

- Schmalz, A. Majdalani, *Synlett* **1997**, 1303; c) K. Schellhaas, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 57; d) T. Geller, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1537.
- [4] Ausgewählte neuere Arbeiten aus anderen Laboratorien: a) A. Quattropani, G. Anderson, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4773; b) B. Crousse, L. H. Xu, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *Synlett* **1998**, 658; c) T. Watanabe, M. Uemura, *Chem. Commun.* **1998**, 871; d) B. Voigt, M. Brands, R. Goddard, R. Warchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2719; e) D. Schinzer, U. Abel, P. G. Jones, *Synlett* **1997**, 632.
- [5] a) H.-G. Schmalz, S. Siegel, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2383; b) N. Taniguchi, N. Kaneta, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6088; c) N. Taniguchi, M. Uemura, *Synlett* **1997**, 51; d) N. Taniguchi, M. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7199; e) C. A. Merlic, J. C. Walsh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2083; f) H.-G. Schmalz, S. Siegel, D. Bernicke, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6683.
- [6] A. Pfletschinger, T. K. Dargel, H.-G. Schmalz, W. Koch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 537.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 94* durchgeführt, unter Verwendung des Hybrid-Dichtefunktional Becke3LYP, eines Gesamtelektronenbasissatzes (Wachters) für das Chromatom (inklusive f-Funktionen) sowie eines mit Polarisationsfunktionen erweiterten Split-Valence-Basissatzes D95 für C, H und O, der. Für Details zur Rechnung siehe Lit. [6].
- [8] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York **1994**, S. 426.
- [9] Bislang wurden nur sehr wenige Radikalreaktionen beschrieben, die unter Chiralitätserhalt („memory of chirality“) verlaufen; für eine Übersicht siehe: a) N. A. Porter, P. J. Krebs in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 18 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1988**, S. 97; für ein neueres Beispiel siehe: b) S. Sauer, A. Schumacher, F. Barbosa, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3685; für Beispiele in der Enolatchemie siehe Lit. [18] sowie: c) K. Fuji, T. Kawabata, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 373.
- [10] Sie Lit. [5a,f] sowie: a) H.-G. Schmalz, S. Siegel, A. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2947; b) O. Hoffmann, H.-G. Schmalz, *Synlett* **1998**, 1426.
- [11] Für experimentelle Hinweise auf die konfigurative Stabilität von Cr(CO)₃-komplexierten Benzylanionen siehe: S. E. Gibson, M. J. Schneider, M. H. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 839; für eine theoretische Studie siehe Lit. [6].
- [12] Zur Herkunft des Begriffes „Umpolung“ siehe: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 639; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 239.
- [13] (R)-6 wurde aus Acetophenon durch enantioselektive, Oxazaborolidin-katalysierte Boranreduktion hergestellt; für eine neuere Übersicht siehe: E. J. Corey, C. Helal, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986.
- [14] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1924.
- [15] Zur Verwendung von LiDBB zur reduktiven Lithierung von Acetalen, die sich von Benzaldehyd-Cr(CO)₃-Derivaten ableiten, siehe: M. J. Siwek, J. R. Green, *Synlett* **1996**, 560.
- [16] Der Enantiomerenüberschuss wurde mit einer Daicel-Chiralcel-OJ-Säule (Hexan/Isopropylalkohol als Eluent) bestimmt.
- [17] Eine ähnliche Art von Chiralitätstransfer tritt bei S_N1-Reaktionen in Benzylposition von Aren-Cr(CO)₃-Komplexen auf; ^[2e] für eine neuere Arbeit siehe: U. Englert, A. Salzer, D. Vasen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1867.
- [18] D. Seebach, A. R. Sting, M. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2708.
- [19] Frühere Synthesen von nichtracemischem α -Curcumen: a) M. C. Pirrung, A. T. Morehead, Jr. in *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 10 (Hrsg.: D. Goldsmith), Wiley, New York **1997**, S. 29, zit. Lit.; für eine neuere Synthese von (+)- α -Curcumen **15** siehe: b) A. I. Meyers, D. Stoianova, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5219.
- [20] Es steht außer Frage, daß (+)- α -Curcumen *S*-konfiguriert ist. ^[19]
- [21] Dichtefunktionalrechnungen sagen beispielsweise für die Racemisierung des formal von Ethylferrocen abgeleiteten Pseudobenzylradikals eine Barriere von 11.4 kcal mol⁻¹ vorher.

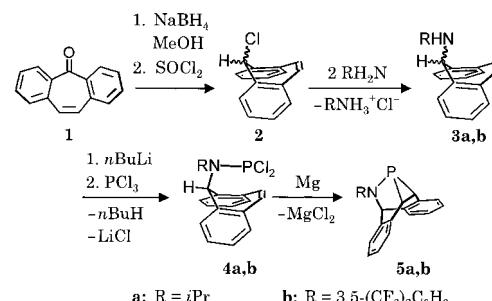
Sehr stabile Phosphirane**

Jürgen Liedtke, Sandra Loss, Gilles Alcaraz, Volker Gramlich und Hansjörg Grützmacher*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphirane sind dreigliedrige Ringe mit einem gespannten PC₂-Gerüst, ^[1a, b] die als Liganden für homogene Übergangsmetallkatalysatorkomplexe interessant sein könnten. Ihre kleine Bindungswinkelsumme am Phosphorzentrum ($\Sigma \delta(P)$: 240–275°) sollte ihnen gute π -Acceptoreigenschaften verleihen, ^[1c] allerdings unterliegen diese Heterocyclen häufig [2+1]-Cycloreversionen in Phosphinidine, RP und Olefine. ^[2] Obwohl einige relativ stabile Phosphirane mit sperrigen Substituenten am Phosphorzentrum (z. B. *t*Bu, Adamantyl, Mesityl, Supermesityl, N(SiMe₃)₂) hergestellt werden konnten, ^[3] blieb ihre Verwendung in Katalysreaktionen entweder unerforscht oder begrenzt, da sie sich zersetzen. ^[4] Um die unerwünschte Cycloreversion zu unterdrücken, suchten wir nach einer einfachen Synthese von Phosphiranen, in denen der PC₂-Ring in ein polycyclisches Gerüst eingebunden ist. ^[5]

Ausgehend von dem dibenzoanellierten Tropolon **1** werden die Amine **3a** und **3b** nach bekannten Methoden erhalten. ^[6] Nach Lithiierung und Reaktion mit PCl₃ werden die Dichloraminophosphane **4a** und **4b** als farblose Kristalle in über 90 % Ausbeute isoliert. Die Enthalogenierung von **4a** und **4b** gelingt mit handelsüblichen Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran und führt zu Gramm-Mengen der aminosubstituierten ^[7] Phosphirane **5a** und **5b** in ausgezeichneten Ausbeuten (>90 %; Schema 1).



Schema 1. Synthese von **5a** und **5b**.

Formal sind diese Verbindungen durch eine intramolekulare [2+1]-Cycloaddition einer R₂NP-Phosphinideneinheit an die C-C-Doppelbindung des zentralen siebgliedrigen Rin-

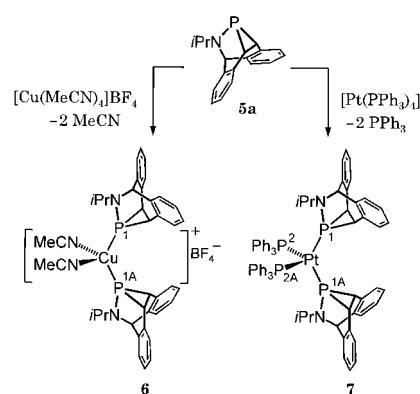
[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. J. Liedtke, Dipl.-Chem. S. Loss, Dr. G. Alcaraz, Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz), Fax: (+41) 1-632-10-90, E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

Prof. Dr. V. Gramlich, Institut für Kristallographie, ETH-Zentrum, Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Wir danken der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich für finanzielle Unterstützung und Prof. P. S. Pregosin für sein Interesse und Diskussionen. S.L. dankt dem DAAD für ein Stipendium.

ges der Dibenzotropylideneinheit entstanden, der in einer starren Bootkonformation vorliegt.^[8] In **5a** und **5b** ist der PC_2 -Ring Teil eines tetracyclischen Käfigs, und in Anlehnung an den analog aufgebauten Kohlenwasserstoff C_9H_{10} (Barbaralan) nennen wir diese Phosphirane Phosphaazabarbaralane (*BABAR*-Phos). Sie entstehen in Form farbloser Kristalle, die ohne Zersetzung schmelzen und an Luft gehandhabt werden können. Im Unterschied zu 1-Phenylphosphiran $\text{PhP}(\text{CH}_2)_2$ reagieren **5a** und **5b** nicht mit starken Alkylierungsreagentien wie $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ zu Phosphiraniumsalzen, selbst wenn das Reagens in großem Überschuß eingesetzt wird.^[9] Eine Reaktion mit Schwefel in siedendem Toluol zu Thiophosphoranen wird ebenfalls nicht beobachtet.

Um die Frage zu beantworten, wie *BABAR*-Phos an d^{10} -konfigurierte Übergangsmetallzentren bindet, wurde **5a** mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4^-$ und mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ umgesetzt. Die Bis-*(BABAR*-Phos)-Komplexe **6** und **7** wurden quantitativ erhalten (Schema 2). Während d^8 -Platin(II)-Komplexe des ungesättigten Phosphirens $\text{PhP}(\text{CPh})_2$ beschrieben wurden, ergaben Versuche, einen Komplex aus einem Phosphiran mit einem elektronenreichen d^{10} -Metallzentrum herzustellen, bisher nur Produkte, in denen der PC_2 -Ring geöffnet wurde.^[10]



Schema 2. Komplexe mit dem Liganden **5a**.

Die Bindungseigenschaften von *BABAR*-Phos **5a** lassen sich qualitativ vergleichen: Triphenylphosphan Ph_3P [$\Sigma \not\propto (\text{P}) \approx 303^\circ$] verdrängt als besserer σ -Donor das Phosphiran **5a** aus dem Kupferkomplex **6**. Folglich scheitern Versuche, *BABAR*-Phos-Komplexe aus Triphenylphosphankomplexen $[(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{M}]^+$ mit $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ herzustellen. In Lösungen des Platin-Komplexes **7** wird jedoch ungebundenes PPh_3 neben

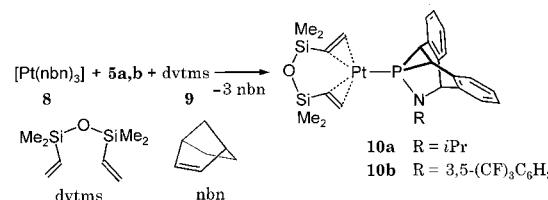
Tabelle 1. Ausgewählte Strukturdaten von **5b**, **6**, **7** und **10a**.

	a_1 [Å]	a_2 [Å]	b [Å]	c [Å]	d [Å]	α [°]	β_1 [°]	β_2 [°]	$\Sigma \not\propto$ [°]	γ_1 [°]	γ_2 [°]	γ_3 [°]
5b	1.850(3)	1.863(3)	1.532(4)	1.738(2)	—	48.8(1)	98.8(1)	99.0(1)	246.5	—	—	—
6 Cu^[a]	1.821(5)	1.849(5)	1.544(6)	1.676(4)	2.269(1)	49.8(2)	101.5(2)	103.1(2)	254.4	119.8(1)	127.2(2)	134.2(2)
7 Pt^[a]	1.831(5)	1.856(5)	1.558(7)	1.699(4)	2.281(1)	49.9(2)	99.5(2)	101.0(2)	250.4	124.8(1)	125.2(2)	131.5(2)
10a Pt	1.812(6)	1.821(7)	1.576(9)	1.684(6)	2.241(2)	51.4(3)	101.7(3)	103.1(3)	256.2	119.8(2)	130.0(2)	131.4(2)

[a] Gemittelte Daten der beiden *BABAR*-Phos-Liganden sind angegeben.

dem Komplex $[\text{Pt}(\text{BABAR-Phos})_2(\text{PPh}_3)]$ mit dreifach koordiniertem Pt-Zentrum ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen ($\delta(^{31}\text{P}) = -109$, $^{2}\text{J}(\text{P},\text{P}) = 74$, $^{1}\text{J}(\text{Pt},\text{P}) = 4454$ Hz) und 15 ($^{2}\text{J}(\text{P},\text{P}) = 74$, $^{1}\text{J}(\text{Pt},\text{P}) = 4374$ Hz)). Der *BABAR*-Phos-Ligand bleibt also an Platin gebunden. Es wird angenommen, daß die Phosphor-Metall- σ -Donorbindung die wichtigere Komponente bei Münzmetallkomplexen ist. Andererseits geht man davon aus, daß die Metall-Ligand- π -Rückbindung den vorherrschenden elektronischen Anteil bei der Bindung von Phosphanen an Pt^0 ausmacht.^[11c] Unsere Experimente erlauben daher, *BABAR*-Phos **5a** als einen schwachen σ -Donor, aber relativ starken π -Acceptorliganden einzuordnen.

Wie in Schema 3 gezeigt, sind weitere d^{10} -Platin(*BABAR*-Phos)-olefin-Komplexe wie **10a,b** leicht durch Verdrängung von Norbornen (nbn) aus $[\text{Pt}(\text{nbn})_3]$ **8** zugänglich. Die



Schema 3. Synthese der Komplexe **10a** und **10b** aus **5a** bzw. **5b**.

Verbindung **10a** wurde isoliert und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 1).^[11a] Ebenso wurden die Strukturen von **5b**, **6** und **7**^[11a,b] bestimmt; ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

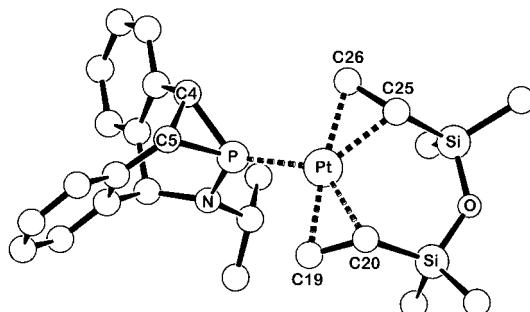
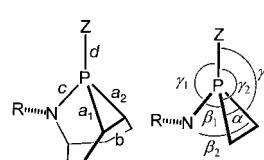


Abbildung 1. Molekülstruktur von **10a**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (weitere sind in Tabelle 1 aufgeführt; X1 = Mittelpunkt der C19-C20-Bindung, X2 = Mittelpunkt der C25-C26-Bindung): Pt-C19 2.141(7), Pt-C20 2.133(6), Pt-C25 2.152(7), Pt-C26 2.127(7), C19-C20 1.405(9), C25-C26 1.416(11); P-Pt-X1 111.95(6), P-Pt-X2 114.15(6), X1-Pt-X2 133.90(4).



Die Bindungsparameter weisen die erwarteten Trends auf: Die Pt-P1/1A-Bindungslängen (2.281(1) Å in **7**, 2.241(2) Å in **10a**) sind kürzer als die Pt-P2/2A(PPh_3)-Abstände (2.324(1) Å) in **7**. Bei allen Verbindungen werden die P-C-Bindungen innerhalb des Ringes (a_1, a_2) und die P-N(c)-Bindungen kürzer, wenn das Phosphorzentrum komplexiert wird. Gleichzeitig wird die basale C-C-Bindung, b , länger und die Summe der Bindungswinkel $\Sigma \chi$ am Phosphorzentrum größer. Diese Effekte sind am stärksten im Platin(0)-Komplex **10a** ausgeprägt.

In Kenntnis, daß Pt⁰-Olefinkomplexe aktive Hydrosilylierungskatalysatoren sind, mischten wir $[\text{Pt}(\text{nbn})_3]$ **8** mit einem leichten Überschuß an dvtms **9** in Benzol. Anschließend wurde ein Äquivalent Phosphan zugegeben, um die Katalysatorvorstufe zu bilden. Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden die Komplexe **10a,b** als einzige Spezies in diesen Lösungen nachgewiesen. Für die Hydrosilylierungsreaktion (1) wurden 14 Mol-% und für Reaktion (2) 1.4 Mol-% Katalysator verwendet.

Et_3SiH	Et_3Si	$\xrightarrow{\quad}$	$\text{Et}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiEt}_3$	(1)
			A	
Umsatz zu A [%]		t [h]		T [°]
Pt/ PPh_3	<3	72		25
Pt/ 5a	100	72		25
Pt/ 5b	100	<24		25

$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_3\text{Si}$	$\xrightarrow{\quad}$	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	(2)
			B	C	
Umsatz [%]	B [%]	C [%]	t [h]		T [°]
Pt/ PPh_3	100	>90	<10	24	25
Pt/ 5a	100	83	17	<24	25
Pt/ 5b	100	78	22	<8	25

Die Verwendung der Phosphiranliganden **5a** und **5b** erhöht im Vergleich zu PPh_3 signifikant die katalytische Aktivität unter sonst gleichen Bedingungen. Insbesondere wird deutlich: 1. Bei Reaktion (1) wird mit PPh_3 kein Umsatz beobachtet. 2. Durch die Verwendung von *BABAR*-Phos **5b**, das einen elektronenziehenden Liganden am Stickstoffzentrum

trägt, wird die Umsatzgeschwindigkeit nochmals um einen Faktor von ca. 3 gesteigert. In den Reaktionsmischungen wurden die intakten Komplexe **10a,b** auch nach längeren Reaktionszeiten (>5 d) durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Entstehung von elementarem Platin wurde nicht beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Bemerkenswerte robuste Phosphirane können einfach hergestellt werden, wenn der dreigliedrige PC_2 -Ring in ein polycyclisches Gerüst eingebaut wird. *BABAR*-Phos-Liganden ermöglichen die Synthese von niedervalenten Platinkomplexen, in denen sie fest gebunden sind. Einige dieser Komplexe sind gute Hydrosilylierungskatalysatoren, deren Aktivität durch die stickstoffgebundenen Substituenten gesteuert werden kann.

Experimentelles

Ausgewählte physikalische Daten aller hier beschriebenen Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift für **4a,b**: Zu einer Lösung der Amine **3a** bzw. **3b** (40 mmol) in Et_2O wurden bei -30°C 25 mL einer 1.6 M *n*-Hexanlösung von $n\text{BuLi}$ (40 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und tropfenweise zu einer Lösung von PCl_3 (5 mL, 57 mmol) in 20 mL Et_2O gegeben. Alle Lösungsmittel wurden im Vakuum verdampft, der Rückstand in 50 mL Toluol suspendiert und über Celite filtriert. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Man erhielt so die nahezu reinen Verbindungen **4a** und **4b**, die aus Et_2O (**4a**) oder Toluol (**4b**) umkristallisiert werden können (Ausbeuten >90%).

5a,b: Eine Lösung von **4a** oder **4b** (29 mmol) in 100 mL THF wurde in Gegenwart von 1 g (41 mmol) Mg-Spänen bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 h wurden 5 mL wasserfreies Dioxan zugegeben, um das entstandene MgCl_2 als Dioxankomplex auszufällen. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum verdampft und der Rückstand in 100 mL Toluol suspendiert und anschließend über Celite filtriert. Die Toluolphase wurde auf 10% ihres Volumens eingeengt, und dann wurde langsam *n*-Hexan zugegeben. Dabei fielen die Phosphirane **5a** bzw. **5b** als schwach gelbe Pulver in spektroskopisch reiner Form an (95% Ausb.; **5a**: 7.7 g, **5b**: 12.4 g). Sie können aus $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ umkristallisiert werden.

Der Komplex **6** wurde quantitativ durch Reaktion von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ (100 mg, 0.3 mmol) mit **5a** (168 mg, 1.2 mmol) in 15 mL CH_3CN erhalten; für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle entstanden bei -20°C .

Der Komplex **7** wurde aus $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.2 g, 0.4 mmol) und **5a** (0.225 g 0.8 mmol) in 10 mL Toluol hergestellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene gelbe Pulver dreimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen, um PPh_3 zu entfernen. Nach Trocknen im Vakuum wurde reines **6** als gelbes Pulver in 92% Ausbeute erhalten.

Den Komplex **10a** (97 mg) erhielt man in 70% Ausbeute aus 100 mg $[\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3]^{[12]}$ (0.11 mmol) und 60 mg (0.21 mmol) **5a** in 2 mL Toluol. Für

Tabelle 2. Ausgewählte NMR-Daten und Schmelzpunkte von **4a,b**, **5a,b**, **6**, **7** und **10a,b** (δ in ppm, J in Hz).

	$\delta(^3\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$ PCHCH	$\delta(^1\text{C})$ PCHCH	Schmp. [°C]
4a	168.7	7.12	130.7	114
4b	154.7	7.21	130.6	122
5a	-153.5	2.65, $^2J(\text{P},\text{H})=22$	21.3, $^1J(\text{P},\text{C})=38$	85
5b	-146.0	3.12, $^2J(\text{P},\text{H})=20$	22.4, $^1J(\text{P},\text{C})=38$	147
6	-133.5	3.08, $^2J(\text{P},\text{H})=15$	20.7, $^1J(\text{P},\text{C})=30.2$	(Zers.) >176
7	-111, $^2J(\text{P},\text{P})=66$, $^1J(\text{Pt},\text{P})=4038$ (P1, 1A); 13.5, $^2J(\text{P},\text{P})=66$, $^1J(\text{Pt},\text{P})=4254$ (P2, 2A).	2.3 (m)	27.7, $^1J(\text{P},\text{C})=23$	(Zers.) >180
10a	-74, $^1J(\text{Pt},\text{P})=4203$	2.85, $^2J(\text{P},\text{H})=5.7$, $^3J(\text{Pt},\text{H})=13.8$	23.1, $^1J(\text{P},\text{C})=15$, $^2J(\text{Pt},\text{C})=18$	(Zers.) >95
10b	-76, $^1J(\text{Pt},\text{P})=4218$	3.02, $^2J(\text{P},\text{H})=6.0$, $^3J(\text{Pt},\text{H})=12.8$	25.2, $^1J(\text{P},\text{C})=18$, $^2J(\text{Pt},\text{C})=15$	-

eine Strukturbestimmung geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung gezüchtet werden.

Eingegangen am 27. Oktober 1998 [Z12575]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1623–1626

Stichwörter: Homogene Katalyse • Phosphorheterocyclen • Platin • P-Liganden

- [1] Zusammenfassungen: a) F. Mathey, M. Regitz, *Compr. Heterocycl. Chem. II, Vol. 1A* (Hrsg.: A. Padwa), Elsevier, **1996**, S. 277; b) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997; c) Bindung von Phosphanen an Übergangsmetalle: B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653, zit. Lit.
- [2] a) X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899, zit. Lit.; b) E. Niecke, J. Böske, D. Gudat, W. Güth, M. Lysek, E. Symalla, *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 83.
- [3] a) X. Li, K. D. Robinson, P. P. Gaspar, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7702; b) N. Mezailles, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1997**, *16*, 1526.
- [4] A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1993**, *12*, 1207.
- [5] a) Vergleiche z.B. stabile Valenzisomere von Phosphabenzol und Oligomere von *t*BuC≡P mit PC₂-Ringen: M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 79; b) D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900. P₄ ist ebenfalls ein relativ stabiles Molekül.
- [6] a) Hoffmann-La Roche, NL-A 6600093, **1966** [*Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 2426]; b) H. Kessler in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. 5/1d, S. 301.
- [7] P-Aminophosphirane: a) E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrett, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 131; b) E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 453.
- [8] J. Thomaier, S. Boulmaâz, H. Schönberg, H. Rüegger, A. Currao, H. Grützmacher, H. Hillebrecht, H. Pritzkow, *New J. Chem.* **1998**, *21*, 947.
- [9] D. C. R. Hockless, M. A. McDonald, M. Pabel, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 257.
- [10] a) D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L. Ricard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1811, zit. Lit.; b) S. S. Al Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, A. Marinetti, F. Mathey, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 905.
- [11] a) Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen F^2 mit SHELXTL (Version 5.0) verfeinert. **5b**: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 8.829(1)$, $b = 8.887(1)$, $c = 25.544(4)$ Å; $V = 2004.3(5)$ Å³; $Z = 4$, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\Theta_{\max} = 56.6^\circ$. 16654 Reflexe, davon 4975 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0543$); $R_1 = 5.31\%$, $wR_2 = 11.36\%$ (basierend auf F^2) für 309 Parameter und 3598 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. **6**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 14.260(3)$, $b = 16.088(3)$, $c = 17.062(3)$ Å, $\beta = 95.14(3)^\circ$; $V = 3899(1)$ Å³; $Z = 4$, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\Theta_{\max} = 48.2^\circ$. 21835 Reflexe, davon 6088 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0747$); $R_1 = 5.49\%$, $wR_2 = 12.51\%$ (basierend auf F^2) für 501 Parameter und 3837 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. **7**: monoklin, Raumgruppe $C2/m$; $a = 13.819(1)$, $b = 19.796(1)$, $c = 45.796(3)$ Å, $\beta = 95.725(1)^\circ$; $V = 12466(1)$ Å³; $Z = 8$, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\Theta_{\max} = 55.3^\circ$. 34197 Reflexe, davon 12836 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0433$); $R_1 = 5.08\%$, $wR_2 = 6.65\%$ (basierend auf F^2) für 739 Parameter und 9882 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. **10a**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 9.102(5)$, $b = 8.629(5)$, $c = 35.300(20)$ Å, $\beta = 95.93(5)^\circ$; $V = 2757(3)$ Å³; $Z = 4$, Cu_{Kα}-Strahlung, $2\Theta_{\max} = 100.0^\circ$. 2829 Reflexe, davon 2829 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0$); $R_1 = 3.27\%$, $wR_2 = 9.10\%$ (basierend auf F^2) für 290 Parameter und 2434 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Alle Nichtwasserstoffatome von **5b**, **6**, **7** und **10a** wurden anisotrop, Wasserstoffatome in berechneten Lagen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem Riding Model verfeinert. Eine CF₃-Gruppe in **5b** und das BF₄⁻-Anion in **6** wurden als starre Körper in zwei Lagen verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-106557 (**6**), 106559 (**5b**), 106560 (**7**) und 113781 (**10a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der

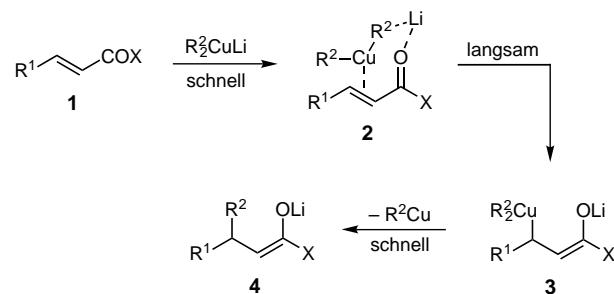
Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) ORTEP-Zeichnungen der Molekülstrukturen von **5b**, **6** und **7** sind auf Anfrage von den Autoren erhältlich.

- [12] a) G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1987**, *6*, 191; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 438.

Mechanismus von 1,4- und 1,6-Cupratadditionen: erstmalige Bestimmung von Akivierungsparametern**

Johannes Canisius, Andreas Gerold und Norbert Krause*

Michael-Additionen von Organokupfer-Reagentien gehören zu den zuverlässigsten Methoden zur regio- und stereo-selektiven Knüpfung von C-C-Bindungen. Neben den klassischen 1,4-Cupratadditionen an Enone, Enoate und acetylenische Ester wurden in jüngster Vergangenheit 1,6-, 1,8-, 1,10- und 1,12-Additionen an Michael-Acceptoren mit Dreifachbindungen intensiv untersucht.^[1] Die Entdeckung dieser neuen Reaktionstypen, aber auch Fortschritte bei stereo-selektiven Cupratadditionen^[2] begründen ein gestiegenes Interesse an der Struktur von Organokupfer-Reagentien^[3] und den Mechanismen ihrer Umsetzungen. Für mechanistische Studien eignet sich vor allem die Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie,^[1, 4–6] mit der π -Komplexe **2** als reaktive Intermediate der 1,4-Cuprataddition an Enone und Enoate **1** nachgewiesen wurden.^[4, 5] Auf dem weiteren Weg zu den



Addukten **4** kommt es im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vermutlich zu einer oxidativen Addition unter Bildung der σ -Kupfer(III)-Spezies **3**; dieser Reaktionsverlauf steht in

[*] Prof. Dr. N. Krause, Dipl.-Chem. J. Canisius, Dr. A. Gerold
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
D-44221 Dortmund
Fax: (+49) 231-755-3884
E-Mail: nkrause@pop.uni-dortmund.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Volkswagen-Stiftung gefördert.