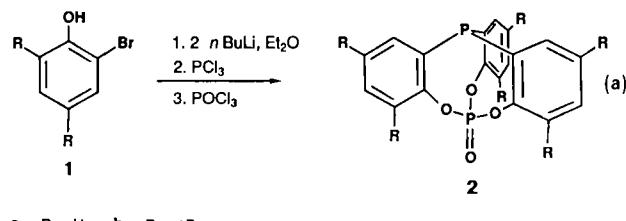


- [5] I: Rote Nadeln, $F_p = 117\text{--}119^\circ\text{C}$ (Zers., Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.81$ (s, 4 H), 6.77–7.03 (m, 4 H), 7.04–7.15 (m, 2 H), 7.15–7.45 (m, 12 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.76$ (t), 59.16 (s), 122.41 (d), 123.97 (d), 127.06 (s, d), 128.98 (d), 129.11 (d), 130.31 (d), 131.84 (s, d), 142.30 (s); UV (Hexan): $\lambda(\lg\epsilon) = 285$ (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-diphenyldibenzo[a,e]cycloocten 4: gelbe Kristalle, $F_p = 173\text{--}174^\circ\text{C}$ (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): $\lambda(\lg\epsilon) = 363$ (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. Witz, 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. Hefferon, 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. Matsura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5237.



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.

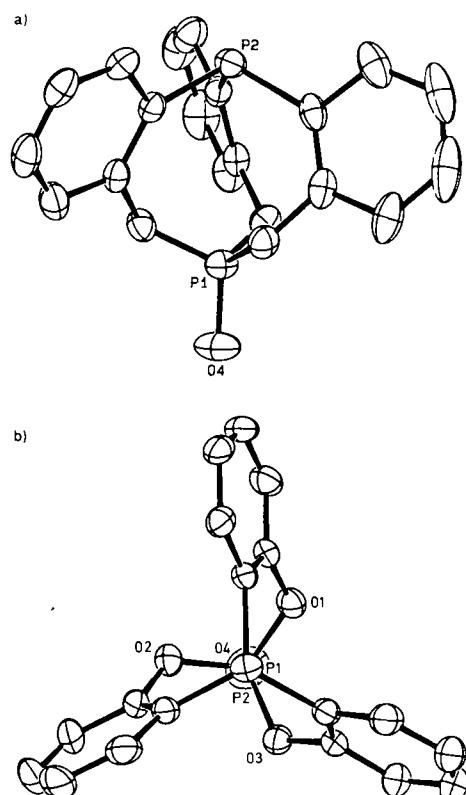


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (die Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt) [7]. a) Blick von der Seite. b) Blick von oben, entlang der P2-P1-O4-Achse.

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 Phosphortrichlorid 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.

[*] Prof. Dr. K. B. Sharpless, Dr. C. Bolm, Dr. W. M. Davis [*],

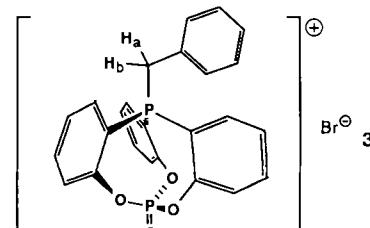
Dr. R. L. Halterman

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 (Iilly Research Laboratories) für massenspektrometrische Untersuchungen.

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-

troskopische Untersuchung der diastereotopen Protonen H_a und H_b der Benzylgruppe in **3** ließ sich eine Mutarotationsenergie von 11.8 kcal mol⁻¹ bestimmen.

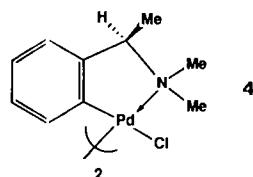
Im Massenspektrum (FD und EI) treten keine Anteile doppelt oder dreifach geladener Ionen auf, wie sie bei Phosphatriptycenen oder bei anderen Verbindungen beobachtet werden können, die Heteroatome enthalten, auf denen die positive Ladung lokalisiert werden kann^[8].

Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum des „Phosphan“-Phosphoratoms P2 in **2a** weist mit $\delta = -33.2$ ^[9] auf einen erhöhten s-Charakter des vom freien Elektronenpaar besetzten Orbitals hin^[10]. Das „Phosphat“-Phosphoratom P1 hat mit $\delta = -15.9$ ^[9] eine ähnliche chemische Verschiebung wie Phosphoratome in strukturverwandten bicyclischen Verbindungen^[11].

Beim Übergang zum Phosphoniumsalz **3** erfährt P2 eine starke Tieffeldverschiebung (³¹P{¹H}-NMR-Daten (CD₃OD, 85proz. H₃PO₄ ext.): $\delta = -8.1$ (P1), +21 (P2); vergleiche: Triphenylphosphan: $\delta^{(31)}\text{P} = -5.5$; Benzyltriphenylphosphoniumbromid: $\delta^{(31)}\text{P} = +21.4$ ^[12]).

Um die Koordinationsfähigkeit von **2** an Übergangsmetalle zu testen, wurden **2a** und **2b** in Gegenwart von [PdCl₂·(C₆H₅CN)₂] (Überschuss) NMR-spektroskopisch untersucht.

Sowohl im ³¹P-, wie auch im ¹H-NMR-Spektrum ließ sich über die charakteristische Tieffeldverschiebung von P2^[13] (bzw. der Arenprotonen) eine Komplexbildung nachweisen (³¹P{¹H}-NMR-Daten^[9]: **2a**/[PdCl₂·(C₆H₅CN)₂]: $\delta = -18.4$ (P1), +15.1 (P2); **2b**/[PdCl₂·(C₆H₅CN)₂]: $\delta = -21.7$ (P1), +23.7 (P2)).



Mit dem optisch aktiven Palladiumkomplex **4**, der schon zur Racematspaltung von tertiären Phosphanen verwendet worden war^[14], konnten bei **2a** und **2b** NMR-spektroskopisch keine diastereomeren Komplexe unterschieden werden (³¹P{¹H}-NMR-Daten^[9]: **2a/4**: $\delta = -17.3$ (P1), +29.3 (P2); **2b/4**: $\delta = -21.1$ (P1), +37.2 (P2)). Versuche zur fraktionierenden Kristallisation führten zu keiner nachweisbaren Anreicherung eines Diastereomers.

Das Konzept der C₃-symmetrischen Phosphanliganden wird durch den Aufbau strukturverwandter Verbindungen, von denen höhere konfigurative Stabilität erhofft werden kann, fortgeführt. Von optisch aktiven C₃-symmetrischen Phosphanliganden werden gute chiralitätsübertragende Eigenschaften in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erwartet.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.73 g (10 mmol) **1a** in 40 mL wasserfreiem Ether werden bei -15°C unter Argon 8 mL (20 mmol) einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan gegeben. Nach 1 h Röhren bei 0°C tropft man eine Lösung von 457 mg (3.33 mmol) Phosphortrichlorid in 8 mL Ether zu; dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Es wird 1 h bei 0°C und 1 h in der Siedehitze gerührt und nach dem Abkühlen mit 200 mL wasserfreiem Ether verdünnt. Bei 0°C tropft man langsam (über 4 h) unter heftigem Röhren 537 mg (3.5 nmol) Phosphorychlорid gelöst in 60 mL Ether zu, wobei sich noch mehr Niederschlag bildet. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 75 mL Wasser gegeben. Man trennt die organische Phase (mit dem Niederschlag) ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 100 mL Ether. Der Niederschlag wird von den vereinigten etherischen Phasen abfiltriert, die dann über MgSO₄ getrocknet werden. Nach Abdampfen des Ethers wird der Rückstand (0.36 g) chromatographisch (15 g Kieselgel, Petrolether:2-Propanol = 20:1) gereinigt; Ausbeute: 130 mg (11%) reines **2a**; weiße Kristalle, die sich aus Benzol/Petrolether umkristallisieren lassen^[6]. Der abfiltrierte Niederschlag ist in Dichlormethan löslich, und nach dem Trocknen der Lösung über MgSO₄ und dem Abdampfen des Lösungsmittels können chromatographisch nochmals 20 mg (1.7%) **2a** erhalten werden.

Die gleiche Sequenz ausgehend von **1b** (29.2 mmol [15]) ergibt nach säulenchromatographischer Reinigung 2.49 g (37%) **2b** [6]. Während der Aufarbeitung tritt kein Niederschlag auf.

Eingegangen am 23. Februar 1988 [Z 2626]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 95-56-7 / **1b**: 20834-61-1 / **2a**: 114491-59-7 / **2b**: 114491-60-0.

- [1] a) L. H. Pignolet (Hrsg.): *Homogeneous Catalysis With Metal Phosphine Complexes*. Plenum, New York 1983; b) C. A. McAuliffe, W. Levenson: *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of Transition Metals*. Elsevier, Amsterdam 1979; c) O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* 9 (1977) 1.
- [2] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles And Applications Of Organotransition Metal Chemistry*. 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987; b) A. Yamamoto: *Organotransition Metal Chemistry*. Wiley, New York 1986.
- [3] a) H. B. Kagan in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5. Academic Press, Orlando, FL, USA 1985, S. 1; b) H. B. Kagan in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8. Pergamon, Oxford 1982, S. 463; c) B. Bosnich, M. D. Fryzuk, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 119; d) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 106; e) V. Caplar, G. Comisso, V. Sunjic, *Synthesis* 1981, 85.
- [4] Zu Beispiele für die Verwendung von C₃-symmetrischen Phosphanliganden mit asymmetrischen C-Atomen in nickelkatalysierten Reaktionen: a) B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 954; b) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *ibid.* 18 (1972) 1070 bzw. 11 (1972) 1023.
- [5] a) U. Schölkopf in: *Hauben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/1. Thieme, Stuttgart 1970, S. 153; b) A. Tzschach, E. Nietzsche, *Z. Chem.* 20 (1980) 341.
- [6] **2a**: 12.7%; $R_1 = 0.26$ (Kieselgel, Petrolether:2-Propanol = 7:1); $F_p = 211-212^{\circ}\text{C}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.23$ (7.30 (m, 6 H), 7.44-7.49 (m, 3 H), 7.83 (ddd, $J = 16$, 7.5, 1.6 Hz, 3 H)); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 121.4$ (d, $|J(P,C)| = 7.1$ Hz), 123.6 (d, $|J(P,C)| = 19.7$ Hz), 126.1 (d, $|J(P,C)| = 18.6$ Hz), 132.9 (s), 138.7 (d, $|J(P,C)| = 58.2$ Hz), 154.5 (dd, $|J(P,C)| = 11.5$, 4.5 Hz); ³¹P-NMR (121.4 MHz, CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.): $\delta = -15.9$ (s), -33.2 (q, $J(P,H) = 16$ Hz); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}_{max} = 3060$, 2988, 1440, 1271, 1194, 978 cm⁻¹; MS (FD): $m/z = 354$; MS (EI): $m/z = 354$ (M⁺, 100%), 199 (21%), 168 (50%); **2b**: 37%; $R_1 = 0.5$ (Kieselgel, Petrolether: Ethylacetat = 10:1); $F_p = 290^{\circ}\text{C}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.32$ (s, 27 H), 1.45 (s, 27 H), 7.52 (s, verbreitert, 3 H), 7.70 (dd, $J(P,H) = 18$ Hz, $J(H,H) = 2.5$ Hz, 3 H); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.4$ (s), 31.4 (s), 34.7 (s), 35.4 (s), 124.8 (d, $|J(P,C)| = 19.6$ Hz), 128.0 (s), 133.9 (d, $|J(P,C)| = 61.4$ Hz), 140.5 (d, $|J(P,C)| = 7.3$ Hz), 147.2 (d, $|J(P,C)| = 8.4$ Hz), 151.0 (dd, $|J(P,C)| = 10.4$, 4.4 Hz); ³¹P-NMR (121.4 MHz, CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.): $\delta = -20.0$ (s), -23.6 (q, $J(P,H) = 18$ Hz); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}_{max} = 2970$, 1304, 1240, 1110, 982, 738 cm⁻¹; MS (EI): $m/z = 691$ (M⁺, 100%), 676 (57%), 191 (52%), 57 (43%); korrekte Elementaranalyse (C, H, P).
- [7] Kristalldaten von **2a**: Monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 25.260(1)$, $b = 13.592(2)$, $c = 12.027(2)$ Å, $\beta = 116.33(2)^{\circ}$, $V = 3701(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{ber.} = 1.412$ g cm⁻³, $F(000) = 1624$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.64$ cm⁻¹, 4566 vermessene Reflexe, 4467 unabhängige Reflexe, davon 2593 beobachtet ($I > 3.00\sigma(I)$), 245 verfeinerte Parameter, $R = 0.043$, $R_w = 0.057$; Diffraktometer: Rigaku AFC6R, MoK α , ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Titelverbindung kristallisiert mit einem halben Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit. Weitere Einheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor der Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) D. Hellwinkel, W. Schenk, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 987; b) M. I. Bruce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 593.
- [9] ³¹P-NMR-Daten: 121.4 MHz, CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.
- [10] E. Fluck, H. Bürger, U. Goetze, *Z. Naturforsch.* B22 (1967) 912.
- [11] a) J. G. Verkade, R. W. King, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 948; b) K. J. Coskran, J. G. Verkade, *ibid.* 4 (1965) 1655.
- [12] S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff, T. J. Marks, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 581.
- [13] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* 5 (1967).
- [14] a) K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7876; b) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano, K. Tani, *ibid.* 93 (1971) 4301.
- [15] Hergestellt durch Bromierung von 2,4-Di-tert-butylphenol: D. E. Pearson, R. D. Wysong, C. V. Breder, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2358.