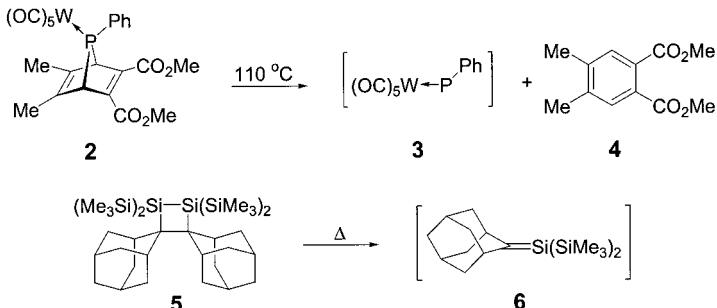


- [15] R. Kling, D. Sinou, G. Pozzi, A. Choplin, F. Quignard, S. Busch, S. Kainz, D. Koch, W. Leitner, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9439–9442.
- [16] B. Betzemeier, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2736–2738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2623–2624.
- [17] J. Moineau, G. Pozzi, S. Quici, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7683–7686.
- [18] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638; b) K. J. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–523; c) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815.
- [19] Die Synthese von 1-Brom-4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hepta-decafluorocetyl)benzol ist beschrieben in S. Kainz, Z. Luo, D. P. Curran, W. Leitner, *Synthesis* **1998**, 1425–1427.
- [20] K. C. Eapen, C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *15*, 239–243.
- [21] F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549–1563.

itio-Rechnungen zur Ringspannung der Stammverbindung CPSiH₅.

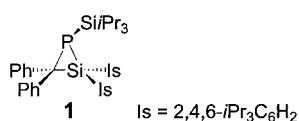
In situ erzeugte, terminal komplexierte Phosphinidene wie **3**^[5] sind bequem handhabbare Singulett-Carben-artige Synthesebausteine^[6] zur Herstellung von Phosphirankomplexen durch Addition an Olefine. Daher schien uns die Addition von **3** an ein Silen ein offensichtlicher Weg zu einem



Ein neuartiger CSiP-Ring durch Reaktion eines komplexierten Phosphinidens und eines Silens**

Mark J. M. Vlaar, Andreas W. Ehlers,
Frans J. J. de Kanter, Marius Schakel, Anthony L. Spek,
Martin Lutz, Nadejda Sigal, Yitzhak Apeloig und
Koop Lammertsma*

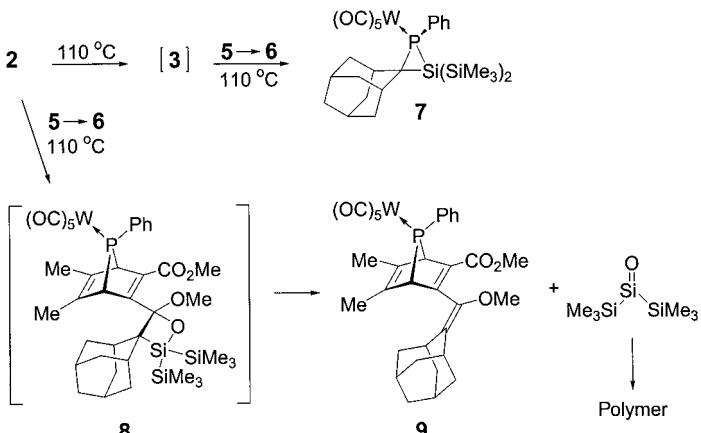
Cyclopropane sind seit langem als wichtige chemische Strukturen anerkannt. Dies gilt ebenso für ihre heterocyclischen Analoga. Selbst Dreiringe, die die Elemente Phosphor und Silicium aus der zweiten Periode enthalten, sind inzwischen fest etabliert. Darüber hinaus sind viele Phosphirane und Silirane bekannt, die ein weiteres Heteroatom, wie O,^[1] N^[2] oder S^[3] enthalten. Ein Phosphasiliran konnte hingegen bislang noch nicht isoliert werden. Lediglich Drieß und Pritzkow berichteten über die ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Daten des CPSi-Rings **1**, der allerdings nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte.^[4] Wir stellen hier einen neuen Syntheseweg vor, der zu einem übergangsmetallkomplexierten Phosphasiliran führt, dessen spektroskopische Charakterisierung und Einkristallstrukturanalyse sowie die Ergebnisse von G3(MP2)-Ab-in-



Phosphasiliran führt, dessen spektroskopische Charakterisierung und Einkristallstrukturanalyse sowie die Ergebnisse von G3(MP2)-Ab-in-

Phosphasilirankomplex zu sein. Allerdings sind nur wenige stabile Silene bekannt und es gibt kaum Methoden, Silene als Zwischenstufen zu erhalten, insbesondere unter den Reaktionsbedingungen, die zur Herstellung von **3** nötig sind.^[7] Eine willkommene Ausnahme ist das Silen **6**,^[8] welches in situ durch Retrocycloaddition aus seinem Dimer **5** erhalten werden kann. Das Silen **6** wurde erfolgreich als Synthesebaustein in verschiedenen effizienten Abfangreaktionen eingesetzt.^[8, 9] Das thermische Gleichgewicht zwischen dem Silen und seinem Dimer ist am günstigsten bei ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$, der Temperatur, bei der auch das komplexierte Phosphiniden **3** gebildet wird. Deshalb erschien uns **6** als aussichtsreicher Kandidat, um die Reaktivität von Silenen gegenüber komplexierten Phosphiniden zu untersuchen.

Um die beiden reaktiven Zwischenstufen, den Phosphinidenkomplex **3** und das Silen **6**, in möglichst hoher Konzentration zu erhalten, wurde eine Mischung des Silendimers **5** mit der Phosphinidenvorstufe **2** in zweifachem Überschuss (bezogen auf das Silen) in Toluol auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ säulenchromatographisch gereinigt. Nach Kristallisation wurden leuchtend gelbe Kristalle des Phosphasilirankomplexes **7** sowie hellgelbe Kristalle von **9** in bemerkenswert hohen Ausbeuten von 25 bzw. 30% erhalten.



[*] Prof. Dr. K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, Dr. A. W. Ehlers, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. M. Schakel
Department of Organic and Inorganic Chemistry
Faculty of Sciences, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, 1081 HV, Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-444-7488
E-mail: lammert@chem.vu.nl

Dr. A. L. Spek, Dr. M. Lutz
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University
Padualaan 8, 3584 CH, Utrecht (Niederlande)
N. Sigal, Prof. Dr. Y. Apeloig
Department of Chemistry
Technion-Israel Institute of Technology
Haifa 32000 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO/CW) gefördert.

Das Phosphasiliran **7** ist eine auffällig stabile Verbindung mit charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften. Im Vergleich zum Phosphasiliran **1** ist das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -116.9$ um 80.5 ppm tieffeldverschoben, das ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = -97.9$ um 43.4 ppm hochfeldverschoben und die $(^{1+2})J(\text{P},\text{Si})$ -Kopplungskonstante mit 22.9 Hz um 26.8 Hz kleiner. Diese Unterschiede zwischen **7** und **1** können dem $\text{W}(\text{CO})_5$ - und dem $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Substituenten zugeschrieben werden. Die $^1J(\text{P},\text{W})$ -Kopplungskonstante von **7** ist mit 213.6 Hz ungefähr 40 Hz kleiner als sonst bei $\text{W}(\text{CO})_5$ -komplexierten 1-Phenylphosphiranen üblich. Dies ist in Übereinstimmung mit der relativ langen P-W-Bindung von 2.5509(9) Å (Abbildung 1).^[10] Die P1-C1-Bindung in **7** ist mit 1.880(3) Å ebenfalls etwas länger und der endocyclische Winkel an P1 ist mit 54.60(11) $^\circ$ um 5° aufgeweitet.^[11] Die Si1-C1-Bindungslänge und der endocyclische Winkel an Si1 sind mit 1.919(3) Å bzw. 52.99(10) $^\circ$ etwas größer als die Werte, die Silirane gewöhnlich aufweisen.^[12]

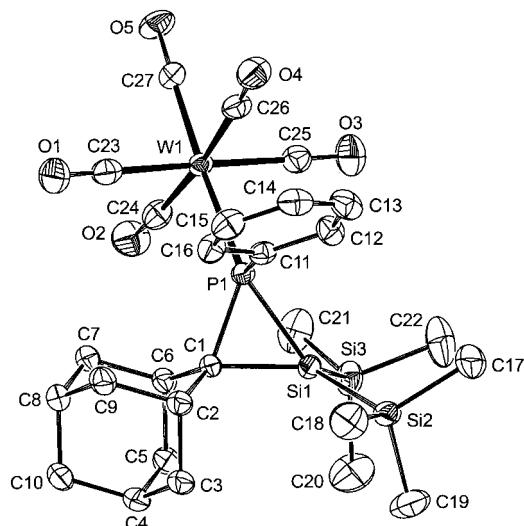


Abbildung 1. Struktur von **7** im Kristall. Auslenkungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Winkel und Torsionswinkel [$^\circ$]: P1-W1 2.5510(9), P1-Si1 2.2436(13), P1-C1 1.880(3), Si1-C1 1.918(3), Si1-Si2 2.3699(14), Si1-Si3 2.3603(15), C1-C2 1.541(5), C1-C6 1.536(5); W1-P1-C1 54.59(11), P1-Si1-C1 53.00(10), Si1-C1-P1 72.41(12), W1-P1-C11 110.17(11), C2-C1-C6 109.3(3), Si2-Si1-Si3 114.12(6); W1-P1-Si1-C1 – 111.73(14), C11-P1-C1-Si1 – 94.76(15).

Das Silen **5** reagiert nicht nur mit dem in situ erzeugten Phosphinidenkomplex **3**, sondern auch mit dessen Vorstufe **2** unter Bildung von **9**. Das ^{31}P -NMR-Signal von **9** bei $\delta = 184.4$ ist charakteristisch für ein 7-Phosphanorbornadien. Aufgrund des Fehlens eines ^{29}Si -NMR-Signals und der Komplexität von sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum entschlossen wir uns, eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchzuführen (Abbildung 2),^[10] um die Struktur von **9** aufzuklären. Dessen Bildung lässt sich leicht erklären durch eine [2+2]-Cycloaddition des Silens an eine Estercarbonylgruppe in **2** unter Bildung der sterisch recht überladenen Verbindung **8**, die in einer [2+2]-Retroaddition **9** und ein Silanon liefert. Letzteres kann nicht nachgewiesen werden, da es augenblicklich polymerisiert. Obwohl wir auch das Zwischenprodukt **8** nicht

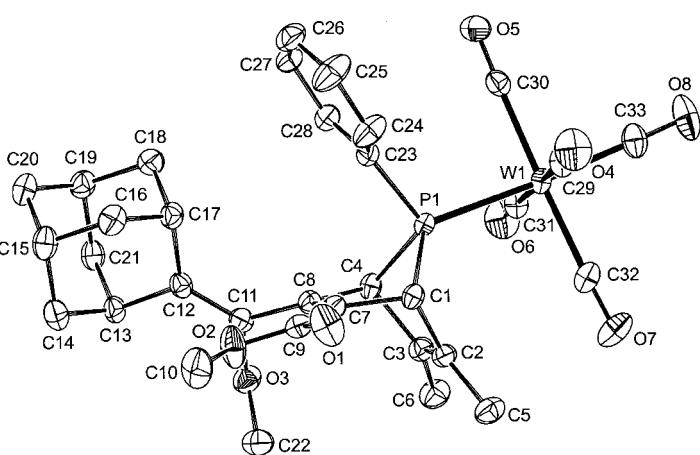


Abbildung 2. Struktur von **9** im Kristall. Auslenkungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: P1-W1 2.4846(6), P1-C1 1.866(2), P1-C4 1.876(2), P1-C23 1.823(2), C1-C2 1.546(3), C3-C4 1.541(3), C2-C3 1.336(3), C1-C7 1.523(3), C4-C8 1.529(3), C7-C8 1.356(3), C8-C11 1.479(3), C11-C12 1.334(3); C1-P1-C4 79.29(10), P1-C1-C2 97.00(15), P1-C4-C3 96.41(14), C1-P1-W1 123.15(8), C4-P1-W1 123.76(7), P1-C1-C7 101.72(15), P1-C4-C8 102.40(15).

direkt beobachten konnten, gibt es hinreichende Beispiele sowohl für die Bildung von 1,2-Silaoxetanen aus Silenen und nichtenolisierbaren Ketonen als auch für deren Dissoziation in Alkene und Silanone.^[13] In diesem Zusammenhang ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass dies auch die erste [2+2]-Cycloaddition eines Esters und eines Silens ist; alle bislang beschriebenen Silenadditionen an α,β -ungesättigte Ester erfolgen in [4+2]-Manier.^[14] Die Bildung von **9** ist umso bemerkenswerter, als dass 7-Phosphanorbornadien-Komplexe sich üblicherweise bei einer Temperatur von 110°C sehr schnell zersetzen (z.B. **2** → **3**) und gleiches auch für **9** zu erwarten gewesen wäre. Da die Kristallstrukturen von **9** und vom $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex von **2**^[15] ähnliche Bindungslängen und Winkel für die 7-Phosphanorbornadien-Einheit zeigen, nehmen wir an, dass die größere thermische Stabilität von **9** gegenüber der cheletropen Eliminierung von $\text{PhPW}(\text{CO})_5$ darauf zurückzuführen ist, dass die Bildung des aromatischen Fragmentes weniger exotherm ist.

Zur Berechnung der Ringspannung der Stammverbindung **10**, deren MP2-Geometrie in Abbildung 3 wiedergegeben ist, griffen wir auf Ab-initio-MO-Methoden zurück. Der Vergleich mit der Kristallstruktur von **7** zeigt, dass die Bindungen im CPSi-Ring 0.02 (Si-P), 0.03 (C-P) und 0.06 Å (C-Si) länger sind als in **10**, was die sterische Hinderung rund um den Ring widerspiegelt. Aus den auf dem G3(MP2)-Niveau^[16] berechneten ΔH_f -Werten für **10** (30.5 kcal mol $^{-1}$) und die anderen Verbindungen der homodesmotischen Reaktion (1) ergibt sich eine Ringspannung von 26.5 kcal mol $^{-1}$. Diese Ringspan-

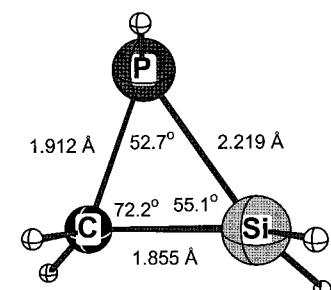
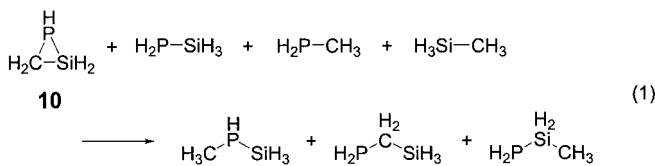


Abbildung 3. MP2-optimierte Struktur von Phosphasiliran PSiH_3 .



nung ist ähnlich groß wie die von Cyclopropan und größer als die von Phosphiran ($22.2 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[17] aber deutlich kleiner als der Wert von $42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für Siliran (alle Werte berechnet auf dem G3(MP2)-Niveau).^[18] Diese Verminde rung der Ringspannung um $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber dem großen Wert von Siliran wurde der Bevorzugung von Si für Bindungswinkel um 90° zugeschrieben.^[18a] Die im Vergleich zu Siliran (C_2SiH_6) verlängerten Bindungen des Phosphasilirans (CPSiH_5) weiten den endocyclischen Winkel an Si von 49.0° auf 52.7° auf.

Experimentelles

Die Experimente wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-WM-250- (^{31}P) und einem MSL-400-Spektrometer (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) mit 85-proz. H_3PO_4 bzw. SiMe_4 als externem bzw. internem Standard aufgenommen. Die Hochauflösungs-Massenspektren (HR-MS) wurden auf einem Jeol-HX-1010-Gerät und die IR-Spektren auf einem Mattson-630-Galaxy-Spektrophotometer gemessen.

7 und 9: Das Silendimer **5** (0.17 g, 0.28 mmol) und der Komplex **2** (0.73 g, 1.1 mmol) wurden in Toluol (10 mL) 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Lösungsmittelentfernung und Chromatographie (-15°C , akt. Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) $\rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$)). Durch Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 wurden Kristalle von **7** (0.10 g, 25%, leuchtend gelb) und **9** (0.12 g, 30%, hellgelb) erhalten.

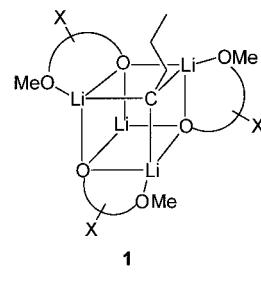
7: Schmp. 159 – 161°C ; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.0$ (d, $^2J(\text{Si},\text{P}) = 4.7 \text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -10.3 (d, $^2J(\text{Si},\text{P}) = 4.1 \text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -97.9 (d, $^{(1+2)}J(\text{Si},\text{P}) = 22.9 \text{ Hz}$; PSi); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -116.9$ ($^1J(\text{P},\text{W}) = 213.6 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 199.6$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 25.5 \text{ Hz}$; *trans*-CO), 198.5 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 6.8$, $^1J(\text{C},\text{W}) = 126.4 \text{ Hz}$; *cis*-CO), 138.8 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 15.2 \text{ Hz}$; *ipso*-Ph), 129.4 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 1.9 \text{ Hz}$; *p*-Ph), 128.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.6 \text{ Hz}$; *o*-Ph), 128.5 (*m*-Ph), 43.7 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 34.6 \text{ Hz}$; PCSi), 41.9 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 6.4 \text{ Hz}$; Adamantyl(Ad)- CH_2), 41.3 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 13.8 \text{ Hz}$; Ad- CH_2), 38.8 (s; Ad- CH_2), 38.4 (s; Ad- CH_2), 36.8 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 4.1 \text{ Hz}$; Ad-CH), 36.3 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 2.4 \text{ Hz}$; Ad- CH_2), 33.7 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 6.2 \text{ Hz}$; Ad-CH), 28.6 (s; Ad-CH), 28.1 (s; Ad-CH), 2.3 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 1.6 \text{ Hz}$; CH_3), 1.7 (s; CH_3); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.6$ – 7.7 (m, 2H ; Ph), 7.0 – 7.1 (m, 3H ; Ph), 1.8 – 2.9 (m, 14H ; Ad), 0.48 (s, 9H , CH_3), 0.00 (s, 9H , CH_3); HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Si}_3\text{PO}_5\text{W}$: 740.11963 ; gef.: 740.1212 ; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1933$ (s), 2066 cm^{-1} (w).

9: Schmp. 167 – 168°C ; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 184.4$ ($^1J(\text{P},\text{W}) = 235.1 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 199.4$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 25.0 \text{ Hz}$; *trans*-CO), 196.7 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 6.7$, $^1J(\text{C},\text{W}) = 125.4 \text{ Hz}$; *cis*-CO), 165.5 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.0 \text{ Hz}$; C=O), 153.7 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4.9 \text{ Hz}$; O=C=O), 142.5 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 12.5 \text{ Hz}$; C=C-C=O), 139.3 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 17.6 \text{ Hz}$; *ipso*-Ph), 138.7 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 11.6 \text{ Hz}$; C=CCH₃), 138.5 (s; C=CCH₃), 136.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.7 \text{ Hz}$; C=C-C=O), 136.3 (s; O=C=C), 128.8 – 129.6 (*m*; Ph), 64.3 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 19.0 \text{ Hz}$; PCH), 58.7 (s; C=C-OCH₃), 57.0 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 23.1 \text{ Hz}$; PCH), 51.9 (s, O=C-OCH₃), 39.3 (s, Ad-CH₂), 39.2 (s, Ad-CH₂), 38.6 (s, Ad-CH₂), 37.3 (s, Ad-CH₂), 32.7 (s, Ad-CH), 30.3 (s, Ad-CH), 28.6 (s, Ad-CH), 28.5 (s, Ad-CH), 16.4 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.2 \text{ Hz}$; CH₃), 16.2 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.1 \text{ Hz}$; CH₃); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2$ – 7.4 (*m*, 5H ; Ph), 4.2 (d, 1H , $^4J(\text{H},\text{H}) \approx 3.0 \text{ Hz}$; PCH), 3.7 (pseudo-t, 1H , $^4J(\text{H},\text{H}) \approx 2^2J(\text{H},\text{P}) \approx 3.0 \text{ Hz}$; PCH), 3.7 (s, 3H ; H₃COCO), 3.0 (*m*, 1H ; CH-Ad), 2.8 (s, 3H ; H₃COCO), 2.1 (s, 3H ; C=CCH₃), 2.0 (s, 3H ; C=CCH₃), 1.3 – 1.9 (*m*, 13H ; Ad); HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Si}_3\text{PO}_5\text{W}$: 772.14227 ; gef.: 772.1379 ; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1939$ (s), 2070 cm^{-1} (w).

Eingegangen am 4 Mai 2000 [Z15083]

- [1] POC-Ringe: a) E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1050–1051; b) S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1188–1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1166–1167; c) G.-V. Röschen taler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3105–3111; d) R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2564–2566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2427–2428.
- [2] PNC-Ringe: a) N. Dufour, A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4813–4814; b) E. Niecke, A. Seyer, D.-A. Wildbrett, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 687–688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 675–676; c) R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 409–413, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 378–381; d) E. Niecke, J. Böske, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3227–3240; SiNC-Ringe: e) A. G. Brook, Y. K. Kong, A. K. Saxena, J. F. Sawyer, *Organometallics* **1988**, 7, 2245–2247.
- [3] PSC-Ringe: a) Lit. [2d]; b) M. Caira, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Z.-M. Xie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 698–699; c) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 351–357; d) R. Streubel, C. Neumann, *Chem. Commun.* **1999**, 499–500; e) G. Märkl, W. Höglzl, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4501–4504; f) K. Toyota, K. Shimura, H. Takahashi, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **1994**, 1927–1930; g) E. Niecke, D.-A. Wildbrett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 72–73; h) SiSC-Ringe: W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4033–4036; i) A. G. Brook, R. Kumarathasan, A. J. Lough, *Organometallics* **1994**, 13, 424–425.
- [4] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 775–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 751–753.
- [5] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275–286.
- [6] a) A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, 4, 2134–2138; b) K. Lammertsma, P. Chand, S.-W. Yang, J.-T. Hung, *Organometallics* **1988**, 7, 1875–1876; c) J.-T. Hung, K. Lammertsma, *Organometallics* **1992**, 11, 4365–4366; d) J.-T. Hung, S.-W. Yang, P. Chand, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10966–10971.
- [7] a) T. Müller, W. Ziche, N. Auern in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 16, S. 857–1062; b) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015–1142; c) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419–509.
- [8] D. Bravo-Zhivotovskii, V. Braude, A. Stanger, M. Kapon, Y. Apeloig, *Organometallics* **1992**, 11, 2326–2328.
- [9] Y. Apeloig, D. Bravo-Zhivotovskii, I. Zharov, V. Panov, W. J. Leigh, G. W. Sluggett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1398–1404.
- [10] Kristallstrukturbestimmungen: Die Reflexe wurden auf einem Nadinus-KappaCCD-Diffraktometer mit rotierender Anode und Graphitmonochromator (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von $150(2) \text{ K}$ bis zu einer Auflösung von $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Die Absorptionskorrektur basierte auf mehrfachen symmetrieverwandten Messungen (Programm PLATON,^[19] Routine MULABS). Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden (Programm DIR-DIF97)^[20] gelöst und mit dem Programm SHELLXL97^[21] gegen F^2 für alle Reflexe verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden frei mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und als starre Gruppen in **7** sowie frei mit isotropen Parametern in **9** verfeinert. Die Darstellungen, Strukturberechnungen und die Symmetriekontrolle wurden mit dem Programm PLATON durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-143305 (7) und -143306 (9) 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). **7:** $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{P-Si}_3\text{W}$, $M_r = 740.66$, gelber Block, $0.45 \times 0.45 \times 0.27 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.3659(3)$, $b = 11.4824(2)$, $c = 18.1428(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93.0095(10)^\circ$, $V = 3196.65(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.539 \text{ g cm}^{-3}$, $R_{\text{F}} = 0.074$, $R_{\text{wp}} = 0.104$.

- gemessene Reflexe, davon 7308 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.068$). Absorptionskorrektur: $\mu = 3.808 \text{ mm}^{-1}$, 0.20–0.35 Transmission. 340 verfeinerte Parameter, keine Restraints. $R1 = 0.0293$, $wR2 = 0.0721$ ($I > 2\sigma(I)$); $R1 = 0.0315$, $wR2 = 0.0729$ (alle Daten). $S = 1.215$. Min./max. Restelektronendichte – 1.74/1.53 e \AA^3 . **9**: $C_{33}H_{33}O_8PW$, $M_r = 772.41$, gelber Block, $0.45 \times 0.24 \times 0.24 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.2268(2)$, $b = 11.9268(2)$, $c = 12.8261(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.3309(7)$, $\beta = 74.1527(7)$, $\gamma = 82.6207(7)^\circ$, $V = 1554.48(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.650 \text{ g cm}^{-3}$, 28950 gemessene Reflexe, davon 7118 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.051$). Absorptionskorrektur: $\mu = 3.817 \text{ mm}^{-1}$, 0.26–0.41 Transmission. 520 verfeinerte Parameter, keine Restraints. $R1 = 0.0216$, $wR2 = 0.0522$ ($I > 2\sigma(I)$); $R1 = 0.0232$, $wR2 = 0.0529$ (alle Daten). $S = 1.071$. Min./max. Restelektronendichte – 0.97/1.50 e \AA^3 .
- [11] a) J.-T. Hung, S.-W. Yang, P. Chand, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10966–10971; b) J.-T. Hung, S.-W. Yang, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6786–6790.
- [12] a) M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, H. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706–7710; b) D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. G. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1281–1288.
- [13] a) G. Märkl, M. Horn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1477–1480; b) W. Ando, A. Sekiguchi, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6830–6831; c) N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, H.-W. Lerner, S. Dick, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 471–478, zit. Lit.; d) W. Ando, Y. Kabe in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apelöig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 42, S. 2401–2461.
- [14] A. G. Brook, S. S. Hu, A. K. Saxena, A. J. Lough, *Organometallics* **1991**, *10*, 2758.
- [15] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- [16] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703–4709.
- [17] K. Lammertsma, B. Wang, J.-T. Hung, A. W. Ehlers, G. M. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11650–11655. (Für Phosphiran wurde auf dem G2(MP2)-Niveau eine Ringspannungsenergie von 20.1 kcal mol $^{-1}$ berechnet.)
- [18] Ältere Daten zur Ringspannung von Siliran: a) J. A. Boatz, M. S. Gordon, R. L. Hilderbrandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 352–358; b) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3408–3414; c) A. Skancke, D. Van Vechten, J. F. Lieberman, P. N. Skancke, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *376*, 461–468.
- [19] A. L. Spek, PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Niederlande, **2000**.
- [20] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, The DIRDIF97 Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Niederlande, **1997**.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.



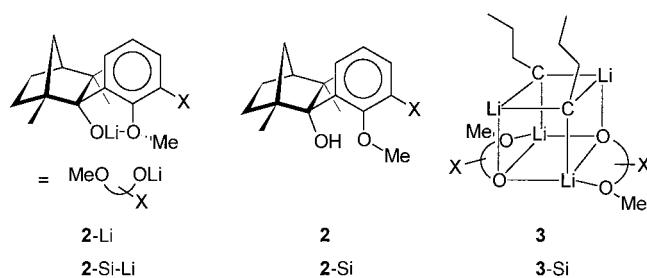
Chirale Modifizierung von *n*-Butyllithium: Steuerung von Stöchiometrie, Struktur und Enantioselektivität durch modulare Fencholat-Einheiten**

Bernd Goldfuss,* Melanie Steigelmann und Frank Rominger

Professor Dr. Günter Helmchen zum 60. Geburtstag gewidmet

Chiral modifizierte lithiumorganische Reagentien haben für enantioselektive Synthesen^[1] sowie als Initiatoren in asymmetrischen anionischen Polymerisationen^[2] eine herausragende Bedeutung. Die Kontrolle von Reaktivitäten und Selektivitäten durch geeignete chirale Moderatoren ist entscheidend für deren erfolgreichen Einsatz.^[3] Untersuchungen in Lösung^[4] und im Festkörper^[1a,g,h, 5] geben wertvolle Hinweise auf die Natur der chiralen Organolithiumsysteme^[6] und eröffnen Möglichkeiten für ein rationales Design neuartiger Reagentien.^[7] Obwohl *n*-Butyllithium (*n*BuLi) zu den meistverwendeten Lithiumorganylen zählt und einige Röntgenstrukturanalysen achiraler *n*BuLi-Komplexe bekannt sind,^[8] liegen bisher nur sehr wenige Strukturuntersuchungen von chiral modifizierten *n*BuLi-Systemen vor.^[5b,c, 9]

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und die Struktur des enantiomerenreinen *n*BuLi-Lithiumfencholat-Komplexes **1**.^[9] Er entsteht nach Mischen von *o*-Anisylfenchol **2** und *n*BuLi in Hexan als farbloser Niederschlag und enthält ein Äquivalent *n*BuLi sowie drei Lithiumfencholat-Einheiten **2-Li** (Abbildung 1).^[9] Mit **2-Si**, das einen zur Methoxygruppe *ortho*-ständigen SiMe₃-Substituenten aufweist, als Präkatalysator werden höhere Reaktivitäten und Enantioselektivitäten



[*] Dr. B. Goldfuss, Dipl.-Chem. M. Steigelmann, Dr. F. Rominger^[+] Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
Internet: www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/OC/goldfuss
E-mail: Bernd.Goldfuss@urz.uni-heidelberg.de

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Sachbeihilfe sowie Liebig-Stipendium für B.G.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GO 930/1-1 und Habilitationsstipendium für B.G.), vom Forschungspool der Universität Heidelberg sowie von der Degussa-Hüls AG und der BASF AG gefördert. B.G. dankt Prof. P. Hofmann für großzügige Unterstützung in Heidelberg und insbesondere Prof. G. Boche (Marburg), Prof. D. Hoppe (Münster) und Prof. D. Seebach (Zürich) für wertvolle Hinweise. Teile dieser Arbeit wurden auf dem 37th IUPAC Congress (gleichzeitig 27. GDCh-Hauptversammlung) in Berlin (1999) und dem SFB-424-Symposium in Münster (2000) präsentiert.