

daß diese Krümmung der Moleküle ein Packungseffekt ist. Isomorphie, eine ähnliche Krümmung und Beinahe-Identität aller Bindungsparameter wurden auch für das Komplexpaa  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu-\mathcal{L})\text{Co}(\text{CN})_5]$  ( $\mathcal{L} = \text{CN}, \text{NC}$ ) beobachtet<sup>[18]</sup>.

Die spektroskopische und strukturelle Verwandtschaft zwischen den beiden Isomeren **2a** und **2b**, die sich durch deren Elektronendelokalisierung zwischen den Metallzentren erklären läßt, erstreckt sich auch auf die entsprechenden kationischen Verbindungen. Die Molekülstruktur des Kations in **[2b] $[\text{BF}_4]$** <sup>[10]</sup> ist wieder fast deckungsgleich mit der von **2a** und **2b**, und eine detaillierte Untersuchung hat für das Radikalkalzium **2b<sup>+</sup>** eine weitgehende Ladungsdelokalisierung ergeben<sup>[10]</sup>.

Die physikalischen Eigenschaften der Isomere und der glatte Wechsel ihrer Elektronenzahl unterstreichen die Fähigkeit des Cyanidliganden zum Ausgleich und zur Übertragung elektronischer Effekte. Die Lage der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen und erste Extended-Hückel-MO-Berechnungen<sup>[13]</sup> deuten an, daß ein verbrückender Cyanidligand sich den Donor/Acceptor-Fähigkeiten beider metallorganischen Einheiten durch Variation seiner elektronischen Situation anpassen kann, ohne seine Bindungslänge zu verändern, wie es ja auch für viele Metall-cyanid-Festkörperverbindungen beobachtet worden ist<sup>[14]</sup>. So scheint es nicht gänzlich unrealistisch zu sein, nach „metallorganischem Berliner Blau“ zu suchen.

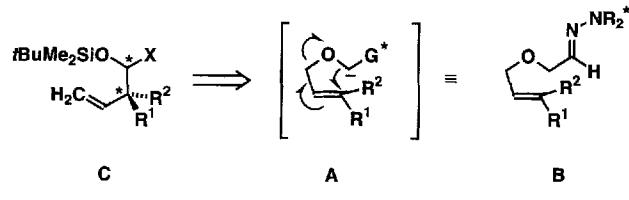
Eingegangen am 9. Mai 1994 [Z 6912]

- [1] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–73.
- [2] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280.
- [3] F. L. Atkinson, A. Christofides, N. G. Connelly, H. J. Lawson, A. C. Loynes, A. G. Orpen, G. M. Rosair, G. H. Worth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1441–1450, zit. Lit.; F. Scandola, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, N. A. Rampa, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 283–292, zit. Lit.
- [4] Erste Mitteilung: B. Oswald, A. K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 243–250.
- [5] Für einen Fall einer  $\text{M-NC} \rightarrow \text{M-CN}$ -Isomerisierung terminaler Liganden vgl. S. Alvarez, C. Lopez, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L99–L100.
- [6] Von den klassischen Komplexen mit inerten Baueinheiten sind zwei solche Paare beschrieben worden:  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5]$  (spektroskopisch charakterisiert) [6] und  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5]$  (Strukturbestimmungen) [7].
- [7] D. Gaswick, A. Haim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 437–439.
- [8] F. R. Fronczek, W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 727–732.
- [9] IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ : **1a**:  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2062s, 2017s, 1920s, 1843s$ ; **1b**:  $2063s, 2018s, 1922s, 1854s$ ; **2a**:  $2056w, 1930vs, 1898m$ ; **2b**:  $2064w, 1928vs, 1869m$ .  $\nu(\text{CN})$ : **1a**:  $2147\text{vw}$ ; **1b**:  $2099m$ ; **2a**:  $2115w$ ; **2b**:  $2103w$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta(\text{Cp})$  TMS int.,  $\text{CDCl}_3$ ): **1a**:  $5.07, 4.41$ ; **1b**:  $5.08, 4.40$ ; **2a**:  $4.15$ ; **2b**:  $4.22$ . Cyclovoltammetrie-Daten (erste Oxidation,  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{CH}_3\text{CN}$ ): **1a**:  $0.11 \text{ V}$  (quasi-rev.); **1b**:  $0.35 \text{ V}$  (rev.); **2a**:  $0.32 \text{ V}$  (rev.); **2b**:  $0.53 \text{ V}$  (irrev.).
- [10] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, C5–C7.
- [11] Kristalldaten: **2a**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1501.4(1)$ ,  $b = 1299.5(1)$ ,  $c = 1718.2(1)$  pm,  $\beta = 95.49(1)$ , 5034 Reflexe, 424 Parameter,  $R = 0.068$ . **2b**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1500.7(1)$ ,  $b = 1297.6(1)$ ,  $c = 1716.4(2)$  pm,  $\beta = 95.60(1)$ , 5314 Reflexe, 424 Parameter,  $R = 0.045$  [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-380055 (für **2a**) und CSD-380056 (für **2b**) angefordert werden.
- [13] C. Marchand, H. Grützmacher, persönliche Mitteilung.
- [14] A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides (Topics in Inorganic and General Chemistry, Vol. 21 (Hrsg.: R. J. H. Clark))*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 77–185.

## [2,3]-Sigmatrope Wittig-Umlagerung chiraler Allyloxyacetaldehyd-Hydrazone zur diastereo- und enantioselektiven Synthese von geschützten, $\gamma,\delta$ -ungesättigten $\alpha$ -Hydroxyaldehyden und Cyanhydrinen\*\*

Dieter Enders\*, Dirk Backhaus und Jan Runsink

Die [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung ist in den letzten beiden Jahrzehnten zu einem wichtigen Werkzeug für die stereo-selektive C-C-Verknüpfung geworden<sup>[1, 2]</sup>. Als asymmetrische Variante unter Chiralitätstransfer wurde die [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung chiraler Allylether **A-H** in vielen Naturstoffsynthesen angewendet<sup>[3]</sup>. Asymmetrische Induktionen unter Erhaltung des steuernden Zentrums wurden sowohl durch Substituenten im Allylteil<sup>[4]</sup>, als auch durch chirale Auxiliare  $\text{G}^*$  im Anionteil, wie Ester<sup>[5]</sup>, Amide<sup>[6]</sup>, Oxazoline<sup>[7]</sup> und einen  $\eta^6$ -Aren-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplex<sup>[8]</sup> erreicht (**A**). Durch eine entsprechende Variation der Gruppe  $\text{G}^*$  in **A** in Form der chiralen Hydrazone **B** sollten geschützte  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde ( $\text{X} = \text{CHO}$ ) und Cyanhydrine ( $\text{X} = \text{CN}$ ) **C** stereoselektiv zugänglich sein. Beide Verbindungsklassen sind wegen des großen Synthese-potentials von erheblichem Interesse: So wurden geschützte chirale  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde häufig in Natur- und Wirkstoff-synthesen verwendet<sup>[9]</sup>, und Cyanhydrine können leicht und racemisierungsfrei in  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren<sup>[10]</sup>, -ester<sup>[11]</sup>, -ketone<sup>[12]</sup>, -aldehyde<sup>[13]</sup>,  $\beta$ -Hydroxyamine<sup>[10b, 10c, 12]</sup> sowie  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>[14]</sup> überführt werden<sup>[14c]</sup>.

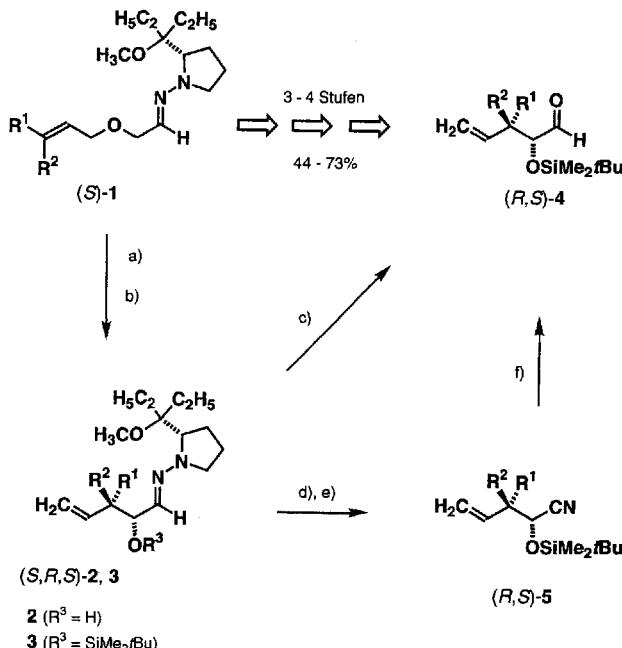


Wir berichten nun über die *syn*-diastereo- und enantioselektive Synthese von geschützten,  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden ( $\text{X} = \text{CHO}$ ) und Cyanhydrinen ( $\text{X} = \text{CN}$ ) **C** aus Allyloxyacetaldehyd-Hydrazenen **B**. Der Schlüsselschritt ist die stereo-selektive [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung des metallierten Hydrazons. Nach Schützen der Hydroxyfunktion und oxidativer Abspaltung des Auxiliars kann gezielt die Nitril- bzw. die Aldehydgruppe gebildet werden.

Wie in Schema 1 gezeigt, liefert die Metallierung der (*E*)-konfigurierten (*S*)-1-Amino-2-(1-ethyl-1-methoxypropyl)pyrrolidin(SAEP)-Hydrazone<sup>[15, 16]</sup> (**S**-1) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid (THF/HMPA) bei  $-78^\circ\text{C}$  die  $\alpha$ -Hydroxyhydrazone (*S,R,S*)-**2** mit guten *syn/anti*-Diastereoselektivitäten (87–95 % *syn*) und mit hoher asymmetrischer Induktion (81–92 % *de*)<sup>[17]</sup>. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man die Umlagerungsprodukte (*S,R,S*)-**2** in guten Ausbeuten (72–91 %) als schwachgelbe Flüssigkeiten. Die Silylierung der Hy-

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. D. Backhaus, Dr. J. Runsink  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888127

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalien-spenden.



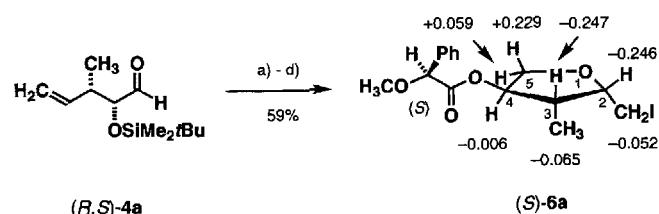
Schema 1. Asymmetrische [2,3]-sigmatropic Wittig-Umlagerung von SAEP-Hydrazenen zu Aldehyden und Cyanhydrinen. a) 2.5 Äquiv. LDA, THF/HMPA (5/1),  $-78^{\circ}C$ , 22 h,  $NH_4Cl$ , Säulenchromatographie; b) 2.4 Äquiv. TBDMSCl, 3 Äquiv. Imidazol, DMF, Raumtemperatur, 5–20 h, Säulenchromatographie; c) Ozon, Petrolether,  $-78^{\circ}C$ , 120–180 s mmol $^{-1}$ , Säulenchromatographie; d) HPLC zur Abtrennung der Unterschubisomere; e) 2.5 Äquiv. MMPP · 6  $H_2O$ , MeOH,  $0^{\circ}C$ , 30–90 min, Säulenchromatographie; f) 2 Äquiv. DIBAH, Toluol,  $-78^{\circ}C$ , 2 h, MeOH,  $0^{\circ}C$ , 2 h,  $H_2SO_4$ ,  $0^{\circ}C$ , 1 h, Säulenchromatographie.  $R^1, R^2$  siehe Tabelle 1.

droxyfunktion mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMSCl) in Dimethylformamid (DMF)<sup>[18]</sup> führt nach säulenchromatographischer Reinigung an desaktiviertem Kieselgel in unveränderten Isomerenverhältnissen und nahezu quantitativ zu den Hydrazonen (*S,R,S*)-3. Durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) kann der Diastereomerenüberschüß auf >98 % gebracht werden, und für das Hydrazon 3a gelingt so die Abtrennung der *anti*-Isomere. Das Überschubisomerkann auch auf der Stufe des  $\alpha$ -Hydroxyhydrazons (*S,R,S*)-2 durch Säulenchromatographie oder HPLC angereichert werden. Die Ozonolyse der geschützten Umlagerungsprodukte (*S,R,S*)-3 bei  $-78^{\circ}C$  in Petrolether liefert nach Flash-Chromatographie an Florisil die silylierten  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde (*R,S*)-4 in mittleren bis hohen Ausbeuten (55–84 %). Mit kleineren Resten  $R^1$  ist die Ausbeute niedriger (Tabelle 1), da dann auch die Doppelbindung ozonolysiert wird. Des weiteren tritt bei der Hydrazonspaltung mit Ozon eine teilweise Epimerisierung auf, so daß der *ee*-Wert der Aldehyde 4 um 4–12 % schlechter ist als der *de*-Wert der Ausgangshydrzone 3.

Durch Abspaltung des Auxiliars mit Magnesiummonoperoxyphthalat (MMPP)<sup>[19]</sup> sind die geschützten Cyanhydrine (*R,S*)-5 in guten Ausbeuten (86–95 %) zugänglich. Die anschließende Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) liefert die Aldehyde (*R,S*)-4 auf einem alternativen Weg. Dabei gelingt die Spaltung des Hydrazons zu (*R,S*)-4a in zwei Stufen mit höherer Gesamtausbeute als durch die direkte Ozonolyse (Tabelle 1). Da bei der zweistufigen Synthese keine nennenswerte Racemisierung eintritt, können die Aldehyde 4 in Enantiomerenüberschüssen von 94–97 % erhalten werden.

Die Diastereomerenüberschüsse der Hydrazine 2 und 3 wurden  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch, die Enantiomerenüberschüsse der Aldehyde 4 mit dem chiralen Cosolvens (–)-(*R*)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol  $^1H$ -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren der Racemate bestimmt. Die Racemate wurden analog durch [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung aus den entsprechenden *N,N*-Dimethyhydrazonen hergestellt.

Die absolute Konfiguration der Aldehyde 4 wurde durch Derivatisierung und durch Drehwertvergleich bestimmt. In einer vierstufigen Synthese wurden aus dem Aldehyd 4a die  $\alpha$ -Methoxyphenylessigsäureester (*R*)-6a bzw. (*S*)-6a hergestellt (Schema 2). Durch Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE)-Messungen wurde die relative Konfiguration des Überschubisomers<sup>[20]</sup> innerhalb des Tetrahydrofuranringes als 2,3-cis, 3,4-trans erhalten. Aus den durch den diamagnetischen Effekt der



Schema 2. Derivatisierung des Aldehyds 4a zur Bestimmung der absoluten Konfiguration. Angegeben sind die Differenzen der  $^1H$ -NMR-Verschiebungen von (*S*)-6a und (*R*)-6a ( $\Delta\delta = \delta(S) - \delta(R)$ ) bei 500 MHz; a)  $NaBH_4$ ,  $MeOH$ ,  $0^{\circ}C$ , 1 h; b)  $I_2$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Et_2O/H_2O$  (5/2), Raumtemperatur,  $H_2O$ , 18 h; c)  $MeOH$ ,  $HCl$ ,  $0^{\circ}C$ , 1 h; d) (*S*)- oder (*R*)- $\alpha$ -Methoxyphenylessigsäure, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), Dicyclohexylcarbodiimid (DCC),  $CH_2Cl_2$ , Raumtemperatur, 18 h, Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/4).

Phenylgruppe hochfeldverschobenen Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum folgt die absolute Konfiguration<sup>[21]</sup>, wie in der Formel (*S*)-6a angegeben, so daß dem Aldehyd 4a die Konfiguration *syn*-(2R,3S) zugeordnet wird. Die *syn*-Selektivität der [2,3]-sigmatropen Wittig-Umlagerung des Azaenolats von Hydrazon (*S*)-1 entspricht den Selektivitäten für andere Enolate<sup>[1,4–6]</sup>, wobei mehrere Modelle für die Übergangszustände

Tabelle 1. Durch [2,3]-sigmatropic Wittig-Umlagerung über die Hydrazine 2 und 3 hergestellte geschützte  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde 4 und Cyanhydrine 5.

$R^1$	$R^2$	Ausbeute 2/3 [%]	$syn$ [a] [%]	$de$ [b] [%]	Ausbeute 5 [%]	$[\alpha]_D^{20}$ (5) (c, $CHCl_3$ )	Ausbeute 4 [c] [%]	$[\alpha]_D^{20}$ (4) (c, $CHCl_3$ )	$ee$ [d] [%]
a	Me	86/93	95 [e]	91	96	+44.4 (1.0)	55 (82)	+15.1 (1.1)	96 ( <i>R,S</i> )
b	Me	72/94	-	81	86	+49.1 (1.0)	74 (73)	+7.5 (1.0)	95 ( <i>R</i> )
c	Et	81/92	92	92	91	+68.9 (1.1)	79 (77)	+26.3 (1.0)	97 ( <i>R,S</i> )
d	<i>n</i> Pr	91/93	92	92	88	+63.8 (1.1)	82 (81)	+28.9 (1.0)	94 ( <i>R,S</i> )
e	<i>i</i> Pr	91/96	87	91	95	+66.5 (1.0)	84 (82)	+26.1 (1.1)	95 ( <i>R,S</i> )

[a]  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch an 2 bestimmt. [b]  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch an 2 ermittelte *de*-Wert, der sich auf die beiden *syn*-Isomere bezieht; >98 % *de* nach Reinigung von 3 durch HPLC, im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 2 h) ist das Unterschubisomerk nicht mehr festzustellen. [c] Durch Ozonolyse von 3; in Klammern sind die Ausbeuten über zwei Stufen (Oxidation von 3 zu 5 mit MMPP und anschließende Reduktion zu 4 mit DIBAH (85–92 %)) angegeben. [d] Aus  $^1H$ -NMR-Experimenten mit (–)-(*R*)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol als Cosolvens (Varian-500MHz-Spektrometer) an den in zwei Stufen aus 3 erhaltenen Aldehyden 4. [e] >98 % *syn* nach Abtrennung der Unterschubisomere 3a durch HPLC, im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 2 h) sind die Unterschubisomere nicht mehr festzustellen.

vorgeschlagen wurden<sup>[22]</sup>. Die Derivatisierung (Schema 2, a)–c)) des Aldehyds **4a** (57% *de*)<sup>[17]</sup> führt nach Veresterung mit (*R*)-(–)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylessigsäurechlorid (MTPACl) zum entsprechenden Mosher-Ester. Durch die NMR-spektroskopische Untersuchung wird die absolute Konfiguration des Überschusisomers bestätigt (modifizierte Mosher-Methode<sup>[23]</sup>). Ein Vergleich des Drehwerts des durch Reduktion mit Natriumborhydrid und anschließende Abspaltung der Silylschutzgruppe mit HCl in Methanol aus **4a** (96% *de*, >98% *syn*) hergestellten 3-Methylpent-4-en-1,2-diols ( $[\alpha]_D^{20} = -40.4$  (*c* = 0.85 in  $\text{CHCl}_3$ )) mit dem Literaturwert<sup>[24]</sup> bestätigte die (2*R*,3*S*)-Konfiguration.

Durch Überführung des Aldehyds **4b** in den (*R*)- und den (*S*)- $\alpha$ -Methoxyphenylessigsäureester wurde seine absolute Konfiguration als (2*R*) ermittelt. Die absolute Konfiguration der Aldehyde **4c**–e wurde unter der Annahme eines einheitlichen Reaktionsverlaufs zugeordnet.

Durch die hier vorgestellte asymmetrische [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung von SAEP-Hydrazenen werden geschützte,  $\gamma$ , $\delta$ -ungesättigte  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde und Cyanhydrine mit variabler Substitution in der  $\beta$ -Position *syn*-diastereo- und enantioselektiv zugänglich. Die Doppelbindungs-, Aldehyd-, Cyanid- und OH- bzw. Cyanhydrin-Funktionalitäten in diesen Produkten sollten für die Synthese von optisch aktiven Synthesebausteinen für die Natur- und Wirkstoffsynthese genutzt werden können.

### Experimentelles

**2**: Zu 2.7 mmol Diisopropylamin in 2 mL wasserfreiem THF werden unter Argon bei 0 °C 1.6 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Nach 15 min werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL THF aufgenommen. Nach Zugabe von 1 mL HMPA wird auf –78 °C gekühlt und 1 mmol des Hydrazons (*S*)-1, gelöst in 1 mL THF, zugegeben. Nach 22 h bei –78 °C (für **2b** 6 h bei –78 °C, dann 15 min bei 0 °C) wird durch die Zugabe von 20 mL gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser und die wäßrige mehrmals mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wird flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/2).

Silylierung der Hydroxyfunktion: 1 mmol des Hydrazons **2** wird in 5 mL DMF gelöst, mit 2.4 mmol TBDMSCl sowie 3 mmol Imidazol versetzt und 5–20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wird Petrolether zugegeben, mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/40, 2.5% Triethylamin). Das Überschusisomer kann durch HPLC (Fertigsäule Kieselgel 7  $\mu$ , Länge 250 mm, Durchmesser 25 mm, Ether/Petrolether 3/97 bis 5/95) angereichert werden.

Ozonolyse des Hydrazons **3** zum Aldehyd **4**: 1 mmol des Hydrazons wird in ca. 40 mL Petrolether gelöst und auf –78 °C gekühlt. Man leitet Ozon durch die Reaktionslösung und unterbricht die Ozonolyse zur dünnschichtchromatographischen Kontrolle des Reaktionsverlaufs durch Einleiten von Argon. Nach beendeter Reaktion (120–180 s) wird im Argonstrom auf 0 °C aufgetaut. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Florisil, Ether/Petrolether 1/40 bis 1/60).

Spaltung des Hydrazons **3** zum Nitril **5**: 2 mmol Hydrazon werden in 40 mL Methanol gelöst und 5 mmol MMPP · 6  $\text{H}_2\text{O}$  bei 0 °C zugegeben. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle, 30–90 min) wird Ether sowie gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zugefügt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/40).

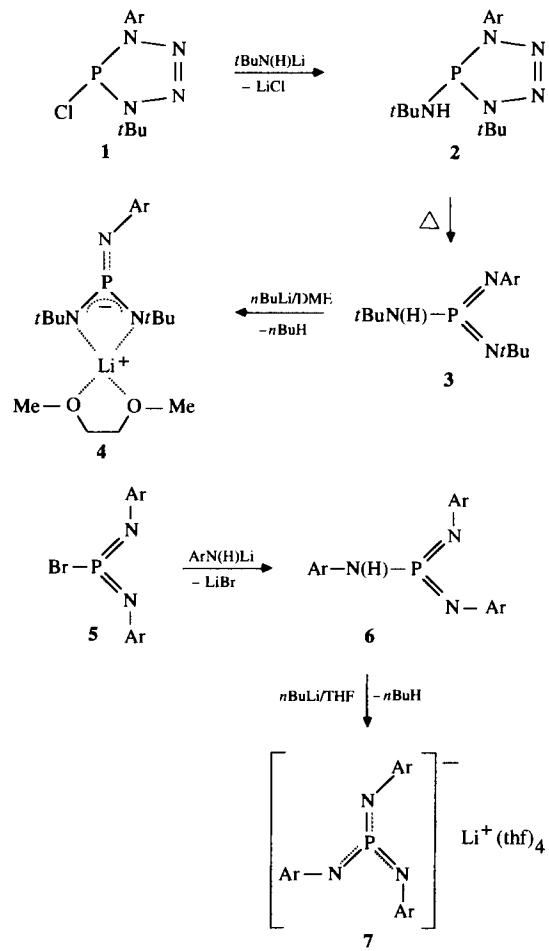
Reduktion des Nitrils **5** zum Aldehyd **4**: Die Reaktion wird wie in Lit. [13] beschrieben durchgeführt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Florisil, Ether/Petrolether 1/40) [25].

Eingegangen am 21. Mai 1994 [Z 6957]

[1] Übersichten: a) K. Mikami, T. Nakai, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 885; b) R. Brückner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1506; c) K. Mikami, T. Nakai, *Synthesis* **1991**, 594; d) R. Brückner, *Kontakte (Darmstadt)* **1991**, (2) 3; *ibid* (3) 3; e) J. A. Marshall in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I.

- Fleming), Pergamon Press, London, 1991, S. 975; jüngere Beispiele: f) E. J. Verner, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 375; g) R. Hoffmann, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1471; h) *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 647; i) K. Tomooka, T. Iyurashi, W. Watanabe, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5795; j) H. Sakai, K. Fujimoto, T. Nakai, *Chem. Lett.* **1993**, 1397; k) K. Brickmann, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1227; l) D. Goeppel, I. Münster, R. Brückner, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3687; m) H. Audrian, T. Skydstrup, G. Ulibarri, C. Riche, A. Chiarone, D. S. Grieson, *ibid* **1994**, *50*, 1462.
- [2] Zu stereoselektiven [2,3] Wittig-Umlagerungen racemischer Keton-*N,N*-dimethylhydrazone siehe a) M. Koreeda, J. I. Luengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5572; b) *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5419.
- [3] Literatur bis 1991 siehe Lit. [1a–e]; jüngere Literatur: a) D. S. Keegan, M. M. Midland, R. T. Werley, J. I. McLoughlin, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1185; b) C. L. Gwin, F. X. Webster, J. Kallmerten, *ibid.* **1991**, *56*, 2953; c) J. A. Marshall, X.-Y. Wang, *ibid.* **1991**, *56*, 4913; d) N. Sin, J. Kallmerten, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 753; e) M. H. Kress, B. F. Kuller, Y. Kishi, *ibid.* **1993**, *34*, 8047; f) S. Y. Wei, K. Tomooka, T. Nakai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1025; g) Z.-Q. You, M. Koreeda, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2597; h) H. Okamura, S. Kuroda, S. Ikegami, K. Tomika, Y. Sujimoto, S. Sakaguchi, Y. Ho, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10531; i) J. A. Marshall, Y. Tang, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3233.
- [4] a) H. Priecke, R. Brückner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 278; b) E. Nakai, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4587; c) R. Brückner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 703; d) H. Priecke, R. Brückner, *ibid.* **1990**, *123*, 153; e) K. Tomooka, M. Watanabe, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7353; f) S. W. Scheuplein, A. Kusche, K. Harms, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 917; g) K. Tomooka, K. Ishikawa, T. Nakai, *Synlett* **1993**, 527.
- [5] O. Takahashi, K. Mikami, T. Nakai, *Chem. Lett.* **1987**, 69.
- [6] a) K. Mikami, O. Takahashi, T. Kasuga, T. Nakai, *Chem. Lett.* **1985**, 1729; b) M. Uchikawa, T. Hanamoto, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4577.
- [7] a) K. Mikami, F. Fujimoto, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 6011; b) K. Mikami, T. Kasuga, K. Fujimoto, T. Nakai, *Tetrahedron* **1986**, *27*, 4185.
- [8] a) J. Brocard, M. Mahmoudi, L. Perlinski, L. Maciejewski, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2549; b) M. Uemura, H. Nishimura, Y. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C3.
- [9] a) T. Mukaiyama, Y. Sakito, *Chem. Lett.* **1979**, 1027; b) T. Mukaiyama, Y. Sakito, S. Tamaka, M. Asami, *ibid.* **1980**, 1223; c) D. C. Baker, L. D. Hawkins, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2179; d) J.-C. Depezay, Y. LeMerrer, C. Gravier-Peltier, D. Micas-Languin, F. Mestre, A. Duréault, *ibid.* **1989**, *54*, 2409; e) C. J. Sih, C.-Q. Han, D. DiTullio, Y.-F. Wang, *ibid.* **1986**, *51*, 1253; f) M. Hirami, H. Hioki, S. Ho, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3125; g) C. H. Heathcock, K. Takai, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3247; h) K. Mikami, T.-P. Loh, T. Naka, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 13.
- [10] a) B. R. Mathews, H. Gountzos, W. R. Jackson, K. G. Watson, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5157; b) T. Ziegler, B. Horsch, F. Effenberger, *Synthesis* **1990**, 575; c) F. Effenberger, *Microbial Reagents in Organic Synthesis* **1992**, *381*, 25.
- [11] a) H. Gudeon, R. Hill, E. Isaacs, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1926; b) D. Lauscher, D. Enders, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] a) W. R. Jackson, H. A. Jacobs, G. S. Jayatilake, B. R. Mathews, K. G. Watson, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 2045; b) W. R. Jackson, H. A. Jacobs, B. R. Mathews, G. S. Jayatilake, K. G. Watson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1447.
- [13] M. Hayashi, T. Toshiga, K. Nakatani, K. Ono, N. Oguni, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2821, zit. Lit.
- [14] a) F. Effenberger, U. Stelzer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 873; b) P. Zandbergen, J. Brusse, A. van der Gen, C. G. Kruse, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 769; c) Zu enzymatischen Reaktionen von optisch aktiven Cyanhydrinen siehe F. Effenberger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1555.
- [15] D. Enders, H. Kipphardt, P. Gerdts, L. J. Breña-Valle, V. Bushan, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 691.
- [16] a) Synthese der Hydrazone (*S*-1): Die durch Umsetzung der Allylalkohole mit Bromessigsäureethylester, Bromacetaldehydiethylacetal oder 3-Chlor-1,2-propandiol und nachfolgende Reduktion mit DIBAH, saure Acetalsspaltung oder Diolspaltung mit Natriumperiodat erhaltenen Aldehyde werden mit SAEP zum Hydrazon (*S*-1) umgesetzt; b) Natriumperiodatspaltung: H. Dumas, Y. Vo-Quang, F. Le Goffic, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 34.
- [17] Bei der Umlagerung des sterisch weniger anspruchsvollen, zu (*S*-1) analogen (*S*-1)-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin(SAMP)-Hydrazons werden deutlich niedrigere asymmetrische Induktionen erzielt (93% *syn*, 57% *de*).
- [18] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- [19] A. Plant, D. Enders, unveröffentlichte Ergebnisse. Zur oxidativen MMPP-Spaltung von Ketonhydrazonen siehe D. Enders, A. Plant, *Synlett* **1990**, 725.
- [20] Die *cis*-Selektivität der 1od-Cyclisierung beträgt 75%.
- [21] a) B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2370; b) L. A. Paquette, C. L. Lau, *ibid.* **1987**, *52*, 1635; M. Adamczeski, E. Quiñoa, P. Crews, *ibid.* **1990**, *55*, 240; c) D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441; d) T. Pekh, E. Lippmaa, M. Lopp, A. Paju, B. C. Borer, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1527.

- [22] a) K. Mikami, Y. Kimura, N. Kishi, T. Nakai, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 279; b) K. Mikami, T. Nakai in *Physical Organic Chemistry 1986* (Hrsg.: M. Kobayashi), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 153; c) Y.-D. Wu, K. N. Houk, J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1421.  
 [23] a) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512; b) I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *ibid.* **1991**, *113*, 4092; c) *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1296; d) T. Hamada, T. Kusumi, M. O. Ishitsuka, H. Kakisawa, *Chem. Lett.* **1992**, *33*; e) M. Mori, F. Saitoh, N. Uesaka, M. Shibasaki, *ibid.* **1993**, *213*; f) Y. Inouye, Y. Sugo, T. Kusumi, N. Fusetani, *ibid.* **1994**, *419*.  
 [24] R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gegnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5071;  $[\alpha]_D = -30.6$  ( $c = 1.21$  in  $\text{CHCl}_3$ ).
- [25] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und passende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS).

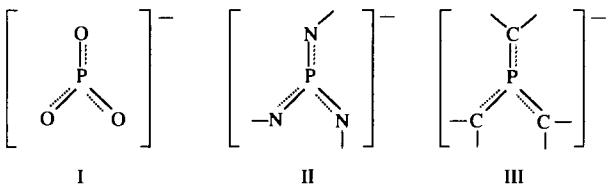


## Monomere Tris(imino)metaphosphate\*\*

Edgar Niecke\*, Matthias Frost, Martin Nieger, Volker von der Gönna, Alexander Ruban und Wolfgang W. Schoeller

Herrn Professor Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Existenz von monomerem Metaphosphat **I** in der Gasphase<sup>[11]</sup> und in Matrix<sup>[12]</sup> ist gut dokumentiert. Darüber hinaus wird **I** in Mechanismen von Phosphorylierungsreaktionen in Lösung diskutiert<sup>[3]</sup>. Theoretische Arbeiten zu **I** sowie zu Anionen vom Typ  $[\text{PXYZ}]^-$  ( $\text{X}, \text{Y}, \text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{CH}_2$ ) deuten auf deren ungewöhnliche elektronische Eigenschaften hin<sup>[4]</sup>; bislang wurde nur ein Vertreter vom Typ **III** in Form seines Lithiumsalzes isoliert und strukturell charakterisiert<sup>[5, 6]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur der Lithiumsalze von Tris(imino)metaphosphaten **II**, die abhängig von ihren Substituenten als Lithiumkomplexe<sup>[7]</sup> oder als getrennte Ionen vorliegen.



Die Reaktion des Chlordihydrotetrazaphosphols **1**<sup>[8]</sup> ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ) mit Lithium-*tert*-butylamid liefert das Amin **2**, das thermisch unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung in das Aminebis(imino)phosphoran **3** überführt werden kann. Die nachfolgende Metallierung mit *n*-Butyllithium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) gibt den Lithiumkomplex **4** des Tris(imino)metaphosphats. Das freie Anion in **7** konnte aus Brombis(imino)phosphoran **5**<sup>[9]</sup> durch  $\text{Br}/\text{NAr}$ -Austausch zu **6** und anschließende Metallierung in Tetrahydrofuran (THF) gewonnen werden.

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Frost, Dr. M. Nieger, Dr. V. von der Gönna, Dr. A. Ruban  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
 Telefax: Int. + 228/73-5327

Prof. Dr. W. W. Schoeller  
 Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Zusammensetzung und die Konstitution der Vorstufen **2**, **3** und **6** folgen aus dem hochauflösten Massenspektrum (Molekülpeak) und den Ergebnissen multinukleärer NMR-Messungen. Die Struktur der Lithiumtris(imino)metaphosphate **4** und **7** konnte durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden<sup>[10]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Lithiumkomplexes **4** im Kristall. Das Phosphoratom ist durch die Nachbaratome trigonal planar koordiniert. In dieser Ebene liegen ebenfalls die mit den Stickstoffatomen verknüpften Kohlenstoffatome der Substituenten, von denen die beiden *tert*-Butylgruppen an N1 und N2

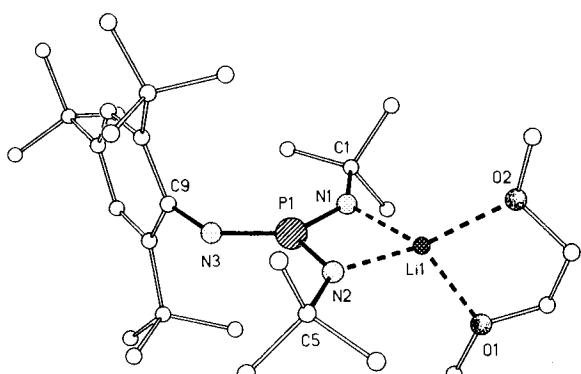


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1-N1 155.4(2), P1-N2 156.7(2), P1-N3 154.3(2), N1-Li1 202.1(5), N2-Li1 197.9(5); N1-P1-N2 105.3(1), N2-P1-N3 121.1(1), N1-P1-N3 133.6(1), P1-N1-Li1 88.4(2), P1-N2-Li1 89.6(2), N1-Li1-N2 76.6(2), P1-N1-C1 139.7(2), P1-N2-C5 131.1(2), P1-N3-C9 131.9(2).