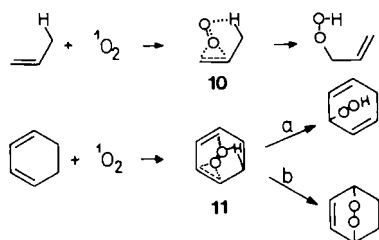


aus einem Dien sowohl Endo- als auch Hydroperoxide entstehen, dann müssen die Wechselwirkungen des zweiten O-Atoms zum allylischen H-Atom und zur zweiten Doppelbindung miteinander konkurrieren, wie **11** andeutet.



Schema 2.

Die relative Stärke dieser Wechselwirkungen und damit die elektronischen und sterischen Gegebenheiten entscheiden nun, ob Weg a (En-Reaktion) oder Weg b ([4+2]-Cycloaddition) beschritten wird (Schema 2). Wendet man das Modell **11** auf die beiden Konformere **1a** und **1b** an, so sind neben den Wechselwirkungen des zweiten O-Atoms mit dem jeweils axialen H-3 und mit der zweiten Doppelbindung auch solche mit einem H-Atom der Methylgruppe möglich (Abb. 2, **1c** bzw. **1d**).

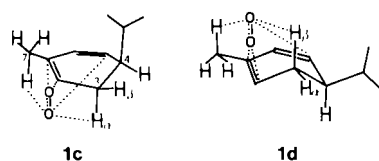
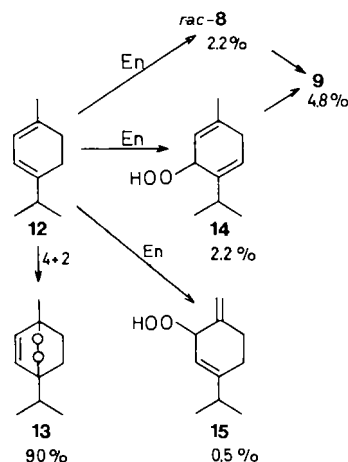


Abb. 2. Postulierte Zwischenstufen **1c** und **1d** für die Wechselwirkungen von **1a** bzw. **1b** mit Singulett-Sauerstoff.

Damit aber hat man eine Erklärung für das *cis-trans*-Verhältnis der Hydroperoxide **6** und **7**. Ein Komplex, bei dem das zweite Sauerstoffatom drei Wechselwirkungen eingehen kann, ist offensichtlich günstiger als ein Komplex mit einer geringeren Zahl von Wechselwirkungen. Somit dirigiert das jeweils axiale H-3 und damit das Konformergleichgewicht **1a** \rightleftharpoons **1b** auch die Bildung von **6** und **7**. Schließlich entsteht **8** enantiomerenrein durch $^1\text{O}_2$ -Angriff an der anderen Doppelbindung und Abstraktion von H-4.

Die Konkurrenz zwischen Cycloaddition und En-Reaktion bei cyclischen, konjugierten Dienen läßt sich auch bei



Schema 3.

der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit α -Terpinen **12** beobachten. Hier galt bisher ebenfalls das Endoperoxid Ascaridol **13** als einziges Produkt^[8]. Bei genauerer Untersuchung fanden wir auch hier racemische Hydroperoxide (**8**, **14**, **15**), die in Schema 3 quantitativ aufgeführt sind.

Eingegangen am 28. Januar,
veränderte Fassung am 29. Februar 1988 [Z 2593]

- [1] G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften* 32 (1944) 157.
- [2] Zur Erzeugung des Singulett-Sauerstoffs verwendeten wir eine Natriumdampflampe als Lichtquelle, Bengalrosa als Sensibilisator und Methanol als Lösungsmittel. Die Reaktionszeit betrug bei Raumtemperatur 40 min. Zum Ausschluß eines radikalischen Reaktionsweges wurde der Radikal-inhibitor 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol zugesetzt. Dabei resultiert die gleiche Produktverteilung wie bei Verwendung anderer Sensibilisatoren (Tetra-phenylporphyrin, Methyleneblau) und anderer Lösungsmittel (Dichlormethan, Isopropylalkohol). Auch autoxidative Veränderungen finden nach 40 min $^1\text{O}_2$ -Einwirkung nicht statt. Die Trennung des Reaktionsgemisches gelang durch präparative HPLC (Säule 25 \times 250 mm; Li-Chrosorb Si 60, 5 μm , *n*-Pentan/Diethylether 9:1). Die Anteile der Produkte (Gew.-%) in Schema 1 und 3 beziehen sich auf die Gesamtmenge an eluierten Fraktionen; die restlichen 2.5% (Schema 1) und 0.3% (Schema 3) liegen in den Elutionszwischenräumen. Alle Produkte liefern korrekte analytische Daten.
- [3] B. M. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7253.
- [4] a) W. Burgstahler, H. Ziffer, U. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4660; b) A. Moscovitz, E. Charney, U. Weiss, H. Ziffer, *ibid.* 83 (1961) 4661; c) H. Ziffer, E. Charney, U. Weiss, *ibid.* 84 (1962) 2961.
- [5] K. Gollnick, H. J. Kuhn in H. H. Wassermann, R. W. Murray (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979, S. 326.
- [6] R. W. Denny, A. Nickon, *Org. React.* 20 (1973) 133.
- [7] a) I. R. Hurst, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6854; b) M. Hotokka, B. Roos, P. Siegbahn, *ibid.* 105 (1983) 5263; c) K. Yamaguchi, I. Saito, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 749; d) K. N. Houk, J. C. Williams, P. A. Mitchell, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 949.
- [8] a) G. O. Schenck, K. Ziegler, *DRP* 752437 (22. Juli 1941); b) siehe [5], S. 307.

Synthese optisch aktiver Phosphane via Sharpless-Epoxidierung**

Von Henri Brunner* und Adolf Sicheneder

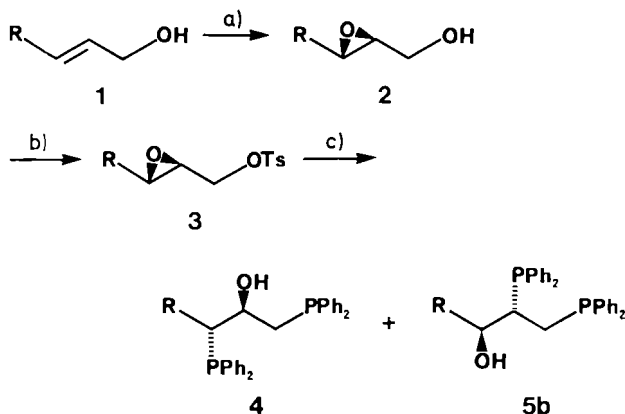
Optisch aktive Phosphane sind die besten Liganden in der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen^[2,3b]. Methoden zur Synthese solcher Phosphane schließen entweder eine Racematspaltung ein oder sie verwenden chirale Vorläufer aus dem chiralen pool^[3b]. Wir berichten nun über eine neuartige Synthese optisch aktiver Phosphane unter Ausnutzung der hohen optischen Induktionen, die bei der Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen erreicht werden^[4-6]. Mit dem in Schema 1 skizzierten Verfahren können achirale Allylalkohole in wenigen Schritten über Epoxyalkohole und deren Derivatisierung in optisch aktive Bisphosphane umgewandelt werden, die entweder fünf- oder sechsgliedrige Chelatringe bilden können.

Die Allylalkohole **1** werden, wie von Sharpless et al.^[7,8] beschrieben, zu den Epoxyalkoholen **2a** (Ausbeute 55%; 93% ee) bzw. **2b** (Ausbeute 75%; >95% ee) umgesetzt. Die primären Alkohole **2** können leicht ohne Angriff auf den Epoxidring in die Toluolsulfonate **3** umgewandelt werden. Durch anschließende Reaktion mit LiPPh_2 werden zwei PPh_2 -Substituenten eingeführt, einer durch Ersatz der Tos-Gruppe und der andere durch Öffnung des Epoxidrings.

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. A. Sicheneder
Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Enantioselektive Katalyse, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. – 41. Mitteilung: [1].

Die Ringöffnung von Epoxiden mit starken Basen verläuft stereospezifisch unter Inversion. Der nucleophile Angriff kann am Kohlenstoffatom C-2 oder C-3 erfolgen und damit zu einem Produktgemisch führen. Durch sterische und elektronische Effekte läßt sich die Richtung des nucleophilen Angriffs steuern^[9,10]. Wir fanden, daß die Reaktion von **3a** mit LiPPh₂ regiospezifisch ist und ausschließlich **4a** ergibt. Bei der Reaktion von **3b** mit LiPPh₂ wird jedoch ein 2.5 : 1-Gemisch von **4b** und **5b** isoliert. Alle Versuche, **4b** und **5b** zu trennen, waren erfolglos.



Schema 1. a, R = Ph; b, R = nPr. a) Ti(OiPr)₄, tBuOOH, Diethyltartrat, CH₂Cl₂, -20°C, 3 h. b) p-TosCl, Pyridin, -10°C, 20 h. c) LiPPh₂, THF, 20°C, 20 h.

Da die Toluolsulfonate **3a** und **3b** jeweils dreimal umkristallisiert wurden, nehmen wir an, daß die Verbindung **4a** und die Komponenten des Isomerengemisches **4b/5b** optisch rein sind. Zur Zeit sind die meisten chiralen Bisphosphane nur über mehrstufige Synthesen zugänglich. Die hier vorgestellte neue Synthese ist kurz, einfach durchzuführen und leicht auf größere Mengen und Edukte mit anderen Substitutionsmustern übertragbar. Ferner eignet sich die bei der Epoxidringöffnung entstehende Hydroxygruppe in **4** und **5** zur weiteren Derivatisierung.

4a und **4b/5b** wurden als chirale Liganden in der [Rh(cod)Cl]₂-katalysierten enantioselektiven Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäure mit 1.1 bar H₂ in Methanol bei Raumtemperatur eingesetzt. Bei Rh/Ligand-Verhältnissen zwischen 1/1.05 und 1/1.10 und Rh/Substrat-Verhältnissen von 1/50 ist die Hydrierung innerhalb 3 h quantitativ. **4a** und **4b/5b** ergeben bei üblicher Aufarbeitung (R)-(-)-N-Acetylphenylalanin mit 54 bzw. 83% ee^[11,12]. Die hohe mit dem Gemisch **4b/5b** erreichbare optische Induktion führen wir auf den Anteil an **5b** zurück, das ein funktionalisiertes PROPHOS ist^[13].

Experimentelles

3a: Die Epoxidierung von Zimtalkohol **1a** wird wie beschrieben [7] durchgeführt und ergibt **2a**, das noch 15% unumgesetztes **1a** enthält, in 55% Ausbeute mit 93% ee. 6.1 g (40.6 mmol) des bernsteinfarbenen, öligen **2a** werden mit 7.75 g (40.7 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid in 40 mL Pyridin bei -10°C umgesetzt. Nach 20 h wird filtriert, das Filtrat eingedunstet, mit 50 mL 1 M H₃PO₄ versetzt und dreimal mit je 50 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Kristallisation des gelben Öls aus Ether/Hexan ergibt **3a** als feine farblose Nadeln: Ausbeute 8.6 g (70%); Fp = 68–69°C; $[\alpha]_D^{25} = -45$ (c = 2.5, CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.34–7.82 (m, 4H, AA'BB'), 7.27 (s, 5H), 4.10–4.36 (m, 2H), 3.70 (d, 1H, J = 2 Hz), 3.10–3.30 (m, 1H), 2.45 (s, 3H).

4a: 3.4 g (27.6 mmol) **3a** werden in 100 mL THF gelöst und zu einer Lösung von LiPPh₂ in 50 mL THF, hergestellt aus 10.5 g (56.4 mmol) HPPH₂ und 34.5 mL einer 1.64 M Lösung von BuLi in Hexan, getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird durch Zugabe von 100 mL Acetatpuffer (pH 5.1) hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das beim Behandeln mit Methanol kristallisiert. Umkristallisation aus Toluol/Hexan er-

gibt reines **4a** als farbloses Pulver: Ausbeute 9.0 g (65%); Fp = 142–143°C; $[\alpha]_D^{25} = -74$ (c = 1.0, CHCl₃); Cl-MS (Isobutan): m/z 505 (MH⁺); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.03–7.57 (m, 25H), 3.85–3.93 (m, 2H), 2.01–2.17 (m, 3H); ³¹P-NMR (101.257 MHz, CDCl₃): δ = -5.8 (d, 1P, J = 2 Hz), -20.0 (d, 1P, J = 2 Hz); ¹³C-NMR (22.64 MHz, CDCl₃): δ = 127.0–138.0 (m), 68.9 (dd, 1C), 51.3 (dd, 1C), 35.9 (dd, 1C).

Eingegangen am 28. Januar 1988 [Z. 2595]

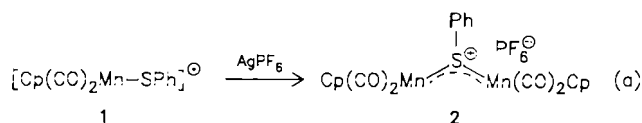
- [1] H. Brunner, J. Kraus, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [2] H. Brunner, *Top. Stereochem.* 18 (1988).
- [3] a) J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis Vol. 5, Chiral Catalysis*, Academic Press, New York 1985; b) H. B. Kagan in [3a], S. 1.
- [4] B. E. Rossiter in [3a], S. 193.
- [5] M. G. Finn, K. B. Sharpless in [3a], S. 247.
- [6] A. Pfenniger, *Synthesis* 1986, 89.
- [7] R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1922.
- [8] J. G. Hill, K. B. Sharpless, C. M. Exon, R. Regenye, *Org. Synth.* 63 (1984) 66.
- [9] C. H. Behrens, K. B. Sharpless, *Aldrichimica Acta* 16 (1983) 67.
- [10] K. B. Sharpless, C. H. Behrens, T. Katsuki, A. W. M. Lee, V. S. Martin, M. Takatani, F. J. Walker, S. S. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 589.
- [11] H. Brunner, W. Pieronczyk, *J. Chem. Res. Synop.* 1980, 76; *J. Chem. Res. Miniprint* 1980, 1275.
- [12] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp. *Chem. Ber.* 114 (1981) 1137.
- [13] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6262.

[[Cp(CO)₂Mn]₂SPh]⁺, das erste Schwefelanalogen eines Phosphandiyl(„Phosphiniden“-)Komplexes**

Von Horst Braunwarth, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Phosphandiylkomplexen^[***] [(L_nM)₂PR] (L_nM = 16-Elektronen-Komplexfragment, R = einbindiger Rest) hat sich seit der Synthese des ersten derartigen Komplexes [[Cp(CO)₂Mn]₂PPh] **5**^[1] zu einem breiten Gebiet entwickelt^[2]. Die für Phosphandiylkomplexe charakteristische trigonal-planare Koordination des Hauptgruppenelements P durch die zwei L_nM-Fragmente und den einbindigen Rest ist auch in den Verbindungen [(L_nM)₂XR] (X = As, Sb, Bi) der schwereren Elementhomologen des Phosphors verwirklicht^[2]. Die Übertragung dieses charakteristischen Bindungsprinzips auf die zu RP isoelektronischen RS⁺-Teilchen als Liganden gelang dagegen bisher nicht. Wir berichten nun über die Synthese von [[Cp(CO)₂Mn]₂SPh]PF₆ **2**, dessen komplexes Kation in Bau und Eigenschaften dem isoelektronischen Phosphandiylkomplex **5** entspricht [Gl. (a)].



Der einkernige Radikalkomplex **1**^[3] kann elektrochemisch reversibel oxidiert und reduziert werden^[4]. Bei seiner Oxidation mit AgPF₆ bildet sich jedoch die zweikernige Verbindung **2**. Während das von R. J. Haines et al.^[5] beschriebene Analogon von **2**, Komplex **3**, ebenso wie das

[*] Prof. Dr. G. Huttner, H. Braunwarth, Dr. L. Zsolnai
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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

[***] Die Liganden RP, RSb und RBi werden nach den IUPAC-Regeln als „andiyl“-Liganden bezeichnet. Gebräuchlich ist jedoch auch die „iniiden“-Nomenklatur.