

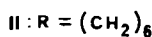
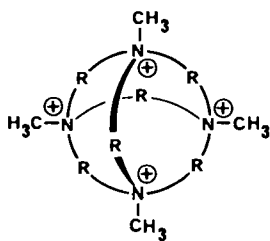
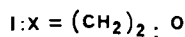
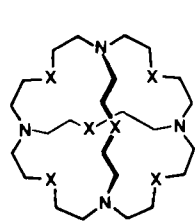
enoether **9** (orangefarbenes Öl) bei 20°C im Vakuum von allen flüchtigen Verunreinigungen. Ausbeute: 1.5 g (95%). Zers. $\approx 55^\circ\text{C}$. - IR (Film): $\bar{\nu}=1725$ (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=0.20$ (s, 18 H; $2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (t, 6 H; 2 CH_3), 1.23 (t, 6 H; 2 CH_3), 4.09 (q, 4 H; 2 OCH_2), 4.18 (q, 4 H; 2 OCH_2). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta=0.35$ (2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 13.75 (2 CH_3), 14.01 (2 CH_3), 60.79 (2 OCH_2), 60.97 (2 OCH_2), 113.25 (2 =C), 156.46, 163.59 und 164.11 (O=C=O und =C-O). - MS (70 eV): m/z 518 (M^+).

Eingegangen am 1. Februar,
ergänzte Fassung am 9. März 1988 [Z 2600]

CAS-Registry-Nummern:

4: 105-53-3 / 5: 917-64-6 / 6: 79-37-8 / 7: 114446-10-5 / zu **7** analoger Zinkkomplex: 114466-56-7 / 7-2,3-Dihydroxy-2,3-dimethylbutan: 114446-11-6 / 8: 114446-12-7 / 9: 114446-13-8 / Me_3SiBr : 2857-97-8.

- [1] Übersichten: A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **138** (1987) 1; P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 151.
[2] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 610.
[3] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 696; weitere (1,1-Dilithioalkyl)phenylsulfone vgl.: J. J. Eisch, S. K. Dua, M. Behrooz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3674; M. C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *ibid.* **45** (1980) 4002; A. Roggero, T. Salvatori, A. Proni, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **177** (1979) 313; K. Kondo, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1397; J. B. Evans, G. Marr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 2502; E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4237; zu diesem Thema vgl. auch 1,0-Dilithio-bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon: W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1287.
[4] S. P. J. M. van Nispen, C. Mensink, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3723.
[5] W. Carruthers: *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 2. Aufl. University Press, Cambridge 1978, S. 1ff.
[6] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **14** (1967) 19; D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239; T. A. Hase: *Unpoled Synthons, A Survey of Sources and Uses in Synthesis*, Wiley, New York 1987.
[7] R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* **97** (1985) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 855; R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* **1985**, 1062; R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988), im Druck.
[8] R. W. Saalfrank, M. Hanck, *Tetrahedron* **44** (1988), im Druck.
[9] Vgl. hierzu P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1043.
[10] Zur Topologie des Chelatkomplex-Anions von **7** und dessen potentielle Anwendungsmöglichkeiten vgl. die sphärischen Tricyclen **I** [11, 12] und **II** [12, 13].



- [11] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89; *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 857; E. Graf, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5022.
[12] E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte* **1981**, Nr. 1, S. 24; E. Weber: *Phase Transfer Catalysts, Properties and Applications* (Merck-Schuchardt 1987), S. 33.
[13] F. P. Schmidten, *Angew. Chem.* **89** (1977) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 720; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** (1988) 8.
[14] 2,3-Dihydroxy 2,3-dimethylbutan entsteht bei der Synthese von **7** als Nebenprodukt aus Oxalylchlorid **6** und Methyl-Grignard-Reagens **5**.

Präparative UV-Laser-Photochemie: Ein Biscarben als Zwischenstufe der Synthese eines 5,6-Dihydrodibenzo[a,e]cyclooctens mit trans-Doppelbindung**

Von Klaus Hannemann* und Jakob Wirz

Die extrem hohen Lichtintensitäten von Laserlichtquellen ermöglichen Mehrphotonenprozesse, die mit konventionellen Lampen nicht beobachtet werden können. Diese Mehrphotonenprozesse wurden bisher vor allem spektroskopisch untersucht^[1]; in einigen Fällen konnten auch neue Produkte isoliert werden^[2]. Mehrphotonenprozesse reichen - je nach dem Zeitintervall zwischen den Absorptionsvorgängen - von der quasi simultanen Multiphotonenabsorption über die sekundäre Anregung von Singulett- und Triplettzuständen^[2a-f] bis zu photochemischen Umsetzungen von reaktiven Zwischenstufen^[2g-j]. Ein weiterer interessanter Fall ist die Photolyse von Dichromophoren^[4]. Ein dichromophores Molekül kann, wenn unter hohen Lichtintensitäten beide Chromophore angeregt werden, zu einer difunktionellen reaktiven Zwischenstufe führen, die neue Produkte liefern kann. Als Beispiel eines dichromophoren Systems wählten wir das Bis(diazomethan) **1**. Wir beschreiben hier die präparative Laserphotolyse von **1** im Vergleich zu seiner konventionellen Photolyse.

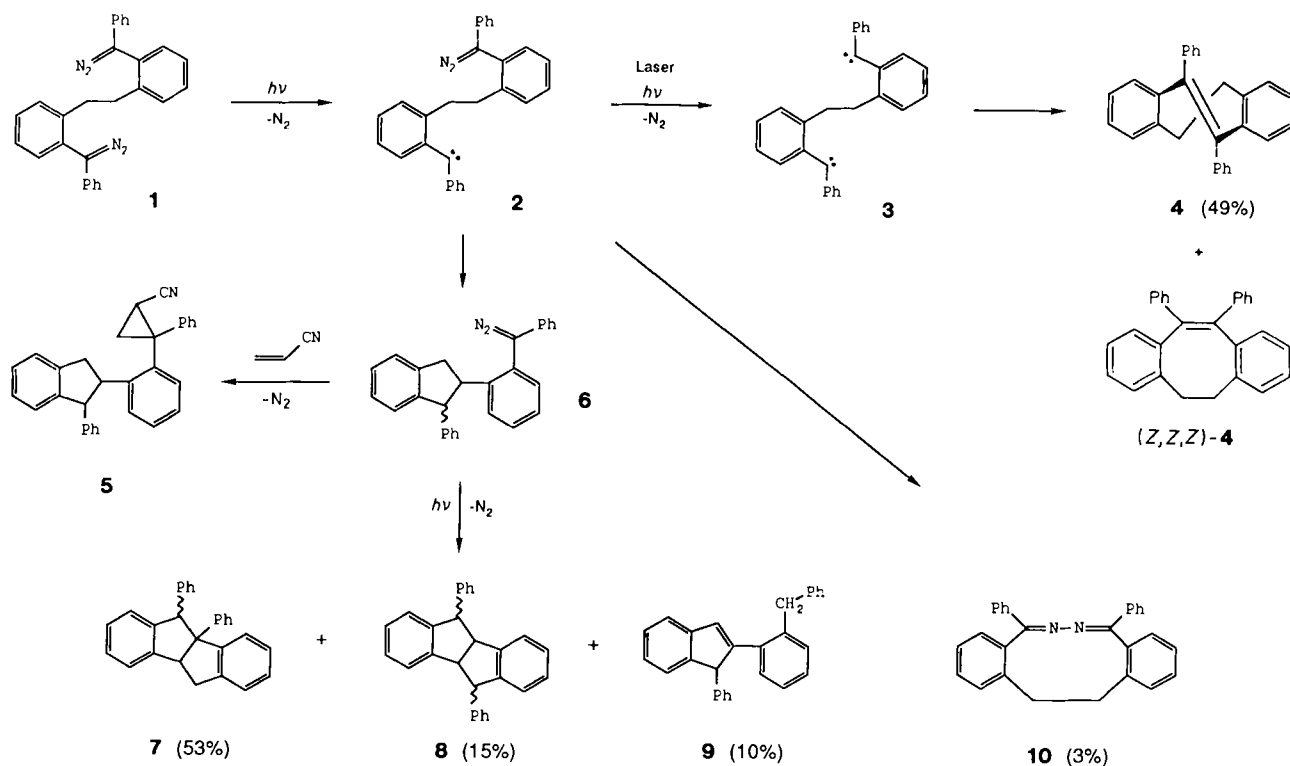
Die Bis(diazo)verbindung **1**^[5] wurde aus dem Bishydrazon von *o,o'*-Dibenzoyl(bibenzyl)^[2j] durch Oxidation mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid hergestellt. Wie in Schema 1 gezeigt, führte die konventionelle Bestrahlung des Edukts **1** zu den Kohlenwasserstoffen **7-9**^[6] sowie zu geringen Ausbeuten des neuartigen cyclischen Azins **10**, das über eine intramolekulare Carbenaddition an die noch verbliebene Diazogruppe aus **2** entsteht. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe **7-9** läßt sich zwanglos über eine sequentielle Abspaltung der Diazogruppen erklären: Durch Eliminierung eines Moleküls Stickstoff entsteht das Diazocarben **2**, das durch intramolekulare 1,5-H-Abstraktion^[7] über ein 1,5-Diradikal und Ringschluß zum Diazomethan **6** reagiert. Das aus **6** durch photochemische Stickstoffabspaltung entstehende Carben cyclisiert nach einer weiteren 1,5-H-Abstraktion zu den tetracyclischen Kohlenwasserstoffen **7** und **8**; durch Disproportionierung wird aus **6** das Indenderivat **9** erhalten. Die Existenz des intermediären Diazomethans **6** konnte durch Abfangen mit Acrylnitril zum Cyclopropanderivat **5** nachgewiesen werden.

Bestrahlt man das Bis(diazomethan) **1** mit einem gepulsten Excimerlaser bei 248 nm^[8], so entsteht eine neue Verbindung, die bei konventioneller Bestrahlung (254 nm) nicht nachweisbar ist. Die Verbindung konnte durch Chromatographie über Kieselgel in 49% Ausbeute isoliert und als (*Z,E,Z*)-5,6-Dihydro-11,12-diphenyldibenzo[a,e]cycloocten **4** identifiziert werden^[9]. Kontrollexperimente zeigten, daß das Cyclooctatrien **4** nicht durch Laserphotolyse der Photoprodukte **7-10** entsteht. Verbindung **4** ist bereits nach einem einzigen Laserpuls anhand der starken Absorption bei 365 nm im Reaktionsgemisch klar nachzuweisen; ihre Konzentration wächst linear mit der Anzahl der Laserpulse. Die produktbestimmenden Reaktionsschritte

[*] Dr. K. Hannemann [*], Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Neue Adresse: Ciba-Geigy AG - K 410.4.02 -
Postfach, CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für K. H.), vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.034-086) und von der Ciba-Stiftung gefördert.



Schema 1.

zur Bildung von **4** müssen deshalb innerhalb des Laserpulses von 20 ns stattfinden.

Aufgrund der bekannten Dimerisierung von Carbenen zu Olefinen^[10] darf angenommen werden, daß das Dicarben **3** die Vorstufe des Hauptprodukts **4** ist. Wie sich durch zeitaufgelöste Spektroskopie nachweisen ließ^[11], bildet sich Diphenylcarben aus Diphenyldiazomethan innerhalb einer Nanosekunde. Somit ist genügend Zeit, das aus **1** erstandene Diazocarben **2** innerhalb des gleichen Laserpulses erneut anzuregen und damit die zweite Stickstoffabspaltung zu initiieren. Eine thermische Denitrogenierung von **2** kann ausgeschlossen werden, da die konventionelle Photolyse kein **4** liefert. Bemerkenswert ist, daß bei der intramolekularen Carbendimerisierung von **3** vor allem das Isomer **4** mit *trans*-Doppelbindung entsteht. Durch NMR-Spektroskopie konnten zwar 8% (*Z,Z,Z*)-**4**^[12] im Photolysegemisch nachgewiesen werden; die Möglichkeit, daß **4** durch photochemische *cis/trans*-Isomerisierung von (*Z,Z,Z*)-**4** innerhalb eines Laserpulses entsteht, kann jedoch ausgeschlossen werden, da die Laserphotolyse von reinem (*Z,Z,Z*)-**4** sehr viel weniger (*Z,E,Z*)-Verbindung **4** liefert als die Photolyse des Bis(diazomethans) **1** unter den gleichen Bedingungen. Wie andere photochemische Arbeiten zeigten^[13], kann die Konformation einer Zwischenstufe den weiteren Verlauf der Reaktion entscheidend beeinflussen. Das Biscarben **3** könnte in einer Konformation entstehen, die die Reaktion zum (*Z,E,Z*)-Olefin **4** stark begünstigt. Außerdem kann angenommen werden, daß die Dimerisierung zweier Tripletzcarbene nicht direkt zum Grundzustand des Olefins führt, sondern mehrheitlich über dessen Tripletzzustand verläuft. Aus Molekülmodellen läßt sich ableiten, daß ein hypothetischer, um 90° verdrehter Tripletzzustand dem (*Z,E,Z*)-Olefin im Grundzustand geometrisch ähnlicher als dem (*Z,Z,Z*)-Olefin ist. Wir vermuten deshalb, daß eine Desaktivierung des Tripletzustandes bevorzugt zum (*Z,E,Z*)-Isomer **4** führt.

Wie wir hier zeigen konnten, verändert die hohe Lichtintensität des Laserlichtes das photochemische Verhalten des dichromophoren Bis(diazomethans) **1** grundlegend. Das Hauptprodukt **4**, das erste (*Z,E,Z*)-Cyclooctatrienderivat, ist präparativ durch die Laserphotolyse in guten Ausbeuten zugänglich.

Eingegangen am 22. Februar 1988 [Z 2627]

CAS-Registry-Nummern:

1: 114491-62-2 / **3**: 114491-64-4 / (*Z,E,Z*)-**4**: 114491-65-5 / (*Z,Z,Z*)-**4**: 114504-92-6 / **7**: 67784-51-4 / **8**: 67761-48-2 / **9**: 114491-66-6 / **10**: 114491-67-7 / Bishydrazon von *o,o'*-Dibenzoyl(bibenzyl): 114491-63-3.

- [1] Übersichten: a) S. Kimel, S. Speiser, *Chem. Rev.* **77** (1977) 437; b) J. I. Steinfeld: *Laser Induced Chemical Processes*, Plenum Press, New York 1981; c) V. S. Letokhov: *Nonlinear Laser Chemistry*, Springer, Berlin 1983; d) W. M. Jackson, A. B. Harvey (Hrsg.): *Lasers as Reactants and Probes in Chemistry*, Howard University Press, Washington, DC 1985; e) J. C. Scaiano, L. J. Johnston, W. G. McGimpsey, D. Weir, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 22.
- [2] a) N. J. Turro, M. Aikawa, J. A. Butcher, Jr., G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5127; b) M. Zandomenighi, M. Cavazza, L. Moi, F. Pietra, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 213; c) V. Malatesta, C. Willis, P. A. Hackett, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3117; d) F. Lemaire, R. Stringat, C. Bertaina, R. Fellous, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5847; e) G. Kaupp, J. A. Döhle, *Angew. Chem.* **98** (1986) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 828; f) W. G. McGimpsey, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2179; g) L. J. Johnston, J. C. Scaiano, *ibid.* **109** (1987) 5487; h) J. C. Scaiano, P. J. Wagner, *ibid.* **106** (1984) 4626; i) L. J. Johnston, J. C. Scaiano, *ibid.* **108** (1986) 2349; j) R. M. Wilson, K. Hannemann, K. Peters, E. M. Peters, *ibid.* **109** (1987) 4741. - Beispiele für präparative Arbeiten, die die Monochromasie des Lasers ausnutzen, siehe [3].
- [3] a) V. Malatesta, C. Willis, P. A. Hackett, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6781; b) R. M. Wilson, S. W. Wunderly, T. F. Walsh, A. K. Musser, R. Outcalt, F. Geiser, S. K. Gee, W. Barbender, L. Yerino, Jr., T. T. Conrad, G. A. Tharp, *ibid.* **104** (1982) 4429, zit. Lit.; c) W. Adam, U. Klemm, V. Lucchini, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2953; d) W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 929, zit. Lit.
- [4] a) J. A. Butcher, Jr., H. R. Hinz, N. Tsou, S. Shah, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5483; b) W. Adam, K. Hannemann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, R. M. Wilson, *Angew. Chem.* **97** (1985) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 421.

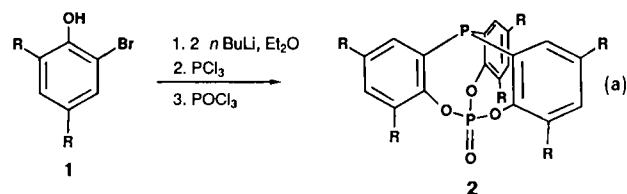
- [5] **1**: Rote Nadeln, $F_p = 117-119^\circ\text{C}$ (Zers., Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.81$ (s, 4H), 6.77-7.03 (m, 4H), 7.04-7.15 (m, 2H), 7.15-7.45 (m, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.76$ (t), 59.16 (s), 122.41 (d), 123.97 (d), 127.06 (s, d), 128.98 (d), 129.11 (d), 130.31 (d), 131.84 (s, d), 142.30 (s); UV (Hexan): $\lambda(\text{lg}\epsilon)$ 285 (4.56), 510 (2.20) nm.
- [6] Die Ausbeuten in Schema 1 beziehen sich auf die durch Chromatographie erhaltenen isolierten Verbindungen. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [7] Eine 1,5-Wasserstoffabstraktion über einen günstigen sechsgliedrigen Übergangszustand ist gegenüber einer 1,4-Abstraktion bevorzugt; a) C. D. Gutsche, H. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5933; b) T. A. Baer, C. D. Gutsche, *ibid.* 93 (1971) 5180.
- [8] Es stand ein Lambda Physik EMG 101 MSC Excimerlaser (KrF, 20 ns, 200 mJ pro Puls) zur Verfügung. 50 mL einer entgasten $3 \cdot 10^{-1}$ M Lösung von **1** in Benzol wurden 12 min bei 10 Hz Repetitionsfrequenz bestrahlt.
- [9] (Z,E,Z)-5,6-Dihydro-11,12-diphenyldibenzol[a,e]cycloocten **4**: gelbe Kristalle, $F_p = 173-174^\circ\text{C}$ (EtOH); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.82$, 2.91 (AA'BB', $J = 9.8$, -16.5 , 0.6, 9.4 Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 6.91 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 arom. H), 7.05 (m, 6 arom. H), 7.13 (m, 6 arom. H), 7.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 arom. H), 7.44 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 arom. H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 33.91$ (t), 126.43 (d), 127.27 (d), 127.34 (d), 127.90 (d), 130.42 (d), 130.86 (d), 131.89 (d), 143.59 (s), 144.79 (s), 146.22 (s), 146.57 (s); UV (Hexan): $\lambda(\text{lg}\epsilon) = 363$ (4.16), 265 (4.25), 247 (4.20). Die Struktur von **4** konnte durch Röntgenstrukturanalyse (A. Riesen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel) eindeutig bestimmt werden. Strukturdaten K. Hannemann, J. Wirz, A. Riesen, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [10] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; b) M. Jones, Jr., R. A. Moss (Hrsg.): *Carbenes*, Wiley, New York 1973.
- [11] a) K. B. Eisenthal, N. J. Turro, E. V. Sitzmann, I. R. Gould, G. Heffernon, J. Langan, Y. Cha, *Tetrahedron* 41 (1985) 1543; b) D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 283; c) *Tetrahedron* 41 (1985) 1525.
- [12] (Z,Z,Z)-**4** wurde zu Vergleichszwecken auf unabhängigem Weg hergestellt. Ob es direkt aus **3** oder durch Isomerisierung von **4** entsteht, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht entschieden werden.
- [13] a) J. C. Scaiano, *Tetrahedron* 38 (1982) 819, zit. Lit.; b) Y. Ito, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5237.

Synthese und Struktur eines chiralen, C_3 -symmetrischen Monophosphans**

Von Carsten Bolm, William M. Davis, Ronald L. Halterman und K. Barry Sharpless*

Mono- und bidentale Phosphane sind in der Chemie der Übergangsmetalle von großer Bedeutung^[1]. Stabilität und Reaktivität der Phosphankomplexe sind dabei sowohl von sterischen als auch von elektronischen Einflüssen der Liganden abhängig^[2]. Optisch aktive Phosphane wurden vielfach in der asymmetrischen Synthese bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eingesetzt^[3]. Im folgenden berichten wir über die Synthese des ersten C_3 -symmetrischen Monophosphans, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält^[4].

Durch Anionisierung des 2-Bromphenols **1** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium^[5] und Abfangen des entstandenen Lithium-*o*-lithiophenolats zunächst mit Phosphor-trichlorid und dann mit Phosphorylchlorid (in hoher Verdünnung) kann **2** im Eintopfverfahren hergestellt werden [Gl. (a)]^[6]. Unter analogen Reaktionsbedingungen läßt sich aus 2-Brombenzylalkohol das entsprechende [4.4.4]-bicyclische Produkt nicht erhalten.



a, R = H ; b, R = *t*Bu

Wie die Röntgenstrukturanalyse von **2a**^[7] (Abb. 1) zeigt, ist **2a** ein chirales Molekül mit C_3 -Symmetrie. Die Ebenen der aromatischen Ringe sind gegenüber einer Senkrechten durch die Phosphan-Phosphat-Achse im Mittel um jeweils 27° geneigt. Beide Enantiomere befinden sich in der Elementarzelle.

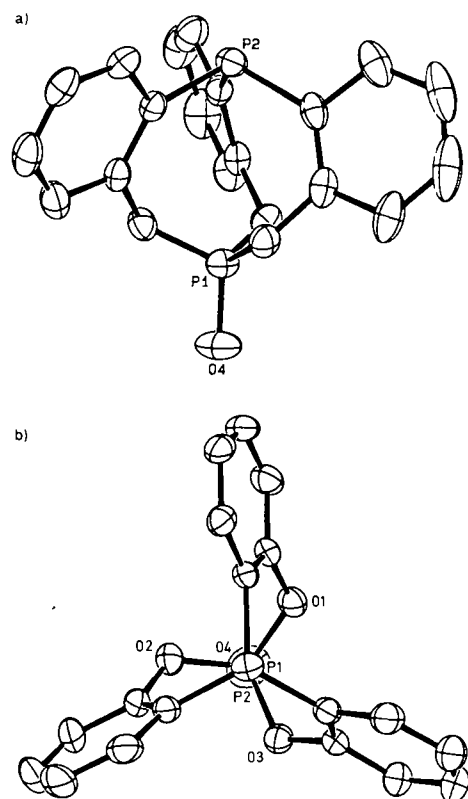
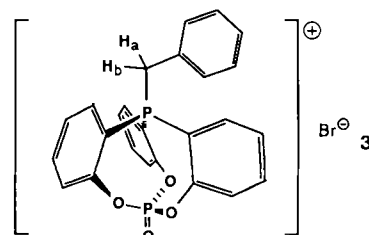


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (die Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt) [7]. a) Blick von der Seite. b) Blick von oben, entlang der P2-P1-O4-Achse.

Um die Interkonversionsenergie der Enantiomere (Enantiotopomerisierung) abzuschätzen, wurde **2a** in das Benzylphosphoniumbromid **3** überführt (Erhitzen von **2a**



in reinem Benzylbromid, 150°C , 2 h; unter denselben Reaktionsbedingungen konnte das Phosphoniumsalz von **2b** nicht erhalten werden). Durch Tieftemperatur-NMR-spek-

[*] Prof. Dr. K. B. Sharpless, Dr. C. Bolm, Dr. W. M. Davis [*], Dr. R. L. Halterman
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[†] Röntgenstrukturanalyse.

[**] K. B. S. und C. B. danken der John Simon Guggenheim Memorial Foundation, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst sowie der NATO für Stipendien. Die Autoren danken Dr. D. W. Balogh (Lilly Research Laboratories) für massenspektrometrische Untersuchungen.