

Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall [16]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 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-C2-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.

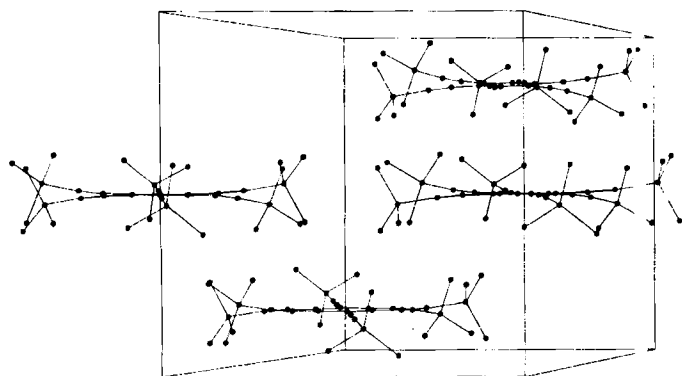


Abb. 2. Seitenansicht einer Elementarzelle der Kristallstruktur von **3b** [16].

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 Abstoßungen 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]

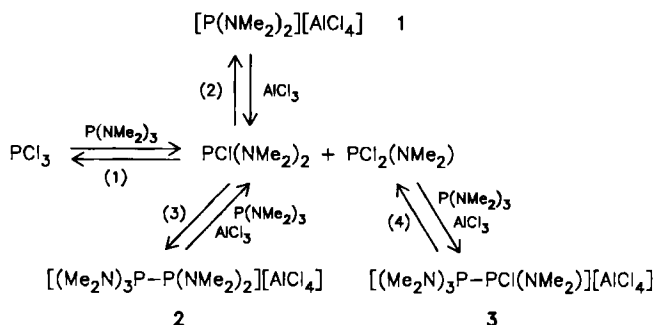
- [1] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5991.
 [2] I. Agranat, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1399; M. Randic, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4428.
 [3] R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 660.

- [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) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 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 SiO_2 (Hexan- CH_2Cl_2 , 85:15) ergaben 367 mg **3b** (28%). – 1: 643 mg (0.981 mmol) **3b** wurden in 140 mL entgastem DME unter N_2 mit 7.5 g (79.68 mmol) $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 296 mg (1.233 mmol) [18]Krone-6 bei 0°C 2.5 h umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch 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, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.97$ g cm⁻³, $\mu = 1.99$ cm⁻¹; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator); Scanbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; 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

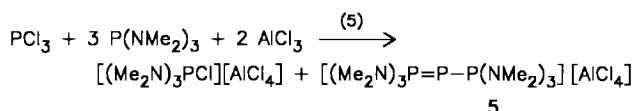
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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

Da PCl_3 , Ph_3P und AlCl_3 in einer Redoxreaktion das Triphospheniumsalz

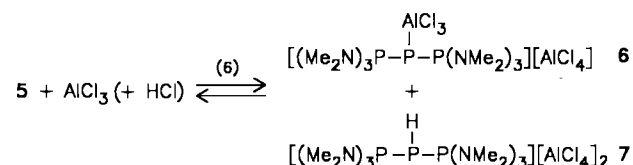


liefern^[3], war zu prüfen, ob im System $\text{PCl}_3/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{AlCl}_3$ eine entsprechende Reaktion [Rkt. (5)] zu 5 stattfindet. Das für die Bildung von 5 theoretisch benötigte Molverhältnis der Reaktanten $\text{PCl}_3 : \text{P}(\text{NMe}_2)_3 : \text{AlCl}_3 = 1 : 3 : 2$ liegt 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.

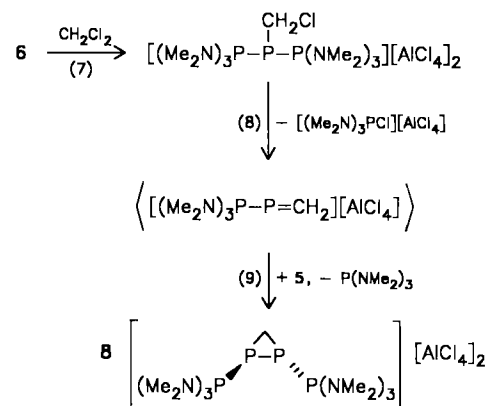


Wir fanden nun, daß die Reihenfolge, in der die Reaktanten zusammengegeben werden, das Umsetzungsergebnis bestimmt: Wird ein 1:3-Gemisch aus PCl_3 und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ in CH_2Cl_2 vorgelegt, so daß zunächst der Substituentenaustausch [Rkt. (1)] eintritt, dann reagiert nachträglich zugesetztes 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“.

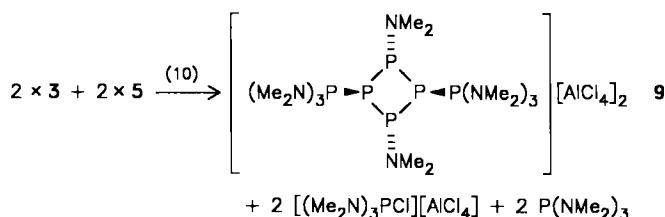
Die Produkte 1 und 5 der beiden Reaktionswege lassen sich nicht ineinander überführen. In ihre Bildung gehen die Reaktanten zwar in unterschiedlichem Verhältnis (1:2:3 bzw. 1:3:2) ein, nachträglich diesem Unterschied Rechnung zu tragen, d. h. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ oder $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{PCl}_3$ -Gemisch zu 1 oder AlCl_3 zu 5/ $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}][\text{AlCl}_4]$ 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 Diphosphoniophosphiran-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 $\text{P}=\text{C}$ -System [Rkt. (9)]. 8 fällt wie Di-*tert*-butyldiphosphiran^[9] als *trans*-Isomer an und ist durch ein ³¹P-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 ³¹P-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 $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}][\text{AlCl}_4]$. Die Reaktion zum Produkt mit $n=3$ (Reduktion von $\text{Me}_2\text{N}(\text{PCl}_2)_2$ zu $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$) 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 desselben 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] ³¹P-NMR von 6 (AB_2): $\delta_A = -142$, $\delta_B = +70$; $J_{AB} = 290$ Hz.
- [5] ³¹P-NMR von 7 (AB_2): $\delta_A = -131$, $\delta_B = +63$; $J_{AB} = 270$ Hz, $^1J_{PH} = 241$ Hz.
- [6] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1447.
- [7] ³¹P-NMR von 8 (AA'BB'): $\delta_A = -198$ (Ringphosphor), $\delta_B = +67$ (Phosphoniogruppe); $J_{AA'} = \mp 120$ Hz, $J_{AB} = \mp 312$ Hz, $J_{AB'} = \pm 47$ Hz.

$J_{BB} = \pm 48$ Hz. Von einem anders substituierten Diphosphoniiodiphosphiran 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. Baudler, F. Saykowski, *Z. Naturforsch.* **B33** (1978) 1208; M. Baudler, G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 9.
 [10] ^{31}P -NMR von **9** (AA'BB'C₂): $\delta_A = -24$ (phosphoniosubstituierter Ringphosphor), $\delta_C = +18$ (aminosubstituierter 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) NaBPh_4 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**. Fp = 161°C ; ^1H -NMR: $\delta = 2.76$, $J_{\text{PCH}_3} = 10.7$ Hz. - ^{31}P -NMR (AB₂): $\delta_A = -194$, $\delta_B = +85$; $J_{AB} = 513$ 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 (2*R*,3*R*)- bzw. (2*S*,3*S*)-Weinsäuredimethylester herstellen lassen^[2,3].

Gibt man bei 15°C 10 mmol Brom zu einer Lösung von 10 mmol des (4*R*,5*R*)-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 (^1H -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 Weinsäurederivate zur Acetalisierung verwendet wurden^[5]. Bemerkenswert 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 Enoether-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 (2*S*)-(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionsäure (Naproxen)^[5],

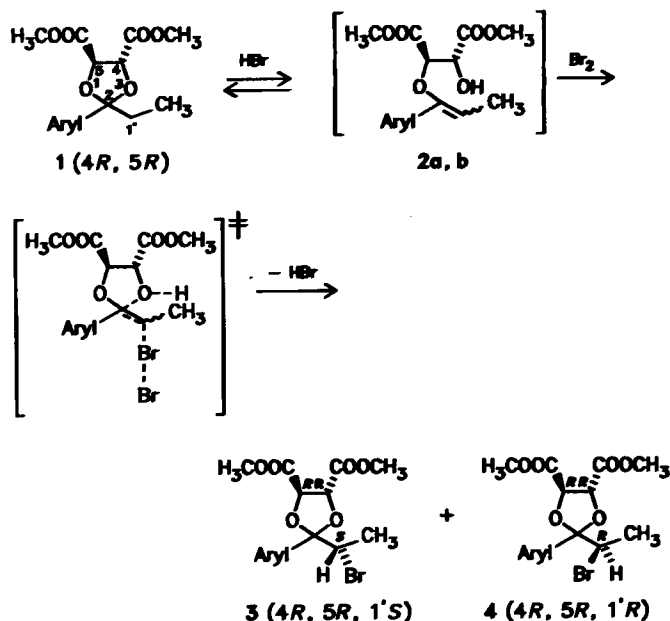


Tabelle 1. Ausbeute und Diastereomerenverhältnis bei der Bromierung von **1a**–**1d** zu **3a/4a**–**3d/4d**.

1–4	Aryl	Ausb. 3 + 4 [%]	Verhältnis 3 : 4
a	5-Brom-6-methoxy-2-naphthyl	98	90 : 10 [a]
b	<i>p</i> -Methoxyphenyl	95	92 : 8
c	Phenyl	94	93 : 7
d	<i>p</i> -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 Trimethylorthoform und katalytischen 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 Synthese mit chiralen Acetalen: J. Fujiwara, Y. Fukutani, 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 ^1H -NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie durch HPLC und Elementaranalyse charakterisiert.
 [5] G. Castaldi, S. Cavicchioli, C. Giordano, F. Uggeri, *Eur. Pat.-Anm.* 158 913 (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. 1–5, 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 Cimabue 26/28, I-20032 Cernusco-Milano (Italien)