

gen (RLi und RMgX) und – im Gegensatz zum Phosphabenzol – auch mit schwachen Nucleophilen, wie Alkoholen, Phenolen, Thioalkoholen und Aminen unter Addition des Nucleophils am Phosphor.

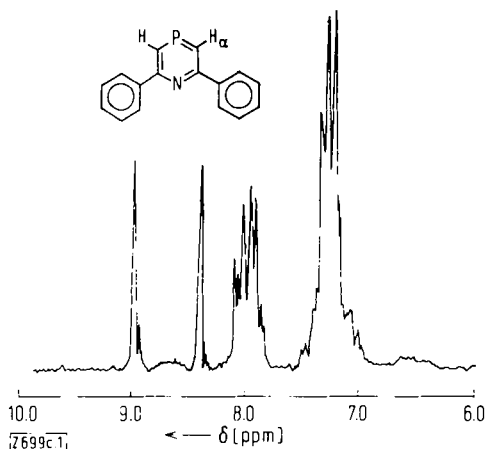


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol (12).

(13a), $\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$, Ausbeute: 78%, $\text{Fp} = 117$ bis 120°C .

Massenspektrum: $m/e = 295$, rel. Int. 11.4% (M); 249, rel. Int. 100% ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [$= \text{M}(12)$]; 250, rel. Int. 50% [$\text{M}(12) + \text{H}$]; 248, rel. Int. 89% [$\text{M}(12) - \text{H}$].

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Phenyl-H: $\tau = 2.2$ – 2.6 , 10 H (m); $-\text{OCH}_2-$: $\tau = 6.25$ (q), 6.44 (q), 2 H, $^3J_{\text{P}-\text{H}} = 3.5$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 3.5$ Hz; $-\text{CH}_3$: $\tau = 8.67$ (t), 8.71 (t) 3 H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 3.5$ Hz; Vinyl-H: $\tau = 4.32$ (dd) $^2J_{\text{P}-\text{H}} = 4$ Hz, $J_{\text{NH}-\text{H}} = 1$ Hz; $\tau = 4.12$ (d), $^2J_{\text{P}-\text{H}} = 19$ Hz; 2 H; (wahrscheinlich liegt ein Gemisch mit äquatorialer und axialer Anordnung der Äthoxygruppe am Phosphor vor).

(13b), $\text{R} = -\text{OC}_6\text{H}_5$, Ausbeute: 64%, $\text{Fp} = 197$ bis 199°C .

Massenspektrum: M tritt nicht auf; $m/e = 266$, rel. Int. 2.1% ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$); 249, rel. Int. 100% ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) [$= \text{M}(12)$]; 248, rel. Int. 60% [$\text{M}(12) - \text{H}$].

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Phenyl-H: $\tau = 3.32$ – 3.95 , 15 H (m); Vinyl-H: $\tau = 5.6$, 2 H (dd), $^2J_{\text{P}-\text{H}} = 4$ Hz, $J_{\text{NH}-\text{H}} = 1$ Hz.

(13c), $\text{R} = -\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$, Ausbeute: 59%, Fp (Oxid) = 263 – 265°C .

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Phenyl-H: $\tau = 2.3$ – 2.78 , 10 H (m); Vinyl-H: $\tau = 4.5$, 2 H (dd), $^2J_{\text{P}-\text{H}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{NH}-\text{H}} = 1$ Hz; $\text{S}-\text{CH}$: $\tau = 6.95$, 1 H (2 Septetts), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 3$ Hz, $^3J_{\text{P}-\text{H}} = 1$ Hz; CH_3 : $\tau = 8.68$, 6 H (d).

Bei der Umsetzung von (12) mit metallorganischen Verbindungen entstehen zunächst die mesomeren Anionen (14). Deren Hydrolyse ergibt die Phosphane (13), ihre Alkylierung die *N*-Alkylphosphane (15).

tert.-Butyl-MgCl liefert das Phosphan (11) mit 72% Ausbeute.

Mit Phenyllithium bildet sich (13d), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit 58% Ausbeute: schwach gelbe Nadeln, $\text{Fp} = 145$ bis 146°C . – Massenspektrum: $m/e = 327$, rel. Int. 100% (M); 328, rel. Int. 24% ($\text{M} + \text{H}$); 326, rel. Int. 6% ($\text{M} + \text{H}$); 250, rel. Int. 64% ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$); 219, rel. Int. 48% ($\text{M} - \text{PC}_6\text{H}_5$). – ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Phenyl-H: $\tau = 1.8$ – 2.8 , 15 H (m); Vinyl-H: $\tau = 4.68$, 2 H (dd), $^2J_{\text{P}-\text{H}} = 7$ Hz, $^4J_{\text{NH}-\text{H}} = 1$ Hz.

Nach dem Versetzen der Lösung von (14), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit Methyljodid läßt sich das *N*-Methyl-Derivat (15), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit 42% Ausbeute isolieren: farblose Kristalle, $\text{Fp} = 194$ – 196°C . – ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Phenyl-H: $\tau = 2.32$ – 2.72 , 15 H (m); Vinyl-H: $\tau = 3.63$, 2 H (s); $\text{N}-\text{CH}_3$: $\tau = 6.32$, 3 H (s).

Eingegangen am 4. August 1972 [Z 699c]

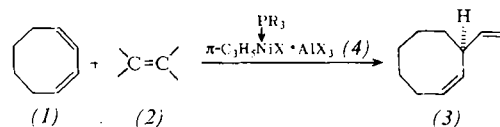
- [1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966). G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458, 944 (1967), A. J. Ashe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
[2] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 20ff.
[3] L. Kalb, Liebigs Ann. Chem. 423, 39 (1921).
[4] H. Wieland u. W. Rheinheimer, Liebigs Ann. Chem. 423, 1 (1921).
[5] H. Veerner u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 1323; 3255.
[6] J. C. Williams, J. A. Kuczkowski, N. A. Portnoy, K. S. Yong, J. D. Wunder u. A. M. Aguiar, Tetrahedron Lett. 1971, 4749.
[7] G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1971, 1215; G. Märkl u. D. E. Fischer, ibid. 1970, 645; G. Märkl u. K.-H. Heier, Angew. Chem. 84, 1067 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).
[8] F. Lieb, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
[9] G. Märkl, A. Merz u. F. Lieb, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967). G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1968, 3611.
[10] H. Oehling u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1970, 4941.

Eine katalytisch verlaufende asymmetrische Synthese

Von Borislav Bogdanović, Biserka Henc, Burkhard Meister, Horst Pauling und Günther Wilke^[*]

Bisher sind nur relativ wenige Beispiele von katalytisch verlaufenden asymmetrischen Synthesen bekannt. Hohe optische Reinheiten wurden ausschließlich bei Hydrierungen mit optisch aktiven Katalysatoren erzielt, wobei sich die chiralen Zentren unter C–H-Verknüpfung bilden^[1].

Im Rahmen unserer Untersuchungen^[2] über die Oligomerisation von Olefinen mit π -Allylnickelhalogenid-Lewisäure-Systemen unter dem steuernden Einfluß von Phosphanen haben wir Katalysatoren entwickelt, mit denen 1,3-Cyclooctadien (1) und Äthylen (2) zu optisch aktivem 3-Vinylcycloocten (3) mit einer optischen Reinheit von bis zu 70% verknüpft werden können.



Die Katalysatoren (4) werden z. B. aus π -Allylnickelchlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid und einem optisch aktiven Phosphan (Verhältnis 1:2.5:1.2), dessen Reste R oder dessen P-Atom chiral sind, in Methylenchlorid oder Chlorbenzol hergestellt. Man legt die Katalysatorlösung und 1,3-Cyclooctadien vor und leitet Äthylen ein.

[*] Dr. B. Bogdanović, Dr. B. Henc, Dr. B. Meister [**], Dr. H. Pauling [***] und Prof. Dr. G. Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] jetzt Continental Gummi Werke AG., Hannover.

[***] jetzt Hoffmann La Roche, Basel (Schweiz).

Die höchste optische Induktion wird mit Phosphanen erreicht, die stark raumerfüllende, optisch aktive Reste R enthalten, und wenn die Katalyse bei möglichst niedriger Temperatur abläuft. Die hohe Aktivität der Katalysatoren erlaubt es sogar, bei Temperaturen um -75°C zu arbeiten, so daß sich geringe Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien für die Reaktion von Diastereomeren, die sich intermediär aus Katalysator und Substrat bilden, voll auswirken können. Das $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ liegt bei etwa 1.1 kcal/mol. Dabei leisten Entropieterm und Enthalpieterm in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Beiträge: $T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ 0°C : 0.82, -40°C : 0.70, -75°C : 0.59 kcal/mol und $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ 0°C : 0.28, -40°C : 0.40, -75°C : 0.51 kcal/mol. Diese

1. Abbau zu (–)-3-Methylnonen und Korrelation mit dem bekannten (+)-(*S*)-3-Methylnonan^[6].

2. Umwandlung in 2- und 3-Äthylcyclooctanol und gaschromatographische Bestimmung der diastereomeren Milchsäureester^[7].

3. Siebenstufige Synthese mit intermediärer Racematspaltung als Chininsalz der 3-Cyclooctenylessigsäure.

Nach der dritten Methode wurde (–)-(*S*)-3-Vinylcycloocten mit $[\alpha]_{\text{D}}^{22.8} = -162.3^{\circ}$ erhalten. Die Bestimmungen der optischen Ausbeuten nach den drei Möglichkeiten stimmten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

Tabelle 1. Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Art des Phosphans.

Phosphan	$[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ [a]	3-Vinylcycloocten (3)		3-Methyl-1-penten (5)	
		Drehsinn	opt. Reinh.	Drehsinn	opt. Reinh.
(–)-Dimenthylisopropyl-	-158°	(–)	27	(+)	17
(–)-Dimenthylmethyl-	-199°	(–)	24	(+)	46
(–)-Tris(<i>trans</i> -myrtanyl)- [f]	-12.6°	(–)	12	(±)	0
(–)- <i>trans</i> -Myrtanyl-tert.-butylmethyl	-2.1° [b]	(–)	10	(±)	0
(+)-Dibornylmethyl	$+85.3^{\circ}$	(+)	9.5	(–)	12
Phenyl-tert.-butylmethyl-	$-[c]$	(–)	8.0	(–)	12.5
(–)-Menthylidimethyl-	-119°	(+)	6	–	$-[e]$
(–)-Phenyl- <i>n</i> -propylmethyl- [4]	$-[d]$	(+)	5	–	$-[e]$
(–)-Menthylidisopropyl-	-102°	(–)	3.5	(+)	14
(+)-Tris(2-methylbutyl)-	$+110.4^{\circ}$	(–)	3.0	(+)	27
(–)-Tris(<i>cis</i> -myrtanyl)-	-96.2°	(+)	0.5	(±)	0

[a] In Benzol.

[b] Unverdünnt.

[c] Das Addukt des racemischen Phenyl-tert.-butylmethylphosphans an (+)- α -Pinenylnickelbromid wurde zweimal aus Äther umkristallisiert und als Katalysatorkomponente verwendet.

[d] Als Benzol-phenyl-*n*-propyl-methylphosphoniumbromid. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -35.1^{\circ}$; [Lit. [5]: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +36.8^{\circ}$].

[e] Bei der Katalyse entstehen keine C_6 -Olefine.

[f] Myrtanyl = 10-Pinanyl.

Werte dienen vorläufig nur zur Abschätzung der Größenordnungen.

Optisch aktives Nebenprodukt einer Trimerisation von Äthylen ist (+)-3-Methyl-1-penten (5) [Lit.^[3]: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +36.95^{\circ}$] mit einer maximalen optischen Reinheit von 64%. Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Art des Phosphans. Für diese Vergleichsversuche wurden Chlorbenzol und 0°C als Standardbedingungen gewählt.

Die Werte der optischen Reinheit für (3) und (5) weisen darauf hin, daß die Katalysatoren bis zu einem gewissen Grad substrat-spezifisch sind, denn der für (3) erkennbare Gang zunehmender optischer Reinheit gilt keineswegs für (5). Unter Verwendung von (–)-Dimenthylmethylphosphan steigt die optische Reinheit von (3) mit sinkender Temperatur an: 0°C : 23.5%, -40°C : 41.5%, -75°C : 53% (in CH_2Cl_2).

Die höchste optische Reinheit von (3) (70%) erreicht man mit (–)-Dimenthylisopropylphosphan bereits bei 0°C bei einem Verhältnis Ni:P=1:3.8, d.h. in diesem Fall ist der Phosphanüberschuß entscheidend. Möglicherweise wird ein zweites Molekül des induzierenden Phosphans am Ni-Atom gebunden.

Die absolute Konfiguration und der Drehwert des optischen reinen 3-Vinylcyclooctens wurde auf drei Wegen ermittelt:

Die geschilderte Codimerisation von 1,3-Cycloocten mit Äthylen zu optisch aktivem 3-Vinylcycloocten ist unseres Wissens der erste Fall einer katalytischen asymmetrischen Synthese, bei der die chiralen Zentren unter C–C-Verknüpfung mit hohen optischen Reinheiten entstehen. Die angeführten Phosphane sind neu.

Eingegangen am 14. August 1972 [Z 705]

[1] S. Akabori, S. Aakurai, Y. Izumi u. Y. Fugii, *Nature* 178, 323 (1956); W. S. Knowles u. M. I. Sabacky, *Chem. Commun.* 1969, 1445; L. Horner, H. Siegel u. H. Büthe, *Angew. Chem.* 80, 1034 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 942 (1968); Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 21, 241 (1969); P. Abley u. J. McQuillen, *Chem. Commun.* 1969, 477; T. P. Dang u. H. G. Kagan, *ibid.* 1971, 481; W. S. Knowles, M. I. Sabacky u. B. D. Vineyard, *ibid.* 1972, 10.

[2] G. Wilke et al., *Angew. Chem.* 78, 157 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 151 (1966); G. Wilke u. B. Bogdanović, *Brennstoffchemie* 49, 323 (1968).

[3] P. Pino, L. Lardicci u. L. Centoni, *J. Org. Chem.* 24, 1399 (1959).

[4] D. Korpiun, R. A. Lewis, J. Chickos u. K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4842 (1968); H. Fritsch, U. Hasserodt u. F. Korte, *Chem. Ber.* 97, 1988 (1964).

[5] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann u. P. Beck, *Tetrahedron Lett.* 1961, 161.

[6] R. L. Leitsinger u. J. G. Traynham, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 849 (1950).

[7] E. Gil-Ar, R. Charles-Sigler, G. Fischer u. D. Nwrok, *J. Gas-Chromatog.* 4, 51 (1966); R. L. Stern, B. L. Karger, W. J. Keane u. H. C. Roth, *ibid.* 39, 17 (1969).