

Schema 3. Die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition des prochiralen Substrats **6**

vorherigen Ergebnissen auf der Annahme eines *Re*-Angriffs am Kohlenstoffatom C-3.

Wirtverbindungen wie (+)-5 sollten auch andere enantioselektive Photoreaktionen von Lactamen ermöglichen. Versuche in dieser Richtung werden gegenwärtig in unserem Arbeitskreis durchgeführt.

Eingegangen am 21. Februar 2000 [Z14737]

- [1] Übersichten: a) S. R. L. Everitt, Y. Inoue in *Molecular and Supramolecular Photochemistry: Organic Molecular Photochemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, 1999, S. 71–130; b) Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 741–770; c) H. Rau, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 535–547.
 - [2] Übersichten zu Auxiliar-kontrollierten stereoselektiven Photoreaktionen: a) T. Bach, *Synthesis* **1998**, 683–703; b) S. A. Fleming, C. L. Bradford, J. J. Gao in *Molecular and Supramolecular Photochemistry: Organic Photochemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, 1997, S. 187–243; c) J.-P. Pete, *Adv. Photochem.* **1996**, *21*, 135–216; d) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E **21c**, **1995**, S. 3085–3178; e) M. Demuth, G. Mikhail, *Synthesis* **1989**, 145–162.
 - [3] Einige ausgewählte Beispiele aus dem Bereich der [2+2]-Photocloadditionen: a) L. M. Tolbert, M. B. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1742–1744; b) H. Koch, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3217–3220; c) A. I. Meyers, S. A. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 306–307; d) M. Demuth, A. Palomer, H.-D. Sluma, A. K. Dey, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1093–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1117–1119.
 - [4] Photopinakolisierung: a) D. Seebach, H.-A. Oei, H. Daum, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2316–2333; b) L. Horner, J. Klaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1232–1257.
 - [5] Photocyclisierung: T. Naito, Y. Tada, I. Ninomiya, *Heterocycles* **1984**, *22*, 237–240.
 - [6] Photochemische Umlagerung: D. R. Boyd, R. M. Campbell, P. B. Coulter, J. Grimshaw, D. C. Neill, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 849–855.
 - [7] Photoabbau: N. Levi-Minzi, M. Zandomeneghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9300–9304.
 - [8] Photooxygenerierung: a) L. Weber, I. Imiolkzyk, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 301–303; b) A. Sakai, H. Tani; T. Aoyama; T. Shioiri, *Synlett* **1998**, 257–258, zit. Lit.
 - [9] Übersichten: a) F. Toda, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 480–486; b) Y. Ito, *Synthesis* **1998**, 1–32.
 - [10] A. Joy, S. Uppili, M. R. Netherton, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 728–729, zit. Lit.
 - [11] T. Bach, H. Bergmann, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10650–10651.
 - [12] C. Kaneko, T. Suzuki, M. Sato, T. Naito, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 112–123.
 - [13] J. G. Stack, D. P. Curran, S. V. Geib, J. Rebek, Jr., P. Ballester, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7007–7018.
 - [14] M. Kajino, Y. Shibouta, K. Nishikawa, K. Meguro, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 2896–2905.
 - [15] Die Absolutkonfiguration des Tetrahydronaphthalinoxazolderivats (+)-**5** wurde zum einen über den Drehwertvergleich ($[\alpha]^{20}_{D} = +7.4$;

$c=1$ in CHCl_3) mit dem analogen, bekannten Benzoxazolderivat^[13] ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.4$; $c=2$ in CHCl_3) als auch durch die Absolutkonfiguration des Bestrahlungsprodukts **2** eindeutig bewiesen.

- [16] Die Reaktionen wurden in Toluol als Lösungsmittel (0.15 M Lösung von **1**) bei der angegebenen Temperatur durchgeführt. Weitere Angaben zur Bestrahlungsvorschrift finden sich in: T. Bach, J. Schröder, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1265–1273. Die *ee*-Werte (*ee* = $\{(-)\text{-}2 + (+)\text{-}2\}/[(-)\text{-}2 + (+)\text{-}2]$) wurden durch HPLC-Analyse des Rohprodukts bestimmt (Säule: Chiracel OD; Eluent: Hexan/Isopropanol 92:8). Die Trennung von Wirt und Produkt ist durch Flash-chromatographie möglich (Pentan/*tert*-Butylmethylether 1:2). Beide Enantiomere des Wirts **5** wurden verwendet. Naturgemäß ändert sich die Richtung der Seitendifferenzierung, wenn (+)-**5** durch (−)-**5** ersetzt wurde.

[17] Kristallstrukturanalyse von (−)-**4** ($C_{22}H_{37}NO_3 \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 448.45$): Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.15$ mm³, orthorhomatisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 852.0(1)$, $b = 1212.3(1)$, $c = 2410.5(1)$ pm, $V = 2489.9(4)$ Å³, $\rho_{ber} = 1.196$ g cm^{−3}, $Z = 4$, $F(000) = 968$, $\mu = 2.516$ mm^{−1}, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178$ Å, ω -Scans, 4875 gemessene Reflexe ($h, +k, \pm l$), $\Theta_{max} = 65^\circ$, 4245 unabhängige und 3575 beobachtete Reflexe [$F \geq 4\sigma(F)$], 272 verfeinerte Parameter, $R = 0.0608$, $wR^2 = 0.2080$, max. Restelektronendichte 0.22 e Å^{−3}, Direkte Methoden, C-gebundene H-Atome berechnet, N-H verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142268“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[18] T. Bach, H. Bergmann, K. Harms, unveröffentlichte Ergebnisse.

Neuartige 1,2,4-Triphosphol- und 1,2,3-Triphosphen-Derivate aus *N,N'*-Bis(2,2-dimethyl-propyl)benzimidazolin-2-yliden und Phosphaalkinen**

F. Ekkehardt Hahn,* Lars Wittenbecher, Duc Le Van,
Roland Fröhlich und Birgit Wibbeling

Halogencarbene reagieren mit Phosphaalkinen primär unter Bildung instabiler 2*H*-Phosphirene, die sich anschließend durch [1,3]-Halogenverschiebung in die isomeren 1*H*-Phosphirene umwandeln.^[1] Bei der Addition des Phospha-*n*ylsilylcarbens (Bertrands Carben) an *tert*-Butylphosphaacetylen wurde dagegen (möglicherweise nach Ringexpansion eines intermediär durch [1+2]-Cycloaddition gebildeten 2-Phosphanyl-2*H*-phosphirens) das stabile $1\lambda^5,2\lambda^3$ -Diphospheten gebildet.^[2] Die analogen Reaktionen von Silylenen, Germylenen und Stannylenen mit P≡CR liefern entsprechend

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. L. Wittenbecher, Dr. D. Le Van
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
 Fax: (+49) 251-833-3108
 E-mail: fehahn@uni-muenster.de

Dr. R. Fröhlich, B. Wibbeling
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

de Drei- oder Vierringssysteme, die jeweils ein Phosphaalken-Strukturelement enthalten.^[3] Über das Reaktivitätsverhalten der gegenwärtig intensiv erforschten N-heterocyclischen Carbene^[4] gegenüber Phosphaalkinen ist allerdings bis heute nichts bekannt.

Wir berichten hier über die unerwartete Bildung der funktionalisierten 1,2,4-Triphosphol-^[5] und 1,2,3-Triphosphetenderivate^[6] bei der Umsetzung des vor kurzem erstmals hergestellten stabilen N-heterocyclischen anellierten Carbens *N,N'*-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-yliden **1**^[7] mit den Phosphaalkinen P≡CtBu **2a** bzw. P≡CNiPr₂ **2b**.

Wird das Carben **1** bei Raumtemperatur mit dem Phosphaacetylen **2a** im Molverhältnis 1:1 in Benzol umgesetzt, so erhält man nach 48 h nahezu quantitativ (bezogen auf **2a**) das kristalline Addukt **5** (Schema 1). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weist ein AMX-Spinsystem auf: Die Lage der Signale und die zugehörigen Kopplungen, insbesondere die charakteristisch große ¹J(P1,P2)-Kopplung von 528.1 Hz, stimmen mit den für das 1,2,4-Triphosphol P₃C₂tBu₂R (R = CH(Si-Me₃)₂)^[5a] beschriebenen Werten sehr gut überein. Auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Parameter decken sich mit den Literaturbefunden.^[5a] Informationen über die Bindungsverhältnisse im neuen 1,2,4-Triphosphholderivat **5** liefert die Kristallstrukturanalyse^[8] (Abbildung 1). Der Phosphorheterocyclus ist fast planar (maximale Abweichung von der besten Ebene durch

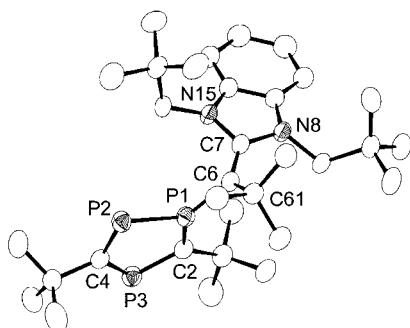
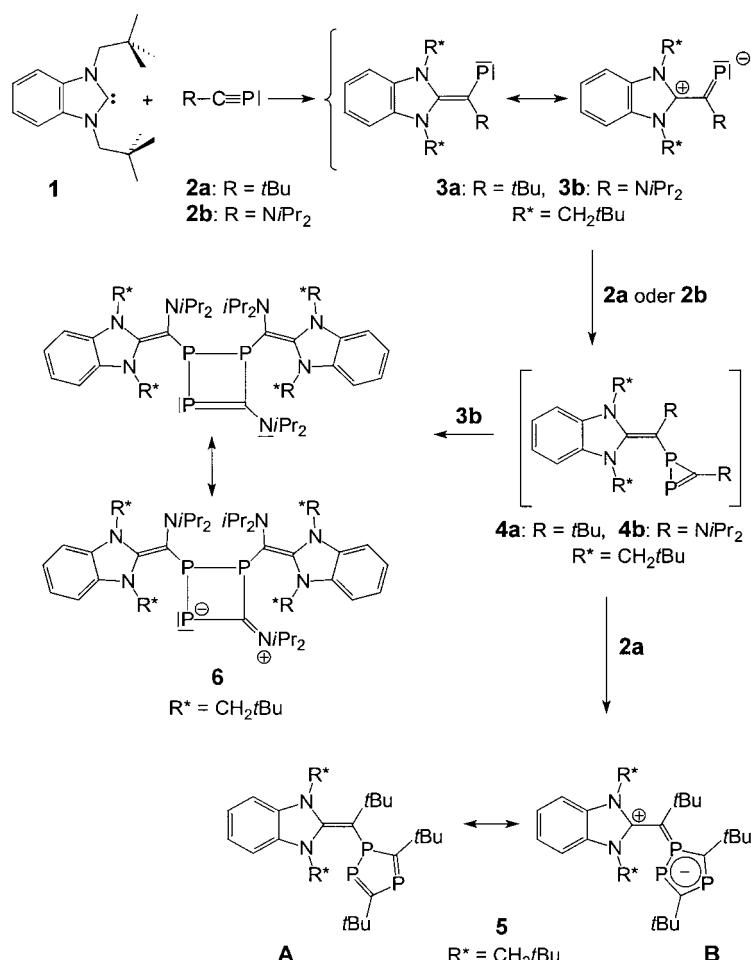


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.0853(8), P1-C2 1.721(2), P1-C6 1.757(2), P3-C2 1.736(2), P3-C4 1.739(2), P2-C4 1.734(2), C6-C7 1.406(3), C7-N8 1.394(3), C7-N15 1.380(3); C2-P1-P2 106.33(8), C6-P1-P2 125.31(8), C2-P1-C6 128.15(11), P1-C2-P3 113.83(12), C2-P3-C4 102.97(11), P1-P2-C4 94.90(8), P2-C4-P3 121.92(13), P1-C6-C7 116.1(2), P1-C6-C61 118.0(2), C7-C6-C61 125.9(2), N8-C7-N15 105.5(2), N8-C7-C6 129.2(2), N15-C7-C6 125.1(2).

den Ring 0.016 Å für P2, Winkelsumme am dreifach koordinierten Phosphoratom 359.8°), die σ^3 -P-C_{Ring}-Bindung ist mit 1.721(2) Å bemerkenswerterweise etwas kürzer als die übrigen σ^2 -P-C_{Ring}-Bindungen (1.734(2) – 1.738(2) Å). Diese Strukturparameter sprechen für ein vollständig delokalisiertes 1,2,4-Triphosphacyclopentadiensystem und stehen in Einklang mit den Daten des kürzlich von Niecke und Nixon et al.^[5b] beschriebenen aromatischen 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphols. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Triphospholen^[5] enthält **5** am dreifach koordinierten Phosphoratom einen zur Mesomeriestabilisierung befähigten Substituenten. Sowohl der sterische Anspruch dieses Liganden^[5b] wie auch die Beteiligung der polaren Grenzstruktur **B** im Grundzustand des Systems (Schema 1) kommen als Ursache für die Einebnung des Rings in Betracht.

Allerdings weist die ermittelte Molekülstruktur von **5** eine starke Verdrillung der Benzimidazol-2-yliden-Ebene gegen die C7-C6-C61-P1-Ebene und dieser Ebene gegen die Ebene des Triphospholringes (jeweils ca. 60°) auf. Eine effektive Konjugation zwischen diesen Teilen des Moleküls erscheint somit ausgeschlossen. Offensichtlich verursachen die sterisch anspruchvollen Gruppen am C6-Atom auch die Dehnung der C6-C7-Doppelbindung auf 1.406(3) Å.

Bei ähnlicher Reaktionsführung verhält sich das Aminophosphaalkin **2b** gegenüber **1** anders. Bei dieser Umsetzung wird **2b** innerhalb von nur ca. 15 min vollständig umgesetzt (³¹P-NMR-Kontrolle). Dabei kristallisiert das lufempfindliche 1,2,3-Triphospheten **6** als einziges Produkt. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **6** wird das Vorliegen dreier Stereoisomere (Molverhältnis 1:1:0.5) in Lösung registriert. Die jeweiligen Signalmuster und Kopplungskonstanten der Isomere stehen in Einklang mit den Literaturdaten für derartige Vierringe.^[6b,c] Die starke Hochfeldverschiebung der Signale des $\lambda^3\sigma^2$ -P-Atoms ist typisch für C-Aminophosphaalkene.



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **5** und **6**.

ne und dokumentiert die effektive π -Donorwirkung des Aminostickstoffatoms. Den entscheidenden Konstitutionsbeweis für **6** liefert die Kristallstrukturanalyse^[8] (Abbildung 2). Erwartungsgemäß ist der Vierringheterocyclus nicht planar (Torsionswinkel C28-P1-P2-P3 14.2°). Die beiden unterschiedlichen Bindungslängen (P1-P2 2.195(2), P2-P3 2.249(2) Å) beruhen auf dem abnehmenden Kovalenzradius

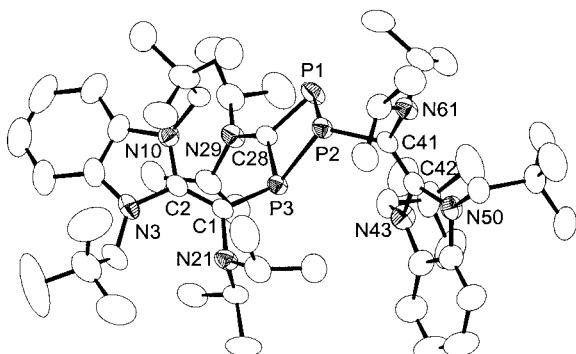


Abbildung 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.1952(9), P3-C1 1.832(2), P1-C28 1.739(2), P2-P3 2.2497(9), P2-C41 1.841(2), P3-C28 1.827(2), C28-N29 1.362(2), C1-N21 1.451(2), C1-C2 1.389(3), C2-N3 1.415(2), C2-N10 1.400(3), C41-N61 1.452(2), C41-C42 1.374(3), C42-N43 1.417(2), C42-N50 1.422(2); P1-P2-P3 79.35(3), P1-C28-P3 105.43(10), P2-P1-C28 87.06(7), P2-P3-C28 83.37(6), P1-C28-N29 128.28(14), P3-C28-N29 125.86(14), P3-C1-C2 125.90(14), P3-C1-N21 114.38(14), C2-C1-N21 118.8(2), N3-C2-N10 105.4(2), P2-C41-C42 128.73(14), P2-C41-N61 110.97(14), C42-C41-N61 118.7(2), N43-C42-N50 103.9(2).

des zweifach koordinierten P-Atoms. Die Dehnung der P1-C28-Bindung (1.739(2) Å), die planare Umgebung des Atoms N29 (Winkelsumme 357.6°) sowie die Verkürzung der C28-N29-Bindung (1.362(2) Å) sprechen für eine π -Delokalisierung im N29-C28-P1-Fragment. Die an der Peripherie des Vierrings befindlichen C-C-Doppelbindungen weisen im Vergleich zu denen in *N,N*-stabilisierten Carbendimeren ungewöhnlich große Bindungslängen (C1-C2 1.389(3), C41-C42 1.374(3) Å) und Torsionswinkel auf (N10-C2-C1-P3 – 18.7°, N3-C2-C1-N21 – 18.2°, N43-C42-C41-P2 22.8°, N50-C42-C41-N61 19.2°). Zur Minimierung der sterischen Wechselwirkung sind die beiden Neopentylgruppen an den Ringstickstoffatomen in **6**, wie die in **5** oder auch die im Komplex $[W(CO)_5(\mathbf{1})]$,^[7] auf der gleichen Seite des N-Heterocyclus positioniert.

Während bei der Umsetzung des Carbens **1** mit **2a** mittels ^{31}P -NMR-Kontrollmessungen kein Intermediat zu detektieren war, traten bei der analogen Reaktion mit **2b** im ^{31}P -NMR-Spektrum zunächst zwei miteinander gekoppelte Dubletts gleicher Intensitäten auf, welche nach wenigen Stunden zugunsten der Phosphorsignale von **6** verschwanden. Die Hochfeldlage dieser temporären ^{31}P -NMR-Signale ($\delta = -182.2, -66.3$) und ihre $^1J(P,P)$ -Kopplung (97.7 Hz) ähneln denen der aminosubstituierten $1H$ -Diphosphirene^[9] und lassen vermuten, dass es sich bei der hier vorliegenden Verbindung um das nicht isolierbare $1H$ -Diphosphiren **4b** handelt. Auf der Basis dieser Annahme postulieren wir für die selektive Bildung von **5** und **6** einen mehrstufigen Prozess (Schema 1). Die Reaktion beginnt mit der Addition des

nucleophilen Carbens **1** an **2a** bzw. **2b** zu den hochreaktiven Spezies **3a** bzw. **3b**. Dabei kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass wie im Fall der Addition von Halogencarbonen an Phosphaalkine zunächst die $2H$ -Phosphirene entstehen.^[11] Die anschließende [2+1]-Cycloaddition von **3a** und **3b** an ein weiteres Moleköl des Phosphaalkins liefert die $1H$ -Diphosphirene **4a** bzw. **4b**. Während bei **4a** nach der Ringöffnung eine [3+2]-Cycloaddition mit dem *tert*-Butylphosphaacetylen **2a** zu **5** erfolgt, führt die bekannte Insertion^[6a] von Phosphinidenen, hier von **3b**, in die Diphosphiren-P-P-Bindung von **4b** zum Vierringheterocyclus **6**. Auch die Reaktionssequenz **4a** → **5** wurde bereits in der Literatur diskutiert.^[10] Die Ursache für die unterschiedlichen Endergebnisse der Reaktion von **1** mit **2a** oder **2b** liegt offensichtlich an der unterschiedlichen Polarität der verwendeten Phosphaalkine. Aufgrund des Donorsubstituenten weist **2b** im Vergleich zu **2a** gegenüber polaren Reagentien bekanntlich eine erhöhte Reaktivität auf.^[6b, 11]

Die hier vorgestellten Verbindungen **5** und **6** sind nicht nur die ersten 1,2,4-Triphosphol- und 1,2,3-Triphosphetenderivate, die reaktive olefinische Bindungen^[12] an den Substituenten tragen, sie enthalten außerdem Strukturelemente aus der bislang unbekannten Kombination zweier heterosubstituierter Carbene $N(N)C:$ und $P(C)C:$ bzw. $P(N)C:$. Insbesondere N,N,N,P -substituierte Olefine könnten im Hinblick auf die kürzlich demonstrierte Spaltung von Entetraminen^[12] zur Synthese stabiler N,P -substituierter Carbene Anwendung finden.

Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgen unter Argon in Schlenk-Apparaturen. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt. Die Reaktionskontrolle erfolgte ^{31}P -NMR-spektroskopisch.

5: Zu einer Lösung von **1**^[7] (0.26 g, 1.0 mmol) in 1 mL C_6D_6 gibt man unter Röhren bei Raumtemperatur eine Lösung von **2a**^[13a] (0.10 g, 1.0 mmol) in 0.5 mL C_6D_6 . Die dunkelrote Lösung wird 48 h bei 25 °C gerührt. Dabei fällt **5** in Form roter Kristalle aus. Nach Filtration und Trocknung bei 0.5 Torr werden 0.17 g (92%) **5** erhalten. Nichtumgesetztes Carben **1** verbleibt bei dieser Prozedur in der Lösung. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz, C_6D_6 , 25 °C, Nummerierung: Abbildung 1): $\delta = 224.8$ (P3), 178.5 (P2), 111.3 (P1), $^1J(P1,P2) = 528.1$, $^2J(P1,P3) = 17.2$, $^2J(P2,P3) = 40.5$ Hz; 1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0.86$ (s, 9 H; CH_2CCH_3), 0.96 (s, 9 H; CH_2CCH_3), 1.44 (d, $^3J(P,H) = 1.4$ Hz, 9 H; $PCCCH_3$), 1.60 (s, 9 H; $PCCCH_3$), 1.85 (d, $^3J(P,H) = 0.8$ Hz, 9 H; $PCCCH_3$), 4.55 (s, 4 H; NCH_2), 6.50 (m, 4 H, Ar-H); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 201.7$ (ddd, $^1J(P,C) = 73.4$, $^1J(P,C) = 64.8$, $^2J(P,C) = 20.5$ Hz; PC(4)P), 180.5 (ddd, $^1J(P,C) = 70.4$, $^1J(P,C) = 17.6$, $^2J(P,C) = 9.7$ Hz; PC(2)P), 159.8 (d, $^2J(P,C) = 4.5$ Hz; NCN), 67.2 (ddd, $^1J(P,C) = 36.2$, $^2J(P,C) = 5.2$, $^3J(P,C) = 2.3$ Hz, CCtBu), 143.6, 135.6, 121.7, 118.9, 110.9, 105.4 (Ar-C), 64.2 (s; CH_2), 57.0 (s; CH_2), 41.7 (ddd, $^2J(P,C) = 40.9$, $^2J(P,C) = 18.3$, $^3J(P,C) = 8.6$ Hz; CMe₃), 40.0 (dd, $^2J(P,C) = 20.8$, $^2J(P,C) = 3.0$ Hz; CMe₃), 36.3 (dd, $^2J(P,C) = 11.4$, $^3J(P,C) = 2.5$ Hz; CMe₃), 36.0 (s; CH_2CMe_3), 35.8 (s; CH_3CMe_3), 34.0 (d, $^3J(P,C) = 4.2$ Hz; CH₃), 33.9 (d, $^3J(P,C) = 2.7$ Hz; CH₃), 33.8 (d, $^3J(P,C) = 3.2$ Hz; CH₃), 30.0 (s; CH_2CCH_3), 27.9 (s; CH_2CCH_3); MS (70 eV): m/z (%): 558 (100) [M⁺], 543 (54) [M⁺ – CH₃], 501 (8) [M⁺ – tBu], 327 (11) [M⁺ – P₃C₂tBu].

6: Wie für **5** beschrieben, erhält man aus 0.07 g (0.28 mmol) **1** und 0.04 g (0.28 mmol) **2b**^[13b] 0.08 g (90%) **6** als gelbe Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz, C_6D_6 , 25 °C; Isomerengemisch, Molverhältnis a:b:c = 1:1:0.5; Nummerierung: Abbildung 2): Isomer a: $\delta = 86.5$ (P1), –58.5 (P2), 9.5 (P3), $^1J(P1,P2) = 255.8$, $^2J(P1,P3) = 55.8$, $^2J(P2,P3) = 249.8$ Hz; Isomer b: $\delta = 96.3$ (P1), –45.0 (P2), 19.8 (P3), $^1J(P1,P2) = 246.8$, $^2J(P1,P3) = 62.7$, $^2J(P2,P3) =$

238.0 Hz; Isomer c: $\delta = 121.1$ (P1), -62.1 (P2), 18.0 (P3), $^1J(P_1, P_2) = 242.0$, $^2J(P_1, P_3) = 64.1$, $^2J(P_2, P_3) = 230.0$ Hz; 1H -NMR (Isomerengemisch, 200.1 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 0.59 - 1.29$ (72 H, CH_3), $2.8 - 4.2$ (br., 14 H, CH_2 , CH), $6.5 - 6.8$ (m, 8 H, Ar-H).

Eingegangen am 25. Januar 2000 [Z14594]

- [1] a) O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1207–1213; b) H. Memmersheimer, M. Regitz in *Advances in Carbene Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: U. H. Brinker), JAI, Greenwich, CT, **1994**, S. 185–213.
- [2] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträßer, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785–10786.
- [3] Silylene: a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 806–807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 776–777; b) M. Weidenbruch, S. Osthoff, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Commun.* **1997**, 1433–1434; Germylene: c) A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 753–754; Stannylene: d) A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 838–839.
- [4] a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; c) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; d) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [5] a) V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1661–1662; b) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnable, J. F. Nixon, L. Nyulászi, E. Niecke, V. Thelen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1139–1142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1083–1086; c) A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143–3153.
- [6] a) R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113–2114; b) H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Broschk, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 208–213; c) J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeyer, B. Krebs, M. Läge, E. Dobbert, L. Weber, *Organometallics* **1998**, *17*, 3383–3386.
- [7] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.
- [8] a) Röntgenstrukturanalyse von **5** ($C_{32}H_{53}N_2P_3$): $M_r = 558.67$, roter Kristall, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.10$ mm, $a = 9.450(1)$, $b = 24.111(1)$, $c = 14.570(1)$ Å, $\beta = 97.97(1)^\circ$, $V = 3287.7(4)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.129$ g cm $^{-3}$, $\mu = 2.03$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur mit SORTAV ($0.942 \leq T \leq 0.980$), $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 198$ K, ω und φ -Scans, 13894 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.65$ Å $^{-1}$, 7512 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.060$) und 5241 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 349 verfeinerte Parameter, $R = 0.055$, $wR^2 = 0.133$, max./min. Restelektronendichte $0.35/-0.34$ e Å $^{-3}$, die Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und als reitende Atome verfeinert.^[14] b) Röntgenstrukturanalyse von **6** ($C_{55}H_{94}N_7P_3$): $M_r = 946.28$, gelber Kristall, Kristallabmessungen $0.25 \times 0.20 \times 0.10$ mm, $a = 10.995(2)$, $b = 15.658(3)$, $c = 17.031(3)$ Å, $\alpha = 80.33(3)$, $\beta = 88.60(3)$, $\gamma = 82.72(3)^\circ$, $V = 28671.9$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.096$ g cm $^{-3}$, $\mu = 12.46$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur durch ψ -Scan-Daten ($0.746 \leq T \leq 0.886$), $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P1bar$ (Nr. 2), $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 223$ K, $\omega/2\theta$ -Scans, 12328 gemessene Reflexe ($+h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.62$ Å $^{-1}$, 11688 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.016$) und 9440 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 660 verfeinerte Parameter, $R = 0.053$, $wR^2 = 0.167$, max./min. Restelektronendichte $0.43/-0.167$ e Å $^{-3}$, Fehlordnung der *tert*-Butylgruppen an C12 und C17 mit Splitlagen und geometrischen Constraints beschrieben, die Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und als reitende Atome verfeinert.^[14]
- [9] a) D. Bourissou, Y. Canac, M. I. Collado, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **1997**, 2399–2400; b) E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673–1674.
- [10] M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 991–997.

- [11] a) J. Grobe, D. Le Van, B. Broschk, M. Hegemann, B. Lüth, G. Becker, M. Böhringer, E.-U. Würthwein, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 177–187; b) P. Binger, S. Stutzmann, J. Bruckmann, C. Krüger, J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2071–2074.
- [12] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 541–544.
- [13] a) G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 249–253; b) J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2317–2320.
- [14] Die Datensätze wurden auf Enraf-Nonius-CAD4- oder Nonius-KappaCCD-Diffraktometern gemessen, als Röntgenquelle wurde beim letzteren ein Drehanodengenerator Nonius FR591 verwendet. Folgende Programme wurden benutzt: zur Datensammlung EXPRESS (Nonius B.V., 1994) und COLLECT (Nonius B.V., 1998), zur Datenreduktion MolEN (K. Fair, Enraf-Nonius B.V., 1990) und Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326), zur Absorptionskorrektur für die CCD-Daten SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 421–426), zur Strukturlösung SHELSX-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473) und zur Strukturverfeinerung SHEXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-139113 (**5**) und -139114 (**6**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Hoch diastereoselektive Synthese mono- und bicyclischer sekundärer Diorganozink-reagentien mit definierter Konfiguration**

Andreas Boudier, Eike Hupe und Paul Knochel*

Professor Bernd Giese zum 60. Geburtstag gewidmet

Die stereoselektive Knüpfung von C-C-Bindungen ist eine große Herausforderung in der organischen Synthese. Zu diesem Zweck werden C(sp 3)-hybridisierte Organometallreaktien mit definierter Konfiguration benötigt. Organolithiumreaktien sind nur in einigen fixierten cyclischen Systemen oder in Anwesenheit eines chelatisierenden Heteroatoms in α -Position konfigurativer stabil.^[1, 2] Trotz bemerkenswerter Fortschritte auf diesem Gebiet^[3, 4] wäre ein genereller Zugang zu chiralen Organometallreaktien wünschenswert. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass sekundäre cyclische und offenkettige Diorganozinkreaktien mit zwei benachbarten chiralen Zentren hoch diastereoselektiv hergestellt werden können und auch in Abwesenheit einer chelatisierenden Gruppe konfigurativer stabil sind.^[5–7]

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem A. Boudier, Dipl.-Chem. E. Hupe
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7680
E-mail: Paul.Knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken der DFG (SFB 260, Leibniz-Program) für die großzügige Unterstützung und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium für E.H. Den Firmen BASF, Degussa-Hüls und Chemetall danken wir für Chemikalienspenden.