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-Diphenylphenoxy-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.

den meisten Fällen zusätzlich sterisch anspruchsvolle Substituenten erforderlich. Beispiele hierfür sind Boroxane $\text{R-B}\equiv\text{O}$ mit B-O-Dreifachbindung^[11], Imino- und Aminominoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}'^{[12]}$ bzw. $\text{R}_2\text{N-B}\equiv\text{NR}'^{[13]}$ mit B-N-Dreifachbindung sowie Alkylidienborane mit B-C-Doppelbindung^[14]. Daß auch Elemente der 3. Reihe wie Phosphor Mehrfachbindungen zum Boratom bilden können, zeigen die Beispiele 1–4^[5–8].



So ist ein ebener Triphosphatboriran-Ring **1** mit planar koordinierten Phosphoratomen und relativ kurzen B-P-Bindungen (Mittel: 1.84 Å) ein überzeugender Beleg. Phosphoratome mit planarer Umgebung liegen auch im Diborylphosphoran **2** und im borylierten Lithiumphosphid **4** vor, während in **3** die Phosphoratome 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-Diphosphadiborene **6**^[15]; auch mit Afsangereagentien 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 tmpB(Cl)PH(Aryl), die zum Boranylphosphanid [tmpBuB-P(Aryl)]Li (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino; Aryl = 2,4,6-iBu₃C₆H₂) führt^[9].

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 [(CO)₅Cr(thf)] bei Raumtemperatur um^[10]. Im Falle von **7**^[11] entsteht unter Ringsprengung in hoher Ausbeute das gelbe, am Phosphor komplexierte 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranyliden-phosphan **8** [Gl. (a)].

Das sterisch weniger beanspruchte Diphosphadiboretan **9**^[12] reagiert dagegen unter Belichtung mit Cr(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 (tmpB=PCEt₃)^{•+} Basispeak, d. h. das Diphosphadiboretan zerfällt in ein Boranylidenphosphan, während bei **9** kein Monomer (Me₂NB=PCMe₃)^{•+} beobachtet wird^[12].

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

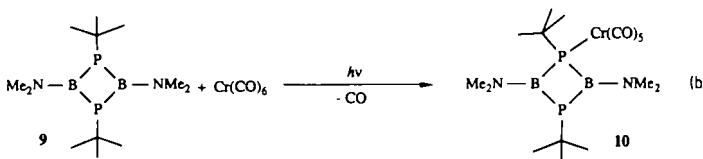
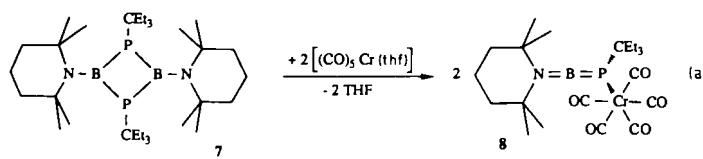
Ein Allen-analoges Boranylidenphosphan mit B-P-Doppelbindung: 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranyliden-phosphan-P-pentacarbonylchrom

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)



und ^{13}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 P(π)-P(π)-Bindung zwischen Bor und Phosphor vor, dann muß (tmp)=B=P(CEt₃)Cr(CO)₅, wie das N-Analogen (tmp)=B=N(CMe₃)Cr(CO)₅^[13] Allenstruktur aufweisen. Wie die Röntgenstrukturanalyse^[14] 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 Ebennormalen: 96.0°) (Abb. 1). Der Doppelbindungscharakter

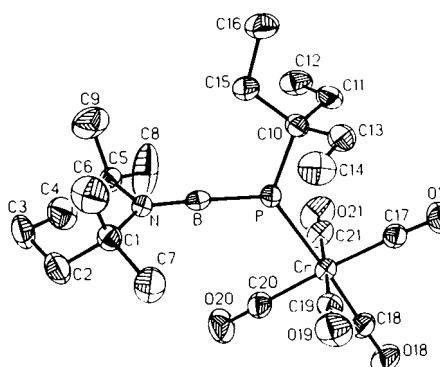


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit, H-Atome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B-P 1.743(5), B-N 1.339(5), P-C10 1.885(4), P-Cr 2.420(1); N-B-P 176.1(3), B-P-C10 109.0(2), B-P-Cr 123.1(2), C10-P-Cr 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**^[15] und 0.18 Å kürzer als in **7**^[11]; 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° beträgt. Die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Phosphor-Substituenten bewirken unterschiedliche Bindungswinkel. Mit 109.0° weicht der Winkel B-P-C10 vom idealen 120°-Winkel für sp^2 -Hybridisierung deutlich ab. Daraus wird ersichtlich, daß die Cr(CO)₅-Gruppe zusätzlich dadurch zur räumlichen Abschirmung des Boratoms beiträgt, daß sie den 1,1-Diethylpropyl-Rest in Richtung des N=B=P-Systems abdrängt. In dem zu **8** isoelektronischen Phosphaallenkomplex $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{P}(\text{Aryl})\text{Ni}(\text{CO})_3$ ^[16] ist das Allen-Gerüst gegenüber dem des freien Phosphaallens kaum verändert^[17].

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

Experimentelles

8: 1.52 g (6.9 mmol) Cr(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 fünfständigem Rühren war die Reaktion beendet (^{31}P -NMR-Kontrolle). Von der nunmehr rotarangen Lösung kondensiert man im Ölumpenvakuum alles Flüssige ab. Extrahieren des Rückstands mit 50 mL Pentan führt nach Filtrieren zu einer gelben Lösung, aus der bei -20°C 0.97 g (86%) **8** in intensiv gelben Prismen auskristallisiert; Fp. = 95–98 °C. – NMR-Daten (C_6D_6 , 25 °C, Bruker AC 200): $\delta^{11}\text{B} = 62.9$ ($h_{1/2} = 540$ Hz); $\delta^{31}\text{P} = -45.3$ ($h_{1/2} = 340$ Hz); $\delta^{13}\text{C} = 218.3$ (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, cis-CO), 211.5 (*trans*-CO), 55.9 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8$ Hz, C-1,5), 37.9 (C-2,4), 33.4 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}-6) = 3$ Hz), 32.4 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}-9) = 2$ Hz), 16.5 (C-4), 46.6 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}-10) = 5$ Hz), 30.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}-11) = 4$ Hz), 9.3 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}-12) = 5$ Hz); $\delta^1\text{H} = 1.32, 1.16$ (je 6 H, NCCH₃), 1.06 (6 H, NCCH₂), 1.53 (m, 6 H, PCCH₂), 0.89 (t, 9 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, PCCH₂CH₃).

10: Eine Suspension von 0.31 g (1.1 mmol) **9** und 0.58 g (2.7 mmol) Cr(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°C fällt das Produkt als sandfarbenes Pulver (Ausbeute 0.36 g, 70%) aus. Fp. = 120 °C (Zers.). – NMR-Daten (C_6D_6 , 25 °C, Bruker AC 200): $\delta^{11}\text{B} = 45.9$ ($h_{1/2} = 300$ Hz); $\delta^{31}\text{P} = -34.5, -42.0$ ($h_{1/2}$ je 300 Hz); $\delta^{13}\text{C} = 45.6$ (t, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8$ Hz, NMe₂), 45.3 (dd, $^3\text{J}(\text{P}_a,\text{C}) = 6, ^3\text{J}(\text{P}_b,\text{C}) = 8$ Hz, NMe₂), 35.9 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz, CMe₃), 32.9 (d, $^2\text{J}(\text{P}_a,\text{C}) = 5$ Hz, CMe₃), quartäre C-Atome nicht beobachtet, da mit DEPT gemessen; $\delta^1\text{H} = 2.82$ (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 1.5$ Hz, NMe₂), 2.68 (s, NMe₂), 1.30, 1.15 (jeweils dd, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9.5, ^5\text{J}(\text{P},\text{H}) = 0.5$ Hz, CMe₃).

Eingegangen am 29. Dezember 1989 [Z 3715]

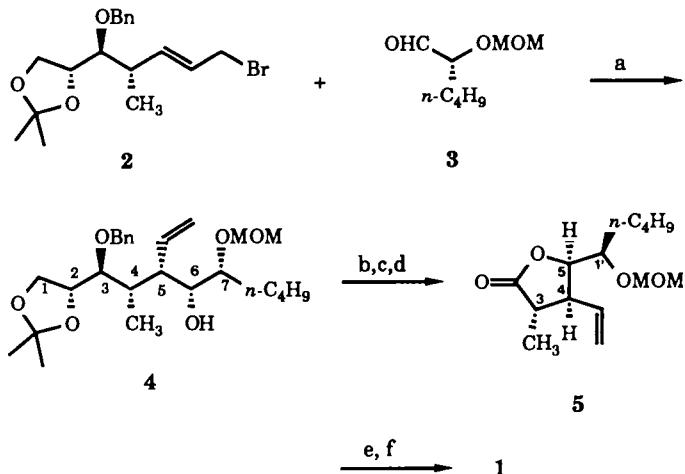
CAS-Registry-Nummern:

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

- [1] M. Grotekaes, 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.

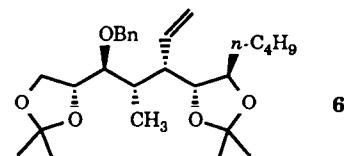
- [7] H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Meindl, S. König, C. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 373.
[8] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817.
[9] C. Courét, J. Escudie, B. Garrigues, M. Lazraq, J. Satgé, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1230.
[10] A. 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 tmpBPC₆H₂tBu₃ als Thermolyseprodukt nachgewiesen und eine Reaktion zwischen (tmpBPC₆H₂tBu₃)₂ und Fe₂(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-CAD-4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Alle Berechnungen wurden mit dem Programm paket SHELLXTL-PLUS auf einer DEC-VAX II durchgeführt. C₂₁H₃₃BCrNO₃P, $M = 473.3$, Abmessungen des Einkristalls: $0.2 \times 0.45 \times 0.35 \text{ mm}$, Meßtemperatur 20°C, monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.015(2)$, $b = 14.851(2)$, $c = 15.752(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.22(2)^\circ$, $V = 2576.3(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu = 5.21 \text{ cm}^{-1}$. ω -Abstastung, Meßbereich: $2\theta = 4 - 46^\circ$ in $\pm hkl$, Scanbreite: $0.8 + 0.35 \tan\theta$, variable Meßgeschwindigkeit: 90 s max., 3802 gemessene Reflexe, interne Konsistenz: 0.019, 3317 symmetrieeunabhängige Reflexe, 2891 Reflexe mit $F \geq 4\sigma(F)$ als beobachtet eingeschlossen. Strukturlösung mit Direkten Methoden, anisotropie 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 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] K₂BP₂ enthält ein dem System **8** verwandtes lineares P=B=P-Anion, dessen B-P-Bindung mit 1.767 Å 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.

bicyclischen Paraconsäurelacton-Struktur ein reizvolles Syntheseziel. Die zunächst vorgenommene Konfigurationszuordnung von **1**^[1] wurde später revidiert^[2, 3], 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°C , 36 h, 63%; b) Na/NH_3 , THF, -40°C , 20 min, 86%; c) Pyridinium-p-tosylat (PPTS), MeOH, 22°C , 24 h, 64%; d) H_3IO_6 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, 22°C , 10 min; e) Pyridinium-chlorochromat (PCC), CH_2Cl_2 , 22°C , 2 h, 85%; f) $\text{HCl}/\text{MeOH}/\text{THF}$, 60°C , 1 h, 98%; g) O_3/PPH_3 , CH_2Cl_2 , -78°C ; h) PCC, CH_2Cl_2 , 22°C , 2 h, 67%.

Schlüsselschritt ist die Hiyama-Addition^[4] 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^[5] und reagieren hoch stereoselektiv (> 97% laut ¹H- und ¹³C-NMR-Analyse) zum Addukt **4** (Tabelle 1). Dies ist die erste Hiyama-Reaktion eines chiral substituierten acyclischen Allylbromid-Derivats^[6]. 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

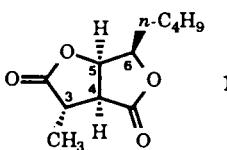


Doppelt stereodifferenzierende Hiyama-Addition mit ungleichsinnigen Reaktanten; enantio- und diastereokontrollierte Synthese von Dihydrocanadensolid **

Von Johann Mulzer* und Lars Kattner

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Dihydrocanadensolid **1**, ein Metabolit von *Penicillium canadense*^[1], 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.

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^[2] (Schema 1).

Das Zustandekommen der all-syn-Anordnung^[7] 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**^[8] interpretieren läßt. Die relative Konfiguration an C-5/6 entspricht der normalen „simpelen Diastereoselektion“ der Hiyama-Reaktion^[9]. Da C-7 mit