

[7] Strukturanalyse von 1: C₄₈H₄₈B₉P₂SRh, M_r = 883.08, 0.04 × 0.22 × 0.30 mm³, orthorhombisch, Pbca, $a = 20.819(5)$, $b = 21.154(4)$, $c = 20.516(4)$ Å, $V = 9035(4)$ Å³, $Z = 8$. $\rho_{\text{ber}} = 1.298$ g cm⁻³. Datensammlung bei $T = 294$ K mit MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å); $\omega/2\theta$ -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 [$\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 5.3$ cm⁻¹, empirischer ψ -Scan, $T = 0.84 - 1.00$]. Strukturlösung mit dem Programm SHELXS86; Verfeinerung mit dem Programm X^{tal}3.2, 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 eÅ⁻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 folgenden Adressen angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

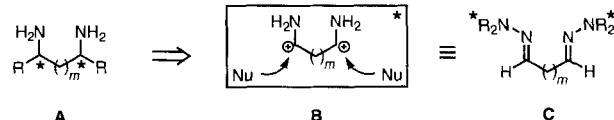
[8] Die Ausbeuten sind gemittelte Werte aus drei Durchgängen.
[9] Dies ist die maximale TON, die wir mit dem Volumen unseres Reaktors erzielen konnten. Der tatsächliche Höchstwert scheint jedoch noch weit höher zu liegen.
[10] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2142.

Diastereo- und enantioselektive Synthese von C₂-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 Zielverbündungen. In der asymmetrischen Synthese sind vor allem vicinale C₂-symmetrische Diamine von Bedeutung: Sie werden als chirale Reagentien^[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 C₂-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 C₂-symmetrischen Diaminen wurde eine Reihe stereoselektiver Synthesen entwickelt, die jedoch überwiegend zu vicinalen Diaminen führen^[7, 8].

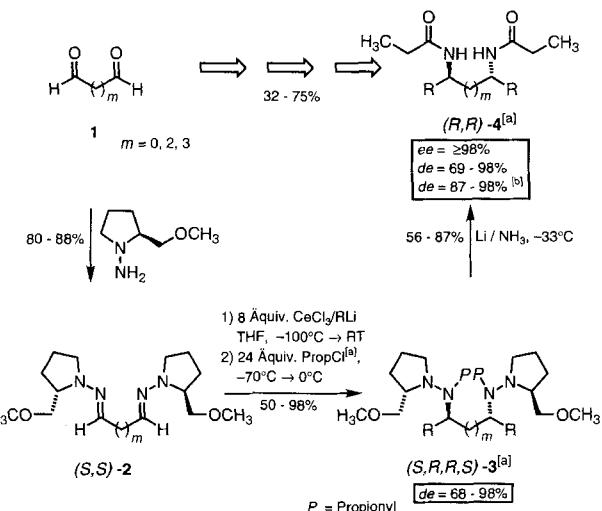
Die Retrosynthese der Diamine A führt zu den 1,n-Diaminsynthons B mit a¹-Reaktivität der Aminogruppen und den Nucleophilen (Nu). Enantiomerenreine Dialdehydhydrazone C können als Syntheseäquivalente für B eingesetzt werden.



- [*] 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 Diastereomerüberschüssen (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] [%]	$[\alpha]^{25}_D$ (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/CECl₃ verwendet.

Die aktivierte N,N-Bindung wird mit Lithium in flüssigem Ammoniak racemisierungsfrei gespalten^[14]. Nach säulenchromatographischer Reinigung und gegebenenfalls Abtrennung der *meso*-Verbindung erhält man die N-geschützten Diamine **4** in Ausbeuten von 56 bis 87% mit hohen Diastereomerüberschüssen (*de* = 87–98%) und mit sehr hohen Enantiomerenüberschüssen (*ee* = ≥ 98%) (Schema 1).

Die Gesamtausbeute über drei Stufen (**1** bis **4**) beträgt 32–75% (Tabelle 2)^[15].

Tabelle 2. Durch N,N-Bindungsspaltung der geschützten 1,*n*-Bishydrazine **3** hergestellte N-geschützte 1,*n*-Diamine **4**.

4	<i>n</i>	R	Ausb. [%]	<i>dc</i> [a] [%]	<i>ee</i> [b] [%]	[α] _D ^c (c, CHCl ₃)	Konfg. [c]
a	2	Me	73	98	≥ 98	+ 65.5 (0.91)	(R,R)
b [d]	4	Me	56	87	≥ 98	+ 20.3 (1.02)	(R,R)
c	4	<i>n</i> Bu	63	91 [e]	≥ 98	+ 35.1 (1.03)	(R,R)
d	4	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	65	98 [e]	≥ 96	+ 25.5 (0.55)	(R,R)
e	5	Me	87	94	≥ 98	- 15.5 (1.06)	(R,R)
f	5	Bn	81	88 [f]	≥ 98 [f]	- 30.9 (1.02)	(S,S)

[a] Die *dc*-Werte wurden gaschromatographisch bestimmt (SE-54, FID). [b] Nach GC-Analyse an chiralen stationären Phasen für **4b** nach GC-Analyse der propionylgeschützten Verbindung, für **4d** nach NMR-Verschiebungsexperimenten [16]. [c] Nach Korrelation der Drehwerte mit Literaturdaten [17]. [d] Durch Spaltung von **3b** erhaltenes Moc-geschütztes Diamin. [e] Nach säulenchromatographischer Diastereomerentrennung. [f] Die *dc*- und *ee*-Werte wurden durch HPLC-Trennung an chiralen stationären Phasen bestimmt [16].

Die Diastereomerüberschüsse wurden durch Gaschromatographie (GC) und durch HPLC, die Enantiomerenüberschüsse durch GC und HPLC an chiralen stationären Phasen (CSP) und durch ¹H-NMR-Verschiebungsexperimente bestimmt^[16]. Das chirale Amin (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (SMP) kann nach der N,N-Bindungsspaltung zurückgewonnen und wieder in das chirale Hilfsreagens SAMP überführt werden^[9]. Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich des Drehwerts von (2*R*,3*R*)-2,3-Diacetamidobutan (das nach dem gleichen Verfahren mit Acetylchlorid zum Abfangen des Lithiumhydrazids und anschließender N,N-Bindungsspaltung synthetisiert werden kann) mit Literaturdaten ermittelt^[17]: Sie wurde unter Annahme eines einheitlichen Reaktionsverlaufs und in Übereinstimmung mit der für die 1,2-Additionen an SAMP-Hydrazone typischen relativen Topizität^[10] zu (R,R) und für **4f** zu (S,S) bestimmt.

Diese Methode ermöglicht die diastereo- und enantioselektive Synthese einer Vielzahl N-geschützter C₂-symmetrischer Diamine, da sowohl die Nucleophile als auch der Abstand der Amino-funktionen variiert werden können.

Experimentelles

Herstellung der N-geschützten Bis-Hydrazine **3**: 8 mmol Certricbloridheptahydrat werden unter vorsichtigem Röhren 2 h bei 140 °C und 0.1 Torr entwässert. Nach dem Abkühlen wird mit Argon belüftet und 2 h in 35 mL THF bei Raumtemperatur (RT) suspendiert, davon 1 h unter Ultraschall. Die farblose Suspension wird auf -70 °C gekühlt und langsam mit 8 mmol Organolithiumlösung (Benzylmagnesiumchlorid-Lösung für **3f**) versetzt. Die intensiv gelbe Suspension wird weitere 2 h gerührt und anschließend auf -100 °C gekühlt. Zu diesem Organocarreagens wird langsam unter Röhren eine Lösung von 1 mmol (S,S)-2 in 6 mL THF getropft; man läßt langsam (ca. 15 h) auf RT erwärmen, kühl auf -70 °C und gibt 24 mmol Propionylchlorid zu. Man läßt 0.5 h bei dieser Temperatur und anschließend 1 h bei 0 °C röhren oder gibt 24 mmol Chlorameisensäuremethylester bei 0 °C zu und läßt 20 h bei RT röhren. Die Reaktion wird durch Zugabe von 20 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung beendet. Die organische Phase wird abgetrennt und der Rückstand viermal mit 25 mL Ether extrahiert; man trocknet über MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach Reinigung der gelbbraunen Rohprodukte durch Chromatographie (SiO₂, Ether/Petrolether 1/1 bis 4/1) erhält man farblose bis hellgelbe viskose Öle.

N,N-Spaltung zu den N-geschützten Diaminen **4**: In 25 mL flüssigem Ammoniak werden bei -70 °C 4.8 mmol Lithium aufgelöst. Anschließend wird eine Lösung von 0.5 mmol der Hydrazide **3** in 5 mL THF zugetropft. Nach Entfernen des Kühlbads erwärmt man 3 h unter Rückfluß. Zur Beendigung der Reaktion wird die Lösung vorsichtig mit 9.6 mmol NH₄Cl versetzt. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Reinigung der farblosen hochviskosen Öle durch Chromatographie (SiO₂, Ether/MeOH 8/1 bis 20/1) erhält man farblose Feststoffe.

Eingegangen am 13. Mai 1996 [Z 9115]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen • Diamine • Hydrazone • Nucleophile Additionen • Synthesemethoden

- [1] a) S. Hanessian, D. Delorme, S. Beaudoin, Y. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5754; b) E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1209, zit. Lit.; c) E. J. Corey, S. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4976; d) V. J. Blazis, K. J. Koeller, C. D. Spilling, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 499.
- [2] a) S. G. Davies, A. A. Mortlock, *Tetrahedron* **1993**, 49, 4419; b) S. G. Davies, G. B. Evans, A. A. Mortlock, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 585; c) A. Alexakis, R. Sedrani, N. Lensen, P. Mageney in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig **1993**, S. 1; d) A. Alexakis, N. Lensen, J.-P. Tranchier, P. Mangeney, J. Feneau-Dupont, J. P. Declercq, *Synthesis* **1995**, 1038; e) A. Alexakis, T. Kanger, P. Mangeney, F. Rose-Munch, A. Perrotay, E. Rose, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 47; f) A. Alexakis, J.-P. Tranchier, N. Lensen, P. Mangeney, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10767; g) A. Alexakis, P. Mangeney, N. Lensen, J.-P. Tranchier, A. Gosmini, S. Raussou, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 531.
- [3] Neue Beispiele: a) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2521; b) Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1172; c) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675; d) A. Alexakis, T. Kanger, P. Mangeney, F. Rose-Munch, A. Perrotay, E. Rose, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2135; e) P. Gamez, F. Fache, M. Lemaire, *ibid.* **1995**, 6, 705; f) M. Nakajima, K. Tomioka, K. Koga, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9735.
- [4] Neue Beispiele: a) J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, 15, 1087; b) B. M. Trost, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3037; c) B. M. Trost, R. C. Bunt, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 70; d) X. Zhang, C. Guo, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4947; e) S. E. Denmark, B. L. Christenson, S. P. O'Connor, *ibid.* **1995**, 36, 2219; f) A. Vaupel, P. Knobel, *ibid.* **1995**, 36, 231; g) H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Shibasaki, M. Ohno, N. Imai, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1995**, 51, 12013.
- [5] Übersichtsartikel: a) E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159; b) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189; neue Beispiele: c) Y. Belokon, N. Ikonnikov, M. Moscalenko, M. North, S. Orlova, V. Tararov, L. Yashkina, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 851; d) B. B. De, B. B. Lohray, S. Sivaram, P. K. Dhal, *ibid.* **1995**, 6, 2105; e) B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5123; f) D. Mikame, T. Hamada, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 827; g) K. G. Rasmussen, D. S. Thomsen, K. A. Joergensen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2009; h) T. Nagata, K. Yorozu, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2145; i) P. Pie-Tikainen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 319; j) E. N. Jacobsen, L. Deng, Y. Furukawa, L. E. Martinez, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4323.
- [6] Übersichtsartikel: a) J. W. Erickson, *Perspect. Drug Discovery Des.* **1993**, 1, 109; Beispiele: b) M. E. Pierce, G. D. Harris, Q. Islam, L. A. Radessa, L. Storace, R. E. Waltermire, E. Wat, P. K. Jadhav, G. C. Emmett, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 444; c) L. T. Rossano, Y. S. Lo, L. Anzalone, Y.-C. Lee, D. J. Meloni, J. R. Moore, T. M. Gale, J. F. Arnett, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4967; d) P. K. Jadhav, F. J. Woerner, *ibid.* **1995**, 36, 6383; e) G. T. Wang, S. Li, N. Wideburg, G. A. Kraft, D. J. Kempf, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 2995; f) B. Kammermeier, G. Beck, D. Jacobi, H. Jendralla, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 685; g) M. V. Hosur, T. N. Bhat, D. J. Kempf, E. T. Baldwin, B. Liu, S. Gulnik, N. W. Wideburg, D. W. Norbeck, K. Appelt, J. W. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 847; h) W. R. Baker, S. L. Condon, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3277; i) D. Enders, U. Jegelka, B. Dückler, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 423.
- [7] Stereoselektive Synthesen vicinaler, C₂-symmetrischer Diamine durch nucleophile 1,2-Addition an die CN-Doppelbindung: a) M. T. Reetz, R. Jaeger, R. Drewlies, M. Hübel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 103; b) W. L. Neumann, M. M. Rogic, T. J. Dunn, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5865; c) K. Bambridge, M. J. Begley, N. S. Simpkins, *ibid.* **1994**, 35, 3391; neue andere Beispiele: d) M. Bruncko, T.-A. V. Khuong, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 454; e) N. Kise, K. Kashiwagi, M. Watanabe, J.-i. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 428; f) P. F. Richardson, L. T. J. Nelson, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9241; g) M. Shimizu, M. Kamei, T. Fujisawa, *ibid.* **1995**, 36, 8607; h) B. Baruah, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *ibid.* **1995**, 36, 6747; i) M. Shimizu, T. Iida, T. Fujisawa, *Chem. Lett.* **1995**, 609; j) E. J. Corey, D.-H. Lee, S. Sarshar, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 3.

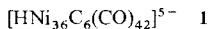
- [8] Stereoselektive Synthesen C_2 -symmetrischer 1,3-Diamine: a) S. E. Denmark, J.-H. Kim, *Synthesis* **1992**, 229; b) D. Pini, A. Mastantuono, G. Uccello-Barretta, A. Iuliano, P. Salvadori, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9613.
- [9] Übersichtsartikel zur SAMP/RAMP-Methode: a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis, Vol. 3 B* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 275; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, 65, 173; c) D. Enders, M. Klatt in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 178.
- [10] Beispiele zur 1,2-Addition an Hydrazone: a) D. Enders, J. Schankat, M. Klatt, *Synlett* **1994**, 795, zit. Lit.; b) D. Enders, U. Reinhold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1219; c) *Liebigs Ann.* **1996**, 11.
- [11] A. Alexakis, N. Lensen, J.-P. Tranchier, P. Mangeney, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4563.
- [12] a) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 29; b) D. Enders, R. Funk, M. Klatt, G. Raabe, E. R. Hovestreydt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 418; c) S. E. Denmark, O. Nicaise, *Synlett* **1993**, 359.
- [13] a) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4763; b) T. Imamoto, Y. Sugiura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, C21, 285; c) T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4233; d) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3904.
- [14] a) C. Nübling, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1987**; b) S. E. Denmark, O. Nicaise, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6219.
- [15] Alle neuen Verbindungen ergaben passende IR-, NMR- und massenspektroskopische Daten sowie korrekte Elementaranalysen oder hochauflöste Massenspektren (HRMS).
- [16] CSP für **4a–c** und **4e**: XE-60-S-Valin-S-X-Phenylethylamid, Trägergas Wasserstoff, CSP für HPLC von **4f** (S,S)-Whelk-O, Laufmittel Cyclohexan/Isooctylalkohol. Bei den NMR-Verschiebungsexperimenten wurde $(-)(R)$ -1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol als chirales Cosolvens verwendet. Die Racemate wurden analog aus den Bis(dimethylhydrazenen) synthetisiert.
- [17] M. H. Nantz, D. A. Lee, D. M. Bender, A. H. Roohi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6653; $(2R,3R)$ -2,3-Diacetamidotobutan: $[\alpha]_D^{25} = +44.9$ ($c = 0.049$, Butanon), Lit. $[\alpha]_D^{25} = +54.7$ ($c = 0.098$, Butanon); Schmp.: 195°C , Lit.: $203.7 - 204.3^\circ\text{C}$.

Synthese und Kristallstruktur des Hexaanions $[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$: ein ausgedehntes Fragment des M_{23}C_6 -Gitters, stabilisiert in einer Hülle aus kantenverbrückenden Carbonylliganden**

Francesca Calderoni, Francesco Demartin,
M. Carmela Iapalucci und Giuliano Longoni*

Höherkernige Carbonylcluster der Übergangsmetalle stehen häufig in enger Beziehung zu Bruchstücken von Metallgittern. Eher selten sind Cluster, die als ausgedehnte, Ligandenhüllen-stabilisierte Ausschnitte aus Kristallgittern binärer Verbindungen angesehen werden können, obwohl es auch zu diesem Clustertyp einige wichtige Beispiele gibt^[1, 2]. Carbonylmétall-Cluster mit der eingangs genannten Eigenschaft sind von großem Interesse, da sie von der Molekülebene her einen Zugang zu neuen Materialien ermöglichen^[3] und sowohl für experimentelle^[4] als auch theoretische Studien als Modelle dienen können^[5].

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Synthese und Kristallstruktur des Carbidonickelclusters **1** und über das entsprechende Hexaanion **2**^[6]. Der innere Ni_{32}C_6 -Kern dieses



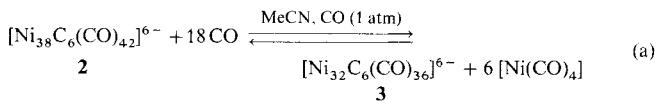
[*] Prof. G. Longoni, Dr. F. Calderoni, Dr. M. C. Iapalucci
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica
viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/6443690
E-mail: LONGONI@MS.FCI.UNIBO.IT

Prof. F. Demartin
Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochemica Inorganica, Milano

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologia (MURST) gefördert. G. L. dankt dem HCM-Programm der Europäischen Kommission für die Unterstützung.

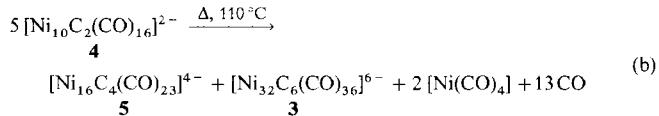
Clusters steht in enger Beziehung zum gekappt-oktaedrischen M_{23}C_6 -Fragment des M_{23}C_6 -Gitters, wie es z.B. in Cr_{23}C_6 vorliegt^[7]. Die Methoden zur Herstellung dieser Carbidonickel-Cluster wurden vor kurzem verbessert, und damit ist es nun möglich, ihre Reaktivität zu untersuchen. Dabei gelang uns die Synthese des neuen $[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\mu\text{-CO})_{36}]^{6-}$ -Hexaanions **3** und die Aufklärung seiner Struktur im Kristall. Dieses besteht aus dem genannten M_{32}C_6 -Fragment und einer Hülle aus 36 Carbonylgruppen, die die Kanten dieses Fragments überbrücken und damit stabilisieren.

3 ist über den Abbau von **2** mit Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck erhältlich [Gl. (a)] sowie über die thermische Zersetzung von $[\text{Ni}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$ **4**^[8] in Diglyme bei 110°C unter Stickstoff [Gl. (b)].



Das Gleichgewicht (a) wird auf die rechte Seite verschoben, indem $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ im Vakuum entfernt und die Lösung erneut einer Kohlenmonoxidatmosphäre ausgesetzt wird. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt die Entstehung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und eine Veränderung im Muster der Carbonyl-Absorptionsbanden von **2** (1992s, 1877s, 1862s cm^{-1})^[6]. Im Verlauf der Reaktion wurde die den terminalen Carbonylgruppen zuzuordnende Absorptionsbande (1992 cm^{-1}) zunehmend schwächer. Die beiden den kantenüberbrückenden Carbonylgruppen zuzuordnenden Banden fielen zu einer einzigen zusammen, die zu etwas höherer Wellenzahl verschoben war. Die intermediären IR-Banden legen die mögliche Bildung von $[\text{Ni}_{38-x}\text{C}_6(\text{CO})_{42-x}]^{6-}$ -Clustern ($x = 1 - 5$) über schrittweise Eliminierungen von $\text{Ni}(\text{CO})$ -Einheiten nahe. Alle $[\text{Ni}_{38-x}\text{C}_6(\text{CO})_{42-x}]^{6-}$ -Cluster ($x = 0 - 6$) hätten konstant $6n + 19$ besetzte Valenzorbitale, und aus diesem Grund sollte jedes Glied der Reihe sowohl unter sterischen als auch elektronischen Gesichtspunkten existenzfähig sein. Das Verbindungspaar $[\text{Ni}_{34}\text{C}_4(\text{CO})_{38}]^{6-}$ und $[\text{Ni}_{35}\text{C}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$ ist ein bekanntes Beispiel für dieses Verhalten^[9]. Das Endprodukt **3** zeigt eine einzelne scharfe Carbonyl-Absorptionsbande bei 1889 cm^{-1} .

Alternativ dazu wurde **3** auch durch thermische Zersetzung von **4** in Diglyme erhalten, die näherungsweise gemäß Gleichung (b) verläuft.



Aufgrund ihrer sehr geringen Löslichkeit fallen die Salze von **3**, neben weiteren unlöslichen anorganischen Verbindungen, aus der **5**^[10] enthaltenden Reaktionslösung aus. Die quartären Ammonium- und Phosphoniumsalze wurden zur Reinigung mit MeCN extrahiert und durch Überschichten der Extrakte mit Diisopropylether kristallisiert.

Die Elementarzelle des $[\text{PPH}_3\text{Me}]_6$ -Salzes von **3** enthält ein Clusteranion auf einem kristallographischen Inversionszentrum, sechs Kationen und vier Moleküle Acetonitril^[11]. Die Struktur von **3**, die idealisierte O_h -Symmetrie aufweist, ist in Abbildung 1 dargestellt. Das gekappt-oktaedrische Ni_{32}C_6 -Gefürt von **3** stimmt mit dem des entsprechenden Fragments in **1** überein und hat sehr kurze interatomare Abstände. Die Struktur enthält einen zentralen, leeren Ni_8 -Würfel ($\text{Ni}-\text{Ni}_{\text{mittl.}} = 2.397 \text{ \AA}$), dessen sechs Flächen von Kohlenstoffatomen überkappt sind, die einen C_6 -Oktaeder ohne bindende Wechselwirkung zwischen den C-Atomen beschreiben. Diese innere Ni_8C_6 -Einheit ist von einer Ni_{24} -Hülle in Form eines an allen Ecken