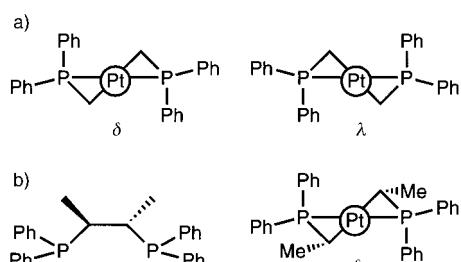


## Platin(II)-Komplexe mit konstruktiv und destruktiv miteinander wechselwirkenden Diphosphan- und Binaphtholliganden\*\*

Nicole M. Brunkan, Peter S. White und Michel R. Gagné\*

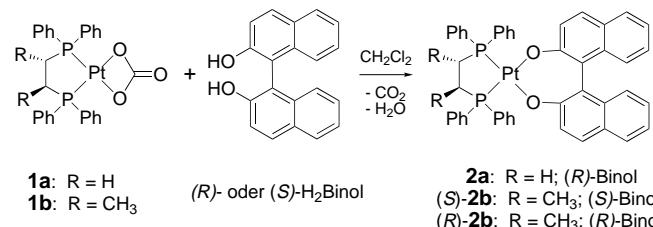
(*S,S*)-2,3-Bis(diphenylphosphanyl)butan ((*S,S*)-Chiraphos) und dessen achirales Analogon 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-ethan (dppe) gehören zu einer Gruppe von Chelatliganden, die mit Zentralatomen der späten Übergangsmetalle fünfgliedrige Ringe bilden. Diese Diphosphane nehmen normalerweise eine  $\delta$ - oder  $\lambda$ -skew-Konformation ein (Schema 1 a).<sup>[1]</sup> Beim achiralen dppe sind die beiden Konformere



gleichwertig; Modifizierungen am Rückgrat chiraler Diphosphane führen allerdings dazu, daß ein Konformer stabiler als das andere ist.<sup>[2]</sup> So begünstigen die *trans*-Methylsubstituenten in (*S,S*)-Chiraphos-Komplexen das  $\delta$ -Konformer (pseudo-äquatoriale gegenüber pseudo-axialen Methylgruppen im  $\lambda$ -Konformer, Schema 1 b).<sup>[3]</sup> Wegen dieser Bevorzugung werden (*S,S*)-Chiraphos und ähnliche Liganden häufig in der asymmetrischen Katalyse verwendet.<sup>[4]</sup> Der Chelatring fixiert die Positionen der Phenylgruppen des Phosphans, so daß deren Stereochemie Auswirkungen auf andere Liganden hat.<sup>[2, 5]</sup> Obwohl der Einfluß der Diphosphankonformation auf die Stereoselektivitäten, mit denen Liganden gebunden werden, detailliert untersucht wurde, wurde der umgekehrte Effekt, den koordinierende Liganden auf die Konformation des Diphosphans ausüben, bisher wenig beachtet.

Um die Größenordnung dieser Wechselwirkung abzuschätzen, synthetisierten wir nach der Methode von Andrews et al. den quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex [(dppe)Pt{(*R*)-

Binol}] **2a** (H<sub>2</sub>Binol = 1,1'-Bi-2-naphthol, Schema 2).<sup>[6]</sup> Der Röntgenstrukturanalyse von **2a** zufolge liegt der Diphosphan-Chelatligand im Kristall nur in der  $\lambda$ -Konformation vor.<sup>[7]</sup> Da dppe keine Vorzugskonformation hat, muß die  $\lambda$ -Konformation des Diphosphans durch den sperrigen (*R*)-Binol-Liganden verursacht werden, der mit den Phenylgruppen von dppe wechselwirkt.



Schema 2. Synthese der Binaphtholato(diphosphan)platin(II)-Komplexe **2**.

Die Stärke der Binol-Diphosphan-Wechselwirkung wurde weiter untersucht, indem dppe durch das chirale Diphosphan (*S,S*)-Chiraphos ersetzt wurde. Der Einbau zweier chiraler Liganden in einen Komplex führt entweder dazu, daß diese konstruktiv (matched) oder destruktiv (mismatched) miteinander wechselwirken.<sup>[8]</sup> (*S,S*)-Chiraphos bevorzugt die  $\delta$ -Konformation. Da die Struktur von **2a** darauf hinweist, daß (*R*)-Binol vorzugsweise ein  $\lambda$ -Chelat im Diphosphan induziert, sollte (*R*)-Binol nicht zu (*S,S*)-Chiraphos passen. Aber (*S,S*)-Chiraphos und (*S*)-Binol sollten konstruktiv miteinander wechselwirken. Die entsprechenden matched ((*S*)-**2b**) und mismatched ((*R*)-**2b**) Komplexe wurden auf dieselbe Weise wie **2a** hergestellt (Schema 2).<sup>[9]</sup> Durch eine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen von (*S*)-**2b** konnte belegt werden, daß das Diphosphan die  $\delta$ -Konformation einnimmt, die von (*S,S*)-Chiraphos und (*S*)-Binol bevorzugt wird (Abb. 1).<sup>[10]</sup> Ansonsten weist die Struktur keine Besonderheiten

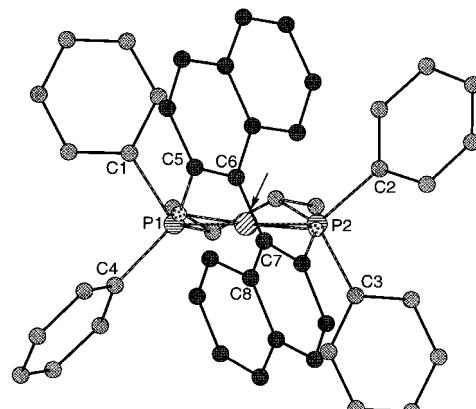


Abb. 1. Struktur von (*S*)-**2b** im Kristall. Der Pfeil zeigt auf das Zentrum der Binol-1,1'-Bindung.  $\xi$  ist der Abstand von diesem Punkt zur P-Pt-P-Ebene (siehe Tabelle 1).

auf.<sup>[1, 3, 11]</sup> Die Elementarzelle von Kristallen des mismatched Komplexes enthält acht (*R*)-**2b**-Moleküle, die sich in ihrer Konformation unterscheiden.<sup>[12]</sup> Eine Projektion dieser Konformere zeigt deutlich die hohe Variabilität der Strukturen

[\*] Prof. M. R. Gagné, N. M. Brunkan, P. S. White  
Department of Chemistry, CB#3290  
University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)  
Fax: (+1) 919-962-6342  
E-mail: mgagne@unc.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise von der National Science Foundation (USA) durch einen CAREER-Development-Award für MRG (CHE-9624852) und durch Sachmittelförderungen für die University of North Carolina zum Kauf eines CCD-Diffraktometers (CHE-9709977) gefördert. Wir danken dem von der ACS verwalteten Petroleum Research Fund für teilweise Unterstützung. NMB ist UNC-Board-of-Governors-Graduate-Fellow. Wir danken Prof. H. Holden Thorp (UNC-Chapel Hill) für die Überlassung von Meßzeit an seinem UV/Vis-Spektrometer.

der Chiraphos- und der Binol-Liganden (Abb. 2). In den acht (*R*)-**2b**-Konformeren sind die Unterschiede der Pt-P-Bindungslängen und der P-Pt-P-Winkel generell geringer als die der Pt-O-Bindungslängen und der O-Pt-O-Winkel

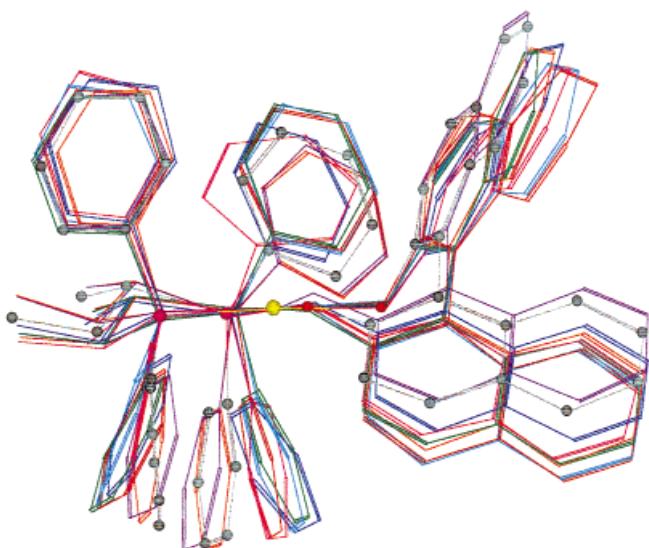


Abb. 2. Projektion der acht Moleküle der Elementarzelle von (*R*)-**2b**. Die P-Pt-P-Ebenen sind übereinander gelegt und  $\xi$  ist positiv (die Binol-Einheiten liegen in einer *skew*-Konformation oberhalb der quadratischen Ebene).

(Tabelle 1), aber alle Bindungslängen und Winkel ähneln denen von vergleichbaren Verbindungen.<sup>[11, 13, 14]</sup> Das Ausmaß der Binol-Verzerrung in den zehn untersuchten „Verbindungen“ (**2a**, (*S*)-**2b** sowie acht (*R*)-**2b**-Konformere) wurde anhand des Abstands  $\xi$  zwischen dem Zentrum der Binaphthyleinheit und der P-Pt-P-Ebene ermittelt (Abb. 1, Tabelle 1). Bei einem exakt  $C_2$ -symmetrischen Molekül ist  $\xi=0$  (die beiden Naphthylengruppen sind symmetrisch ober- und unterhalb der quadratischen Koordinationsebene des Platinzentrums angeordnet). Von Null abweichende Werte für  $\xi$  weisen auf verdrehte Binol-Liganden hin, was an sterischen Hinderungen durch die Phenylgruppen des Phosphans liegt. Die Variationen der Diphosphankonformationen wurden mit Hilfe der vier P-Pt-P-C<sub>ipso</sub>-Torsionswinkel quantifiziert (Abb. 1). Diese Winkel sind ein Maß dafür, wie weit jeder Phenylring pseudo-axial (Idealwert: 90°) oder pseudo-äquatorial (Idealwert: 135°) angeordnet ist, und zusammengen-

nommen definieren sie die  $\lambda$ - und  $\delta$ -Konformationen (Schemma 1).<sup>[13]</sup> Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Werten wird ersichtlich, daß **2a**, (*S*)-**2b** sowie alle acht Moleküle der Elementarzelle von (*R*)-**2b** von der idealen  $C_2$ -Symmetrie geringfügig abweichen. Die Unterschiede der  $\xi$ -Werte der (*R*)-**2b**-Moleküle (verglichen mit  $\xi_{2a} \approx \xi_{(S)-2b}$ ) zeigen die Flexibilität der Binol-Einheiten in diesen Komplexen. Auch die Torsionswinkel nehmen einen beeindruckend großen Bereich ein, obwohl **2a** und andere Chiraphos-Verbindungen ähnlich stark von den idealen Geometrien abweichen.<sup>[11, 15]</sup> Der bedeutendste Schluß, der sich aus den Torsionswinkeln ziehen läßt, ist, daß jedes der acht (*R*)-**2b**-Moleküle in der  $\delta$ -Konformation vorliegt.<sup>[16]</sup> Ein Vergleich der Diphosphankonformationen in **2a**, (*S*)-**2b** und einem repräsentativen (*R*)-**2b**-Konformer zeigt deutlich, daß diese Konformation in (*R*)-**2b** ähnlicher zu der in (*S*)-**2b** als zu der in **2a** ist (Abb. 3). Demzufolge haben die *trans*-ständigen Methylgruppen von (*S,S*)-Chiraphos einen stärkeren Einfluß auf die Diphosphankonformation als der Binol-Ligand.

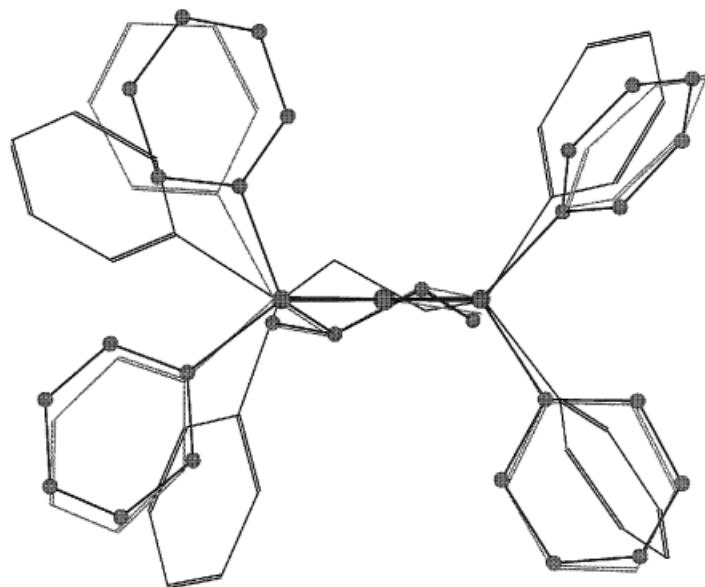


Abb. 3. Vergleich der Phosphankonformationen in **2a** (schwarz), (*S*)-**2b** (grau) und einem typischen (*R*)-**2b**-Konformer (schwarz, mit Atomen).

Der Einfluß der relativen Konfiguration innerhalb der Ligandenpaare (matched und mismatched Ligandenpaare) auf die Kinetik der Komplexbildung wurde UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionen mit einem Überschuß an 1,1'-Bi-2-naphthol (80 Äquivalente) ergaben reproduzierbar Geschwindigkeitsgesetze pseudo-erster-Ordnung. Überraschenderweise ist die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_{exp}$  bei Bildung des mismatched Diastereomers (*R*)-**2b** zweimal so groß wie die, die bei dem matched Diastereomer (*S*)-**2b** erhalten wurde ( $5.2(1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $2.6(1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[17]</sup>

Die relativen Grundzustandsenergien der beiden Diastereomere **2b** wurden durch Austauschreaktionen des Binol-Liganden bestimmt [Gl. (a)]. Die Integration der <sup>31</sup>P-NMR-

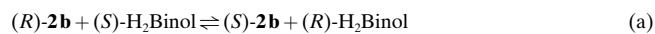


Tabelle 1. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie Diederwinkel [ $^\circ$ ] der Verbindungen **2a**, (*S*)-**2b**, und (*R*)-**2b**.

<b>2a</b>	<b>(S)-2b</b>	<b>(R)-2b</b>	
		Mittelwert	Bereich
Pt-O [ $\text{\AA}$ ]	2.071(5)	2.072(6)	2.058
Pt-P [ $\text{\AA}$ ]	2.212(2)	2.203(3)	2.210
O-Pt-O [ $^\circ$ ]	89.0(2)	90.3(3)	90.5
P-Pt-P [ $^\circ$ ]	85.5(1)	87.3(9)	86.7
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> [ $^\circ$ ]	-62.9(1)	62.8(1)	-61.9
-P <sub>2</sub> -Pt-P <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> [ $^\circ$ ]	142.5(6)	103.1(6)	106.7
P <sub>1</sub> -Pt-P <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> [ $^\circ$ ]	113.5(6)	127.3(6)	131.8
-P <sub>1</sub> -Pt-P <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> [ $^\circ$ ]	120.1(5)	111.0(6)	105.1
P <sub>2</sub> -Pt-P <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> [ $^\circ$ ]	94.0(5)	135.2(6)	133.4
$\xi$ [ $\text{\AA}$ ]	0.328	0.316	0.435
			0.225-0.689

Signale einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung der Diastereomere ergab eine Gleichgewichtskonstante  $K$  von  $3.6 \pm 0.3$  bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\Delta G^\ddagger = 0.76 \text{ kcal mol}^{-1}$  [ $3.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ]). Wie erwartet ist das Diastereomer mit dem matched Ligandenpaar ((S)-**2b**) thermodynamisch geringfügig stabiler als das mit dem mismatched Paar ((R)-**2b**).

Die Wechselwirkung von (S,S)-Chiraphos und Binol über die quadratisch-planare Koordinationsebene des Platin(II)-Zentrums hat bedeutende strukturelle, kinetische und thermodynamische Folgen. Obwohl die nachgewiesenen Wechselwirkungen klein sind, sind sie doch relevant, wenn man berücksichtigt, daß bei der asymmetrischen Katalyse hohe Selektivitäten bereits durch Energieunterschiede  $\Delta\Delta G^\ddagger$  von  $2-3 \text{ kcal mol}^{-1}$  für diastereomere Übergangszustände erzielt werden. Die Flexibilität der Konformationen von (S,S)-Chiraphos und Binol sind bemerkenswert, da beide Liganden häufig bei asymmetrischen Katalysen verwendet werden. Diese Beweglichkeit ist zweifellos eine allgemeine Eigenschaft, die nicht übersehen werden sollte, wenn Strukturdaten von Molekülen im Grundzustand mit stereochemischen Modellen zur Erklärung von Selektivitäten korreliert werden.<sup>[13]</sup>

### Experimentelles

Racemisches H<sub>2</sub>Binol (Aldrich) wurde mit Hilfe von *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid in die Enantiomere gespalten (>95% ee).<sup>[18a]</sup> Die Edukte [(dppe)PtCl<sub>2</sub>], [(cod)PtCl<sub>2</sub>], [(S,S)-Chiraphos]PtCl<sub>2</sub>], **1a** und **1b** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[1a, 18b-d]</sup> Eine repräsentative Synthese für einen Binaphtholatokomplex ist folgende:<sup>[6]</sup>

**(S)-2b:** Zu einer Lösung aus 125 mg [(S,S)-Chiraphos]PtCO<sub>3</sub>] **1b** (0.18 mmol) und 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 53 mg (S)-H<sub>2</sub>Binol (0.19 mmol) gegeben. Die Lösung wurde spontan gelb, und die Reaktion war <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zufolge nach 2 h beendet. Das Solvens wurde im Vakuum abgezogen und das gelbe Produkt aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert, wobei 163 mg (S)-**2b** (94%) erhalten wurden.

Die UV/Vis-Spektren für die Kinetikuntersuchungen wurden auf einem OLIS-Cary-14-Spektrometer aufgenommen, das an einen Computer zur Datensammlung angeschlossen war. Die Reaktionslösungen enthielten 0.16 mM **1a** oder **1b** sowie 13.3 mM (R)- oder (S)-H<sub>2</sub>Binol. Die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  ist der Mittelwert aus mindestens drei Messungen. Damit die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Menge nicht abnahm, wurden speziell angefertigte UV/Vis-Glasküvetten mit Schraubkappen verwendet, die mit Teflonsepten versehen waren. Mit dem Programm Kaleidograph wurde  $k_{\text{exp}}$  bestimmt, indem die experimentell bestimmten Absorption-Zeit-Kurven ( $\lambda = 410 \text{ nm}$ ) an die Gleichung  $A_t = A_\infty - A_\infty[\exp(-k_{\text{exp}}t)]$  angepaßt wurden.

Die Experimente zur Gleichgewichtsbestimmung wurden in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt. (R)- oder (S)-H<sub>2</sub>Binol (1 Äquiv.) wurden jeweils in ein NMR-Röhrchen gegeben, das 15 mg (16 µmol) (S)- bzw. (R)-**2b** enthielt. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  wies denselben Wert auf, unabhängig von welcher Seite der Gleichung (a) sich das Gleichgewicht einstellte.

Eingegangen am 19. Januar 1998 [Z11382]

**Stichwörter:** Chirale Auxiliare • Konformationsanalyse • Platin • P-Liganden

[1] a) P. Gugger, S. O. Limmer, A. A. Watson, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5692–5696; b) D. A. V. Morton, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 641–653.

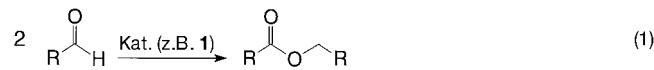
- [2] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106–112.
- [3] R. G. Ball, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1187–1191.
- [4] a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**, S. 23–24.
- [5] J. M. Brown, P. L. Evans, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4905–4916.
- [6] a) M. A. Andrews, E. J. Voss, G. L. Gould, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5730–5740; b) <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.2$  (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3644 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.98$  (m, 4H), 7.81 (m, 4H), 7.70 (d,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ , 2H), 7.60 (m, 2H), 7.50 (m, 12H), 7.10 (t, 2H), 6.97 (t, 2H), 6.85 (d,  $J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H), 6.51 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 2.38 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.05 (m, 2H; CH<sub>2</sub>). 1 Äquiv. in den Kristallen vorhandenes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde ebenfalls nachgewiesen.  $[\alpha]_D^{25.4} = -1.03$  ( $c = 1.01$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); Elementaranalyse: ber. für C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 58.6, H 4.0; gef. C 58.2, H 4.0.
- [7] a) Kristallstrukturanalyse von **2a**:  $a = 12.5114(7)$ ,  $b = 17.0838(10)$ ,  $c = 18.3107(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 3913.8(4) \text{ \AA}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Kristallabmessungen  $0.05 \times 0.05 \times 0.40 \text{ mm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.634 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$ . Die Daten wurden bei  $-100^\circ\text{C}$  auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Detektor unter Verwendung von Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) im  $\omega$ -Scan-Modus gesammelt. Von 20439 gesammelten Reflexen waren 6903 unabhängig und 5370 wurden in den Berechnungen verwendet. Die Intensitäten wurden mit dem SADABS-Programm korrigiert, wobei ein Bereich relativer Korrekturen von 0.733–1.76 und ein Absorptionskoeffizient  $\mu$  von  $3.83 \text{ mm}^{-1}$  erhalten wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Beim letzten Kleinstes-Quadrat-Verfeinerungscyclus wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome unter Verwendung eines Reitermodells in der Berechnung berücksichtigt. Minimiert wurde  $\text{SwD} |F|^2$ . Die Verfeinerung konvergierte mit  $R = 0.042$ ,  $wR = 0.042$  und  $GOF = 1.15$  für 5335 Reflexe mit  $I_{\text{net}} > 2.5\sigma(I_{\text{net}})$  und 487 Parameter. Für die Berechnungen wurde das Programm paket NRCVAX verwendet. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101092“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1–76; b) T. Ohkuma, H. Doucet, T. Pham, K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1086–1087; c) K. Mikami, S. Matsukawa, T. Volk, M. Terada, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2936–2939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2768–2770; d) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, K. H. Whitmire, *Organometallics* **1992**, *11*, 3588–3600.
- [9] a) **(S)-2b:** <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 30.3$  (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3547 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.86$  (m, 8H), 7.66 (m, 4H), 7.51 (m, 12H), 7.05 (dd,  $J = 7.7, 6.9 \text{ Hz}$ , 2H), 6.95 (dd,  $J = 8.3, 6.8 \text{ Hz}$ , 2H), 6.79 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H), 6.59 (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H), 2.28 (m, 2H, CH), 1.05 (m, 2H, CH<sub>3</sub>). 0.5 Äquiv. in den Kristallen vorhandener Et<sub>2</sub>O wurden ebenfalls nachgewiesen.  $[\alpha]_D^{24.7} = -151.6$  ( $c = 1.02$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); Elementaranalyse: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · 0.5(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O): C 63.7, H 4.8; gef. C 63.9, H 4.9. – (R)-**2b:** <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 31.8$ , <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3562 Hz; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.92$  (m, 4H), 7.83 (m, 4H), 7.74 (d,  $J = 6.1 \text{ Hz}$ ), 7.66 (m, 6H), 7.53 (m, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.35 (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H), 7.03 (t, 2H), 6.90 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 2H), 6.71 (d,  $J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H), 6.00 (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H), 2.22 (m, 2H, CH), 1.04 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). H<sub>2</sub>O und Et<sub>2</sub>O, die mit auskristallisierten, wurden ebenfalls nachgewiesen.  $[\alpha]_D^{24.0} = +110.6$  ( $c = 1.02$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); Elementaranalyse: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · H<sub>2</sub>O · 0.375(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O): C 62.5, H 4.85; gef. C 61.9, H 4.55.
- [10] Die Kristallstrukturanalyse von (S)-**2b** wurde wie beschrieben durchgeführt.<sup>[7]</sup>  $a = 13.4508(6)$ ,  $b = 17.5011(8)$ ,  $c = 19.0202(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 4477.4(4) \text{ \AA}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.399 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ . 36189 Reflexe wurden gesammelt, davon waren 10236 unabhängig und 9052 wurden in der Verfeinerung verwendet. Die Intensitäten wurden mit dem SADABS-Programm korrigiert, wobei die relativen Korrekturen zwischen 0.816 und 1.136 lagen und  $\mu = 3.23 \text{ mm}^{-1}$  betrug. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit

- $R = 0.050$ ,  $wR = 0.059$  und  $GOF = 2.47$  für 9031 Reflexe mit  $I_{\text{net}} > 2.5\sigma(I_{\text{net}})$  und 538 Parameter.<sup>[7b]</sup>
- [11] a) R. Argazzi, P. Bergamini, V. Gee, J. K. Hogg, A. Martín, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics* **1996**, *15*, 5591–5597; b) D. H. Farrar, N. C. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2054–2058; c) J. M. Brown, P. L. Evans, P. J. Maddox, K. H. Sutton, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 115–125; d) C. G. Young, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 51–56; e) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5952–5954.
- [12] Die Kristallstrukturanalyse von *(R)*-**2b** wurde wie beschrieben durchgeführt.<sup>[7]</sup>  $a = b = 46.8015(23)$ ,  $c = 16.1220(8)$  Å,  $V = 35.313(3)$  Å<sup>3</sup>, tetragonal, Raumgruppe  $P4_3$ , Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.20 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.429$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$ . Von 319032 Reflexen waren 62211 unabhängig und 45551 wurden in der Verfeinerung verwendet. Die Intensitäten wurden mit dem SADABS-Programm korrigiert, wobei die relativen Korrekturen zwischen 0.700 und 1.223 und lagen und der Absorptionskoeffizient  $\mu$  3.28 mm<sup>-1</sup> betrug. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit  $R = 0.065$ ,  $wR = 0.060$  und  $GOF = 1.91$  für 44970 Reflexe mit  $I_{\text{net}} > 3.0\sigma(I_{\text{net}})$  und 4023 Parameter. Wegen der ungewöhnlichen Größe der Struktur wurden die Zellparameter und die Symmetrie sorgfältig geprüft. Es wurde das Programm MISSYM verwendet, wobei nicht nur die verfeinerte Struktur, sondern auch eine Struktur untersucht wurde, die nur die Pt-Lagen enthielt. Es konnten keine kristallographischen oder nichtkristallographischen Symmetrieelemente oder Translationsnachgewiesen werden.<sup>[7b]</sup>
- [13] J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4040–4057.
- [14] a) J. M. Clemente, C. Y. Wong, P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1994**, *13*, 261–266; b) K. Osakada, Y. Kim, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 303–317; c) A. L. Seligson, R. L. Cowan, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3371–3381; d) R. L. Cowan, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4750–4761.
- [15] Die hier festgestellte Größenordnung der Variabilität der Torsionswinkel ähnelt auch der von dppe-Fragmenten in Kristallstrukturen, die aus mehreren Molekülen aufgebaut sind: A. Martín, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1464–1470.
- [16] Siehe Tabelle 1. Bei **2a** weisen die Torsionswinkel an C1 und C3 auf pseudo-äquatoriale Phenylgruppen hin, während die an C2 und C4 pseudo-axiale Gruppen anzeigen. Bei (S)- und (R)-**2b** belegen die Torsionswinkel an C1 und C3 pseudo-axial und die an den Zentren C2 und C4 pseudo-äquatorial angeordnete Phenylgruppen. Wegen der fehlenden  $C_2$ -Symmetrie sind alle vier Torsionswinkel in diesen Molekülen einzigartig. Alle Moleküle werden in Richtung positiver  $\xi$ -Werte betrachtet, so daß Vergleiche zwischen den Positionen der Phenylgruppen eines Quadranten zwischen den Molekülen möglich sind.
- [17] Zum Vergleich:  $k_{\text{exp}}$  beträgt bei **2a**  $2.1(1) \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>.
- [18] a) D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7991–7994; b) D. A. Slack, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, 277–280; c) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521–6527; d) M. A. Andrews, G. L. Gould, W. T. Klooster, K. S. Koenig, E. J. Voss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5478–5483.

## Homoleptische Lanthanoidamide als Homogenkatalysatoren für die Tischtschenko-Reaktion\*\*

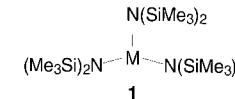
Helga Berberich und Peter W. Roesky\*

Die Tischtschenko-Reaktion (oder Claisen-Tischtschenko-Reaktion), d. h. die Dimerisierung von Aldehyden zu den entsprechenden Carbonsäureestern [Gl. (1)], kennt man seit



etwa einem Jahrhundert.<sup>[1]</sup> Ihre industrielle Bedeutung spiegelt sich in zahlreichen Patenten wider. So wird der Tischtschenko-Ester des 3-Cyclohexencarbaldehyds als Vorstufe für Epoxidharze eingesetzt, die gegen Umwelteinflüsse beständig sind.<sup>[2]</sup> Für die katalytische Variante der Tischtschenko-Reaktion werden traditionell Aluminiumalkoxide<sup>[2a, 3]</sup> als Homogenkatalysatoren verwendet. Inzwischen sind hierfür auch andere Katalysatoren wie Borsäure<sup>[4]</sup> oder einige Übergangsmetallkomplexe<sup>[5]</sup> bekannt. Diese alternativen Katalysatoren sind jedoch nur unter extremen Reaktionsbedingungen aktiv (z. B. Borsäure), aufwendig herzustellen (z. B.  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ),<sup>[5a]</sup> langsam (z. B.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}_2]$ ),<sup>[5b]</sup> teuer (z. B.  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2]$ ),<sup>[5c]</sup> oder liefern nur geringe Ausbeuten (z. B.  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ).<sup>[5d]</sup>

Wir zeigen hier, daß homoleptische Bis(trimethylsilyl)-amide von Gruppe-3-Metallen und Lanthanoiden,  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ <sup>[6]</sup> **1** ( $\text{M} = \text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ln}$  (Lanthanoid)), hochaktive Katalysatoren für die Tischtschenko-Reaktion sind. Bei **1** handelt es sich um eine seit 25 Jahren bekannte Stoffklasse, die sich in neuerer Zeit vor allem durch die leichte Abspaltbarkeit der Silylamidgruppe als wertvolles Edukt in der Lanthanoidchemie bewährt hat.<sup>[7]</sup> Zudem ist **1** durch eine einfache Einstufensynthese oder käuflich erhältlich ( $\text{M} = \text{Y}$ ). Um so mehr überrascht es deshalb, daß von **1** bisher keine Anwendungen als Katalysator bekannt waren.



Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von **1** und denen anderer Katalysatoren wurde als Standardreaktion die Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzoesäurebenzylester gewählt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten NMR-spektroskopisch in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  mit ca. 1 Mol-% Katalysator bei  $21^\circ\text{C}$  ermittelt wurden (Tabelle 1). Die Umsatzfrequenzen (TOFs) wurden bei einem Umsatz von 50% bestimmt (siehe unten). Ein Vergleich von  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  **1a**,  $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  **1b** und  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  **1c** zeigt, daß bei annähernd quantitativem Umsatz **1a** eine höhere Aktivität als der vergleichbare Sm-Katalysator aufweist, während der Y-Katalysator **1c** geringere Umsätze liefert und nicht so aktiv

[\*] Dr. P. W. Roesky, H. Berberich  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128-Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-661921  
E-mail: roesky@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium) gefördert. Für die Unterstützung danken wir Herrn Prof. Dr. D. Fenske.