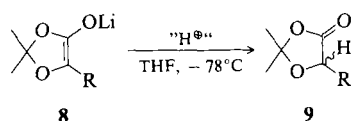


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall [8].

Zunächst wurde das von Hünig et al.^[2] beschriebene Test-Enolat **8a** protoniert, bei dem die Geometrie durch eine cyclische Anordnung fixiert ist. Mit der α -Hydroxycarbonylverbindung **2b** war ein Enantiomerenüberschuß (*ee*) von 53% erhalten worden. Die relativ geringe Basizität von **8a** und die schwache Acidität des Dilactams **6** führten zu nichtreproduzierbaren Ergebnissen^[9]. Die Alkyl-substituierten Enolate **8b–8f** konnten jedoch protoniert werden (Tabelle 1).



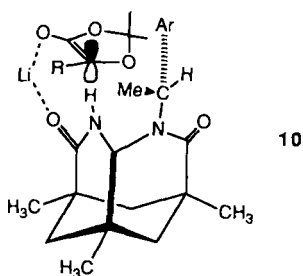
a, R = Ph; **b**, R = Me; **c**, R = Et; **d**, R = *n*Bu; **e**, R = *i*Pr; **f**, R = *t*Bu; **g**, R = Bn

Tabelle 1. Asymmetrische Protonierung der Enolate **8** mit **6a** und **6b**.

Enolat	Protonenquelle	<i>ee</i> [%] [a]/Konfiguration [b]
8a	6a	0
8b	6a	9/(<i>R</i>)
8c	6a	28/(<i>S</i>)
8d	6a	33/(<i>S</i>)
8e	6a	76/(<i>S</i>)
8f	6a	91/(<i>S</i>)
8f	6b	72/(<i>R</i>)
8g	6a	50/(<i>S</i>)

[a] Ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluor-ethanol als chiralem Verschiebungsreagens [10]. [b] Ermittelt durch Polarimetrie an **9**; siehe T. Polonski, *Tetrahedron* 39 (1983) 3131.

Wenn man die Stereochemie des Produkts mit der Form des Dilactams in Beziehung setzt, läßt sich mit **10** eine plausible Übergangsstruktur vorschlagen. Das Lithiumatom wird



wahrscheinlich von zwei Sauerstoffatomen chelatartig gebunden; die zweite Kontaktstelle zwischen Enolat und Protonierungsquelle ist das zu übertragende Proton. Schließlich ist eine sterische Wechselwirkung für die Struktur von **10** noch bedeutsam^[11]. Größere Gruppen R bleiben außerhalb der Käfigstruktur, wobei die Selektivität durch den Platzbedarf von R bestimmt wird; bei kleinen Substituenten, z. B. bei **8b**, beobachtet man nur einen vernachlässigbaren Enantiomerenüberschuß. Diese Überlegungen erklären die absolute Konfiguration der Produkte **9**.

Arbeitsvorschrift

Bei einem typischen Ansatz wurde 1 mmol des Dioxolanons^[12] bei -78°C zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (1.3–1.5 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min gerührt ($-78^{\circ}\text{C} \rightarrow -30^{\circ}\text{C}$), wieder auf -78°C gekühlt und in einen Kolben mit einer auf -78°C gehaltenen Suspension des Dilactams (1.7–1.8 mmol) in THF (5 mL) überführt. Nach 10 min ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und gab dann 10 mL CH_2Cl_2 und 3 mL gesättigte NH_4Cl -Lösung zu. Die organische Phase wurde mit HCl (10%) und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Dilactam durch Zugabe von Pentan (1 mL) ausgefällt; der Überstand wurde zur Trockne eingengt und die Produkte **9** durch Destillation gereinigt (Ausbeuten $> 80\%$).

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4020]

- [1] a) L. Duhamel, P. Duhamel, J. C. Launay, J. C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2 1984, 421; b) L. Duhamel, J. C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2521; c) L. Duhamel, S. Fouquay, J. C. Plaquevent, *ibid.* 27 (1986) 4975.
- [2] U. Gerlach, S. Hünig, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1283.
- [3] C. Fehr, J. Galindo, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6909.
- [4] D. P. Curran, K. S. Jeong, T. A. Heffner, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9238.
- [5] K. S. Jeong, K. Parris, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* 102 (1990) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 555.
- [6] D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5140. Eine bequeme Synthese siehe bei J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2426.
- [7] Die Gesamtausbeute an **6a** bezogen auf die Kempsche Tricarbonsäure betrug 44%; $\text{Fp} = 195\text{--}196^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = 89.7^{\circ}$ ($c = 1.51$, CH_2Cl_2). **6b** (43%); $\text{Fp} = 107\text{--}109^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -252^{\circ}$ ($c = 1.04$, CH_2Cl_2). Alle neuen Verbindungen wurden durch hochauflösende Spektren charakterisiert.
- [8] Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] J. Rebek, Jr., *Chemtracts* 2 (1989) 337; *Angew. Chem.* 102 (1990) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 245. Die dort erwähnten Ergebnisse zur Protonierung von **8a** sind falsch.
- [10] W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 384.
- [11] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* 89 (1989) 347; J. Rebek, Jr., B. Askew, P. Ballester, M. Doa, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4119.
- [12] M. Farines, J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 332.

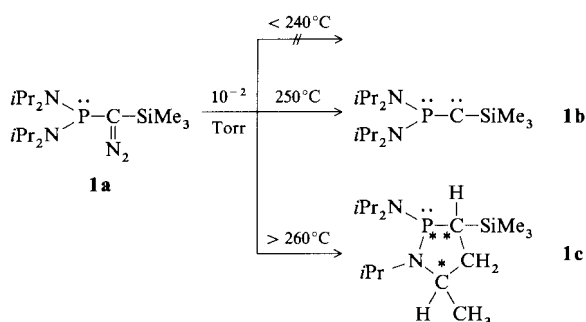
Spontane Bildung stabiler Phosphino(silyl)carbene aus instabilen Diazoverbindungen

Von Gregory R. Gillette, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand*

Die Fähigkeit von Übergangsmetallen, elektronenarme Verbindungen wie Carbene, Nitrene und Phosphinidene zu stabilisieren, ist allgemein bekannt. Seltener wurde hin-

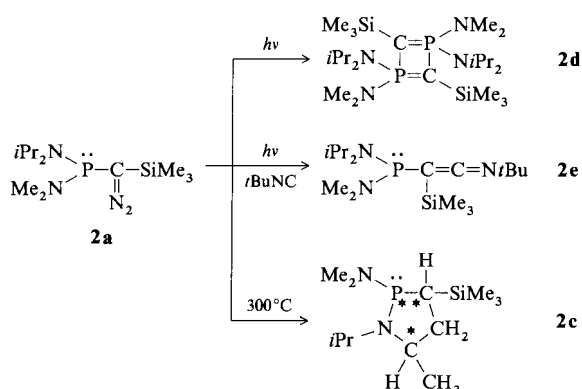
[*] Dr. G. Bertrand, Dr. G. R. Gillette, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UP 8241
lié par conventions à l'Université Paul Sabatier et
à l'Institut National Polytechnique
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)

gegen eine derartige Stabilisierung mit schweren Hauptgruppenelementen beschrieben^[1]. Wir nutzten diese Stabilisierung bereits früher für die Synthese der ersten stabilen Hauptgruppenelement-Verbindung, die alle charakteristischen Reaktionen einfacher Carbene, z. B. Cyclopropanierung, C-H-Einschubreaktion und Carben-Carben-Kuppelung, zeigte (**1b**)^[2]. Die Synthese dieses Carbens war jedoch schwierig, da drastische Reaktionsbedingungen erforderlich waren (250 °C bei 10⁻² Torr) und zugleich der nutzbare Temperaturbereich sehr eng war: Unter 240 °C wird das Ausgangsmaterial, die Diazoverbindung **1a**, nicht gespalten, und über 260 °C schiebt sich das Carben unter Bildung des Heterocyclus **1c** in eine C-H-Bindung eines Diisopropylamino-Substituenten ein. Wir berichten nun über die überraschend einfache Synthese einer neuen stabilen carbenähnlichen Hauptgruppenelement-Verbindung.



Mehrere Phosphinodiazomethane^[3] waren bereits untersucht worden, aber bisher hatte nur die Kombination aus zwei Diisopropylamino-Substituenten am Phosphor und einer Trimethylsilylgruppe am Kohlenstoff nach der Eliminierung von Stickstoff zur Bildung eines stabilen „Carbens“ geführt^[2]. Uns interessierte, in welchem Ausmaß die Substituenten geändert werden können, ohne daß die kinetische Stabilisierung des Carbens verloren ging.

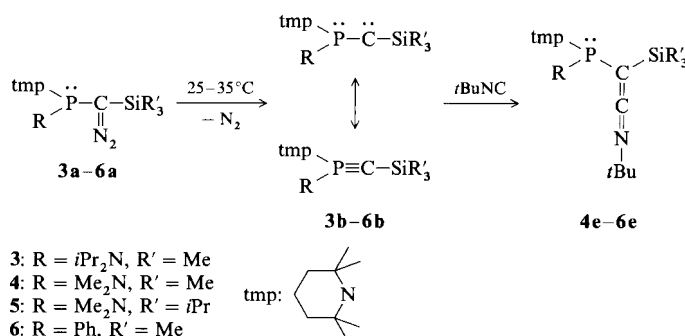
Wir ersetzten zunächst eine der Diisopropylaminogruppen durch eine Dimethylaminogruppe. Das Diazoderivat **2a** war aus dem Lithiumsalz von Trimethylsilyldiazomethan^[4] und dem entsprechenden Phosphorchlorid^[5] leicht zugänglich. Die Photolyse von **2a** führte jedoch nicht zum gewünschten Carben **2b**, sondern zu dessen cyclischem [2 + 2]-Dimer **2d** (Reaktion aus der λ⁵-Phosphaacetylenform), wie es bereits von Regitz et al. für das Bis(dimethylamino)-Analogon beobachtet worden war^[3a]. Die carbenähnliche Natur der Zwischenstufe wurde jedoch durch Abfangen mit *tert*-Butylisocyanid zum Ketenimin **2e** nachgewiesen. Die Diazoverbindung **2a** ist im Vakuum bis 250 °C stabil, bei 300 °C und 10⁻² Torr reagiert sie zu einem Diastereomerengemisch



der Fünfringverbindung **2c**, die formal aus einer C-H-Einschubreaktion des Carbens resultiert.

Diese Ergebnisse machten den Einfluß der sterischen Hinderung deutlich, so daß wir versuchten, [Diisopropylamino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphino](trimethylsilyl)-diazomethan **3a** nach der oben beschriebenen Methode zu synthetisieren. Überraschenderweise isolierten wir nach der Aufarbeitung das „Carben“ **3b** nahezu quantitativ. Die Diazoverbindung **3a** schien nur für kurze Zeit bei Raumtemperatur beständig zu sein, konnte aber in Lösung spektroskopisch charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu war das „Carben“ **3b** in Lösung über Wochen vollkommen stabil, schien aber nur wenig reaktiv zu sein (es reagierte beispielsweise nicht mit *tert*-Butylisocyanid).

Als guter Kompromiß erwies sich die Verwendung eines Tetramethylpiperidino- und eines Dimethylamino-Substituenten am Phosphor. In diesem Fall erhielten wir mit **4a** eine Diazoverbindung, die sich nach einigen Tagen bei Raumtemperatur oder nach einer Stunde bei 35 °C zersetzte, und mit **4b** ein „Carben“, das bei Raumtemperatur wochenlang stabil und trotzdem reaktiv genug war, um mit *tert*-Butylisocyanid bei 20 °C sofort zu **4e** zu reagieren. Anders gesagt, ist über **4a** ein synthetisch nützliches „Carben“ in Multigramm-Mengen direkt zugänglich.



Den generellen Einfluß der Tetramethylpiperidinogruppe auf die Zersetzungstemperatur der Diazoverbindung und die Stabilität des „Carbens“ zeigen Ergebnisse, die mit den Verbindungen **5** und **6** erhalten wurden. Ein Austausch der Trimethylsilyl- gegen die Triisopropylsilylgruppe ergab keine wesentlichen Änderungen, außer daß die Reaktivität des Carbens abnahm: Die Reaktion von **5b** mit *t*BuNC war bei Raumtemperatur erst nach zwei Tagen vollständig. Verbindung **6b** ist von besonderem Interesse, da sie das erste relativ stabile derartige „Carben“ (ein Tag bei Raumtemperatur,

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen 1–6 (Kopplungskonstanten mit Phosphor in Klammern).

Verbin- dung	a			b		e	
	IR: $\tilde{\nu}(\text{CN}_2)$ [cm ⁻¹]	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{29}\text{Si}$	IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\delta^{31}\text{P}$
1 [2]	2010	+ 56.1	− 40.0	142.7 (159)	− 19.7 (59)	2020	+ 50.3
2	2035	+ 77.3		[a]		2020	+ 75.3
3	2020	+ 88.0	− 49.7	145.5 (203)	− 21.3 (70)	[b]	
4	2040	+ 83.8	− 24.1	133.5 (147)	− 13.2 (52)	2020	+ 75.4
5	2030	+ 88.7	− 27.8	120.7 (181)	− 2.8 (47)	2040, 2020	+ 88.6
6	2060	+ 25.0	− 38.1	136.9 (147)	− 17.0 (27)	1990	+ 27.4

[a] **2b** wurde nicht charakterisiert. [b] **3b** reagierte mit *t*BuNC nicht.

bei -20°C mehrere Wochen) mit nur einer Aminogruppe am Phosphor ist.

Alle Carbene wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 1). Die auffallendsten Merkmale sind sicherlich die Hochfeldverschiebungen der ^{31}P - ($\delta = -24.1$ bis -49.7) und der ^{29}Si -Resonanzsignale ($\delta = -2.8$ bis -21.3), die Tieffeldverschiebungen der ^{13}C -Resonanzsignale ($\delta = 120.7$ bis 145.5) sowie die großen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PC}}$ (147 bis 203 Hz) und $^2J_{\text{PSi}}$ (27 bis 70 Hz). Fazit: Phosphino(silyl)carbene können – die richtigen Substituenten vorausgesetzt – „stabiler“ sein als ihre Diazoausgangsverbindungen!

Experimentelles

In einem typischen Versuch wurden 4.72 mL einer 1.6 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (7.6 mmol) einer Lösung von Trimethylsilyldiazomethan (0.86 g, 7.6 mmol) in 10 mL THF bei -78°C zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei -78°C gerührt, dann wurde Chloro(dimethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphan (1.92 g, 7.6 mmol) unverdünnt mit einer Spritze zugegeben. Die entstandene Lösung wurde langsam (3 h) auf Raumtemperatur gebracht, danach wurden die flüchtigen Stoffe im Vakuum entfernt. Aufnehmen des Rückstands in Pentan, Filtrieren und Einengen ergab 2.4 g (96 %) der Diazoverbindung **4a**. Das Carben **4b** wurde durch einstündiges Erwärmen einer Lösung von 2.4 g **4a** in 10 mL Toluol auf 35°C hergestellt.

Eingegangen am 6. Juli 1990 [Z 4057]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 97135-48-3; **1b**, 115797-19-8; **1c**, 130195-59-4; **2a**, 130148-60-6; **2c**, 130148-62-8; **2d**, 130168-01-3; **2e**, 130148-61-7; **3a**, 130148-63-9; **3b**, 130148-66-2; **4a**, 130148-64-0; **4b**, 130148-67-3; **4e**, 130148-70-8; **5a**, 130148-65-1; **5b**, 130148-68-4; **5e**, 130148-71-9; **6a**, 130168-02-4; **6b**, 130148-69-5; **6e**, 130148-72-0; ^{29}Si , 14304-87-1.

- [1] O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* 92 (1980) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 883; b) G. Bertrand, J. P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 17; c) D. Christen, H. G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4009.
[2] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 101 (1989) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 621.
[3] a) H. Keller, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 925; b) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *ibid.* 27 (1986) 1903; c) T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 314; d) H. Keller, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1988; e) T. Facklam, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1989.
[4] T. Aoyama, S. Inoue, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 433.
[5] J. Böske, E. Niecke, E. Ocampo-Mavarez, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2695.

Oxidativer Abbau aromatischer Schadstoffe durch chemische Ligninase-Modelle auf Porphyrin-Basis**

Von Gilles Labat, Jean-Louis Seris und Bernard Meunier*

Mikroorganismen in Gewässern und Böden wandeln viele anthropogene organische Chemikalien in anorganische Substanzen um^[1]. Einige Verbindungen sind allerdings schwer abbaubar und werden im Gewebe von Pflanzen und Tieren bioakkumuliert. Zu diesen Verbindungen gehören Organohalogenid-Umweltgifte (z. B. DDT, Lindan^[2]), die mikro-

[*] Dr. B. Meunier, Dr. G. Labat
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Dr. J.-L. Seris
ELF-GRL
BP 34 Lacq, F-64170 Artix (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der ELF-Aquitaine gefördert. Carot® und Currox® wurden von Degussa bzw. Interlox zur Verfügung gestellt.

biell überhaupt nicht abgebaut werden^[1,3]. Mangelnde Penetration verbunden mit dem Fehlen geeigneter extrazellulärer Enzyme (häufig eher eine Peroxidase als eine Monooxygenase) ist eine allgemein anerkannte Grundvoraussetzung dafür, daß eine Verbindung schwer abbaubar ist. *Phanerochaete chrysosporium* kann außer Lignin, der oxidationsstabilen Komponente holziger Pflanzen, auch Organohalogenide mit einer extrazellulären Peroxidase, der Ligninase, abbauen^[4]. Wir haben kürzlich ein chemisches Ligninase-Modell entwickelt, das auf der Assoziation eines Sauerstoffatom-Donors mit wasserlöslichen Eisen- und Manganporphyrinkomplexen basiert^[5]. Das verwendete anorganische Peroxid löst sich bei pH = 7 in Wasser und ist ein effizientes Reagens zur Erzeugung von Oxo-Metalloporphyrinen^[6].

Wir berichten hier über die hohe katalytische Aktivität des „Metalloporphyrin/KHSO₅“-Systems bei der Oxidation von 2,4,6-Trichlorphenol **1**^[7] (Tabelle 1) und anderen substi-

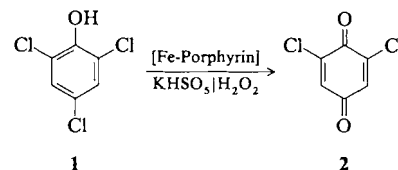


Tabelle 1. Durch Eisenporphyrine katalysierte Oxidation von **1** zu **2**[9].

Versuch	Katalysator	% Katalysator	pH	Oxidationsmittel	Ausbeute an 2 [%]	
					nach 1 min	15 min
1	FeTPPS	0.3	3.0	KHSO ₅	95[a]	-
2	FeTPPS	0.3	3.0	H ₂ O ₂	11	68
3	FeTPPS	0.1	3.0	KHSO ₅	90	92
4	FeTMPS	0.3	3.0	KHSO ₅	95	-
5	FeTMPS	0.3	6.0	KHSO ₅	25[b]	10[b]
6	FeTDCPPS	0.3	3.0	KHSO ₅	92	-
7	FeTPPS-Ad	10	3.0	KHSO ₅	11	30
8	FeTMPS-Ad	10	3.0	KHSO ₅	15	36
9	MnTPPS	10	6.0	KHSO ₅	25[b]	-

[a] 89 % **2** nach 15 s; katalytische Aktivität = 20 Cyclen pro Sekunde. [b] **2** polymerisiert bei pH = 6.

tuerten Arenen (Tabelle 2). Die in den Tabellen aufgeführten Daten wurden unter folgenden experimentellen Bedingungen erhalten: Eine Lösung von 20 µmol Substrat und 60 nmol Metalloporphyrin^[9] in 500 µL Acetonitril und 1 mL Pufferlösung (0.1 M Citrat-Phosphat-Puffer für Reaktionen bei pH = 3, 0.5 M Phosphatpuffer für solche bei pH = 6) wurde mit 100 µmol KHSO₅ (30.7 mg^[11]) in 500 µL des entsprechenden Puffers versetzt (Endvolumen 2 mL). In einigen Versuchen haben wir KHSO₅ durch H₂O₂ als primäres Oxidationsmittel ersetzt (12 µL einer 8.6 M Lösung von H₂O₂ in Wasser). Ferner wurden auch an Amberlite® adsorbierte Katalysatoren, FeTPPS-Ad und FeTMPS-Ad^[12], verwendet. In diesem Fall wurden 2 µmol Metalloporphyrin, adsorbiert an 100 mg Harz, zur Reaktionsmischung gegeben. Die Entstehung des Chinons wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) auf einer analytischen C₁₈-Bondapak-Säule überwacht (Eluent: Methanol/Wasser 1/1 (Volumenverhältnis), Fließgeschwindigkeit 1 mL min⁻¹; UV-Detektion bei 280 nm).

Bei Raumtemperatur wurde **1** mit Eisenporphyrin-Katalysatoren (0.3 % Katalysator bezogen auf **1**) innerhalb einer Minute zu 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon **2** oxidiert (Tabelle 1, Versuche 1 und 4). In Versuch 1 mit FeTPPS wurde innerhalb von 15 s 89 % **2**, entsprechend einer katalytischen Akti-