

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter gereinigtem Stickstoff in Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Bei den niedrig aufgelösten Massenspektren sind die m/z -Werte des jeweils stärksten Signals im Isotopenmuster angegeben.

1: Zu einer Lösung von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ [27] (2.41 g, 10.0 mmol) in Toluol (25 mL) und THF (5 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (1.58 g, 10.0 mmol) in THF (15 mL) tropfenweise gegeben. Die resultierende klare Lösung wurde 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Einigen der Lösung im Vakuum und ca. 12 h Aufbewahren des Konzentrats bei -20°C ergab klare, farblose Kristalle von 1. Das kristalline Produkt wurde beim Filtrieren und kurzen Trocknen im Vakuum weiß. Aus dem Filtrat wurde nach Aufkonzentrieren und Kühlen weiteres Produkt erhalten. Die Ausbeute an 1 als Disolvat betrug 3.25 g (3.93 mmol, 79%). ${}^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.00 (br., 2H, OH), 7.84 (m, 4H, *ortho*), 7.45 (m, 2H, *para*), 7.41 (m, 4H, *meta*), 3.58 (m, 8H, OCH_2 (THF)), 1.73 (m, 8H, CH_2CH_2 (THF)), 1.16 (s, 9H, *tBu*, *cis*-Isomer), 1.01 (s, 18H, *tBu*, *trans*-Isomer), 0.88 (s, 9H, *tBu*, *cis*-Isomer). ${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.5 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 132.98 (d, ${}^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 196.9 Hz, *ipso*), 132.60 (d, ${}^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 198.0 Hz, *ipso*), 131.30 (br., *para*), 131.22 (br., *para*), 131.07 (d, ${}^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 10.2 Hz, *ortho*), 128.07 (d, ${}^3\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 15.2 Hz, *meta*), 128.04 (d, ${}^3\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 15.2 Hz, *meta*), 67.79 (s, OCH_2 (THF)), 29.83 (s, CH_3), 29.78 (s, CH_3), 29.71 (s, CH_3), 25.32 (s, CH_2CH_2 (THF)), 22.83 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.72 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4): δ = 7.1 (s), 6.8 (s). MS (EI): m/z (%): 625 (40) [$M^+ - t\text{Bu}$], 567 (100) [$M^+ - t\text{Bu} - t\text{BuH}$]. HRMS (EI): m/z für $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{Ga}_2\text{P}_2$ [$M^+ - t\text{Bu}$]: 623.0765 (ber. 623.0734). C, H, P, -Analyse ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Ga}_2\text{P}_2$: C 52.33, H 7.81, P 7.50, gef.: C 52.02, H 7.80, P 7.63.

2: Eine Lösung von 1 (2.25 g, 2.72 mmol) in Diglyme (50 mL) wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Niederschlagsbildung wurde durch eintägiges Kühlen auf -20°C vervollständigt. Das weiße Produkt wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen (2 \times 20 mL) und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 2 betrug 1.36 g (1.20 mmol, 88%). Farblose, kubische Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurde durch langsames Abkühlen einer heißen Diglyme-Lösung erhalten. ${}^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.82 (dd, ${}^2\text{J}(\text{P}, \text{H})$ = 14.3, ${}^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 7.0 Hz, 2H, *ortho*), 7.48 (td, ${}^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 7.4, ${}^5\text{J}(\text{P}, \text{H})$ = 1.4 Hz, 1H, *para*), 7.43 (m, 2H, *meta*), 1.02 (s, 9H, CH_3). ${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.5 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 132.87 (d, ${}^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 212.2 Hz, *ipso*), 130.98 (br., *para*), 130.51 (d, ${}^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 10.2 Hz, *ortho*), 127.96 (br., *meta*), 28.79 (q, ${}^4\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 13.2 Hz, CH_3), 21.62 (br., $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4): δ = 3.2 (s). MS (EI): m/z (%): 1075 (100) [$M^+ - t\text{Bu}$]. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{86}\text{O}_{12}\text{Ga}_4\text{P}_4$: C 42.45, H 4.99, P 10.95, Ga 24.64; gef. C 42.38, H 5.06, P 10.84, Ga 24.96.

Kristallstrukturanalyse von 1: $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Ga}_2\text{P}_2$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), a = 20.234(7), b = 13.554(3), c = 16.437(4) Å, β = 95.52(3)°, V = 4486(1) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.22 g cm⁻³, T = 295 K. Alle Messungen wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und MoK_α -Strahlung durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit dem teXsan-Kristallographie-Softwarepaket [28] durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR-92) gelöst und mit Fourier-Techniken verfeinert. Die fehlgeordneten THF-Solvatmoleküle wurden mit thermisch verfeinerten Nicht-Wasserstoffatomen modelliert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden anhand von Differenzkarten ermittelt, jedoch nicht verfeinert. 3310 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, MoK_α , μ = 13.13 cm⁻¹), davon 3228 unabhängige. 173 Parameter wurden mit 2890 unabhängigen Daten mit $I > 3\sigma(I)$ verfeinert bis $R = 0.054$ und $R_w = 0.065$.

Kristallstrukturanalyse von 2 (Diffraktometer und Software wie bei 1): $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{Ga}_4\text{P}_4$ triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 15.647(2), b = 22.325(3), c = 14.852(4) Å, α = 94.91(2), β = 90.17(2), γ = 83.53(1)°, V = 5136(1) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.463 g cm⁻³, T = 296 K. Die Struktur wurde mit Patterson-Schweratommethode gelöst und mit Fourier-Techniken verfeinert. Wasserstoffatome wurden einbezogen, aber nicht verfeinert. 18771 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, MoK_α , μ = 22.52 cm⁻¹), davon 18033 unabhängige. 1082 Parameter wurden mit 8078 unabhängigen Daten mit $I > 3\sigma(I)$ verfeinert bis $R = 0.053$ und $R_w = 0.054$.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100024“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. August 1996 [Z 9480]

Stichworte: Gallium · Gallophosphate · Käfigverbindungen
Mesoporosität

- [1] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320–322.
- [2] A. M. Chippindale, R. I. Walton, C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1261–1262.
- [3] W. Tiel, Y. Guangdi, F. Shouhua, S. Changjiang, X. Ruren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 948–949.

- [4] Y. Guangdi, F. Shouhua, X. Ruren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1254–1255.
- [5] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 606–607.
- [6] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, 1992, S. 6.
- [7] X. Yin, L. F. Nazar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2349–2350.
- [8] T. Loiseau, R. Retroux, P. Lacorre, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 427–436.
- [9] T. Loiseau, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 403–415.
- [10] A. Merrouche, J. Patarin, M. Soulard, H. Kessler, D. Anglerot, *Synth. Micro-porous Mater.* **1992**, 1, 384–399.
- [11] T. Loiseau, D. Riou, M. Licheron, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 397–402.
- [12] M. G. Voronkov, V. I. Lavrentyev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 102, 199–236.
- [13] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239–3253.
- [14] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, 15, 918–922.
- [15] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Uson, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2761–2763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2504–2506.
- [16] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 823–825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 748–750.
- [17] M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5756–5757.
- [18] A. M. Perkins, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, M. R. Mason, *Abstracts of Papers*, 212th National Meeting of the American Chemical Society, Orlando, FL, **1996**, INOR 146.
- [19] Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3609–3610.
- [20] G. E. Coates, R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1295–1303.
- [21] J. Weidlein, B. Schäuble, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 176–184.
- [22] H. Olapinski, B. Schäuble, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 107–117.
- [23] B. Schäuble, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C 7.
- [24] C. C. Landry, A. Hynes, A. R. Baron, I. Haiduc, C. Silvestru, *Polyhedron* **1996**, 15, 391–402.
- [25] F. E. Hahn, B. Schneider, F.-W. Reier, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 134–140.
- [26] Die Bereiche und Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des stärker verzerrten der beiden unabhängigen Moleküle von 2 sind: Ga-O 1.822(7)–1.869(7) (Mittelwert 1.85), P-O 1.489(7)–1.520(7) (Mittelwert 1.51); P-O-Ga 135.6(5)–175.2(6) (Mittelwert 150), O-Ga-O 101.7(3)–106.3(4) (Mittelwert 104).
- [27] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2809.
- [28] teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1992.

**Ein Käfigmoleköl mit cubanoidem P_4B_4 -Gerüst:
 $t\text{Bu}_4\text{P}_4\text{Ph}_4\text{B}_4\text{O}_{12}$ – ein Strukturanalogen
der isovalenzelektronischen Organosilicium-
sesquioxane $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$**

Klaus Diemert, Ulli Englert, Wilhelm Kuchen* und Frank Sandt

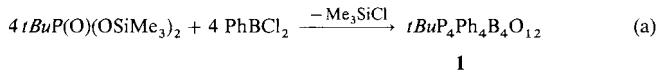
Während bereits eine große Vielfalt oligomerer Verbindungen mit einem Si-O-Si-Gerüst bekannt ist, kannte man bisher unseres Wissens noch keine Stoffe, die statt dessen isovalenzelektronische P-O-B-Gruppierungen enthalten. Solche Substanzen könnten aber Aufschluß darüber geben, ob eine derartige Substitution zu Strukturen führt, die denen der Si-O-Verbindungen analog sind, wie dies bei den Festkörpern SiO_2 und BPO_4 der Fall ist, und wie sich diese Substitution auf physikalische und chemische Eigenschaften der Substanzen auswirkt. Wir fanden

- [*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. K. Diemert, Dr. F. Sandt
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Telefax: Int. + 211/81-12287
- Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

nun einen Weg zur Knüpfung von P-O-B-Bindungen unter mildesten Bedingungen, der die Titelverbindung **1** ergab und möglicherweise den Zugang zu weiteren Substanzen aus dieser Stoffklasse erleichtert.

Vorausgegangen war unser Befund, daß Phosphonsäuresilyester $\text{RP(O)(OSiMe}_3)_2$ mit Phosphonsäuredichloriden RP(O)Cl_2 unter Eliminierung von Me_3SiCl sehr glatt zu Phosphonsäureanhydriden $[\text{RP(O)-O}]_n$ reagieren, für die wir Ringstrukturen postulierten. Im Falle der Substituenten $\text{R} = \text{tert-Butyl}$, 2-Methylphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl erhielten wir Trimere, unter denen sich die *tert*-Butylverbindung durch eine bemerkenswerte Hydrolysebeständigkeit auszeichnete. Deshalb war es nicht nur möglich, ihren stufenweisen Abbau über die entsprechende Tri- und Diphosphonsäure zur Phosphonsäure zu verfolgen, sondern auch die Zwischenglieder als solche oder als Salze zu isolieren.^[1, 2]

Wir setzten nun den *tert*-Butylphosphonsäurebis(trimethylsilylester) gemäß Gleichung (a) in Toluol um und erhielten das gemischte Anhydrid **1**, das farblose, feuchtigkeitsempfindliche



Nadeln bildet, die ab 300°C unter Zersetzung schmelzen und die sich gut in Benzol, Toluol und Chlorkohlenwasserstoffen lösen. Laut Kristallstrukturanalyse^[3] weist **1** jedoch nicht die von uns zunächst angenommene 16gliedrige Ringstruktur $[\text{P}(\text{tBu})(\text{O})-\text{O}-\text{B}(\text{Ph})-\text{O}]_4$ auf. Vielmehr liegt eine Käfigstruktur mit Cubangerüst vor, wobei die Ecken alternierend mit P- und B-Atomen besetzt sind. Die 12 O-Atome befinden sich annähernd auf den Kantenmitten. Somit ist jedes P- und jedes B-Atom tetraedrisch durch den jeweiligen Organorest und 3 O-Atome koordiniert (Abb. 1). Im Kristallgitter besetzen die

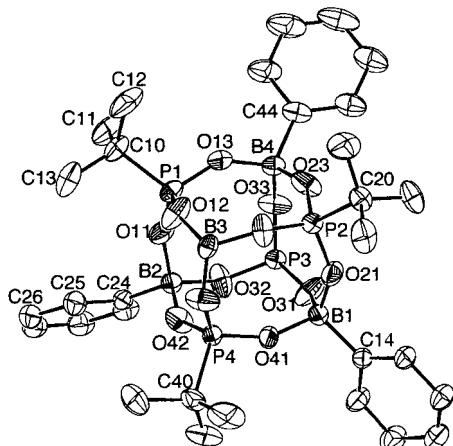


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall; PLATON-Darstellung [8] mit Ellipsoiden, die auf 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert sind. Die Substituenten an B3 und P3 sowie die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Moleküle mit ihren Schwerpunkten die Ecken und Zentren schwach verzerrter Kubooktaeder. Abbildung 2 zeigt das zentrale $\text{P}_4\text{B}_4\text{O}_{12}$ -Gerüst eines Moleküls umgeben von den Schwerpunkten seiner zwölf Nachbarmoleküle.

In **1** liegen weitgehend ausgeglichene Phosphor-Sauerstoff- und Bor-Sauerstoff-Bindungen vor. Der mittlere P-O-Abstand

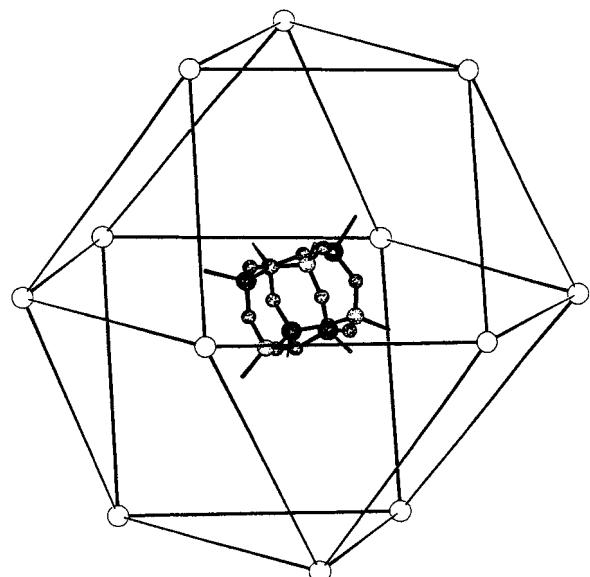


Abb. 2. Anordnung der Moleküle von **1** im Kristallverband. Gezeigt sind das cubanaloge Gerüst eines zentralen Moleküls und seine kubooktaedrische Umgebung durch die auf ihre Schwerpunkte abstrahierten Nachbarmoleküle.

von 1.502 \AA (12 Werte, $1.486(3)$ – $1.516(3) \text{ \AA}$) liegt in dem für partielle Mehrfachbindungen typischen Bereich.^[6] Auch die Valenzwinkel an den kantenüberbrückenden Sauerstoffatomen von ca. 147° deuten auf Mehrfachbindungsanteile hin. In Einklang damit sind leicht aufgeweitete O-P-O-Bindungswinkel. Die Länge der B-O-Bindung liegt mit durchschnittlich 1.464 \AA (12 Werte, $1.450(5)$ – $1.472(5) \text{ \AA}$) im gleichen Bereich wie bei Boraten mit tetrakoordiniertem Bor.^[6]

Die Moleküle von **1** besetzen die allgemeine Lage in der für van-der-Waals-Kristalle häufigsten „antimorphen“^[7] Raumgruppe $P2_1/n$ und zeigen somit kristallographische C_1 -Symmetrie. Im Kristallverband kommt es wegen der unpolaren Peripherie nicht zu packungsbestimmenden gerichteten Wechselwirkungen: Die kürzesten zwischenmolekularen Abstände liegen im Bereich typischer van-der-Waals-Kontakte (ca. 2.4 \AA für H-H- und ca. 2.9 \AA für C-C-Wechselwirkungen). Das entscheidende Argument für die Art der Packung ist daher die Raumerfüllung. Da die Molekülform keine ausgeprägte Anisotropie aufweist, kann in Anlehnung an die kubisch-dichte Kugelpackung eine leicht verzerrte kubooktaedrische Anordnung von zwölf nächsten Nachbarn um jedes Molekül verwirklicht werden.

Rein schematisch lässt sich das Zustandekommen des Cubangerüsts in **1** damit erklären, daß sich entweder der erwähnte 16gliedrige Ring in der Sattelkonformation durch Ausbildung von $\text{P}(\text{O}) \rightarrow \text{B}$ -Bindungen zum Cubangerüst schließt oder zwei 8gliedrige Ringe mit *syn*-Stellung der $\text{P}(\text{O})$ -Gruppen auf die gleiche Weise mit ihren Flächen parallel zusammenlagern. Auf diesem Wege erreichen die Boratome die tetraedrische Koordination.

Eine zu **1** analoge Struktur findet sich bei den Verbindungen $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl, Aryl}$), deren Cubangerüst das mit P-O-B isovalenzelektronische Strukturelement Si-O-Si aufweist.^[9] Auch sie zeichnen sich zumeist durch hohe Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen aus und lösen sich häufig relativ gut in organischen Solventien.^[10] Im Gegensatz zu **1** sind sie jedoch sehr hydrolysestabil. Die würfelförmige Si_8O_{12} -Einheit entspricht dem kleinsten in Zeolithen bekannten Käfig-, und Kubooktaeder sind ein weiteres Strukturmerkmal dieser Stoffklasse.

Experimentelles

Die Synthese und Handhabung der nachstehend aufgeführten Substanzen erfolgte unter strengem Feuchtigkeitsausschluß.

*t*BuP(O)(OSiMe₃)₂: In Anlehnung an die Vorschrift in Lit. [11] werden 580 mmol NaI 8 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet und nach Zugabe von 290 mL MeCN mit 290 mmol *t*BuP(O)(OEt)₂ versetzt. In diese Mischung gibt man unter Röhren tropfenweise 580 mmol Me₃SiCl und erwärmt anschließend ca. 30 min auf 40 °C. Nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches erhält man durch Destillation den Sylester als farblose, leicht hydrolysefeste Flüssigkeit. Sdp. 59 °C (0.04 Torr); Ausbeute 52%; C,H-Analyse ber. für C₁₀H₂₇O₃PSi₂ (M_r = 282.5): C 42.52, H 9.63; gef.: C 42.52, H 9.40; ³¹P-NMR (200 MHz, in Substanz, 85proz. H₃PO₄): δ = 19.3 (s); ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 0.81 (s, SiMe₃), 1.02 (d, δ = 17.0 Hz; *t*Bu).

1: Eine Lösung von 10 mmol Ph₂Cl₂ in 10 mL Toluol wird innerhalb von 1 h zu einer erwärmten Lösung von 10 mmol *t*BuP(O)(OSiMe₃)₂ in 10 mL Toluol getropft, so daß das entstehende Me₃SiCl und wenig Toluol kontinuierlich abdestillieren können. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch so lange, bis das Destillat ausschließlich aus Toluol besteht. Nach dem Abkühlen filtriert man die trübe Lösung durch ein Membranfilter (Fa. Schleicher & Schüll, RC 60, 1 μ m) und engt das klare Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und die entstandene Lösung sehr vorsichtig mit Ligroin (100–140 °C) überschichtet. Nach mehrfältigem Stehen bei Raumtemperatur hat sich 1 in farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Nadeln abgeschieden, die zwischen 300 und 310 °C unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute ca. 14%; Elementaranalyse ber. für C₄₀H₅₆B₄O₁₂P₄ (M_r = 896.0): C 53.62, H 6.30, P 13.38, B 4.83; gef.: C 53.39, H 6.20, P 13.30, B 4.72; M_r (kryoskopisch in C₆H₆): 869 (0.066 molal), 882 (0.124 molal); ³¹P-NMR (200 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄): δ = 9.31 (s); ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 1.30 (d, δ = 18.8 Hz, *t*Bu), 7.70 und 8.20 (m, Ph); DCI-MS (NH₃): m/z (%): 897 (100, [(M + H)⁺]), 914 (8, [(M + NH₄)⁺]).

Eingegangen am 28. August 1996 [Z9505]

Stichworte: Bor · Heterocyclen · Käfigmoleküle · Phosphor

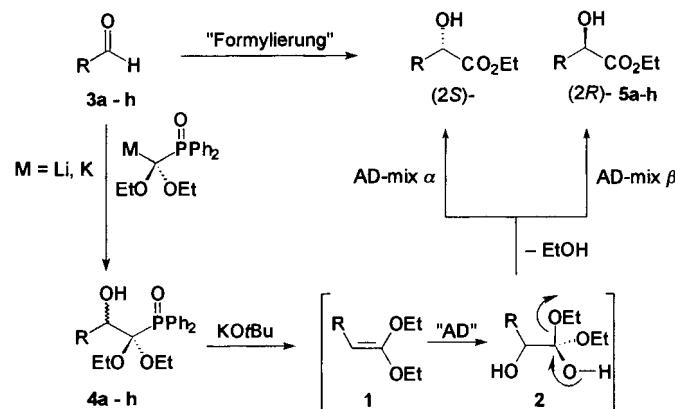
- [1] K. Diemert, W. Kuchen, D. Mootz, K. Poll, F. Sandt, *Phosphorus Sulfur Silicon* 1996, 111, 100.
- [2] F. Sandt, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1996.
- [3] Kristallstrukturanalyse von 1: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo_K-Strahlung (λ = 0.7107 Å), Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit (ω -20)-Scans bei 293 K gesammelt. Farbloses, transparentes Stäbchen, 0.8 \times 0.35 \times 0.25 mm, monokline Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 15.590(5), b = 16.587(3), c = 19.938(4) Å, β = 109.74(2) $^\circ$, V = 4853(4) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.226 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha)$ = 2.04 cm⁻¹, $F(000)$ = 1888; 21957 Reflexe mit $3 < \theta < 27^\circ$ auf einer Hemisphäre der Ewald-Kugel, darunter 10526 symmetrieeunabhängige; 4936 Beobachtungen mit $I > \sigma(I)$ in Strukturlösung [4] und Verfeinerung [5] für 541 Parameter; R = 0.058, R_w = 0.055, $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$, GOF = 1.325; Wasserstoffatome in berechneten Positionen mitgeführt (C–H = 0.98 Å, B_{H} = 1.3 B_{C}). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405935 angefordert werden.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- [5] ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, 1989.
- [6] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor in *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Dordrecht, 1995, S. 685–706.
- [7] A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1993, 49, 795–806.
- [8] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, C34.
- [9] a) K. Larsson, *Ark. Kemi* 1961, 16, 203–219; b) G. Calzaferri, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1992, 40, 1106–1114, zit. Lit.
- [10] K. Olsson, *Ark. Kemi* 1958, 13, 367–377.
- [11] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2523–2526.

Eine neue asymmetrische Formylierung von Aldehyden**

Andreas Kirschning,* Gerald Dräger und Alexander Jung

Die Formylierung von Aldehyden ist in vielen Synthesen von großer Wichtigkeit.^[1] Das Formylanion wird üblicherweise in maskierter Form eingesetzt. Somit werden α -Hydroxyaldehyde, -carbonsäuren oder -carbonsäureester gebildet, die in einem späteren Schritt demaskiert werden müssen. Als Formylierungsreagentien werden überwiegend Heteroatom-, meist Schwefelstabilisierte Carbanionen verwendet. Die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums an C-2 wird dann entweder durch ein α -positioniertes chirales Zentrum im Substrat^[2, 3] oder durch chirale Auxiliare im Carbanion^[4] kontrolliert. In diesem Fall wird zwar der Einsatz achiraler Aldehyde ermöglicht, allerdings geht die Freisetzung der Carbonylgruppe oft mit einem irreversiblen Verlust der chiralen Hilfsgruppe einher.^[5]

Anders als in diesen Konzepten verwenden wir ein Formylanionen-Äquivalent, mit dem der Aldehyd im ersten Schritt so homologisiert wird, daß die Prochiralität an dem ehemaligen Aldehyd-Kohlenstoffatom erhalten bleibt. Die Hydroxygruppe an C-2 wird dann enantioselektiv eingeführt, wobei zugleich an C-1 demaskiert wird. Keten-*O,O*-acetale 1 eignen sich ideal für diese neue Formylierungssequenz, weil sie ausgehend von Aldehyden über eine Horner-Wittig-Reaktion herstellbar sind^[6] und durch asymmetrische Bishydroxylierung (AD) nach Sharpless intermedial Diole vom Typ 2 liefern,^[7] die dann spontan zu den α -Hydroxycarbonsäureestern zerfallen (Schema 1).



Schema 1. Asymmetrische Formylierung von Aldehyden über Keten-*O,O*-acetale.

Um für diese Formylierungssequenz eine möglichst hohe Effizienz zu erzielen, optimierten wir zunächst den Horner-Wittig-Schritt. Die quantitative Metallierung von Diethoxymethyldiphenylphosphinoxid^[8] gelang mit Lithium- oder Kalium-diisopropylamid (LDA bzw. KDA) in THF. Anders als in Arbeiten von van der Gen et al.^[9] war es nötig, eine minimale Deprotonierungsdauer von zwei Stunden und eine Reaktionstemperatur von –110 °C einzuhalten. Unter diesen Bedingun-

[*] Dr. A. Kirschning, G. Dräger, A. Jung

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal

Leibnizstraße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefax: Int. + 5323/72-2858

E-mail: andreas.kirschning@tu-clausthal.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für G. D.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. Ernst Schaumann für hilfreiche Diskussionen.