

- [12] M. Yada, H. Takenaka, M. Machida, T. Kijima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1547.
- [13] M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6470.
- [14] M. Yada, M. Ohya, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.* **1998**, 1941.
- [15] M. Yada, M. Ohya, M. Machida, T. Kijima, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] A. Chenite, Y. L. Page, V. R. Karra, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1996**, 413.
- [17] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- [18] Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *Chem. Commun.* **1997**, 1181.
- [19] V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth, *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Kl. I* **1925**, 5, 1.
- [20] I. Warshaw, R. Roy, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2048.
- [21] B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6796.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [23] R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.* **1957**, 9, 143.

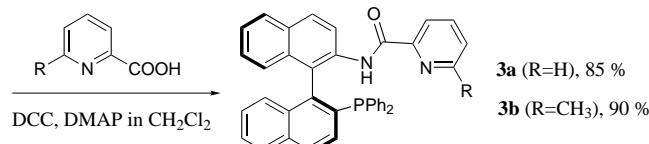
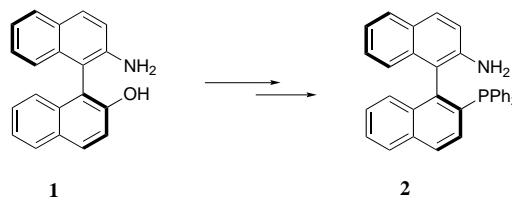
## Die Entwicklung neuer chiraler P,N-Liganden für die Cu-katalysierte enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an Enone\*\*

Xinquan Hu, Huilin Chen und Xumu Zhang\*

Die 1,4-Addition von Organometallreagentien an Enone gehört zu den gebräuchlichsten Methoden zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.<sup>[1]</sup> Daher wurde schon über viele chirale Hilfsstoffe und in stöchiometrischen Mengen einsetzbare Reagentien für stereoselektive 1,4-Additionen berichtet. Seit kurzem widmet man sich nun mit großer Aufmerksamkeit der Entwicklung enantioselektiver katalytischer 1,4-Additionsreaktionen.<sup>[2]</sup> Chirale Kupfer-, Nickel- und andere Metall-Komplexe wurden als Katalysatoren für enantioselektive Additionen von Organolithium-, Grignard- und Diorganozink-Reagentien an Enone untersucht.<sup>[3]</sup> Unter diesen Reagentien stechen die chiralen phosphorhaltigen Cu<sup>1</sup>-Komplexe besonders hervor, die sich als effektive Katalysatoren für enantioselektive Additionen an cyclische Enone erwiesen haben (z. B. das von Feringa vorgestellte chirale Phosphoramidit<sup>[4]</sup>). Weiterhin sind mehrere andere effiziente enantioselektive Michael-Additionen an

cyclische Enone bekannt.<sup>[5]</sup> Anders als bei den cyclischen Enonen sind hohenantioselektive Cu-katalysierte 1,4-Additionen (>95 % ee) an acyclische Enone noch nicht beschrieben worden (für einige vielversprechende Systeme wurden ee-Werte um 90 % berichtet)<sup>[3d, 4a]</sup>. Eine starke Substratabhängigkeit bei asymmetrischen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, in denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden, ist nicht ungewöhnlich. Um diese substratbedingte Limitierung zu überwinden, spielt daher die Entwicklung neuer chiraler Liganden eine zentrale Rolle. Wir berichten hier über die Synthese neuartiger chiraler P,N-Liganden für die hohenantioselektive Cu-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an acyclische Enone. Zusätzlich sind diese P,N-Liganden sehr effizient in der Cu-katalysierten 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on.

Bisher wurden einige chirale P,N-Liganden für Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Reaktionen entwickelt.<sup>[6]</sup> Pfaltz et al.<sup>[4c]</sup> sowie Stangeland und Sammakia<sup>[7]</sup> haben bei Cu-katalysierten 1,4-Additionen von Organometallreagentien an Enone chirale Oxazolin-Phosphit- und Oxazolin-Phosphan-Liganden verwendet. Wir sind besonders daran interessiert, neue chirale Grundstrukturen zu finden, aus denen man effektive P,N-Liganden für eine möglichst breite Anwendung in der asymmetrischen Katalyse aufbauen kann. Das von Kocovsky et al. entwickelte chirale 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthol (NOBIN) **1** hat sich als hervorragender Grundkörper zur Konstruktion chiraler Liganden erwiesen.<sup>[8]</sup> Es wurden mehrere Synthesewege und Methoden der Racematspaltung entwickelt, um NOBIN auch in größeren Mengen herstellen zu können.<sup>[8c, 9]</sup> Besonders bedeutsam ist seine Verwendung als chirales Rückgrat im chiralen Aldol-Katalysator von Carreira et al.<sup>[10]</sup> Wir erkannten, daß die gleichzeitige Anwesenheit einer Diarylphosphangruppe und eines substituierten Pyridins in einem chiralen Binaphthylsystem zu nützlichen Liganden führen könnte, und entwickelten ausgehend von **2**, wie in Schema 1 gezeigt, eine neue



Schema 1. Synthese neuer chiraler P,N-Liganden.

Familie chiraler P,N-Liganden. Zwei chirale P,N-Liganden, (S)-(+)-2-(2-Pyridinylcarboxamido)-2'-(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthol **3a** und (S)-(+)-2-(6-Methyl-2-pyridinylcarboxamido)-2'-(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthol **3b**, können

[\*] Prof. Xumu Zhang, X. Hu  
Department of Chemistry  
Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)  
Fax: (+1) 814-863-8403  
E-mail: xumu@chem.psu.edu

Prof. H. Chen  
Dalian Institute of Chemical Physics  
Chinese Academy of Sciences  
Dalian, 116023 (Volksrepublik China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Camille and Henry Dreyfus New Faculty Award, einen Teaching Scholar Award, einen ONR Young Investigator Award und einen DuPont Young Faculty Award gefördert. Wir danken Supelco für die gestifteten GC-Säulen mit chiraler Phase. X. Hu dankt dem Dalian Institute of Chemical Physics der Chinese Academy of Sciences für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Cu-katalysierte enantioselektive 1,4-Addition von Et<sub>2</sub>Zn an 2-Cyclohexen-1-on.<sup>[a]</sup>

Nr.	Cu-Vorstufe	Lösungsmittel	T [°C]	3a:Cu	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Toluol	0	2.5	82	82
2	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0	2.5	58	78
3	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	2.5	40	62
4	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	THF	0	2.5	11	56
5	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	0	2.5	76	70
6 <sup>[c]</sup>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	0	2.5	91	76
7 <sup>[c]</sup>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	-20	2.5	95	85
8 <sup>[c]</sup>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	-20	3b:Cu = 2.5:1	98	92
9	Cu(OTf) <sub>2</sub>	Toluol	0	2.5	100	72
10	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	0	2.5	100	82
11	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	25	2.5	100	65
12	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	-20	2.5	55	87
13	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	-40	2.5	41	77
14	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	-20	1.25	72	72
15	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	-20	5.0	76	91
16 <sup>[d]</sup>	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	-20	2.5	100	89
17 <sup>[d]</sup>	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol	-20	3b:Cu = 2.5:1	100	89
18	[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	-20	3b:Cu = 2.5:1	100	87

[a] Die Reaktion wurde über 12 h in 3 mL des Lösungsmittels mit 1.0 mmol des Substrates und 1 Mol-% der Cu-Vorstufe bei 0 °C durchgeführt. [b] Der Umsatz wurde durch GC und die erzielten ee-Werte durch GC an chiraler Phase (ChiralDex) bestimmt. Die absolute Konfiguration wurde durch den Vergleich mit literaturbekannten Daten ermittelt.<sup>[12]</sup> [c] Nach der Herstellung des [Cu(3a)]-Komplexes wurde CH<sub>3</sub>CN im Vakuum entfernt. [d] Reaktionsdauer 48 h. – Tf = Trifluormethansulfonyl.

in hohen Ausbeuten aus der literaturbekannten Verbindung **2** hergestellt werden.<sup>[8c]</sup> Diese chiralen P,N-Liganden (**1**) weisen bei der Komplexierung von Übergangsmetallen einen im Vergleich zu anderen chiralen P,N-Liganden relativ großen Bißwinkel auf. Der starre Amidlinker in **3** bewirkt eine konformativ Fixierung des Biarylliganden, was für eine effektive chirale Induktion von Bedeutung sein könnte.

Wir wählten 2-Cyclohexen-1-on als typisches Substrat zur Optimierung der Reaktionsbedingungen (Tabelle 1). Die enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on verläuft in unpolaren Lösungsmitteln mit höheren Umsätzen und Enantioselektivitäten als in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF (Nr. 1–3 vs. Nr. 4). Um einen guten Umsatz und hohe Enantioselektivitäten zu erzielen, kann man auch gemischte Lösungsmittelsysteme verwenden (Nr. 5–7). Wenn [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> als Katalysator-Vorstufe verwendet wird, erhöht interesserweise auch die Entfernung des bei der Herstellung des Katalysators abgespaltenen CH<sub>3</sub>CN den Umsatz und die Enantioselektivität (Nr. 6 vs. Nr. 5). Senkte man die Reaktionstemperatur von 0 °C auf -20 °C, so wurden mit **3a** als chiralem P,N-Liganden 85% ee erhalten (Nr. 7). Da bei Verwendung von [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> als Vorstufe für den Katalysator die Entfernung von CH<sub>3</sub>CN notwendig war, entschieden wir uns, Kupferkomplexe wie Cu(OTf)<sub>2</sub> und [Cu(OTf)]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, die keine koordinierenden Liganden enthalten, zu verwenden (Nr. 9 und 10). Unsere Ergebnisse beweisen, daß [Cu(OTf)]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> eine hervorragende Vorstufe ist, die bei vollständiger Umsetzung das 1,4-Additionsprodukt mit hoher Enantioselektivität liefert (Nr. 10). Die 1,4-Addition kann auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, dann allerdings mit einer geringeren

Enantioselektivität (Nr. 11). Die optimale Reaktionstemperatur für die Erzielung hoher Enantioselektivitäten ist -20 °C (Nr. 12 und 13). Diese enantioselektive 1,4-Addition ist offensichtlich ein durch die Liganden beschleunigter Prozeß.<sup>[11]</sup> Bei einem Verhältnis von **3a**:Cu = 2.5:1 ist die Enantioselektivität signifikant höher als bei einem **3a**:Cu-Verhältnis von 1.25:1 (Nr. 12 vs. 14). Die Zugabe von mehr als zwei Äquivalenten des Liganden hat allerdings nur einen sehr geringen Einfluß auf die Enantioselektivität (Nr. 12 vs. 15). Schließlich liefert der Austausch von **3a** gegen den sterisch noch anspruchsvolleren chiralen P,N-Liganden **3b** vergleichbare oder bessere Ergebnisse bei der enantioselektiven 1,4-Addition an 2-Cyclohexen-1-on (Nr. 7 und 8, Nr. 16 und 17). Unsere Experimente deuten darauf hin, daß [Cu(OTf)]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> eine für Kupfer-Katalysatoren besonders geeignete Vorstufe ist und die Verwendung unpolarer Lösungsmittel wie Toluol oder Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl zu guten Ergebnissen führt. Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen.<sup>[3, 4]</sup>

Weiterhin haben wir versucht, effektive Katalysatorsysteme für Additionen an eine Vielzahl acyclischer Enone zu entwickeln (Tabelle 2). Chalkon wurde hier als Substrat zur Optimierung der Reaktionsbedingungen gewählt. Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die durch [Cu<sup>I</sup>(**3b**)]-Spezies katalysierte enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an Chalkon (Nr. 2) bessere ee-Werte liefert als die durch [Cu<sup>I</sup>(**3a**)]-Spezies katalysierte Reaktion (Nr. 1). Die Reaktionen laufen in dem gemischten Lösungsmittelsystem Toluol/Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl besser ab als in reinem Toluol, sowohl was den Umsatz anbelangt als auch in bezug auf die Enantioselektivität (Nr. 2 vs. Nr. 3). Eine mögliche Erklärung für diesen

Tabelle 2. Cu-katalysierte enantioselektive 1,4-Addition.<sup>[a]</sup>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ligand	Lösungsmittel	Ausb. [%]	ee [%] <sup>[b]</sup>	Konfig. <sup>[c]</sup>	
								[Cu(OTf)] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / 3a oder 3b
1	Ph	Ph	3a	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	92	83	S	
2	Ph	Ph	3b	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	85	96	S	
3	Ph	Ph	3b	Toluol	72	94	S	
4	Ph	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3b	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	69	97	— <sup>[d]</sup>	
5	Ph	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3b	Toluol	10	90	— <sup>[d]</sup>	
6	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	3b	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	97	98	S	
7	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	3b	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	72	95	+	<sup>[d]</sup>
8	Ph	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1b	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	70	95	— <sup>[d]</sup>	
9	Ph	CH <sub>3</sub>	3b	Toluol/Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl (2:1)	70	90	S	
10	iPr	CH <sub>3</sub>	3b	Toluol	53	86	+	<sup>[d]</sup>

[a] Die Reaktion wurde 48 h bei -20 °C in 1 mL Toluol und 0.5 mL Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl [Substrat (0.5 mmol)/[Cu(OTf)]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ligand = 1:0.01:0.05] oder in 1.5 mL Toluol durchgeführt. [b] Die ee-Werte wurden durch HPLC an chiraler Phase bestimmt. [c] Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich der Werte der optischen Drehung mit den veröffentlichten Daten bestimmt.<sup>[3, 4]</sup> [d] Vorzeichen der optischen Drehung.

Befund ist die bessere Löslichkeit der Substrate im gemischten Lösungsmittelsystem. Das gilt im besonderen für ein methoxysubstituiertes Chalkon (Nr. 4 vs. Nr. 5). Unter den für die enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an Chalkon optimalen Bedingungen (Eintrag 2) konnten einige acyclische arylsubstituierte Enone erfolgreich zu den entsprechenden chiralen Ketonen umgesetzt werden (Nr. 4 – 9, bis zu 98 % ee). Unseres Wissens sind die von uns erzielten ee-Werte die besten, die bisher für Cu-katalysierte enantioselektive 1,4-Additionen an acyclische Enone berichtet wurden. Weiterhin lieferte auch ein acyclisches Enon mit rein aliphatischen Substituenten ein vielversprechendes Ergebnis (Nr. 10, 86 % ee).

## Experimentelles

**3a:** 0.940 g 2-Pyridincarbonsäure (7.64 mmol), 20 mg 4-Dimethylaminopyridin (DMAP; 0.164 mmol) und 2.06 g 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC; 10 mmol) wurden in eine Lösung von 0.863 g des Amins **2** (1.91 mmol) in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Diese Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 20 mL Wasser und 0.2 mL AcOH zugegeben. Nachdem die Mischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, filtrierte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die organische Phase wurde abgetrennt, über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel (80 g) gereinigt (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2). Man erhielt 906 mg (85 %) **3a** als farblosen Feststoff, Schmp. 185 – 187 °C.  $[\alpha]_D^{25} = +45.6$  (c = 1.0 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.93 – 6.98 (m, 2H), 7.03 – 7.35 (m, 13H), 7.49 – 7.53 (m, 2H), 7.76 – 7.81 (m, 1H), 7.91 – 8.09 (m, 6H), 8.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 9.75 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 120.15, 122.70, 125.11, 125.26, 125.40, 126.54, 126.73, 126.76, 126.88, 127.05, 127.78, 127.96, 128.67, 128.76, 128.85, 128.96, 128.98, 129.04, 129.18, 129.75, 129.89, 131.13, 131.15, 131.27, 133.55, 133.65, 134.02, 134.05, 134.11, 134.16, 134.38, 134.43, 134.89, 135.50, 135.53, 137.45, 137.61, 137.65, 137.82, 138.17, 138.20, 138.37, 140.62, 141.08, 148.29, 150.49, 162.12; <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -13.71 (s); HR-MS: ber. für C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OP: 559.1939; gef.: 559.1904.

**3b:** Der PN-Ligand **3b** (747 mg, 90 %) wurde nach der zur Herstellung von **3a** beschriebenen Vorschrift ausgehend von 660 mg **2** (1.46 mmol) als farbloser Feststoff erhalten, Schmp. 208 – 209 °C.  $[\alpha]_D^{25} = +42.0$  (c = 1.0 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.98 (s, 3H), 6.82 – 6.87 (m, 2H), 6.99 – 7.30 (m, 13H), 7.30 – 7.40 (m, 1H), 7.48 – 7.57 (m, 2H), 7.64 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.90 – 7.98 (m, 2H), 8.06 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 9.93 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 24.06, 119.40, 119.43, 124.36, 124.47, 125.21, 126.42, 126.72, 126.75, 127.10, 127.83, 128.01, 128.60,

128.70, 128.92, 128.95, 129.02, 129.03, 129.06, 129.74, 129.98, 131.08, 131.27, 131.29, 133.58, 133.67, 133.96, 134.00, 134.20, 134.26, 134.47, 135.00, 135.85, 135.88, 137.29, 137.46, 137.90, 138.07, 138.28, 138.52, 138.69, 140.65, 141.10, 149.58, 157.35, 161.95; <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -13.77 (s); HR-MS: ber. für C<sub>39</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>OP: 573.2096, gef.: 573.2051.

Allgemeine Vorschrift für asymmetrische 1,4-Additionen: In einem Handschuhkasten mit N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde ein Schlenk-Rohr mit 10.0 mg [Cu(OTf)]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2 mmol) und 57.2 mg **3b** (10 mmol), 4 mL 1,2-Dichlorethan und 8 mL Toluol gefüllt. Diese Lösung wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt und als Katalysator in vier getrennten Experimenten eingesetzt. In ein getrocknetes Schlenk-Rohr wurden erst 0.5 mmol des Enons und dann 3 mL der Katalysatorlösung gegeben. Diese Lösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -20 °C gekühlt. Nachdem die Mischung 15 min bei -20 °C gerührt worden war, gab man langsam 0.75 mL Et<sub>2</sub>Zn (1.0 M in Hexanen, 0.75 mmol) zu. Die resultierende Mischung wurde bei -20 °C 48 h gerührt, dann wurden 2 mL 5proz. Salzsäure zugegeben. Nachdem sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt hatte, gab man 10 mL Et<sub>2</sub>O zu. Die organische Phase wurde mit 5 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und zur Isolierung des Additionsproduktes mit EtOAc/Hexan (1:20 – 1:40) eluiert. Alle chiralen Additionsprodukte sind literaturbekannte Verbindungen.<sup>[3, 4]</sup>

Bestimmung des Enantiomerenüberschusses: Racemische Produkte wurden aus den Substraten durch eine 1,4-Addition mit Ethylmagnesiumbromid (1.0 M in THF) in THF bei Raumtemperatur erhalten. Die Retentionszeiten der racemischen Produkte sind in Minuten angegeben. a) GC-Kapillarsäule mit chiraler Phase (Supelco  $\gamma$ -DEX-225, 30 m  $\times$  0.25 mm (i.D.)): 3-Ethylcyclohexanon:  $T$  = 80 °C, 40 min, dann 120 °C,  $t_S$  = 42.93,  $t_R$  = 43.27; 4-Ethyl-5-methyl-hexan-2-on:  $T$  = 80 °C,  $t_1$  = 23.25,  $t_2$  = 23.92; 4-Phenyl-hexan-2-on:  $T$  = 120 °C,  $t_S$  = 32.25,  $t_R$  = 33.32. b) HPLC-Säulen mit chiraler Phase (Daicel Chiralcel OD und Chiralpak AD, Korngröße 5.0  $\mu$ m, 25 cm  $\times$  0.46 cm (i.D.), Flussgeschwindigkeit 1.0 mL min<sup>-1</sup>): 1,3-Diphenyl-pentan-1-on (Chiralpak AD, 2-PrOH/Hexane 1:99):  $t_S$  = 20.43,  $t_R$  = 29.55; 3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-pentan-1-on (Chiralpak AD, 2-PrOH/Hexane 10:90),  $t_S$  = 12.65,  $t_S$  = 16.83; 1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-pentan-1-on (Chiralcel OD, 2-PrOH/Hexane 10:90):  $t_S$  = 19.80,  $t_R$  = 22.37; 3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-pentan-1-on (Chiralpak AD, 2-PrOH/Hexane 5:95):  $t_S$  = 10.73,  $t_R$  = 13.87; 1-(3-Chlorphenyl)-4-phenyl-pentan-1-on (Chiralpak AD, 2-PrOH/Hexane 1:99):  $t_S$  = 25.73,  $t_R$  = 34.97.

Eingegangen am 26. Mai 1999 [Z 13467]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3518 – 3521

**Stichwörter:** Additionen • Asymmetrische Katalyse • C-C-Kupplungen • Kupfer • Zink

- [1] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1992.
- [2] Übersichtsartikel: a) B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 771; b) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 186; c) N. Krause, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 283.
- [3] Für ausgewählte Beispielen asymmetrischer 1,4-Additionen siehe: a) K. H. Ahn, R. B. Klassen, S. J. Lippard, *Organometallics* **1990**, 9, 3178; b) D. M. Knotter, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. J. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3400; c) K. Soai, M. Okudo, M. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 95; d) C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1205; e) M. Spescha, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1219; f) M. Kanai, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4275; g) Q. L. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4467; h) S. M. W. Bennett, S. M. Brown, J. P. Muxworthy, S. Woodward, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1767; i) A. Alexakis, J. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 2427; j) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3193; k) A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3987; l) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, C. Benhaim, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7869.
- [4] a) A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2374; b) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2620; c) A. K. H. Knobel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429; d) M. Yan, L. W. Yang, K. Y. Wong, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **1999**, 11; e) R. Naasz, L. A. Arnold, M. Pineschi, E. Keller, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1104.
- [5] a) T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 104; b) E. Gomez-Bengoia, N. M. Heron, M. T. Didiuk, C. A. Luchaco, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7649; c) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5579.
- [6] a) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 931; b) A. Lightfoot, P. Schnyder, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1999**, 110, 3047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2897; c) H. Doucet, E. Fernandez, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1320.
- [7] E. L. Stangeland, T. Sammakia, *Tetrahedron* **1997**, 53, 16503.
- [8] a) M. Smrcina, M. Lorenc, V. Hanus, P. Kocovsky, *Synlett* **1991**, 231; b) M. Smrcina, M. Lorenc, V. Hanus, P. Sedmera, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1917; c) M. Smrcina, S. Vyskocil, J. Polivkova, J. Polakova, P. Kocovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, 61, 1520; d) S. Vyskocil, S. Jaracez, M. Smrcina, M. Sticha, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7727; e) S. Vyskocil, M. Smrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738.
- [9] a) K. Ding, Q. Xu, Y. Wang, J. Liu, Z. Yu, B. Du, Y. Wu, H. Koshima, T. Matsuura, *Chem. Commun.* **1997**, 693; b) R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1095; c) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Lu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1734.
- [10] a) E. M. Carreira, R. A. Singer, W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8837; b) E. M. Carreira, W. Lee, R. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3649; c) R. A. Singer, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12360.
- [11] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1059.
- [12] G. H. Posner, L. L. Frye, *Isr. J. Chem.* **1984**, 24, 88.

## Experimenteller Nachweis von neutralem $P_6$ : ein neues Allotrop des Phosphors\*\*

Detlef Schröder,\* Helmut Schwarz,\* Matthias Wulf, Heinrich Sievers, Peter Jutzi\* und Markus Reiher

Professor H.-J. Quadbeck-Seeger  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz der Querbeziehung zum Kohlenstoff und der Nachbarschaft zum Schwefel sind experimentelle Hinweise für die Existenz molekularer Allotrope des Phosphors jenseits von  $P_4$  bisher rar. Hingegen sind eine Reihe kleiner Phosphorcluster, wie Hexaphosphabenzol und kubisches  $P_8$ , seit den 80er Jahren theoretisch eingehend untersucht worden.<sup>[1, 2]</sup> Neuere theoretische Arbeiten zu Phosphorclustern<sup>[3]</sup> umfassen auch ionische Spezies, wie cyclisches  $P_5^-$ ,<sup>[4]</sup> anionische  $P_n^-$ -Cluster mit  $n = 1-9$ ,<sup>[5]</sup>  $P_{(2n+1)}^+$ -Kationen mit  $n = 3-5$ ,<sup>[6]</sup> sowie mehrfach geladene Phosphorcluster, darunter cyclisches  $P_7^{3-}$ .<sup>[7]</sup> Im Vergleich dazu ist das experimentelle Wissen über Phosphorcluster jenseits von  $P_4$  wesentlich begrenzter.  $P_n^+$ -Kationen mit  $n$  bis zu 89 und  $P_n^-$ -Anionen ( $n \leq 49$ ) konnten durch Laserablation von rotem Phosphor erzeugt werden.<sup>[8]</sup> Die Beimischung weiterer Elemente in der Laserverdampfung ermöglicht auch die Bildung heteronuclearer Cluster  $X_m P_n$  ( $X = B, C, Al, Si, Co, Ni$ ).<sup>[8, 9]</sup> Kürzlich wurde auch die Bildung eines  $PtP_6^+$ -Kations durch sukzessive Dehydrierung von Phosphan an Platinkationen beschrieben.<sup>[10]</sup>

Die zuverlässigsten experimentellen Daten bezüglich der Energetik von Phosphorclustern basieren bisher auf den Photoelektronenspektren von  $P_n^-$ -Anionen ( $n = 1-9$ );<sup>[5]</sup> für das hier interessierende  $P_6^-$ -Ion wurde eine vertikale Elektronenbindungsenergie von  $2.22 \pm 0.05$  eV bestimmt.

Während das experimentelle Wissen über molekulare Allotrope des Phosphors jenseits von  $P_4$  begrenzt ist, sind eine Reihe von Polyphosphhanderivaten bekannt; Baudlers Arbeiten<sup>[11]</sup> sind hierfür repräsentativ.<sup>[12]</sup> Im folgenden beschreiben wir die Verwendung eines solches Polyphosphhanderivates zur Bildung des neutralen  $P_6$ -Moleküls in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie.<sup>[13]</sup>

Die Synthese des tricyclischen Polyphosphans **1** wurde 1989 beschrieben.<sup>[14]</sup> **1** enthält eine  $P_6$ -Einheit mit Benzvalenstruktur.

[\*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Fax: (+49) 30-314-21102  
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de  
schw0531@www.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. P. Jutzi, M. Wulf, Dr. H. Sievers  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-1066026

Dr. M. Reiher  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn P. Jackson, Ph.D., danken wir für Hilfe bei der Erstellung des Manuskripts.