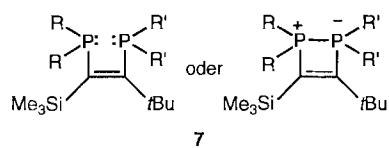


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ORTEP-Diagramm). Die Methylreste der Diisopropylaminogruppen und Teile der Catecholringe wurden aus Übersichtsgründen weggelassen. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.2962(6), P2-C2 1.921(2), C2-C1 1.355(3), C1-P1 1.823(2), C1-P1-P2 79.66(7), P1-P2-C2 71.34(6), P1-P2-O3 173.09(5), O1-P2-O4 173.01(7), O2-P2-C2 165.44(7), P2-C2-C1 107.5(1), C1-C2-C3 129.2(2), C2-C1-P1 101.4(2), C2-C1-Si 136.1(2); P1-C1-C2-P2 1.9(2).

nach möglichen P-P-Wechselwirkungen in Verbindungen des Typs **7** auf^[14]. Mit anderen Worten: Können *cis*-1 σ^3 ,2 σ^3 -diphosphorsubstituierte Ethene zur Bildung viergliedriger Heterocyclen mit P-P-Bindung gezwungen werden?



7

Experimentelles

In einem typischen Experiment wird die Lösung von **1** (0.29 g, 0.70 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) bei -78°C zur Lösung von TCBQ (0.34 g, 1.40 mmol) getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Pentan (3×6 mL) extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Verbindung **6** fällt bei -30°C in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 223°C aus; Ausbeute: 0.58 g (92%).

2: orangefarbenes Öl aus einer CH_2Cl_2 /Pentan-Lösung; Ausbeute: 0.34 g (95%); **3** und **4:** THF anstelle von CH_2Cl_2 , 10 min Ultraschallbad im Fall von **3** (orangefarbenes Öl; Ausbeute 0.43 g (66%)), 1 h Ultraschallbad im Fall von **4** (gelbes Öl; Ausbeute: 0.33 g (43%)); **5:** orangefarbenes Öl aus einer THF/Pentan-Lösung; Ausbeute: 0.41 g (86%).

Eingegangen am 9. April 1996 [Z 9001]

Stichworte:

Heterocyclen · Phosphorverbindungen

- [1] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2388–2389.
- [2] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 617–634.
- [3] A. Schmidpeter in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 338–351, zit. Lit.
- [4] Übersichten über Phosphinidene: a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275–286; b) A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81–87; c) F. Mathey in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 33–47; d) G. Huttner, H. Lang, *ibid.*, S. 48–57; e) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413; f) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 765–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743–760.
- [5] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785–10786.
- [6] A. B. Burg, K. K. Joshi, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 31–37.

[7] R. W. Reed, G. Bertrand in *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Hrsg.: L. D. Quin, J. G. Verkade), VCH Publishers, New York, **1994**, S. 189–200.

[8] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**.

[9] Röntgenstrukturdaten von **6**: $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.0616(12)$, $b = 18.620(2)$, $c = 20.7035(15)$ Å, $\beta = 97.477(7)$ °, $V = 4227.9$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.427$ Mg m⁻³. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung mit $\lambda = 0.71073$ Å) bei 293 K mit ω -2 θ -Scans gesammelt. Insgesamt wurden 8724 unabhängige Reflexe bis zu $2\theta = 52$ ° registriert, von denen 5023 beobachtet wurden [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur gegen F_o^2 mit SHELXL-93 ergab $R(\text{obs}) = 0.0324$ [$R(\text{all}) = 0.0886$] und $R_w(\text{obs}) = 0.0774$ [$R_w(\text{all}) = 0.0878$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405413 angefordert werden.

[10] L. Lamandé, K. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 1–24.

[11] R. Luckenbach, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th. Ed. 1952–, Vol. E2 (Hrsg.: M. Regitz), **1982**, S. 897–907.

[12] a) W. S. Sheldrick, J. A. Gibson, G. V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1102–1105; b) C. W. Schultz, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1898–1903.

[13] a) H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigemann, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1857–1861; b) N. K. Roberts, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1567–1571.

[14] a) R. W. Alder, D. D. Ellis, J. K. Hogg, A. Martin, A. G. Orpen, P. N. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 537–538. b) Über Wechselwirkungen zwischen Phosphanen und Aminen wurde bereits berichtet: C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J. P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1529–1531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430–1432.

[Rh(7-SPh-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂]: ein neuer Carboran-Rhodiumkomplex mit erhöhter Aktivität bei der Hydrierung von 1-Alkenen**

Francesc Teixidor, Miquel A. Flores, Clara Viñas*, Raikko Kivekäas und Reijo Sillanpää

Die Verwendung von Rhodacarboranen als homogene Katalysatoren für die Hydrierung und Isomerisierung von Alkenen wurde erstmals von Hawthorne et al. beschrieben^[11]; später wurde ihr Anwendungsbereich auf andere katalytische Umwandlungen ausgedehnt^[21]. Einer eingehenden Mechanismusuntersuchung^[3] zufolge kann die katalytische Aktivität auf die Bildung von B-Rh^{III}-H-Spezies durch die oxidative Addition von terminalen B-H-Bindungen an Rh^I-Zentren in *exo-nido*-Rhodacarboranderivaten zurückgeführt werden. Als Erklärung für die niedrigere Aktivität bei einigen der getesteten Katalysatoren wurde die Bildung von inaktiven *clos*-Rhodacarboran-Tautomeren und das Auftreten von weniger aktiven B-H-Rh^I-Spezies, bei denen das Rh-Zentrum an den unteren Ring (lower-belt) des Carborangerüstes gebunden ist, im Katalysezyklus vorgeschlagen^[13] (Abb. 1). Vor diesem Hintergrund haben uns zwei Eigenschaften von *exo*-Monothiocarboranliganden (Abb. 2) veranlaßt, die Untersuchung ihrer Rhodiumkom-

[*] Dr. C. Viñas, Dr. F. Teixidor, M. A. Flores
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus de la U.A.B., E-08193 Bellaterra (Spanien)
Telefax: Int. +(3)5805729
E-mail: clara@icmab.es

Dr. R. Kivekäas
Department of Chemistry
Box 55, FIN-00014 University of Helsinki (Finnland)

Dr. R. Sillanpää
Department of Chemistry
FIN-20500 University of Turku (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde von CIRIT (Projekt QFN92-4313) gefördert. Der Academy of Finland danken wir für finanzielle Unterstützung, der Oskar Ölund Foundation für ein Stipendium.

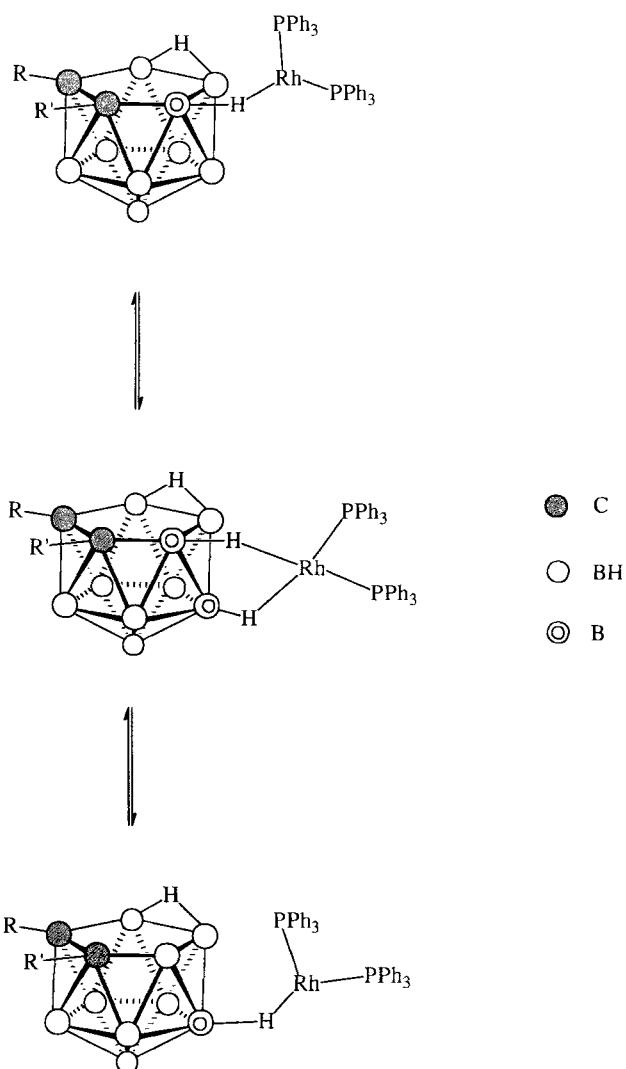


Abb. 1. Vereinfachte Beschreibung des lower-belt/upper-belt-B-H-Rh-Gleichgewichts (siehe Text). R und R' sind beliebige Alkyl- oder Arylgruppen.

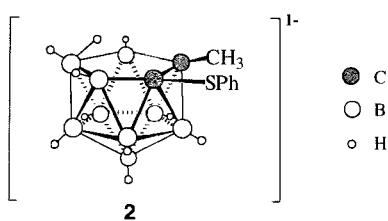


Abb. 2. Der *exo-nido*-Monothiocarboran-Ligand **2**.

plexen ins Auge zu fassen: 1) die Fähigkeit solcher Liganden, die erforderlichen B-H-M-Wechselwirkungen einzugehen und 2) das Vorliegen der an ein Kohlenstoffatom der offenen Fläche gebundenen Thioether-Einheit^[4]. Letztere sollte die Bildung der bei der Katalyse unerwünschten *clos*-Tautomere^[5] verhindern und überdies die Bildung der reaktiveren upper-belt-B-H-Rh¹-Spezies begünstigen. Wir beschreiben die Synthese des ersten *exo*-Monothiocarboranrhodium-Komplexes und dessen erhöhte Aktivität bei der Hydrierung von 1-Hexen.

Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}(7\text{-SPh-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$ **1** durch Erhitzen von $\text{NMe}_4\text{[7-SPh-8-Me-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ ($= \text{NMe}_4\text{-2}$) und $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ in Ethanol unter Rückfluß waren nicht erfolgreich und lieferten als Hauptprodukt

$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Die Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ mit AgClO_4 in Ethanol und die anschließende Reaktion mit $\text{NMe}_4\text{-2}$ waren ebenfalls erfolglos. Hingegen führte die Reaktion des Caesiumsalzes von **2** mit dem Wilkinson-Katalysator in Toluol/Ethanol (8/1) bei Raumtemperatur^[6] zu **1**, der als hellroter Feststoff in einer Ausbeute von 91 % isoliert werden konnte.

Das IR-Spektrum von **1** enthielt eine intensive Absorption bei 2527 cm^{-1} , die charakteristisch für die B-H-Streckschwingung von *nido*-Carboranen ist, außerdem Banden für PPh_3 und eine weitere Bande bei 2112 cm^{-1} , die B-H-Rh-Brücken zugeordnet werden konnte. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** wies acht Signale im Verhältnis 1:2:1:1:1:1:1:1 auf. Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wies ein breites Signal auf, dessen Zentrum bei $\delta = -4.55$ lag, was das Vorliegen von B-H-Rh-Wechselwirkungen bestätigte. Die restlichen Carboranprotonen lieferten ein breites Signal im Bereich von $\delta = 2.3$ bis -0.1 , und ein Signal bei $\delta = -2.69$ wurde der B-H-B-Brücke zugeordnet. Außerdem wurde ein komplexes Signal, dessen Zentrum bei $\delta = 7.4$ lag – dies ist charakteristisch für Phenylprotonen – und ein Singulett bei $\delta = 1.48$ beobachtet, das den Methylprotonen zugeordnet wurde. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum schließlich enthielt nur ein relativ breites, bei $\delta = 42.8$ zentriertes Dublett ($^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 176 \text{ Hz}$). Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (-94°C ; Abb. 3) wiesen zwei Doublets auf, mit Zentren bei

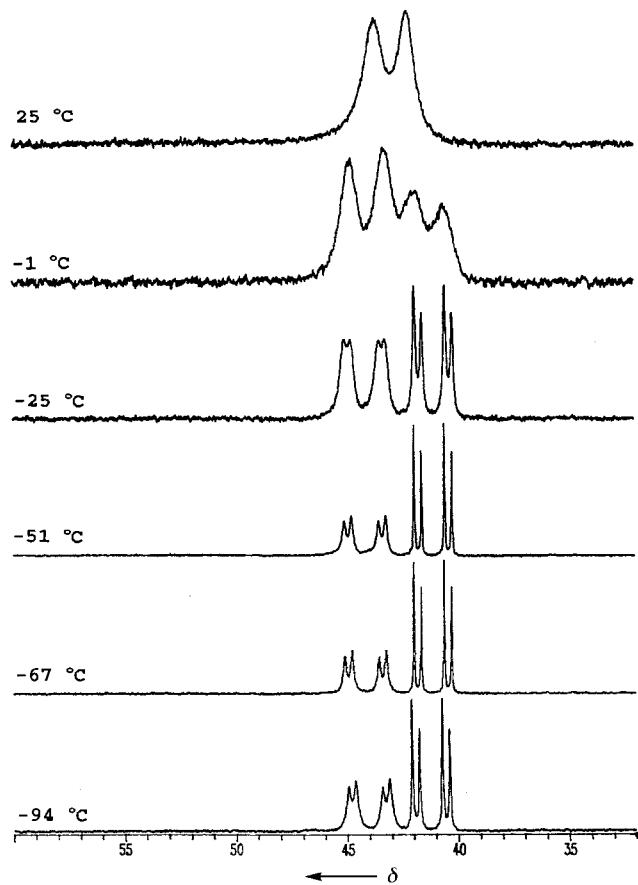


Abb. 3. Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** in CD_2Cl_2 .

$\delta = 41.2$ ($^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 165 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 40 \text{ Hz}$) bzw. 44.0 ($^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 187 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 40 \text{ Hz}$), was charakteristisch für zwei *cis*-Phosphorzentren ist. Zwischen 25 und -94°C aufgenommene temperaturabhängige $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren zeigten eine leichte Hochfeldverschiebung des B-H-Rh-Signals von $\delta = -4.55$ zu -4.84 . Die spektroskopischen Daten und die

Elementaranalyse sind in Einklang mit einem *exo-nido*-Carboranrhodiumkomplex, der zwei zueinander *cis*-ständige PPh_3 -Liganden enthält. Die temperaturabhängigen NMR-Experimente lassen darauf schließen, daß in Lösung nur ein einziges Isomer vorliegt, dessen PPh_3 -Liganden bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala leicht austauschen. Um die Natur der Wechselwirkung zwischen dem $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Fragment und dem Carborankäfig eindeutig zu bestimmen, war eine röntgenkristallographische Untersuchung erforderlich^[7]. Die vereinfachte Struktur von **1** ist in Abbildung 4 gezeigt. Der Carborankäfig

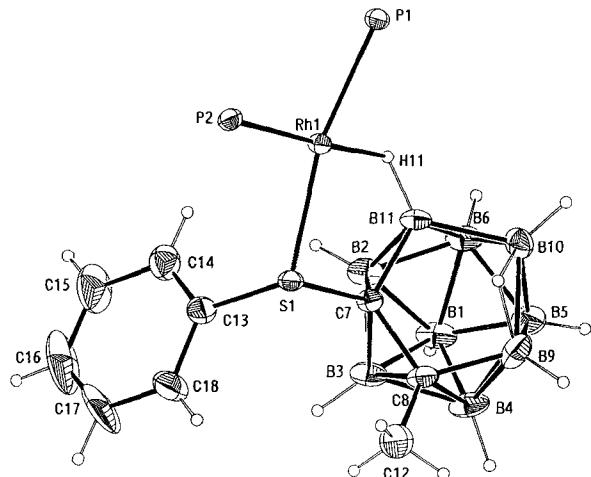


Abb. 4. Struktur von **1** im Kristall. Die Phenylringe von PPh_3 wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

fungiert als Chelatligand am Metallzentrum; er bildet eine S-Rh-Bindung und eine B(11)-H-Rh-Bindung über das der offenen Fläche des Clusters angehörende B(11)-Zentrum. Zwei PPh_3 -Liganden vervollständigen die Koordinationssphäre des Rhodiums.

Komplex **1** reagiert mit guten σ -Donorliganden ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PMe}(\text{Ph})_2$) im Überschuß leicht und vollständig zu den $[\text{Rh}(\text{L})_4]\text{[2]}$ -Salzen. Dieses Verhalten ähnelt dem der *exo-nido*-Metallacborane ohne Heteroatome an den Cluster-Kohlenstoffatomen^[6].

Lösungen von **1** in Toluol ($5.2 \times 10^{-4} \text{ M}$) katalysierten die Isomerisierung von 1-Hexen (4 M) bei 66°C und ergaben nach einer Reaktionszeit von etwa einer Stunde ein Gemisch von *cis*- und *trans*-2-Hexen im Verhältnis 61:39; dieser Ausbeute zufolge beträgt die Wechselzahl (*turn over number*, TON) 332. Zudem katalysierte in Toluol gelöstes **1** ($7.4 \times 10^{-4} \text{ M}$) auch die Hydrierung von 1-Hexen (1.1 M) unter schonenden Bedingungen ($T = 25.4^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar H}_2$) und ergaben innerhalb von einer Stunde 715 Umwandlungen. Es wurden auch Hydrierungen mit dem bekannten Rhodiumkatalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ durchgeführt, um einen Vergleich mit den mit **1** erhaltenen Ergebnissen anstellen zu können. Unter den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen lag die TON bei Verwendung des Wilkinson-Katalysators bei 90; **1** ist demnach gegenüber $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ achtmal aktiver^[8]. Der Zusatz von vier Äquivalenten PPh_3 (bezogen auf **1**) verlangsamte die Hydrierung von 1-Hexen stark, was bei phosphanhaltigen Katalysatoren häufig zu beobachten ist. Die Hydrierung von inneren Alkenen, z.B. Cyclohexen unter Verwendung von Komplex **1** verlief wesentlich langsamer als bei terminalen Alkenen.

Nach Beendigung der katalytischen Reaktionen konnte **1** quantitativ zurückgewonnen werden, wie $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch gezeigt wurde. Untersu-

chungen zur Lebensdauer bei hohem Druck in THF ($[\text{I}] = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{1-Hexen}] = 7.6 \text{ M}$, $p = 45 \text{ bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 3.5 \text{ h}$) zeigten zudem, daß mit **1** mehr als 36 000 Umwandlungen^[9] (Ausbeute 99.9%) ohne Aktivitätsverlust durchgeführt werden können.

Um die Beteiligung von freiem, solvatisiertem $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]^+$ oder ähnlichen, durch Dissoziation von **1** gebildeten kationischen Spezies an der Katalyse auszuschließen, wurden zwei Experimente durchgeführt. Im ersten rief der Zusatz von vier Äquivalenten Cs-2 keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor, was auf das Fehlen eines gewöhnlichen Ioneneffekts schließen ließ. Zweitens lieferten auch Hydrierungen mit einem Zusatz von D_2O weitere Indizien dafür, daß diese Hypothese nicht zutrifft. Bei Vorliegen von $[(\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2)^+]$ oder verwandten Spezies würde man partiell deuteriertes Hexan finden^[10]. Wie GC-MS-analytisch gezeigt wurde, war das in der Reaktion gebildete Hexan jedoch nicht mit Deuterium angereichert.

Es wurde der erste *exo*-Monothiocarboranrhodiumkomplex synthetisiert, der die Hydrierung von 1-Hexen achtmal schneller katalysiert als der Wilkinson-Katalysator. Die direkt an die offene Fläche des Clusters gebundene Thioether-Gruppe ermöglicht eine Unterscheidung zwischen upper-belt- und lower-belt-B-H-Gruppen, was zur Bildung einer B(11)-H-Rh-Bindung führt. Dies stützt die eingangs aufgestellte Hypothese, daß über die Begünstigung einer *exo-nido*-upper-belt-Form leicht eine Erhöhung der katalytischen Aktivität eines Rhodacborans erreicht werden könnte.

Experimentelles

1: Eine Lösung von Cs [7-SPh-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀] (90 mg, 0.23 mmol) in 28 mL Toluol/Ethanol (8/1) wurde unter Stickstoff mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (203 mg, 0.22 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein roter Niederschlag bildete. Es wurde THF zugegeben, bis sich der rote Feststoff gelöst hatte; man erhielt eine orangefarbene Lösung und einen weißen Niederschlag von CsCl, der über Celite abfiltriert wurde. Das orangefarbene Filtrat wurde im Vakuum auf 5 mL eingeengt; anschließend wurde Ethanol (20 mL) zugegeben. Der erhaltene rote Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit Ethanol (2 × 5 mL) und Ether (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 176 mg, 91%). Wird die Synthese mit weniger Toluol durchgeführt, fällt das Produkt als orangefarbener Feststoff aus, der sich unter Röhren langsam in die rote kristalline Form umwandelt. IR(KBr): $\tilde{\nu} = 2527$ (st B-H), 2112 cm⁻¹ (B-H-Rh); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.66 - 7.11$ (m, 35 H, Aryl), 2.3 – 0.1 (br, B-H), 1.48 (s, 3 H, CH_3), –2.69 (br, 1 H, B-H-B), –4.55 (br, 1 H, B-H-Rh); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , –94 °C, TMS): $\delta = –4.84$ (br, 1 H, B-H-Rh); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = –6.1(1\text{H}), –9.2(2\text{H}), –12.2(1\text{B}), –16.5(1\text{B}), –21.0(1\text{B}), –22.9(1\text{B}), –27.4(1\text{B}), –34.3(1\text{B})$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 42.8$ (br, d, $^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 176$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , –94 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 41.2$ (dd, $^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 165$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 40$ Hz), 44.0 ($^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 187$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 40$ Hz); Elementaranalyse für $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{B}_9\text{P}_2\text{SRh}$: ber. C 61.20, H 5.48, S 3.60; gef. C 61.15, H 5.44, S 3.07.

Eingegangen am 12. Juli 1995,
veränderte Fassung am 11. Juni 1996 [Z 8194]

Stichworte: Borverbindungen · Hydrierungen · Katalyse · Rhodiumverbindungen

- [1] T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4674 – 4677.
- [2] Beispiele: a) H. C. Kang, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, *9*, 2327 – 2332; Weitere katalytische Anwendungen von Metallacboranen finden sich in: b) A. Demonceau, E. Saive, Y. de Froidmont, A. F. Noels, A. J. Hubert, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2009 – 2012; c) B. Pirotte, A. Felekidis, M. Fontaine, A. Demonceau, A. F. Noels, J. Delarge, *ibid.* **1993**, *34*, 1471 – 1474.
- [3] J. A. Belmont, J. Soto, R. E. King, A. J. Donaldson, J. D. Hewes, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7475 – 7486; zit. Lit.
- [4] a) F. Teixidor, J. Casabó, A. M. Romerosa, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9895 – 9896; b) F. Teixidor, C. Viñas, J. Casabó, A. M. Romerosa, J. Rius, C. Miravittles, *Organometallics* **1994**, *13*, 914 – 919.
- [5] R. T. Baker, M. S. Delaney, R. E. King, C. B. Knobler, J. A. Long, T. B. Marder, T. E. Paxson, R. G. Teller, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2965 – 2978.
- [6] J. A. Long, T. B. Marder, P. E. Behnken, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2979 – 2989.

[7] Strukturanalyse von 1: $C_{48}H_{48}B_9P_2SRh$, $M_r = 883.08$, $0.04 \times 0.22 \times 0.30 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Pbca, $a = 20.819(5)$, $b = 21.154(4)$, $c = 20.516(4) \text{ \AA}$, $V = 9035(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.298 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung bei $T = 294 \text{ K}$ mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); $\omega/2\theta$ -Scan; 7560 unabhängige Reflexe mit $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, davon 3424 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ für die Verfeinerung benutzt. L_p - und Absorptionskorrektur [$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 5.3 \text{ cm}^{-1}$, empirischer ψ -Scan, $T = 0.84 - 1.00$]. Strukturlösung mit dem Programm SHELXS86; Verfeinerung mit dem Programm *Xtal3.2*, 552 Parameter. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen mit gleichem, isotropem U verfeinert, die Koordinaten von H(B) wurden verfeinert und der Rest der H-Atome auf berechneten Positionen eingebracht [$C-H = 0.95$, $U(H)$ gleich $1.2 \times U$ des Wirtatoms]. Strukturverfeinerung gegen $|F|$ bis $R(F) = 0.054$, $wR(F_0) = 0.052$; min. und max. Restelektronendichte -0.4 und 0.5 e\AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-77“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

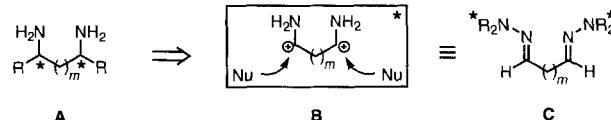
[8] Die Ausbeuten sind gemittelte Werte aus drei Durchgängen.
 [9] Dies ist die maximale TON, die wir mit dem Volumen unseres Reaktors erzielen konnten. Der tatsächliche Höchstwert scheint jedoch noch weit höher zu liegen.
 [10] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2142.

Diastereo- und enantioselektive Synthese von C_2 -symmetrischen, geschützten 1, *n*-Diaminen aus Dialdehyden **

Dieter Enders* und Michaela Meiers

Diastereo- und enantiomerenreine Diamine haben ein breites Anwendungsspektrum in der organischen Synthese und sind charakteristische Strukturelemente interessanter Zielverbindungen. In der asymmetrischen Synthese sind vor allem vicinale C_2 -symmetrische Diamine von Bedeutung: Sie werden als chirale Reagenzien^[1] oder chirale Auxiliare^[2] und als Liganden^[3] oder Ligandenbausteine^[4, 5] in Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Synthesen verwendet. Besonders bekannt sind Salenkomplexe, die mit unterschiedlichen Übergangsmetallen erfolgreich eingesetzt wurden^[5]. Eine Klasse C_2 -symmetrischer Moleküle, die die HIV-Protease wirkungsvoll inhibieren, weist als Struktureinheit 1, *n*-Diaminfunktionen ($n = 3, 4, 5$) auf^[6]. Wegen des großen Interesses an C_2 -symmetrischen Diaminen wurde eine Reihe stereoselektiver Synthesen entwickelt, die jedoch überwiegend zu vicinalen Diaminen führen^[7, 8].

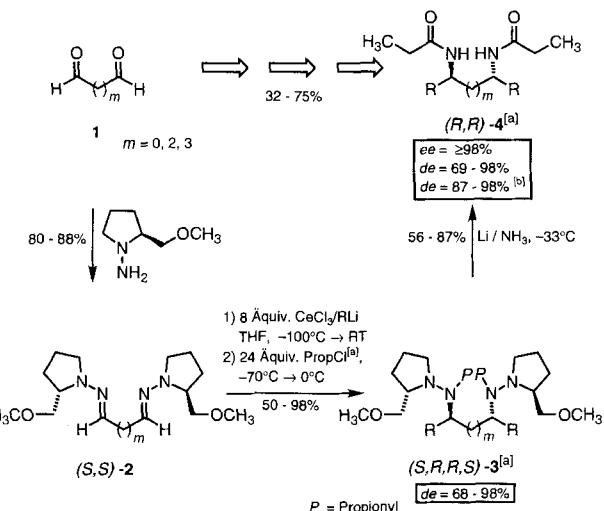
Die Retrosynthese der Diamine A führt zu den 1, *n*-Diamin-Synthons B mit α^1 -Reaktivität der Aminogruppen und den Nucleophilen (Nu). Enantiomerenreine Dialdehydhydrazone C können als Syntheseäquivalente für B eingesetzt werden.



- [*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. M. Meiers
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
 Telefax: Int. +241/8888127
 E-mail: Enders@RWTH-Aachen.de
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG, Hoechst AG und Wacker Chemie für Chemikalienspenden.

Die SAMP/RAMP-Methode wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von Aminofunktionen angewendet^[9, 10]: Schlüsselschritt ist die diastereoselektive Addition von Organometallverbindungen an die CN-Doppelbindung der enantiomerenreinen Hydrazone. Besonders geeignet für die Addition sind Organolithiumverbindungen und Grignard-Verbindungen in Toluol^[11] sowie Organocerverbindungen^[12]. Wir berichten hier über eine flexible, diastereo- und enantioselektive Synthese N-geschützter Diamine A.

Ausgehend von den Dialdehyden 1 erhält man durch Umsetzung mit dem chiralen Hilfsreagens (S)-1-Amino-2-methoxy-methylpyrrolidin (SAMP)^[9] die Bis-SAMP-Hydrazone (S,S)-2 mit guten Ausbeuten (Schema 1). Im Fall des Succindialde-



Schema 1. Diastereo- und enantioselektive Synthese von N-geschützten 1, *n*-Diaminen 4. [a] Zur Synthese von 3b wurde Chlorameisensäuremethylester (MocCl) als Abfangreagens verwendet. Die absolute Konfiguration von 3f und 4f wurde zu (S,S,S,S) bzw. (S,S) bestimmt. [b] Nach Chromatographie.

hyds wird in einem Eintopfverfahren zuerst der Dialdehyd aus 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran freigesetzt und anschließend mit SAMP umgesetzt. Die Bis-SAMP-Hydrazone werden bei tiefen Temperaturen mit acht Äquivalenten einer Organocerverbindung^[13] umgesetzt und das entstandene Lithiumhydrazid mit 24 Äquivalenten Propionylchlorid (PropCl) oder Chlorameisensäuremethylester (MocCl) im Fall von 3b abgefangen. Nach wäßriger Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhält man die N-geschützten Hydrazine 3 in Ausbeuten von 50 bis 98 % mit mittleren bis sehr hohen Diastereomerenüberschüssen ($de = 68 - 98\%$) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Durch nucleophile 1,2-Addition an Bis-SAMP-Hydrazone 2 hergestellte N-geschützte 1, *n*-Bishydrazine 3.

3	n	R	Ausb. [%]	de [a] [%]	$[\alpha]_D^{25}$ (c, CHCl_3)	Konfg. [b]
a	2	Me	50	98	-89.9 (0.91)	(S,R,R,S)
b [c]	4	Me	93	[d]	-85.8 (0.93)	(S,R,R,S)
c	4	nBu	98	68	-52.2 (1.16)	(S,R,R,S)
d	4	n-C ₆ H ₁₃	91	69	-49.2 (1.09)	(S,R,R,S)
e	5	Me	98	94	-63.0 (0.96)	(S,R,R,S)
f	5	Bn [e]	98	[d]	+17.8 (0.99)	(S,S,S,S)

[a] Die de -Werte wurden gaschromatographisch bestimmt (SE-54, FID) aus (S,R,R,S)/(S,R,S,S)-3. [b] Konfiguration des Überschüßdiastereomers. [c] Mit MocCl abgefangen. [d] Der de -Wert konnte weder gaschromatographisch noch NMR-spektroskopisch bestimmt werden. [e] Als Nucleophil wurde BnMgCl/ CeCl_3 verwendet.