

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ^[7], die mit Blick auf die in Tabelle 1 zusammengefaßten chemischen Verschiebungen sorgfältig ausgewertet wurden. Sie zeigten reproduzierbar Aufspaltungen schwacher Resonanzsignale, die den π -Isomeren vom Typ II (II/III ca. 99/1) zugeordnet werden können.

Demzufolge ist die thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Bindungsselektivität aliphatischer Aldehyde beträchtlich größer als die aromatischer Aldehyde. Dementsprechend wird bei den Kristallstrukturuntersuchungen ein geringeres Wegkippen des Aldehyd-Liganden gefunden^[7]. In gleicher Weise legen vorläufige Ergebnisse nahe, daß aliphatische Alkene eine größere thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Bindungsselektivität gegenüber 2 zeigen als Styrol^[8, 11]. Die diastereomeren Alken-Komplexe von 2 interkonvertieren auch über einen intramolekularen Reaktionsweg (90–100 °C), für den wir einen Mechanismus vorgeschlagen haben, der in der Grundidee dem Weg in Schema 1 ähnlich ist^[11].

Zusammenfassend können wir feststellen: 1) Diese Untersuchung hat einen deutlichen elektronischen Effekt bei der thermodynamisch kontrollierten enantiofacialen Selektivität der Bindung von Aldehyden an chirale Komplexfragmente bewiesen, der wahrscheinlich bei vielen π -Komplexen von chiralen Metall-Komplexfragmenten eine Rolle spielt. 2) Eine einfache intramolekulare Einstellung des Gleichgewichts zwischen diastereomeren π -Aldehyd-Komplexen über σ -Komplexe wurde nachgewiesen.

Wir haben herausgefunden, daß sowohl die π -Aldehyds als auch die σ -Keton-Komplexe von 2 hoch diastereoselektive nucleophile Additionen eingehen^[5, 7], deren genauer Verlauf unter Berücksichtigung der hier identifizierten π - und σ -Isomere aufgeklärt werden soll.

Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4143]

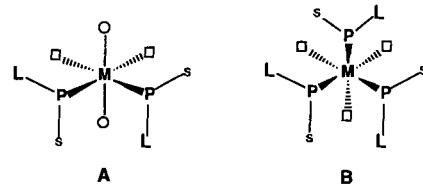
- [1] Siehe beispielsweise a) W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* 89 (1989) 347; b) S. Topiol, M. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4109; c) J. F. Garst, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 211.
- [2] Für eine hoch stereoselektive katalytische Reaktion ist nicht unbedingt die Art der Substratbindung entscheidend, siehe beispielsweise B. McCulloch, J. Halpern, M. R. Thompson, C. R. Landis, *Organometallics* 9 (1990) 1392, zit. Lit.
- [3] N. Quirós Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 12.
- [4] a) Die Strukturen des σ -Isomers von 1f (III) und des Haupt- π -Isomers von 1b (I) im Kristall wurden bestimmt [3]; b) Isomeren-Verhältnisse (I + II)/III (299 K, CH_2Cl_2) [3]: 1a und 1b, > 96; < 4; 1c, 83:17; 1d, 84:16; 1e, 53:47; 1f, 15:85. Für I–III siehe Schema 1.
- [5] D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9198.
- [6] Folgende Gründe sprechen dafür, I als das Haupt- π -Isomer anzunehmen: a) $\eta^2\text{-O} = \text{CHR}$ -Komplexe von 2 liegen im Kristall immer nur als Isomer I vor [3, 7]; b) intuitiv würde man erwarten, daß die sterischen Wechselwirkungen zwischen Ar und NO (I) kleiner sind als die zwischen Ar und C_5H_5 (II); c) eine analoge Stabilitätsreihenfolge und Trends bei den NMR-chemischen Verschiebungen, die denen in Tabelle 1 ähneln, findet man bei den Diastereomeren der entsprechenden Komplexe von 2 mit monosubstituierten Alkenen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ [8].
- [7] C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. M. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5146. Fehlordnung im Kristall verhinderte in dieser Arbeit eine gründliche Analyse des Wegkippens des Propionaldehyd-Liganden.
- [8] G. S. Bodner, T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* 9 (1990) 1191.
- [9] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, Kapitel 7.
- [10] a) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, New York 1987, Kapitel 9; b) Y. Huang, S. Macura, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5327; c) R. Benn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 626.
- [11] T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 902.

Neue chirale Tripod-Phosphane mit C_3 -Symmetrie **

Von *Mark J. Burk** und *Richard L. Harlow*

Chirale Liganden mit C_2 -Symmetrie bewirken bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen oft eine hohe Stereo-selektivität, wie zahlreiche Beispiele belegen^[1, 2]. Trotz dieser Eigenschaft der Liganden mit C_2 -Symmetrie bleiben chirale Liganden mit höheren Symmetrieelementen^[3] weitgehend unbeachtet. Durch Einführung von Chiralität in mehrzählige Liganden sollte es möglich sein, auch Systeme mit höherer Symmetrie zu untersuchen. Unser Ziel war es, chirale Triphospan-Liganden mit C_3 -Symmetrie für den Einsatz bei asymmetrischen katalytischen Reaktionen herzustellen.

Die hohen optischen Ausbeuten beim Einsatz von Katalysatoren mit C_2 -symmetrischen Liganden werden auf eine reduzierte Anzahl möglicher diastereomerer Übergangszustände zurückgeführt – bedingt durch die äquivalenten asymmetrischen Umgebungen entlang der z -Achse (+ und -) eines intermediären quadratisch-planaren Metallkomplexes^[1, 2]. Neben quadratisch-planaren sind auch oktaedrische Zwischenstufen an vielen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen beteiligt^[4]. Bei einer oktaedrischen Zwischenstufe A mit einem chiralen zweizähnigen C_2 -symmetrischen Liganden stehen für die Substratbindung zwei Arten von nichtäquivalenten (diastereotopen) Koordinationsplätzen zur Verfügung (axial und äquatorial). Dagegen ist bei einer analogen oktaedrischen Zwischenstufe B mit einem chiralen dreizähnigen C_3 -symmetrischen Liganden nur eine Art der Substratbindung möglich; alle Plätze auf der dem dreizähnigen Liganden gegenüberliegenden Seite sind äquivalent (homotop). Die verminderte Anzahl mitein-



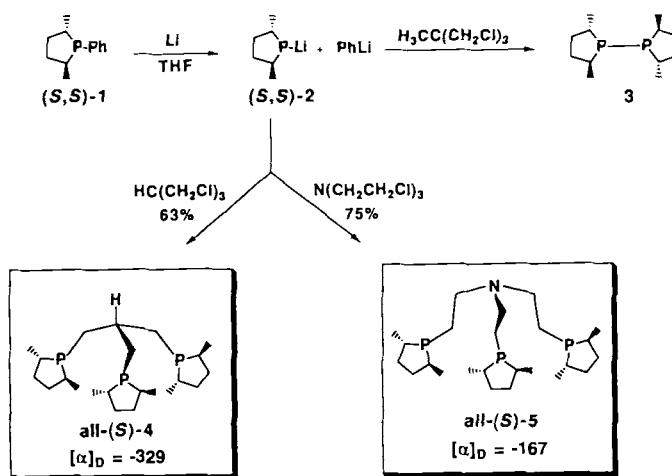
ander konkurrierender asymmetrischer Umgebungen sollte bei Reaktionen, die durch Metallkomplexe mit chiralen dreizähnigen C_3 -symmetrischen Liganden katalysiert werden, zu einer hohen Enantioselektivität führen. Weiterhin sollten starre, mehrzählige Liganden mit C_3 -Symmetrie bei besonders schwierigen asymmetrischen katalytischen Reaktionen, z. B. mit Substraten, die keine Chelate bilden oder die nicht funktionalisiert sind, eine hohe stereochemische Kontrolle bewirken. Wir berichten im folgenden über die Herstellung erster homochiraler C_3 -symmetrischer mehrzähliger Phosphane sowie über die strukturelle Charakterisierung zweier Übergangsmetallkomplexe mit diesen Liganden.

Kürzlich^[5] beschrieben wir einen effizienten Weg zu (*R,R*)- und (*S,S*)-2,5-disubstituierten Phospholanen wie 1. Lithium-Metall spaltet die P-Ph-Bindung von 1 selektiv, wobei eine Mischung aus Lithiumphosphid 2 und Phenyl-

* Dr. M. J. Burk, Dr. R. L. Harlow
Central Research and Development Department
E.I. du Pont de Nemours and Co, Experimental Station
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

** Veröffentlichung Nr. 5586 des Central Research and Development Departments. – Wir danken John E. Feaster, Louis F. Lardear und William J. Marshall für ihre sachverständige technische Unterstützung.

lithium entsteht. Mit dem Ziel, chirale Tripod-Phosphane herzustellen, untersuchten wir die Reaktion zwischen *(S,S)*-**2** und *C,C'C'*-Trichlorneopentan. Als Hauptprodukt entstand jedoch das P-P-gekuppelte Phospholan-Dimer **3** – vermutlich über einen Lithium/Halogen-Austausch am Reaktionsbeginn. Das gewünschte C_3 -symmetrische Triphospholan, all-*(S)*-**4**^[6] wurde durch Umsetzung von *(S,S)*-**2** mit dem sterisch weniger gehinderten 1,3-Dichlor-2-(chlormethyl)-propan^[7] als farbloser, kristalliner Festkörper erhalten. Analog dazu wurden beide Enantiomere des C_3 -symmetrischen Triphospholanamins **5**^[6] durch Behandlung der entsprechenden Lithiumphosphide (*R,R*)- und *(S,S)*-**2** mit Tris(2-chlorethyl)amin hergestellt. Die hohe Symmetrie von **4** und **5** wurde durch ^{31}P -NMR-Spektren nachgewiesen, die bei $\delta = -8.0$ bzw. -3.4 Singulets zeigten. Die Chiralität dieser Phosphane wurde anhand der großen optischen Drehwerte von $[\alpha]_D^{20} = -329$ und $[\alpha]_D^{20} = -167$ ($c = 1$, Hexan) für all-*(S)*-**4** bzw. all-*(S)*-**5** bestätigt.



Der C_3 -symmetrische Rh-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{Rh}(\text{CO})]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ all-*(R)*-**6**^[8] ($\text{NP}_3 = \mathbf{5}$) entstand als leuchtend gelber Niederschlag bei der Reaktion von all-*(R)*-**5** mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ in Toluol. Seine trigonale-bipyramidale Struktur wurde röntgenkristallographisch bestätigt^[9] (Abb. 1). Das Rh-Atom befindet sich 0.2 Å unterhalb der äquatorialen Ebene, die durch die drei P-Atome definiert ist. Aus dem Blickwinkel in Abbildung 1 unten lässt sich erkennen, daß das Molekül eine kristallographische C_3 -Symmetriechse hat, die mit der apicalen N-Rh-CO-Achse des Komplexes zusammenfällt; das Cl-Gegenion liegt ebenfalls auf dieser Achse. Ähnlich reagierte der chirale C_3 -symmetrische Ligand all-*(S)*-**4** mit $[(\text{cod})_2\text{Rh}]^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ ($\text{cod} = \text{Cyclooctadien}$) zum Rh-Komplex $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{CP}_3)]^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ all-*(S)*-**7**^[8] ($\text{CP}_3 = \mathbf{4}$), der röntgenkristallographisch charakterisiert wurde^[10]. Abbildung 2 lässt die C_3 -symmetrische Umgebung erkennen, die durch den Tripod-Liganden all-*(S)*-**4** erzwungen wird. Diese Strukturuntersuchungen bestätigen, daß die elektronenreichen chiralen C_3 -symmetrischen Triphosphane **4** und **5** bei der Komplexbildung mit Übergangsmetallatomen eine ausgeprägte asymmetrische Umgebung herstellen.

In vorläufigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß all-*(S)*-**7** als Katalysatorvorstufe bei der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)- α -Acetamidozimtsäuremethylester (50 °C, 72 h, 89 % ee) und Itaconsäuredimethylester (50 °C, 20 h, 95 % ee) fungiert. Während der Katalysator durch Hydrierung des cod-Liganden bei 25 °C und 2 atm H_2 aktiviert werden konnte, wurde das Substrat unter diesen Bedingungen nur sehr langsam hydriert. Die für eine höhere Reduk-

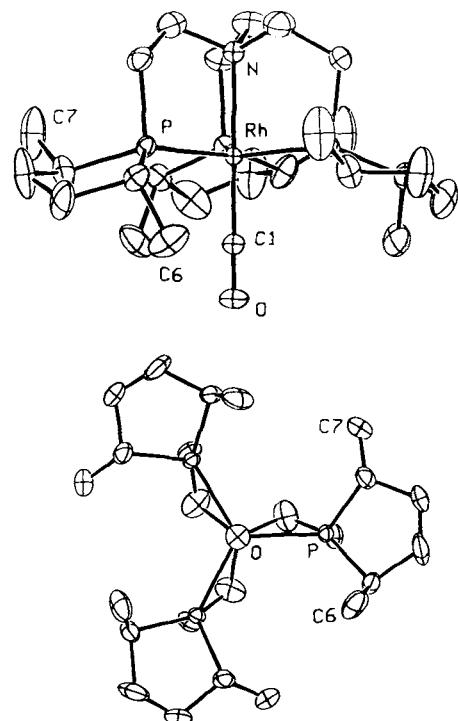


Abb. 1. Struktur von all-*(R)*-**6** im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffatome und das Chlorid-Ion wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Oben: Seitenansicht. Unten: Blick entlang der kristallographischen C_3 -Symmetriechse (N-Rh-CO-Achse).

tionsgeschwindigkeit nötige höhere Temperatur läßt vermuten, daß die Reaktion mit Wasserstoff die Dissoziation eines der Arme des chelatbildenden Substrats oder des Phosphanliganden in einer fünffach koordinierten (18-Elektronen-)Zwischenstufe voraussetzt. Weitergehende Studien mit

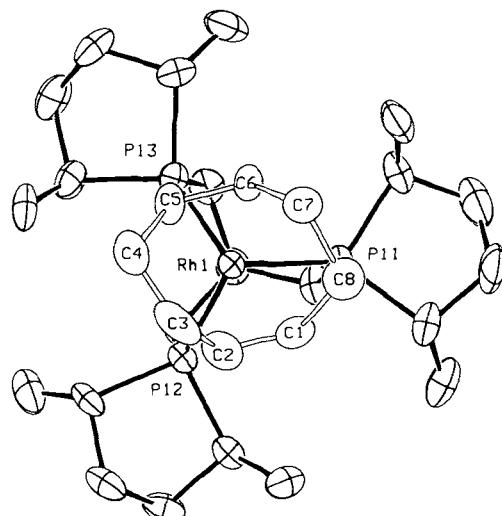


Abb. 2. Struktur von all-*(S)*-**7** im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffatome und das Antimonhexafluorid-Ion wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

dem Ziel, die neuen C_3 -symmetrischen chiralen Liganden **4** und **5** in der asymmetrischen Katalyse einzusetzen, sind in Arbeit.

Experimentelles

all-*(S)*-**4**: Zu *(S,S)*-**1** [5] (6.07 g, 32 mmol) in THF (200 mL) wurde bei 25 °C unter Ar sauberes Li-Band (0.55 g, 79 mmol) gegeben; die Reaktionsmischung

wurde 15 h gerührt. Die resultierende orangebraune Mischung wurde bei 25 °C tropfenweise mit einer Lösung von 1,3-Dichlor-2-(chlormethyl)propan [7] (1.70 g, 10.5 mmol) in THF (15 mL) versetzt. Nach 30 min Röhren wurde MeOH (3 mL) zugegeben, um PhLi abzufangen, weitere 15 min gerührt und anschließend vom ausgefallenen Lithiummethoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, der so erhaltene Feststoff mit Pentan (125 mL) extrahiert. Die Pentaphase wurde filtriert und auf ca. 15 mL eingeengt, wobei ein farbloser Feststoff kristallisierte. Die rasche Filtration der kalten Reaktionsmischung lieferte 1.0 g Produkt, das im Vakuum getrocknet wurde. Die Mutterlauge wurde weiter eingeengt, bis ein schwachgelber Feststoff kristallisierte, der in möglichst wenig Et₂O (3 mL) gelöst wurde. Nach Zugabe von MeOH (15 mL) und 12 h Stehen bei –20 °C wurden die gebildeten farblosen Kristalle abfiltriert, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (1.65 g). Gesamtausbeute 2.65 g (63%).

all-(R)-5: Zu **(R,R)-1** [5] (3.0 g, 15.6 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 25 °C unter Ar sauberes Li-Band (0.27 g, 39.0 mmol) gegeben; die Reaktionsmischung wurde 15 h gerührt. Die resultierende orangebraune Mischung wurde bei 25 °C tropfenweise mit einer Lösung von Tris(2-chlorethyl)amin (1.06 g, 5.2 mmol) in THF (15 mL) versetzt. Die weiteren Schritte zur Isolierung von **all-(R)-5** waren analog zu denen von **all-(S)-4**. Gesamtausbeute 1.73 g (75%).

Eingegangen am 30. Juli 1990 [Z 4104]

CAS-Registry-Nummern:

(R,R)-1, 129647-10-5; **(S,S)-1**, 129705-29-9; **(S,S)-2**, 130296-22-9; **3**, 130296-23-0; **all-(S)-4**, 130296-24-1; **all-(R)-5**, 130296-25-2; **all-(S)-5**, 130404-32-9; **all-(R)-6**, 130296-27-4; **all-(S)-7**, 130326-20-4; CH₃C(CH₂Cl)₃, 1067-09-0; HC(CH₂Cl)₃, 66703-69-3; N(CH₂CH₂Cl)₃, 555-77-1; [(CO)₂RhCl]₂, 14523-22-9; [(cod)₂Rh]⁰SbF₆⁰, 130296-28-5; (Z)- α -Acetamidoziomtsäuremethylester, 130296-26-3; Itaconsäuredimethylester, 617-52-7.

- [1] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1581, zit. Lit.
- [2] a) B. Bosnich (Hrsg.): *Asymmetric Catalysis*, Nijhoff, Dordrecht 1986; b) A. Pfaltz in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5, Springer, Berlin 1989, S. 199ff; c) H. B. Kagan in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic, New York 1985, Kap. 1; d) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 39; e) *Angew. Chem.* 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 897; f) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 106.
- [3] Neuere Beispiele für Phosphane mit C₃-Symmetrie: a) C. Bolm, W. M. Davis, R. L. Halterman, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 100 (1988) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 835; b) C. Bolm, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5101; c) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1023.
- [4] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley, CA 1987; b) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic, New York 1978.
- [5] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* 9 (1990) 2653.
- [6] **all-(S)-4:** Fp = 115–118 °C; $[\alpha]_D^{25} = -329 \pm 4$ (c = 1, Hexan); ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.0\text{--}1.2$ (m, 3H; CH, CH₂), 1.07 (dd, J(HH) = 7.2, J(PH) = 9.8 Hz, 9H; CH₃), 1.29 (dd, J(HH) = 7.0, J(PH) = 17.6 Hz, 9H; CH₃), 1.40 (m, 3H; CH, CH₂), 1.60 (m, 3H; CH₂), 1.80 (m, 3H; CH, CH₂), 1.9–2.2 (m, 13H; CH, CH₂); ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = -8.0$; ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 14.89$ (CH₃), 21.51 (d, J(PC) = 30.7 Hz; CH₃), 31.85 (dt, J(PC) = 8.3, 22.1 Hz; Brücke-P-CH₂), 32.67 (q, J(PC) = 14.9 Hz; Brücke-CH), 34.12 (d, J(PC) = 11.6 Hz; Ring-CH), 37.30 (d, J(PC) = 3.8 Hz, Ring-CH₂), 37.47 (Ring-CH₂), 38.49 (d, J(PC) = 11.3 Hz; Ring-CH); HRMS (El, direkte Eingabe): m/z 400.2583 (M^+ , berechnet für C₂₂H₄₃P₃: 400.2578), 357.2021 (M^+ – C₃H₇), 315.1557 (M^+ – C₃H₁₃), 285.1896 (M^+ – C₆H₁₂P), 273.1104 (M^+ – C₉H₁₉), 232.0678 (M^+ – C₁₂H₂₄), 201.0955 (M^+ – C₁₂H₂₄P). – **R-5:** Fp = 55–58 °C; $[\alpha]_D^{25} = +167.4 \pm 2$ (c = 1, Hexan); ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.0\text{--}1.2$ (m, 3H; CH, CH₂), 1.11 (dd, J(HH) = 7.2, J(PH) = 9.8 Hz, 9H; CH₃), 1.32 (dd, J(HH) = 7.0, J(PH) = 17.7 Hz, 9H; CH₃), 1.30–1.45 (m, 3H; CH, CH₂), 1.55 (m, 3H; CH₂), 1.70–2.15 (m, 15H; CH, CH₂), 2.80 (m, 6H; NCH₂); ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 3.4$; ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 14.66$ (CH₃), 21.34 (d, J(PC) = 31.0 Hz; CH₃), 22.02 (d, J(PC) = 22.8 Hz; Brücke-P-CH₂), 33.97 (d, J(PC) = 12.0 Hz; Ring-CH), 37.12 (d, J(PC) = 3.6 Hz; Ring-CH₂), 37.41 (Ring-CH₂), 38.41 (d, J(PC) = 11.3 Hz; Ring-CH), 51.73 (d, J(PC) = 25.6 Hz; Brücke-N-CH₂); HRMS (El, direkte Eingabe): m/z 443.3035 (M^+ , berechnet für C₂₄H₄₈NP₃: 443.3000), 328.2315 (M^+ – C₆H₁₂P), 314.2146 (M^+ – C₇H₁₄P), 242.1216 (M^+ – C₁₂H₂₆P).
- [7] S. Latour, J. D. Wuest, *Synthesis* 1987, 742.
- [8] Rhodiumkomplex **all-(R)-6:** ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 1.0\text{--}1.3$ (m, 24H; CH₂, CH₃), 1.4 (m, 4H; CH₂), 1.65 (m, 4H; CH, CH₂), 2.20 (m, 8H; CH₂), 2.35 (m, 4H; CH, CH₂), 2.60 (m, 2H; NCH₂), 3.0 (m, 2H; NCH₂); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 69.5$ (d, J(RhP) = 127 Hz); ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 13.11$, 21.15, 27.48, 34.41, 35.34, 38.36, 38.51, 62.0; IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1985 cm⁻¹; korrekte Elementaranalyse (C, H, P). – Rhodiumkomplex **all-(S)-7:** ¹H-NMR (DC₂Cl₂): $\delta = 1.16$ (dd, J(HH) = 7.4, J(PH) = 10.9 Hz, 9H; CH₃), 1.27 (dd, J(HH) = 7.0, J(PH) = 15.1 Hz, 9H; CH₃), 1.6–1.8 (m, 12H; CH₂), 2.0–2.2 (m, 11H; CH, COD-CH₂),

2.30 (m, 3H; CH), 2.65 (m, 6H; PCH₂), 3.15 (q br, 1H; CH), 3.85 (br, 2H; COD-CH), 4.20 (br, 2H; COD-CH); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 22.0$ (d, J(RhP) = 99 Hz).

[9] Kristalldaten für **all-(R)-6:** kubisch, *P*2₁3 (Nr. 198), $a = 14.298(0)$ Å, $T = -70$ °C, $V = 2922.9$ Å³, Mo_{Kα}-Strahlung, $\mu_{\text{ber.}} = 8.46$ cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 1.386$ g cm⁻³, $Z = 4$, $Fw = 609.95$. Strukturlösung durch direkte Methoden, Kleinstes-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung $R = 0.036$, $R_w = 0.032$, GOF = 0.98 für 2378 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ und 106 Variablen [10b].

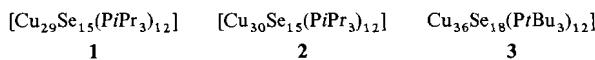
[10] a) Kristalldaten für **all-(S)-7:** orthorhombisch, *P*2₁2₁1, (Nr. 19), $a = 12.126(2)$, $b = 17.299(3)$, $c = 32.146(7)$ Å, $T = -110$ °C, $V = 6743.2$ Å³, Mo_{Kα}-Strahlung, $\mu_{\text{ber.}} = 14.85$ cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 1.673$ g cm⁻³, $Z = 8$, $Fw = 847.35$. Strukturlösung durch direkte Methoden, Kleinstes-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung, $R = 0.037$, $R_w = 0.034$, GOF = 1.09 für 5944 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ und 755 Variablen. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Neue Kupfercluster mit Se und PEt₃ als Liganden: **[Cu₇₀Se₃₅(PEt₃)₂₂]** und **[Cu₂₀Se₁₃(PEt₃)₁₂]****

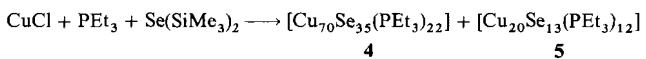
Von Dieter Fenske* und Harald Krautscheid

Professor Klaus Krogmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Reaktion von CuCl mit Se(SiMe₃)₂, die wir in Gegenwart von tertiären Phosphanen wie PiBu₃ und PiPr₃ durchführten^[1]. Dabei isoliert man in hohen Ausbeuten die Cluster **1–3**.



Offensichtlich wird die Struktur der gebildeten Clusterkomplexe vom eingesetzten Phosphan beeinflusst. Aus diesem Grunde haben wir nun untersucht, welche Clusterkomplexe bei der Umsetzung von CuCl mit Se(SiMe₃)₂ und PEt₃ gebildet werden. Führt man diese Reaktion in THF oder Toluol durch, entstehen tiefbraune Lösungen, aus denen keine kristallinen Produkte isolierbar sind. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man dagegen, wenn die Ausgangsverbindungen bei –80 °C in Diethylether gelöst werden und die Reaktionstemperatur im Verlaufe mehrerer Tage auf 20 °C erhöht wird. Dabei entstehen metallisch glänzende Nadeln von **4** (Ausbeute ca. 60%). Obwohl wir diese Umsetzung vielfach wiederholt haben, konnten wir nur in einem Fall zusätzlich schwarze, oktaedrische Kristalle mit der Zusammensetzung **5** isolieren^[2].



In den IR-Spektren von **4** und **5** treten die für den PEt₃-Liganden charakteristischen Schwingungen auf. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **4** findet man aufgrund des schnellen Austausches der Phosphanliganden nur ein Resonanzsignal

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. H. Krautscheid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45,
W-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Herrn Dr. R. Kremer und Herrn W. Röthenbach (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) danken wir für die Unterstützung bei der Messung und Interpretation der magnetischen Suszeptibilität und der Guinier-Aufnahmen und Herrn Dr. T. Popp für die Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen.