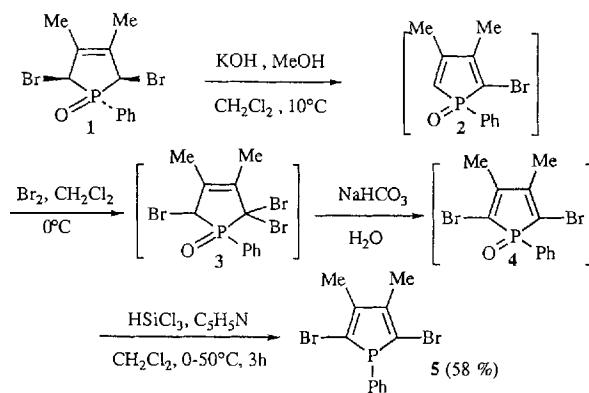


Auf dem Weg zu Polyphospholen: Synthese und Struktur eines α -verknüpften Quaterphosphols

Eliane Deschamps, Louis Ricard und François Mathey*

In der Verbindungsklasse der cyclischen Phosphane zeichnen sich die Phosphole durch zwei spezielle Eigenschaften aus: Zum einen ist die Inversionsbarriere am pyramidal umgebenen Phosphor mit ca. 16 kcal mol⁻¹ ausgesprochen niedrig^[1], was auf die ausgedehnte Elektronendelokalisierung im planaren Übergangszustand zurückzuführen ist. Das bedeutet, daß schon etwas oberhalb Raumtemperatur in den Phospholen das Phosphorzentrum leicht invertiert. Zum anderen haben die Phospholid-Ionen, die durch Spaltung der exocyclischen P-R-Bindung entstehen, stark aromatischen Charakter^[2]. Diese beiden besonderen Eigenschaften lassen Phosphole als Bausteine geeignet erscheinen für a) flexible Phosphor-Makrocyclen, die ihre Konformation den stereochemischen Anforderungen des zu komplexierenden Metalls anpassen können^[3], b) Phosphor-Makrocyclen vom Porphyrin-Typ mit delokalisiertem π -Elektronensystem und c) elektrisch leitenden Polyphospholketten ähnlich den klassischen Polypyrrrol- und Polythiophenketten^[4]. Um diese Verbindungen herzustellen, ist jedoch eine Methode für die zweifache Funktionalisierung der Phosphole an den α - und α' -Kohlenstoffatomen des Rings eine notwendige Voraussetzung. Wir stellen hier eine solche Methode vor und zeigen, wie sie bei der Synthese von in 5,5'-Stellung funktionalisierten 2,2'-Biphospholen und dem ersten α -verknüpften Quaterphosphol angewendet werden kann. Unser Syntheseweg beruht auf dem quantitativen und spontanen Brom-Lithium-Austausch in 2-Bromphospholen^[5]. Im ersten Schritt synthetisierten wir das 2,5-Dibromphosphol **5** (Schema 1, spektroskopische Daten die-



Schema 1. Synthese von **5**. Die Prozentzahl in Klammern gibt die Gesamtausbeute an **5** über alle Reaktionsschritte an.

ser und der weiteren neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Die Bildung der Zwischenstufen 2–4 wurde durch ³¹P-NMR-Analyse der Reaktionsgemische verfolgt. Alle Reaktionen, außer dem letzten Reduktionsschritt, verlaufen fast spontan und quantitativ; die Zwischenstufen wurden als Rohprodukte weiterverwendet. Die Reduktion von **4** zu **5** ist etwas heikler. Der Einsatz von Pyridin als Cosolvans ist absolut notwendig, um die Reduktion des Dien-Systems des Phosphols zu verhindern. Rei-

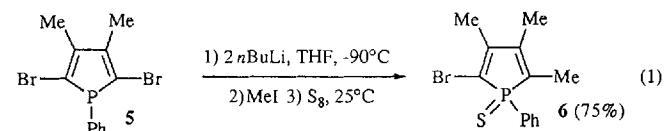
* Prof. Dr. F. Mathey, E. Deschamps, Dr. L. Ricard

Laboratoire Hétéroatomés et Coordination URA 1499 CNRS
DCPH, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. +1/69333010

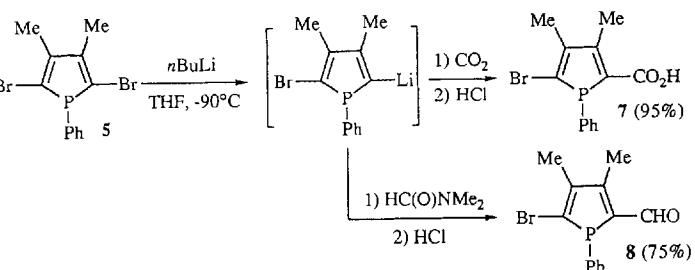
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **5–12**.

5:	³¹ P-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +17.04$; ¹ H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.22$ (d, $^4J(\text{H-P}) = 2.2$ Hz, 6 H, Me), 7.44–7.54 (m, 5 H, Ph); ¹³ C-NMR (CDCl_3): $\delta = 16.79$ (s, Me), 121.80 (d, $^1J(\text{C-P}) = 19.6$ Hz, C-Br), 146.76 (d, $^2J(\text{C-P}) = 8.2$ Hz, Me-C); MS (EI, 70 eV): m/z : 345 ($M^+ - \text{H}$, $^{79}\text{Br} + {^81}\text{Br}$, 100%), 265 ($M^+ - \text{Br}$, ^{79}Br , 75%).
6:	³¹ P-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +54.4$; ¹ H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.88$ (dq, $^3J(\text{H-P}) = 14.1$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.2$ Hz, 3 H, α -Me), 2.07 (dq, $^4J(\text{H-P}) = 2.5$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 1.2$ Hz, 3 H, β -Me), 2.11 (d, $^4J(\text{H-P}) = 2.1$ Hz, 3 H, β' Me); MS: m/z : 314 ($M^+ + {^81}\text{Br}$, 57%), 312 ($M^+ + {^79}\text{Br}$, 54), 233 ($M^+ - \text{Br}$, 100%).
7:	³¹ P-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.96$; ¹ H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.09$ (d, $^4J(\text{H-P}) = 2.9$ Hz, 3 H, Me), 2.50 (d, $^4J(\text{H-P}) = 4.2$ Hz, 3 H, Me), 12.4 (br, 1 H, CO_2H); ¹³ C-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 25.23$ (s, Me), 25.73 (s, Me), 139.38 (d, $^1J(\text{C-P}) = 13.9$ Hz, C-Br), 142.90 (s, C- CO_2H), 157.32 (d, $^2J(\text{C-P}) = 7.8$ Hz, Me-C =), 168.18 (d, $^2J(\text{C-P}) = 9.8$ Hz, Me-C =), 174.85 (d, $^2J(\text{C-P}) = 19.8$ Hz, CO_2H).
8:	³¹ P-NMR (THF): $\delta = +12.07$; ¹ H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 2.11$ (d, $^4J(\text{H-P}) = 2.9$ Hz, 3 H, Me), 2.44 (d, $^4J(\text{H-P}) = 4.8$ Hz, 3 H, Me), 9.95 (d, $^3J(\text{H-P}) = 11.7$ Hz, 1 H, CHO); ¹³ C-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 15.23$ (s, Me), 15.41 (s, Me), 136.23 (d, $^1J(\text{C-P}) = 16.0$ Hz, C-Br), 143.60 (d, $^1J(\text{C-P}) = 4.7$ Hz, C-CHO), 147.71 (d, $^2J(\text{C-P}) = 6.6$ Hz, Me-C =), 160.57 (d, $^2J(\text{C-P}) = 10.0$ Hz, Me-C =), 185.54 (d, $^2J(\text{C-P}) = 15.9$ Hz, CHO).
9:	³¹ P-NMR (THF): $\delta = +23.5$; ¹ H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.77$ (s, 6 H, Me), 1.93 (s, 6 H, Me), 7.16 (pseudo s, 10 H, Ph); MS: m/z : 534 ($M^+ + {^81}\text{Br}$, 55%), 531 (100), 453 ($M^+ - \text{Br}$, ^{81}Br , 33), 371 ($M^+ - 2\text{Br} - \text{H}$, 60).
10:	³¹ P-NMR (THF): $\delta = +23.3$; ¹ H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.87$ (pseudo t, 6 H, Me), 2.42 (pseudo t, 6 H, Me); ¹³ C-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 15.64$ (s, Me), 16.10 (s, Me), 135.17 (s, C- CO_2H), 142.91 (pseudo t, Brücken-C?), 148.03 (pseudo t, Me-C =), 160.35 (pseudo s, Me-C =), 166.53 (pseudo t, CO_2H); IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1656$ (s) cm^{-1} .
11:	³¹ P-NMR (CDCl_3): $\delta = +20.05$; ¹ H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (pseudo s, 6 H, Me), 2.43 (pseudo t, 6 H, Me), 10.00 (pseudo t, $^3J(\text{H-P}) + {^6J(\text{H-P})} = 12.3$ Hz, 2 H, CHO); MS: m/z : 430 (M^+ , 58%), 252 (100%); IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1718$ (s).
12:	³¹ P-NMR (THF): AA'XX'-Spinsystem: $\delta(\text{AA}') = +29.69$, $\delta(\text{XX}') = +21.29$, $^3J(\text{AX}) = 61.4$ Hz, $^3J(\text{XX}') = 55.5$ Hz, $^6J(\text{AX}') = -0.36$ Hz; PD-MS: m/z : 904 ($M^+ + {^81}\text{Br} + {^79}\text{Br}$).

nes **5** ist verhältnismäßig stabil und wird an Luft kaum oxidiert. Wird das Phosphol **5** bei -90°C mit einem Äquivalent Butyllithium in THF versetzt, so findet ein rascher Austausch eines Bromatoms gegen ein Lithiumatom statt. Butyllithiumüberschuß (2 Äquiv.) führt, wie Gleichung (1) zeigt, nicht zum Austausch des zweiten Bromatoms.

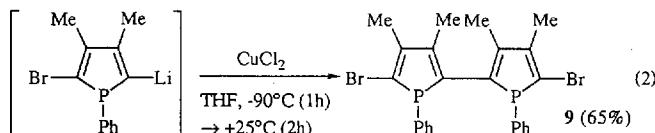


Die Konstitution des Sulfids **6** ergab sich durch Massenspektrometrie (M^+ bei m/z 314 (^{81}Br) und m/z 312 (^{79}Br)) und durch ¹H-NMR-Spektroskopie (Signal der α -Methylgruppe bei $\delta = 1.88$ ($^3J(\text{H-P}) = 14.1$ Hz)). Das Monolithiumderivat von **5** stellte sich als geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese des in 2-Stellung funktionalisierten 5-Bromphosphols heraus, wie Schema 2 zeigt.



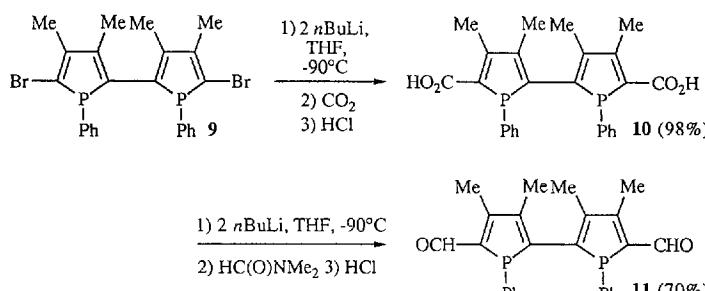
Schema 2.

In CDCl_3 ergibt die Aldehydgruppe von **8** ein charakteristisches ^1H -Resonanzsignal bei $\delta = +9.95$ ($^3J(\text{H-P}) = 11.7$ Hz) und ein ^{13}C -Resonanzsignal bei $\delta = +185.54$ ($^2J(\text{C-P}) = 15.9$ Hz). In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ erscheint das C-Atom der Carboxygruppe von **7** bei $\delta = +174.85$ ($^2J(\text{C-P}) = 19.8$ Hz). Die oxidative Kupplung desselben Monolithiumderivates mit Kupfer(II)-chlorid führt zum 5,5'-Dibrom-2,2'-biphosphol **9** [Gl. (2)].



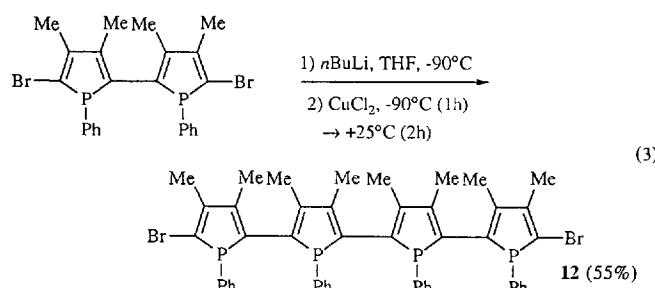
Laut ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}(9) = +23.5$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$) bildet sich nur eines der beiden möglichen Diastereomere von **9**. Man findet auch Spuren des entsprechenden in 5,5'-Position H-substituierten 2,2'-Biphosphols, das schon beschrieben wurde^[5, 6]. Die Zusammensetzung von **9** wurde durch Massenspektrometrie bewiesen; man findet Molekülionen-Peaks zwischen m/z 530 und m/z 534 (^{79}Br und ^{81}Br), der Basis-Peak erscheint bei m/z 531.

Die Reaktivität von **9** gegenüber Butyllithium wurde unter unseren Standardbedingungen untersucht (-90°C , THF). Der Austausch des ersten Bromatoms gegen Lithium findet sofort bei Zugabe eines Äquivalents Butyllithium statt. Mit einem zweiten Äquivalent Butyllithium entsteht das gewünschte 5,5'-Dilithiumderivat. Das 2,2'-Biphosphol **9** ist somit die ideale Ausgangsverbindung, um die in der Einleitung angedeuteten Reaktionen durchzuführen. Zur Verdeutlichung beschreiben wir nun die Synthese zweier in 5,5'-Position funktionalisierter 2,2'-Biphosphole (Schema 3), die für die Synthese flexibler



Schema 3.

Phosphor-Makrocyclen von potentiellem Interesse sein könnten, sowie die Synthese des ersten Quaterphosphols [Gl. (3)] als einen ersten Schritt auf dem Weg zu Polyphospholen.



Laut ^{31}P -NMR-Analyse liegen sowohl **10** als auch **11** als jeweils ein Diastereomer vor, das dieselbe Geometrie wie **9** hat. In CDCl_3 findet man für die Carbonylgruppen von **11** ein Pseudotriplett bei $\delta = +10.00$ im ^1H -NMR-Spektrum und bei $\delta = +186.13$ im ^{13}C -NMR-Spektrum. In THF ergeben die CO_2H -Kohlenstoffatome von **10** ein Pseudotriplett bei $\delta = +166.53$. Im Falle von **12** sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum fällt ein Diastereomerengemisch an, wobei ein Diastereomer stark überwiegt. Die Spektrensimulation für dieses Diastereomer ergibt ein Spektrum von AA'XX'-Typ (X,X' steht für die „inneren“ Phosphoratome): $\delta_{\text{AA}'} = +29.69$, $\delta_{\text{XX}'} = +21.29$, $^3J_{\text{AX}} = 61.4$ Hz, $^3J_{\text{XX}'} = 55.5$ Hz; das deutet auf eine hochsymmetrische Anordnung hin, die durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Abb. 1). Das Molekül hat eine

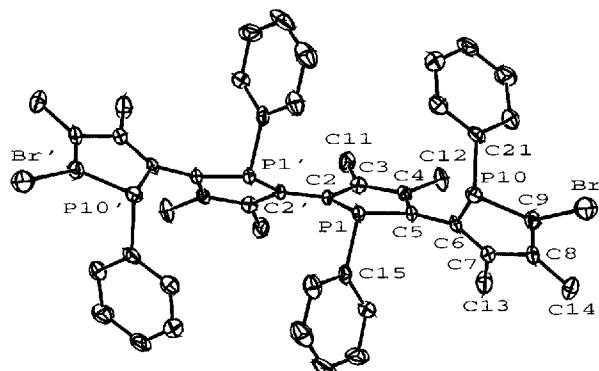


Abb. 1. Struktur von **12** im Kristall [7]. Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Br-C9 1.883(7), P1-C2 1.822(6), P1-C5 1.7990(6), P1-C15 1.814(7), C2-C2' 1.43(1), C2-C3 1.374(8), C3-C4 1.445(8), C4-C5 1.383(8), C5-C6 1.451(8), C6-C7 1.345(8), C6-P10 1.812(6), C7-C8 1.491(9), C8-C9 1.37(1), C9-P10 1.784(7), P10-C21 1.815(6); C2-P1-C5 91.6(3), C2-P1-C15 106.7(3), C5-P1-C15 106.3(3), P1-C2-C2' 120.1(2), P1-C5-C6 121.8(5), C6-P10-C9 89.7(3), C6-P10-C21 100.3(3), C9-P10-C21 107.4(3), Br-C9-P10 122.3(4); P1'C2'C2P1 25.10(0.43), P1-C5-C6-P10 -49.72(0.60); C2-C5/C6-C9-Ebeneinwinkel 67.75 ± 0.30 .

C_2 -Symmetriechse; diese liegt in der gemittelten Ebene durch die vier Ringe und halbiert die C2-C2'-Bindung. Die Geometrie der vier Phospholeinheiten zeigt keine Besonderheiten. Die C-C-Brücken liegen mit 1.43(1) (C2-C2') und 1.451(8) Å (C5-C6) im Bereich von C-C-Einfachbindungen, und daher ist eine Konjugation zwischen den Phospholringen unwahrscheinlich. Relativ zur gemittelten Ebene ist die Anordnung der Phenylsubstituenten unten, oben, unten, oben (Abb. 2). Da die Kupp-

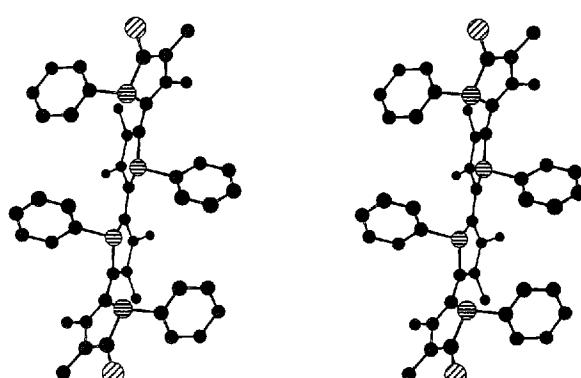


Abb. 2. Stereoansicht von **12** (C.S.C Chem3D). Die Phenylringe liegen fast in der Papierebene.

lungsmethode, die von **9** zu **12** führt, die Konformation an den Phosphoratomen sehr wahrscheinlich nicht ändert, kann man vermuten, daß **9**, **10**, und **11** Racemate sind. Die überraschendste Beobachtung ist jedoch, daß alle vier Phospholeinheiten in dieselbe Richtung zeigen (Abb. 3); erwartet hätte man eine Kopf-Schwanz-Anordnung.

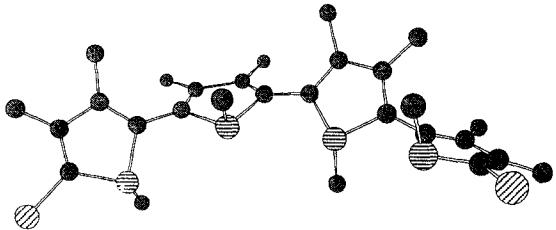


Abb. 3. Ansicht von **12** (C.S.C Chem3D), bei der die relative Anordnung der Phosphorringe zu erkennen ist. Nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden dargestellt.

Die kürzlich veröffentlichte Synthese des ersten α -verknüpften Quaterpyrrols aus einem 2,2'-Bipyrrol^[8] in drei Stufen und einer Gesamtausbeute von 6.5% unterstreicht die Einfachheit und Leistungsfähigkeit unseres Synthesewegs zu zweifach funktionalisierten, α -verknüpften Polyphospholenen.

Experimentelles

5: Eine Lösung von KOH (4.5 g, 8×10^{-2} mol) in Methanol (50 mL) wird bei $+10^\circ\text{C}$ tropfenweise zu **1** [5] (20 g, 5.5×10^{-2} mol) in CH_2Cl_2 (400 mL) gegeben. Am Ende der Zugabe kann die quantitative Bildung von **2** ^{31}P -NMR-spektroskopisch überprüft werden: δ ^{31}P (**1**) = +28, δ ^{31}P (**2**) = +38. Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C hydrolysiert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend bei 0°C tropfenweise mit Brom (3.5 mL, 6.8×10^{-2} mol) in CH_2Cl_2 (50 mL) versetzt. Am Ende der Zugabe scheint die Bromierung von **2** laut ^{31}P -NMR-Spektrum vollständig zu sein: δ ^{31}P (**3**) = +35. Sofort wird dann eine wäßrige Lösung von NaHCO_3 im Überschuß zugegeben. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von **4**: δ ^{31}P (**4**) = +32. Die Lösung wird mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über MgSO_4 getrocknet; die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Parallel dazu wird eine Lösung von HSiCl_3 (15 mL, 15×10^{-2} mol) in CH_2Cl_2 (30 mL) bei 0°C unter N_2 zu einer Lösung von Pyridin (26 mL, 32×10^{-2} mol) in CH_2Cl_2 (40 mL) gegeben. Zu diesem Gemisch wird eine Lösung des Rohproduktes **4** in CH_2Cl_2 (100 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h auf 50°C erwärmt. Eine Untersuchung der Reaktionsmischung mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt, daß die Reduktion vollständig ist: δ ^{31}P (**5**) = +17. Die so erhaltene Suspension wird langsam auf ein Gemisch aus Eis und NaHCO_3 in Wasser gegossen. Das entstandene zähe Gel wird mit CH_2Cl_2 verdünnt und über Kieselgel filtriert. Es wird dekantiert und die Wasserphase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erst mit 3 N HCl (100 mL) und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden entfernt und der organische Rückstand rasch über Kieselgel (70–230 mesh) mit sauerstofffreiem Hexan chromatographiert. Nach Entfernen des Hexans erhält man 11 g **5** in Form weißer Kristalle (58%).

6: In einem Schlenk-Gefäß, das zuvor bei 130°C getrocknet wurde, wird unter N_2 das Phosphol **5** (0.7 g, 2×10^{-3} mol) in wasserfreiem, frisch destilliertem THF (10 mL) gelöst. Zu der auf -90°C gekühlten Lösung gibt man unter Rühen mit einer Spritze *n*-Butyllithium (2.54 mL, 1.6 M, 4×10^{-3} mol) und beläßt das Gemisch dann noch 1 h bei -90°C . Dann wird Methyljodid (0.27 mL, 4.4×10^{-3} mol) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei -90°C gerührt. Nach dem Aufstauen auf Raumtemperatur wird Schwefel (0.1 g) hinzugefügt, 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol chromatographiert. Ausbeute an **6**: 0.48 g (75%) weiße Kristalle.

7: Das Lithiumderivat von **5** wird wie für **6** beschrieben aus **5** (0.7 g) und *n*-Butyllithium (1.27 mL, 1.6 M, 2×10^{-3} mol) hergestellt und die Lösung 0.5 h bei -90°C gerührt. Dann wird ein Stück Trockeneis zugegeben und das Gemisch weitere 0.5 h bei -90°C belassen. Mit einer Spritze wird Salzsäure (0.7 mL, 3 N) in THF (5 mL) zugegeben und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden Dichlormethan (50 mL) und 10proz. wäßrige Natronlauge hinzugefügt. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen, dann mit 3 N HCl angeseiürt und noch sechsmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Extrakte werden mit Wasser gewa-

schen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0.6 g (95%) **7** in Form weißer Kristalle.

8: Das Lithiumderivat von **5** wird wie für **7** beschrieben hergestellt. Nach 0.5 h bei -90°C wird Dimethylformamid (0.17 mL, 2.2×10^{-3} mol) mit einer Spritze zugegeben, nach weiteren 0.5 h 3 N HCl (1.5 mL) in THF (5 mL). Nach dem Aufstauen auf Raumtemperatur werden Dichlormethan (30 mL) und Wasser (30 mL) mit der Lösung vermischt und die wäßrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 unter N_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen zur Trockne wird der organische Rückstand mit Toluol über Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhält so 0.46 g **8** (75%) in Form gelber Kristalle. Massenspektrometrische Untersuchungen und eine Elementaranalyse werden an dem stabileren P-W(CO)₅-Komplex durchgeführt.

9: Das Lithiumderivat von **5** wird wie für **7** beschrieben hergestellt. Nach 0.5 h bei -90°C wird Kupfer(II)-chlorid (0.3 g, 2.2×10^{-3} mol) zu der Lösung hinzugefügt. Es wird 1 h bei -90°C gerührt und dann das Gemisch langsam innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Bei Raumtemperatur werden CH_2Cl_2 (50 mL) und Ammoniak zugegeben und noch 20 min gerührt. Nach dem Dekantieren und der Extraktion der Wasserphase wird die organische Phase mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird mit Hexan/Ether (95/5) chromatographiert. Man erhält hellgelbe Kristalle des Biphosphols **9** in 65 % Ausbeute (0.69 g).

10: In einem Schlenk-Gefäß wird das Biphosphol **9** (1.06 g, 2×10^{-3} mol) in THF (50 mL) gelöst. Bei -90°C wird *n*-Butyllithium (2.54 mL, 1.6 M, 4×10^{-3} mol) mit einer Spritze zugegeben. Nach 30 min wird ein Stück Trockeneis hinzugefügt und noch 1 h gerührt. Bei -90°C wird 3 N HCl (1.4 mL) in THF (5 mL) zugegeben und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Dichlormethan (150 mL) und 10proz. NaOH werden mit der Lösung vermischt. Nach dem Dekantieren und Waschen mit CH_2Cl_2 wird die wäßrige Phase mit 3 N HCl angesäuert und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert (**10** ist schlecht löslich in CH_2Cl_2). Die CH_2Cl_2 -Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zur Trockne eingeengt. Man erhält **10** in 98 % Ausbeute (0.9 g) als dunkelgelbes, mikrokristallines Pulver.

11: Das Dilithiumderivat von **9** wird wie für **10** beschrieben hergestellt. Dimethylformamid (0.34 mL, 4.4×10^{-3} mol) wird bei -90°C mit einer Spritze zugegeben. Nach einständigem Rühren wird 3 N HCl (3 mL) in THF (5 mL) tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt; CH_2Cl_2 (100 mL) und Wasser (20 mL) werden mit der Lösung vermischt. Es wird dekantiert, extrahiert, neutralisiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das organische Produkt wird mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Ausbeute 0.6 g **11** (70%), dunkelgelber Feststoff.

12: Das Monolithiumderivat von **9** wird aus **9** (2.13 g, 4×10^{-3} mol) und *n*-Butyllithium (2.5 mL, 1.6 M, 4×10^{-3} mol) in THF (100 mL) in 10 min bei -90°C hergestellt. Sodann wird Kupfer(II)-chlorid (0.55 g, 4×10^{-3} mol) zugegeben. Es wird 1 h bei -90°C gerührt und das Gemisch dann langsam innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur gebracht. Bei Raumtemperatur werden Toluol (100 mL) und Ammoniak zugegeben und es wird weitere 20 min gerührt. Nach dem Dekantieren wird die wäßrige Phase mit Toluol extrahiert und die organische Phase mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird über Aluminiumoxid mit Hexan/Ether (95/5) als Laufmittel chromatographiert. Man erhält das Quaterphosphol **12** als dunkelorange Kristalle in 55 % Ausbeute (1 g). Achtung: **12** ist luftempfindlich, daher müssen das Aluminiumoxid und die Lösungsmittel sauerstofffrei sein; das Reaktionsprodukt muß unter N_2 gehandhabt werden.

Eingegangen am 14. Dezember 1993 [Z 6559]

[1] Diese Barriere beträgt ca. 30–35 kcal/mol⁻¹ im Falle acyclischer Phosphane: W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205.

[2] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 8694.

[3] Einige Tetraphosphol-Makrocyclen, in denen die Phospholeinheiten über Phosphor- und α -Kohlenstoffatome verknüpft sind, wurden schon beschrieben: H. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

[4] Eine Kette aus vier Thiophen- und zwei Phospholeinheiten ist bekannt: M.-O. Bevierre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 655.

[5] E. Deschamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 486.

[6] F. Mercier, S. Holand, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 271.

[7] Röntgenstrukturanalyse von **7**: Kristalle von **7** ($C_{48}H_{44}Br_2P_4$) wurden durch langsames Abkühlen einer warmen Toluollösung der Verbindung erhalten. Datensammlung bei $-150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programm paket MOLEN (Enraf-Nonius) gelöst und verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pbcn$, $a = 30.254(3)$, $b = 8.164(1)$, $c = 17.608(2)$ Å, $V = 4348.98(1.45)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.382$ g cm⁻³, Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54184$ Å), Graphit-Monochromator, $\mu = 40.4$ cm⁻¹, $F(000) = 1848$, 4114 unabhängige Reflexe mit $2^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ wurden gesammelt, davon waren 779 nicht beobachtet ($F^2 < 3.0 \sigma(F^2)$); die verbleibenden 3335 Reflexe wurden zur Lösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung der Struktur verwendet. Die H-Atome wurden im „riding mode“ in den abschließenden Verfeinerungscyclen (Methode der kleinen

sten Fehlerquadrate) mit einbezogen, für alle anderen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Eine Nicht-Poisson-Gewichtungsfunktion mit einem *p*-Faktor von 0.08 wurde benutzt. Verfeinerung zu $R = 0.069$, $R_w = 0.110$, $G.O.F. = 3.13$. Die von uns untersuchten Kristalle waren von relativ geringer Qualität. Wir führen das auf den statistischen Einbau eines weiteren Isomers in das Kristallgitter zurück; dies kann erklären, warum eine große Zahl von $0\text{-}l$ -Reflexen, die eine systematische Auslöschung zeigen sollten, eine starke Intensität hatten und ebenfalls, daß eine große Zahl von Reflexen mittlerer Intensität berechnete Strukturfaktoren hat, die erheblich von den beobachteten Werten abweichen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57975 angefordert werden.

[8] H. Ikeda, J. L. Sessler, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 2340.

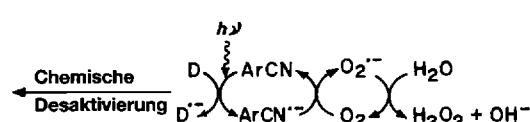
von $\text{ArCN}^{\cdot-}$ auf ein anderes Molekül übertragen werden kann, vorausgesetzt die Redoxpotentiale passen zueinander. Deshalb haben wir ein Photosystem aus Triphenylphosphoran (Ph_3P) als Opferelektronendonator und 9,10-Dicyananthracen (DCA) als einem im sichtbaren Bereich absorbierenden Elektronenacceptor entwickelt^[16], mit dem durch einen reduktiven Einelektronentransfer die β -Position von α,β -ungesättigten Ketonen für eine radikalische Cyclisierung aktiviert wird ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, Schema 2). Das hier beschriebene Konzept^[17] ist unseres Wissens eine neuartige, reagensunabhängige Strategie zur β -Aktivierung von Enonen für radikalische Additionen. Die Bildung von Radikalkationen über eine Redoxsensibilisierung wurde bereits beschrieben^[18]. Das Synthesepotential unserer Reaktion gleicht nur dem der Cyclisierung mit einem giftigen und wenig umweltfreundlichen Stannyl-Reagens^[19].

Ein neues Photosystem zur Anregung von Elektronentransfer-Reduktionen mit sichtbarem Licht: β -Aktivierung von α,β -ungesättigten Ketonen für radikalische Cyclisierungen**

Ganesh Pandey* und Saumen Hajra

Im letzten Jahrzehnt wurden erhebliche multidisziplinäre Forschungsanstrengungen zur Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie unternommen, wobei meist photoinitierte Elektronentransfer-Prozesse untersucht wurden^[1]. Im Bereich der Organischen Chemie wurden ebenfalls einige neue und präparativ bedeutsame Photoreaktionen entdeckt, bei denen der Elektronentransfer (ET) zum oder vom Substrat in Gegenwart von elektronenreichen Donoren bzw. elektronenarmen Aczeptoren stattfindet^[2]. Beachtliche Fortschritte wurden auch auf dem Gebiet der photochemisch initiierten Elektronentransfer-(PET)-Reaktionen gemacht, obwohl die Folgechemie der Radikalkationen, d.h. Oxidationen, weiterhin im Mittelpunkt steht^[3]. Dagegen blieben photochemisch initiierte Einelektronenreduktionen trotz ihres großen Synthesepotentials in der Organischen Chemie bislang unerforscht, weil es an geeigneten Photosystemen mangelte^[4].

Unser Interesse^{[3], [5]} konzentrierte sich auf PET-Oxidationen ausgewählter Donoren mit Cyanarenen (ArCN) als lichtabsorbierenden Elektronenacceptoren. Unserem Konzept der Photosensibilisierung liegt der thermodynamisch erlaubte ET von $\text{ArCN}^{\cdot-}$ auf O_2 und die anschließende Disproportionierung von $\text{O}_2^{\cdot-}$ gemäß Schema 1 zugrunde.



Schema 1. Mechanismus der PET-Oxidation eines Elektronendonors D.

Diese mechanistische Annahme führte uns zu der Vorstellung, daß nach photochemischer Anregung eines Systems aus einem Opferelektronendonator und ArCN anschließend ein Elektron

[*] Dr. G. Pandey, S. Hajra

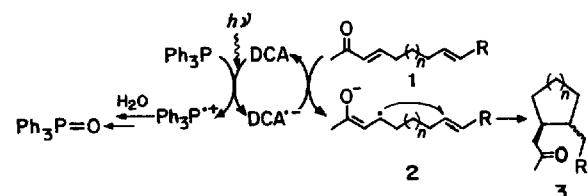
Division of Organic Chemistry (Synthesis)

National Chemical Laboratory

Pune 411008 (Indien)

Telefax: Int. + 212/330233

[**] Diese Arbeit wurde von der University Grant Commission, Neu Delhi (Forschungsstipendium für S. H.) gefördert. Wir danken Dr. S. Padhye und A. Kumbhar (University of Poona) für die Messung der Reduktionspotentiale.



Schema 2. Mechanismus der PET-initiierten Reduktion mit Ph_3P als Opferelektronendonator.

Da die PET-Phänomene zwischen Ph_3P und ${}^1\text{ArCN}^{\cdot-}$ von unserer Gruppe schon ausführlich untersucht worden sind^[6] und Ph_3P durch die Reaktion von Wasser mit $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$ effizient in stabiles Triphenylphosphinoxid Ph_3PO überführt wird, wurde Ph_3P als Opferelektronendonator ausgewählt. Die Effizienz der Überführung von $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$ in Ph_3PO macht Ph_3P außerdem zu einem idealen Substrat, um das Ausmaß des Elektronenrücktransfers zu verringern, durch den die PET-Prozesse^[1] in unserem Photosystem begrenzt werden. Die α,β -ungesättigten Ketone wurden für die Untersuchung der photochemisch initiierten Einelektronenreduktionen deshalb ausgewählt, weil sie geeignet sein sollten, unser Konzept zu prüfen und interessante präparative Anwendungen der Reaktion freier β -Radikale zu untersuchen.

Um zu klären, ob $\text{DCA}^{\cdot-}$ in der Lage ist, Elektronen auf **1** zu übertragen, wurden die Gibbs-Energie-Änderungen ΔG_{ET} über die Redoxpotentiale von $\text{DCA}^{\cdot-}$ (-0.89 eV)^[2] und **1** ($(-0.40) - (-0.76)$ eV)^[10, 11] mit $\Delta G_{\text{ET}} = E_{1/2\text{ox}} - E_{1/2\text{red}}$ berechnet (Tabelle 1).

Durch Bestrahen einer Lösung von einem der Enone **1a–d**, Ph_3P und DCA in wäßrigem Dimethylformamid (DMF)^[12] in Gegenwart des H⁺-Donors Isopropylalkohol mit sichtbarem Licht (405 nm) gelang die Cyclisierung über freie Radikale zu

Tabelle 1. Gibbs-Energie-Änderung ΔG_{ET} beim Elektronentransfer von $\text{DCA}^{\cdot-}$ auf die Enone **1**, **4** und **7**.

Enon [a]	E_{red} [b, c] [eV]	ΔG_{ET} [kJ mol ⁻¹]
1a	-0.40	-47.25
1b	-0.45	-42.43
1c	-0.73	-15.44
1d	-0.68	-20.25
4	-0.76	-12.51
7	-0.70	-18.30

[a] Formeln siehe Tabelle 2. [b] Cyclovoltammetrisch bestimmt und auf SCE bezogen [10]. [c] Da die Reduktionen irreversibel sind, sind die kathodischen Peakpotentiale aufgeführt.