

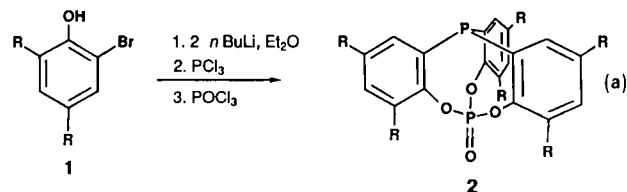
- [5] **1**: Rote Nadeln,  $F_p = 117-119^\circ\text{C}$  (Zers., Hexan);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.81$  (s, 4H), 6.77-7.03 (m, 4H), 7.04-7.15 (m, 2H), 7.15-7.45 (m, 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.76$  (t), 59.16 (s), 122.41 (d), 123.97 (d), 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);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.82$ , 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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.91$  (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<sup>[1]</sup>. Stabilität und Reaktivität der Phosphankomplexe sind dabei sowohl von sterischen als auch von elektronischen Einflüssen der Liganden abhängig<sup>[2]</sup>. Optisch aktive Phosphane wurden vielfach in der asymmetrischen Synthese bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eingesetzt<sup>[3]</sup>. Im folgenden berichten wir über die Synthese des ersten  $C_3$ -symmetrischen Monophosphans, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält<sup>[4]</sup>.

Durch Anionisierung des 2-Bromphenols **1** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium<sup>[5]</sup> 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)]<sup>[6]</sup>. 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**<sup>[7]</sup> (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  $27^\circ$  geneigt. Beide Enantiomere befinden sich in der Elementarzelle.

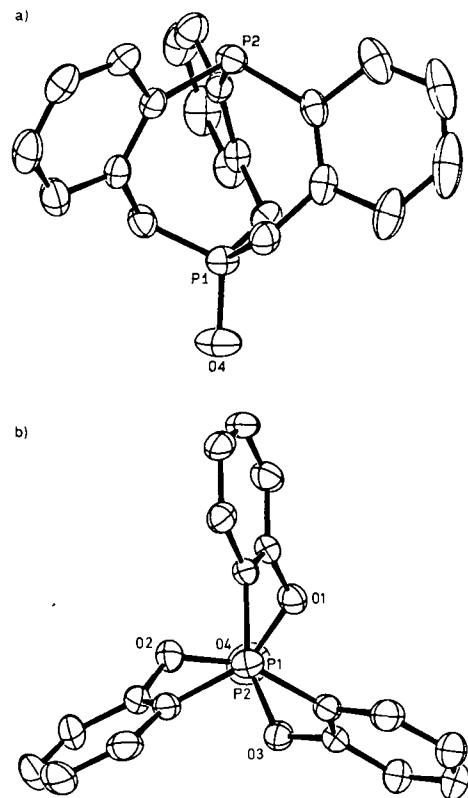
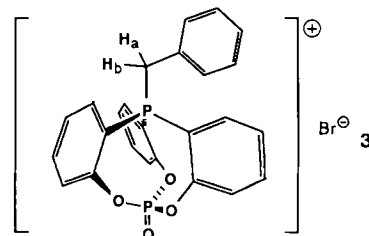


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (die Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt) [7]. a) Blick von der Seite. b) Blick von oben, entlang der P2-P1-O4-Achse.

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



in reinem Benzylbromid,  $150^\circ\text{C}$ , 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.

troskopische Untersuchung der diastereotopen Protonen  $H_a$  und  $H_b$  der Benzylgruppe in **3** ließ sich eine Mutarationsenergie von  $11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmen.

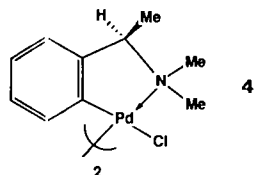
Im Massenspektrum (FD und EI) treten keine Anteile doppelt oder dreifach geladener Ionen auf, wie sie bei Phosphatriptycenen oder bei anderen Verbindungen beobachtet werden können, die Heteroatome enthalten, auf denen die positive Ladung lokalisiert werden kann<sup>[8]</sup>.

Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -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<sup>[10]</sup>. Das „Phosphat“-Phosphoratom P1 hat mit  $\delta = -15.9^{[9]}$  eine ähnliche chemische Verschiebung wie Phosphoratom in strukturverwandten bicyclischen Verbindungen<sup>[11]</sup>.

Beim Übergang zum Phosphoniumsalz **3** erfährt P2 eine starke Tieffeldverschiebung ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $[\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$  (Überschuß) NMR-spektroskopisch untersucht.

Sowohl im  $^{31}\text{P}$ -, wie auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ließ sich über die charakteristische Tieffeldverschiebung von P2<sup>[13]</sup> (bzw. der Arenprotonen) eine Komplexbildung nachweisen ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten<sup>[9]</sup>: **2a**/[ $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ]:  $\delta = -18.4$  (P1),  $+15.1$  (P2); **2b**/[ $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ]:  $\delta = -21.7$  (P1),  $+23.7$  (P2)).



Mit dem optisch aktiven Palladiumkomplex **4**, der schon zur Racematspaltung von tertiären Phosphanen verwendet worden war<sup>[14]</sup>, konnten bei **2a** und **2b** NMR-spektroskopisch keine diastereomeren Komplexe unterschieden werden ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten<sup>[9]</sup>: **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  $C_3$ -symmetrischen Phosphanliganden wird durch den Aufbau strukturverwandter Verbindungen, von denen höhere konfigurations Stabilität erhofft werden kann, fortgeführt. Von optisch aktiven  $C_3$ -symmetrischen Phosphanliganden werden gute chiralitätsübertragende Eigenschaften in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erwartet.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von  $1.73 \text{ g}$  ( $10 \text{ mmol}$ ) **1a** in  $40 \text{ mL}$  wasserfreiem Ether werden bei  $-15^\circ\text{C}$  unter Argon  $8 \text{ mL}$  ( $20 \text{ mmol}$ ) einer  $2.5 \text{ M}$  Lösung von  $n$ -Butyllithium in Hexan gegeben. Nach  $1 \text{ h}$  Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  tropft man eine Lösung von  $457 \text{ mg}$  ( $3.33 \text{ mmol}$ ) Phosphortrichlorid in  $8 \text{ mL}$  Ether zu; dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Es wird  $1 \text{ h}$  bei  $0^\circ\text{C}$  und  $1 \text{ h}$  in der Siedehitze gerührt und nach dem Abkühlen mit  $200 \text{ mL}$  wasserfreiem Ether verdünnt. Bei  $0^\circ\text{C}$  tropft man langsam (über  $4 \text{ h}$ ) unter heftigem Rühren  $537 \text{ mg}$  ( $3.5 \text{ mmol}$ ) Phosphorylchlorid gelöst in  $60 \text{ mL}$  Ether zu, wobei sich noch mehr Niederschlag bildet. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann auf  $75 \text{ mL}$  Wasser gegeben. Man trennt die organische Phase (mit dem Niederschlag) ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je  $100 \text{ mL}$  Ether. Der Niederschlag wird von den vereinigten etherischen Phasen abfiltriert, die dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet werden. Nach Abdestillieren des Ethers wird der Rückstand ( $0.36 \text{ g}$ ) chromatographisch ( $15 \text{ g}$  Kieselgel,

Petrolether:2-Propanol = 20:1) gereinigt; Ausbeute:  $130 \text{ mg}$  ( $11\%$ ) reines **2a**; weiße Kristalle, die sich aus Benzol/Petrolether umkristallisieren lassen<sup>[6]</sup>. Der abfiltrierte Niederschlag ist in Dichlormethan löslich, und nach dem Trocknen der Lösung über  $\text{MgSO}_4$  und dem Abdestillieren des Lösungsmittels können chromatographisch nochmals  $20 \text{ mg}$  ( $1.7\%$ ) **2a** erhalten werden.

Die gleiche Sequenz ausgehend von **1b** ( $29.2 \text{ mmol}$  [ $15$ ]) ergibt nach säulenchromatographischer Reinigung  $2.49 \text{ g}$  ( $37\%$ ) **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. Levason: *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 Beispielen für die Verwendung von  $C_3$ -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.* **84** (1972) 1070 bzw. **11** (1972) 1023.
- [5] a) U. Schöllkopf in: *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/1, Thieme, Stuttgart 1970, S. 153; b) A. Tzschach, E. Nietzschmann, *Z. Chem.* **20** (1980) 341.
- [6] **2a**:  $12.7\%$ ;  $R_f = 0.26$  (Kieselgel, Petrolether:2-Propanol = 7:1);  $F_p = 211-212^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.23$  7.30 (m, 6H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.83 (ddd,  $J = 16, 7.5, 1.6 \text{ Hz}$ , 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 121.4$  (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 7.1 \text{ Hz}$ ), 123.6 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 19.7 \text{ Hz}$ ), 126.1 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 18.6 \text{ Hz}$ ), 132.9 (s), 138.7 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 58.2 \text{ Hz}$ ), 154.5 (dd,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 11.5, 4.5 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -15.9$  (s),  $-33.2$  (q,  $J(\text{P}, \text{H}) = 16 \text{ Hz}$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}} = 3060, 2988, 1440, 1271, 1194, 978 \text{ cm}^{-1}$ ; MS (FD):  $m/z$  354; MS (EI):  $m/z$  354 ( $M^+$ , 100%), 199 (21%), 168 (50%); **2b**:  $37\%$ ;  $R_f = 0.5$  (Kieselgel, Petrolether:Ethylacetat = 10:1);  $F_p = 290^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 27H), 1.45 (s, 27H), 7.52 (s, verbreitert, 3H), 7.70 (dd,  $J(\text{P}, \text{H}) = 18 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{H}, \text{H}) = 2.5 \text{ Hz}$ , 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.4$  (s), 31.4 (s), 34.7 (s), 35.4 (s), 124.8 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 19.6 \text{ Hz}$ ), 128.0 (s), 133.9 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 61.4 \text{ Hz}$ ), 140.5 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 7.3 \text{ Hz}$ ), 147.2 (d,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 8.4 \text{ Hz}$ ), 151.0 (dd,  $|J(\text{P}, \text{C})| = 10.4, 4.4 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -20.0$  (s),  $-23.6$  (q,  $J(\text{P}, \text{H}) = 18 \text{ Hz}$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}} = 2970, 1304, 1240, 1110, 982, 738 \text{ cm}^{-1}$ ; 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),  $a = 25.260(1)$ ,  $b = 13.592(2)$ ,  $c = 12.027(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.33(2)^\circ$ ,  $V = 3701(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.412 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1624$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.64 \text{ cm}^{-1}$ , 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,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $(\lambda = 0.71069 \text{ \AA})$ . Die Titelverbindung kristallisiert mit einem halben Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit. Weitere Einzelheiten 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]  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten:  $121.4 \text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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. 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.