

Abb. I. Struktur von 3b im Kristall [16]. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-C2 1.432(3), C1-C1a 1.406(3), C1-C1b 1.406(1), C2-C3 1.195(3), Si1-C3 1.836(2); C2-C1-C1a 120.3(2), C2-C1-C1b 119.7(2), C1-C-2-C3 176.5(2), Si1-C3-C2 175.0, C1-C2-C3-Si1 17.5, C2-C1-C1a-C2a 4.4. C1a und C1b bezeichnen die im Benzolring zu C1 benachbarten C-Atome.

nicht exakt linear. Es liegt keine symmetrische „Radialenstruktur“ vor, da die Trimethylsilylgruppen abgewinkelt sind. Sie befinden sich abwechselnd ober- und unterhalb der Molekülebene und sind bezüglich der C1-C2-C3-Achse immer in dieselbe Richtung abgelenkt (Abb. 2). Der geringste intramolekulare „nichtbindende“ H-H-Abstand zwischen zwei Trimethylsilylgruppen beträgt 2.72 Å.

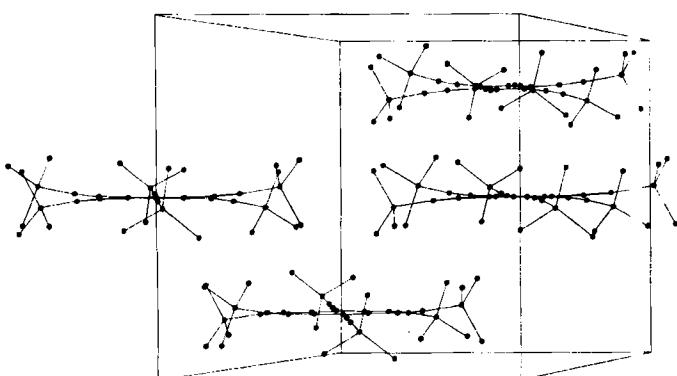


Abb. 2. Seitenansicht einer Elementarzelle der Kristallstruktur von 3b [16].

Berechnet man die Struktur bei idealer Symmetrie (planares System, Torsionswinkel C1-C2-C3-Si 10°, gleiche Bindungslängen), so resultiert ein „nichtbindender“ H-H-Abstand von 2.30 Å, ein Betrag, der geringer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier H-Atome. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Molekülverzerrung, zumindest zu einem großen Teil, durch intramolekulare Abstötungen der sperrigen Trimethylsilylgruppen verursacht wird. Die Bindungen im aromatischen Sechsring sind fast 0.02 Å länger als in Phenylacetylen^[17], während die Bindung zwischen Sechsring und Dreifachbindung sowie letztere etwas kürzer sind.

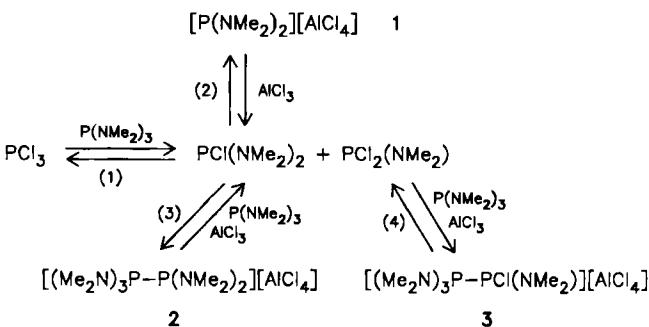
Eingegangen am 2. Dezember 1985 [Z 1560]

- [4] J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3707.
 - [5] H. D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem. 95* (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 283.
 - [6] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev. 65* (1985) 219.
 - [7] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 96* (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 539.
 - [8] G. Wegner, *Angew. Chem. 93* (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 361; W. Wiedemann, *Chem. Ztg. 106* (1982) 275, 313; R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev. 82* (1982) 209; G. A. Pagani, G. Gardini, *Chim. Ind. (Milan)* 66 (1984) 244; R. W. Munn, *Chem. Br. 20* (1984) 709; T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res. 17* (1984) 51.
 - [9] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 5670.
 - [10] a) C. H. Cloutour, U. Groth, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht; b) 3a wurde angeblich schon früher erhalten (allerdings unvollständig charakterisiert), konnte jedoch nicht deblockiert werden: A. A. Moroz, M. S. Shvartsberg, I. L. Kotlyarevskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 851.
 - [11] S. J. Havens, P. M. Hergenrother, *J. Org. Chem. 50* (1985) 1763.
 - [12] Arbeitsvorschrift: 3b: 1.104 g (2.00 mmol) Hexabrombenzol, 140 mg (0.199 mmol) $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, 20 mg (0.105 mmol) CuI und 1.2 g (12.22 mmol) Trimethylsilylacetylen wurden in einer Fischer-Porter-Flasche auf 100°C erwärmt. Zwei weitere Portionen Alkin - je 0.6 g (6.1 mmol) - wurden nach 24 h und 48 h zugegeben. Wäßrige Aufarbeitung und Chromatographie an SiO₂ (Hexan-CH₂Cl₂, 85:15) ergaben 367 mg 3b (28%). - 1: 643 mg (0.981 mmol) 3b wurden in 140 mL entgastem DME unter N₂ mit 7.5 g (79.68 mmol) KF-H₂O und 296 mg (1.233 mmol) [18]Krone-6 bei 0°C 2.5 h umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Zugabe von 100 mL Benzol ergab das Produkt als weißen Niederschlag.
 - [13] a) R. Nast, H.-P. Müller, *Chem. Ber. 111* (1978) 415; b) T. B. Grindley, K. F. Johnson, A. R. Katritzky, H. J. Keogh, C. Thirkettle, R. D. Topsom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 282.
 - [14] H. Bock, H. Alt, *Chem. Ber. 103* (1970) 1784.
 - [15] W. P. Weber, A. K. Willard, H. G. Boettger, *J. Org. Chem. 36* (1971) 1620.
 - [16] Rhombisch, $R\bar{3}$, $a=b=15.729(5)$, $c=15.809(9)$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=3387(3)$ Å³, $Z=3$, $\rho_{ber.}=0.97$ g cm⁻³, $\mu=1.99$ cm⁻¹; Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator); Scansbereich: $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$; Gesamtzahl der Reflexe: 2562, beobachtete Reflexe: 1529 ($F_0 \geq 4.5\sigma(F)$), $R=0.059$, $R_w=0.060$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51695, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
 - [17] A. P. Cox, I. C. Ewart, W. M. Stigliani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 71 (1975) 504.

Neue Produkte aus PCl_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und AlCl_3^{**}

Von Alfred Schmidpeter* und Siegfried Lochschmidt
Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

PCl_3 reagiert mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ unter Substituentenaustausch [Rkt. (1)]^[1]. Mit AlCl_3 als dritter Komponente entstehen daraus weiterhin nach Reaktion (2) bis (4) die Phos-



[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. S. Lochschmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

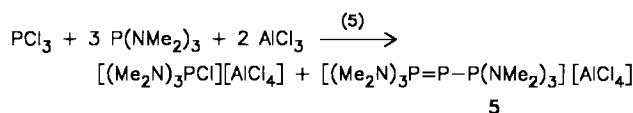
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

phenium- und Phosphonium-tetrachloroaluminate **1** bzw. **2** und **3**^[2].

Da PCl_3 , Ph_3P und AlCl_3 in einer Redoxreaktion das Triphosphpheniumsalz

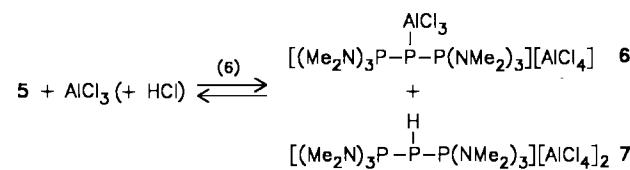


liefern^[3], war zu prüfen, ob im System $\text{PCl}_3/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{AlCl}_3$, eine entsprechende Reaktion [Rkt. (5)] zu **5** stattfindet. Das für die Bildung von **5** theoretisch benötigte Molverhältnis der Reaktanten $\text{PCl}_3 : \text{P}(\text{NMe}_2)_3 : \text{AlCl}_3 = 1 : 3 : 2$ liegt gerade zwischen dem für **3** ($1 : 2 : 1.5$) und **2** ($1 : 5 : 3$). Das auf indirektem Weg durch $\text{Ph}_3\text{P}/\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ -Austausch aus **4** dargestellte **5** erwies sich als stabil^[3], so daß wir das System $\text{PCl}_3/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{AlCl}_3$ erneut untersuchten.

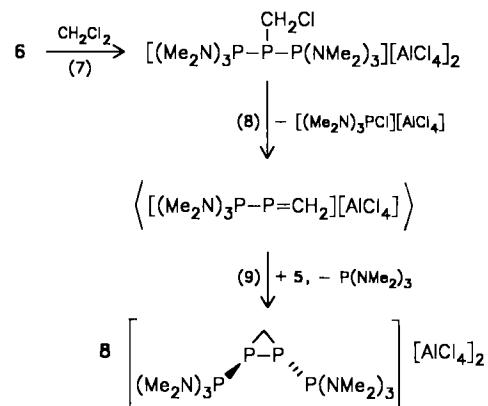


Wir fanden nun, daß die Reihenfolge, in der die Reaktanten zusammengegeben werden, das Umsetzungsergebnis bestimmt: Wird ein 1:3-Gemisch aus PCl_3 und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ in CH_2Cl_2 vorgelegt, so daß zunächst der Substituentenaustausch [Rkt. (1)] eintritt, dann reagiert nachträglich zugesetztes AlCl_3 nach (2) bis (4). Die Reaktionen sind reversibel und wie es die Stöchiometrie erwarten läßt, wird Reaktion (2) mit steigendem AlCl_3 -Anteil zur vorherrschenden, bei 4 mol AlCl_3 pro mol PCl_3 zur praktisch einzigen Reaktion. Werden dagegen $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und AlCl_3 im Molverhältnis 3:2 bei 0°C in CH_2Cl_2 gelöst (vgl. ^[2]) und dann mit PCl_3 versetzt, so wird dieses nach Reaktion (5) reduktiv unter Bildung von **5** „zerlegt“.

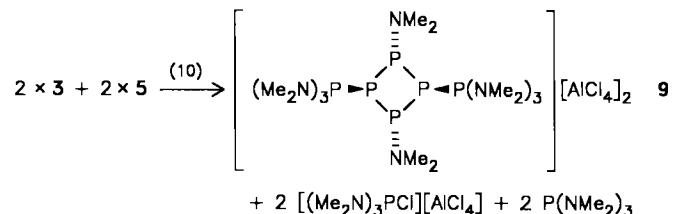
Die Produkte **1** und **5** der beiden Reaktionswege lassen sich nicht ineinander überführen. In ihre Bildung gehen die Reaktanten zwar in unterschiedlichem Verhältnis ($1 : 2 : 3$ bzw. $1 : 3 : 2$) ein, nachträglich diesem Unterschied Rechnung zu tragen, d. h. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ oder $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{PCl}_3$ -Gemisch zu **1** oder AlCl_3 zu **5** / $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCI}][\text{AlCl}_4]$ zu geben, bewirkt jedoch keine Veränderung im gewünschten Sinn.



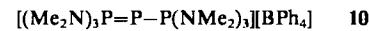
Mit der äquimolaren Menge AlCl_3 reagiert **5** rasch zum Addukt **6** [Rkt. (6)]^[4], zum kleinen Teil durch Aufnahme von HCl (eventuell aus dem Lösungsmittel) auch zu **7**^[5] (vgl. ^[3, 6]). Im Laufe etwa einer Woche bei Raumtemperatur setzt sich **6** mit CH_2Cl_2 vollständig zum Diphosphoniodiphosphiran-tetrachloroaluminat **8**^[7] um. Zwar sind keine Zwischenstufen beobachtbar, Vergleichsfälle bieten aber plausible Anhaltspunkte für eine einleitende Chlormethylierung [Rkt. (7)]^[3, 6], Spaltung der entstehenden Zwischenstufe [Rkt. (8)] und Bildung der Dreiringverbindung **8** durch [2+1]-Addition (9) eines Phosphoniophosphandiyls – aus der Dissoziation von **5** (vgl. ^[8]) – an das P=C-System [Rkt. (9)]. **8** fällt wie Di-*tert*-butyldiphosphiran^[9] als *trans*-Isomer an und ist durch ein ^{31}P -NMR-Spektrum^[7] vom $[\text{AB}]_2$ -Typ gekennzeichnet.



Gibt man PCl_3 wie oben beschrieben bei 0°C zu einem $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{AlCl}_3$ -Gemisch, das jedoch weniger AlCl_3 enthält (Molverhältnis 1:3:1), so wird AlCl_3 nur nach Reaktion (5) verbraucht. Die verbleibende zweite Hälfte an $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und PCl_3 geht den Substituentenaustausch (1) ein und reagiert mit nachträglich zugesetztem AlCl_3 nach (4) zu **3**. In einer durch weiteres AlCl_3 induzierten Folgereaktion (10) nehmen dann **3** und **5** im gleichen Maße zugunsten eines neuen Produktes ab, bei dem es sich aufgrund des ^{31}P -NMR-Spektrums ($[\text{AB}]_2\text{C}_2$ -Spinsystem)^[10] um das 1,3-Diphosphonio-cyclotetraphosphan **9** (all-*trans*-Isomer, vgl. ^[9]) handelt.



Je nach Zugabenfolge lassen sich also aus dem Dreikomponentensystem $\text{PCl}_3/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{AlCl}_3$ die Salze **1**, **5** und **9** herstellen; dabei nimmt die Oxidationsstufe $n/3$ des Phosphors systematisch ab: $n=9, 7, 5$. Bei ihrer Bildung entsteht dementsprechend ein steigender Anteil von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCI}][\text{AlCl}_4]$. Die Reaktion zum Produkt mit $n=3$ (Reduktion von $\text{Me}_2\text{NP}(\text{Cl})_2$ zu $(\text{Me}_2\text{NP})_x$) ließ sich bisher nicht verwirklichen^[11].



Wegen der Konkurrenz- und Folgereaktionen eignet sich Reaktion (5) nicht gut für eine präparative Gewinnung von **5**. Dagegen läßt sich das Tetraphenylborat^[8] **10** des selben Kations analog durch Zugabe von PCl_3 zu $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{NaBPh}_4$ komplikationslos darstellen^[12].

Eingegangen am 14. August,
veränderte Fassung am 21. Oktober 1985 [Z 1429]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J. R. Van Wazer, L. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 811.
- [2] C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3046.
- [3] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 226.
- [4] ^{31}P -NMR von **6** (AB_2): $\delta_A = -142$, $\delta_B = +70$; $J_{AB} = 290$ Hz.
- [5] ^{31}P -NMR von **7** (AB_2): $\delta_A = -131$, $\delta_B = +63$; $J_{AB} = 270$ Hz, $J_{PH} = 241$ Hz.
- [6] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1447.
- [7] ^{31}P -NMR von **8** ($\text{AA}'\text{BB}'$): $\delta_A = -198$ (Ringphosphor), $\delta_B = +67$ (Phosphoniogruppe); $J_{AA'} = \mp 120$ Hz, $J_{AB} = \mp 312$ Hz, $J_{AB'} = \pm 47$ Hz.

- $J_{BB} = \mp 48$ Hz. Von einem anders substituierten Diphosphoniidiphosphan liegt eine Röntgen-Strukturuntersuchung vor: S. Lochschmidt, G. Müller, B. Huber, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* B41 (1986), im Druck.
- [8] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- [9] M. Baudier, F. Saykowski, *Z. Naturforsch.* B33 (1978) 1208; M. Baudier, G. Reuschensbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 9.
- [10] ^{31}P -NMR von 9 (AA'BB'C₂): $\delta_A = -24$ (phosphoniosubstituierter Ringphosphor, vgl. [11]), $\delta_B = +69$ (Phosphoniogruppe).
- [11] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 125.
- [12] *Arbeitsvorschrift:* 10: Unter kräftigem Rühren werden zu 4.74 mL (26.1 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 6.00 g (17.4 mmol) NaBP_Ph , in 120 mL Dimethoxyethan 0.78 mL (8.4 mmol) PCl_3 gegeben. Nach 2 h wird der farblose Niederschlag abgetrennt und mit 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf ein Zehntel des Volumens kristallisieren daraus 3.92 g (69%) 10. $\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.76, J_{\text{PCOC}} = 10.7$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (AB_2): $\delta_A = -194, \delta_B = +85; J_{AB} = 513$ Hz (vgl. [3]).

Asymmetrische Bromierung enantiomerenreiner Acetale von Alkylarylketonen

Von Graziano Castaldi*, Silvia Cavicchioli,
Claudio Giordano* und Fulvio Uggeri

Bei der Synthese optisch aktiver 2-Arylalkansäuren^[1] benötigten wir als Zwischenstufen Acetale α -funktionalisierter, optisch aktiver Alkylarylketone. Deshalb untersuchten wir die stereoselektive α -Bromierung der enantiomerenreinen Alkylarylacetale 1 und ent-1, die sich in hohen Ausbeuten einfach aus Alkylarylketonen und (2R,3R)- bzw. (2S,3S)-Weinsäuredimethylester herstellen lassen^[2,3].

Gibt man bei 15°C 10 mmol Brom zu einer Lösung von 10 mmol des (4R,5R)-Acetals 1 in 20 mL CCl_4 , so entsteht in Gegenwart katalytischer Mengen HBr in sehr guter Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren α -Bromacetale 3 und 4, wobei 3 in großem Überschuß gebildet wird ($^1\text{H-NMR}$, HPLC; siehe Tabelle 1). Die Konfiguration an C-1' ist entgegengesetzt, wenn von ent-1 ausgegangen wird^[4]. Die absolute Konfiguration von C-1' bei 3 und 4 wurde durch deren Umlagerung (1,2-Arylwanderung unter vollständiger Konfigurationsumkehr) in die S- bzw. R-konfigurierten 2-Arylalkansäuren^[1,5] bestimmt.

Die stereoselektive Bromierung gelingt bei Acetalen vieler Alkylarylketone und auch dann, wenn andere Weinsäurerederivate zur Acetalisierung verwendet wurden^[5]. Besonderswert ist die schon bei Raumtemperatur hohe Diastereoselektivität der Reaktion, denn die meisten asymmetrischen Synthesen erfordern niedrigere Temperaturen^[6]. Katalytische Mengen HBr sind nötig, um die Reaktion in Gang zu bringen; dabei katalysiert HBr die Einstellung des Gleichgewichts zwischen 1 und den Enolderivaten 2a, b (E-/Z-Isomere).

Wahrscheinlich wird die asymmetrische Induktion durch den diastereoseitendifferenzierenden, kinetisch kontrollierten Angriff des Elektrophils Brom an der Enolether-Doppelbindung der Zwischenstufe 2a, b verursacht, wobei die Reaktion durch die Hydroxygruppe (anchimere Wechselwirkung) beschleunigt wird.

Die asymmetrische α -Bromierung von Acetalen ist der Schlüsselschritt einer neuen Synthese enantiomerenreiner 2-Arylalkansäuren^[5], und sie eignet sich auch für die Übertragung in den technischen Maßstab. Optisch reine (2S)-(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionsäure (Naproxen)^[5],

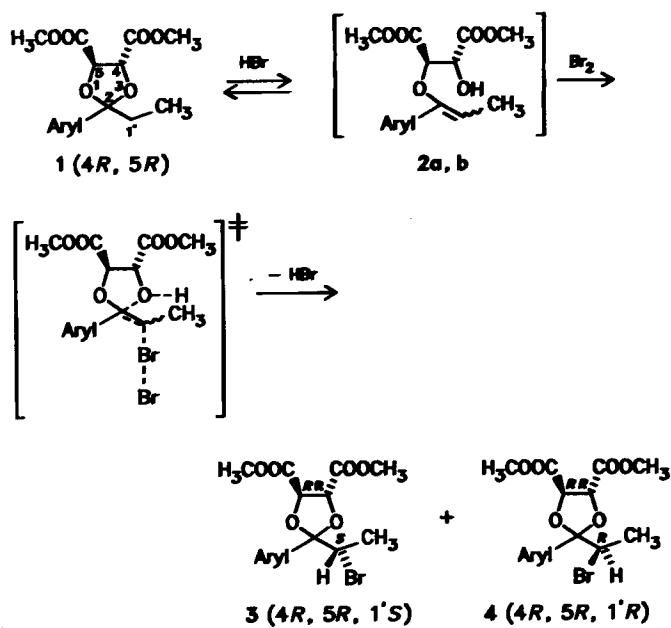


Tabelle 1. Ausbeute und Diastereomerenverhältnis bei der Bromierung von 1a-1d zu 3a/4a-3d/4d.

Aryl	Ansb. 3+4 [%]	Verhältnis 3:4
1-4		
a 5-Bromo-6-methoxy-2-naphthyl	98	90:10 [a]
b p-Methoxyphenyl	95	92:8
c Phenyl	94	93:7
d p-Chlorphenyl	93	94:6

[a] Für die Bromierung von 1a sind zwei mol Brom pro mol 1a nötig.

die wichtigste unter den optisch aktiven 2-Arylalkansäuren^[7], wird auf diesem Weg schon industriell hergestellt.

Die α -Bromacetale 3 und 4 können auch zu den entsprechenden optisch aktiven α -Bromketonen gespalten werden^[8]. So wurde das Gemisch der Acetale 3a und 4a (Tabelle 1) mit Methansulfonsäure in Methanol ohne Racemisierung hydrolysiert^[9].

Eingegangen am 5. November,
ergänzte Fassung am 18. Dezember 1985 [Z 1521]

- [1] C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, *Angew. Chem.* 96 (1984) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 413.
[2] Die Alkylarylacetale 1 wurden durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Weinsäuredimethylester in Gegenwart von Trimethylorthoformiat und katalytischer Mengen einer Säure hergestellt.
[3] Übersicht über die Verwendung von Weinsäure in der asymmetrischen Synthese: D. Seebach, E. Hungerbühler in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 2, Salle/Sauerländer, Aarau 1980, S. 91-171; andere asymmetrische Synthesen mit chiralen Acetalen: J. Fujiwara, Y. Fukutami, M. Hasegawa, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5004; I. Arai, A. Mori, H. Yamamoto, *ibid.* 107 (1985) 8254; E. A. Mash, K. A. Nelson, *ibid.* 107 (1985) 8256; M. Suzuki, Y. Kimura, S. Terashima, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6481.
[4] Alle Produkte wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektroskopie sowie durch HPLC und Elementaranalyse charakterisiert.
[5] G. Castaldi, S. Cavicchioli, C. Giordano, F. Uggeri, Eur. Pat.-Anm. 158913 (1985), Zambon Chimica; G. Castaldi, S. Cavicchioli, C. Giordano, F. Uggeri, unveröffentlicht.
[6] J. D. Morrison, H. S. Mosher (Hrsg.): *Asymmetric Organic Reactions*, American Chemical Society, Washington D.C. 1976; J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vols. I-5, Academic Press, New York 1983-1985.
[7] T. Y. Shen, *Angew. Chem.* 84 (1972) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 460; S. H. Ferreira, J. R. Vane: *Antiinflammatory Drugs*, Springer, Berlin 1979, S. 321.
[8] G. Castaldi, C. Giordano, S. Cavicchioli, unveröffentlicht.

[*] Dr. G. Castaldi, Dr. S. Cavicchioli, Dr. C. Giordano, Dr. F. Uggeri
Zambon Chimica S.p.A., Organic Chemistry Department
Via Cinabro 26/28, I-20032 Cormano-Milano (Italien)