

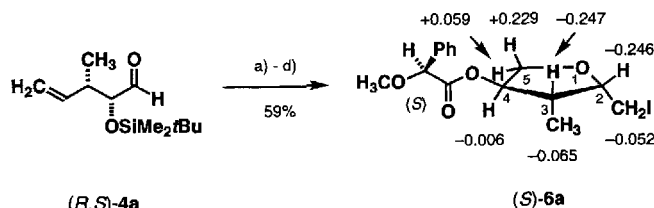
Schema 1. Asymmetrische [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung von SAEP-Hydrazonen zu Aldehyden und Cyanhydrinen. a) 2.5 Äquiv. LDA, THF/HMPA (5/1), $-78^\circ C$, 22 h, NH_4Cl , Säulenchromatographie; b) 2.4 Äquiv. TBDMSCl, 3 Äquiv. Imidazol, DMF, Raumtemperatur, 5–20 h, Säulenchromatographie; c) Ozon, Petrolether, $-78^\circ C$, 120–180 $mmol^{-1}$, Säulenchromatographie; d) HPLC zur Abtrennung der Unterschüßisomere; e) 2.5 Äquiv. MMPP $\cdot 6 H_2O$, 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)^[18] 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 Diastereomerenüberschuß auf $>98\%$ gebracht werden, und für das Hydrazone 3a gelingt so die Abtrennung der *anti*-Isomere. Das Überschüßisomer kann auch auf der Stufe des α -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 α -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)^[19] 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 Hydrazone 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*-Dimethylhydrazonen hergestellt.

Die absolute Konfiguration der Aldehyde 4 wurde durch Derivatisierung und durch Drehwertvergleich bestimmt. In einer vierstufigen Synthese wurden aus dem Aldehyd 4a die α -Methoxyphenylessigsäureester (*R*)-6a bzw. (*S*)-6a hergestellt (Schema 2). Durch Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE)-Messungen wurde die relative Konfiguration des Überschüßisomers^[20] 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*)- α -Methoxyphenylessigsäure, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 18 h, Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/4).

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

Tabelle 1. Durch [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung über die Hydrazone 2 und 3 hergestellte geschützte α -Hydroxyaldehyde 4 und Cyanhydrine 5.

	R^1	R^2	Ausbeute 2/3 [%]	<i>syn</i> [a] [%]	<i>de</i> [b] [%]	Ausbeute 5 [%]	$[\alpha]_D^{20}$ (5) (c, $CHCl_3$)	Ausbeute 4 [c] [%]	$[\alpha]_D^{20}$ (4) (c, $CHCl_3$)	<i>ee</i> [d] [%]
a	Me	H	86/93	95 [e]	91	96	+44.4 (1.0)	55 (82)	+15.1 (1.1)	96 (<i>R,S</i>)
b	Me	Me	72/94	-	81	86	+49.1 (1.0)	74 (73)	+7.5 (1.0)	95 (<i>R</i>)
c	Et	H	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	H	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	H	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 ermittelter *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 Unterschüßisomer 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 Unterschüßisomere 3a durch HPLC, im ^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, 2 h) sind die Unterschüßisomere nicht mehr festzustellen.

vorgeschlagen wurden^[22]. Die Derivatisierung (Schema 2, a)–c)) des Aldehyds **4a** (57% *de*)^[17] führt nach Veresterung mit (*R*)-(–)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenyllessigsäurechlorid (MTPACl) zum entsprechenden Mosher-Ester. Durch die NMR-spektroskopische Untersuchung wird die absolute Konfiguration des Überschussisomers bestätigt (modifizierte Mosher-Methode^[23]). 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 CHCl₃)) mit dem Literaturwert^[24] bestätigte die (2*R*,3*S*)-Konfiguration.

Durch Überführung des Aldehyds **4b** in den (*R*)- und den (*S*)- α -Methoxyphenyllessigsäureester 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-Hydrazonen werden geschützte, γ,δ -ungesättigte α -Hydroxyaldehyde und Cyanhydrine mit variabler Substitution in der β -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

α -Hydroxyhydrazone **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, zuge tropft. 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 NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser und die wäßrige mehrmals mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend eingedunstet. 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 (dünn-schichtchromatographische Kontrolle) wird Petrolether zugegeben, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/40, 2.5% Triethylamin). Das Überschussisomer kann durch HPLC (Fertigsäule Kieselgel 7 μ , 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 dünn-schichtchromatographischen Kontrolle des Reaktionsverlaufs durch Einleiten von Argon. Nach beendeter Reaktion (120–180 s) wird im Argonstrom auf 0 °C aufgetaut. Die Reaktionslösung wird eingedunstet 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 H₂O bei 0 °C zugegeben. Nach beendeter Reaktion (dünn-schichtchromatographische Kontrolle, 30–90 min) wird Ether sowie gesättigte NaHCO₃-Lösung zugefügt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. 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. Brückmann, 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. Grierson, *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. [1 a–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. Priepke, 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. Priepke, 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. Depey, Y. LeMerrer, C. Gravier-Pelletier, 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, R. 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. Tshiga, 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. Gerdes, 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 Bromessigsäurethylester, Bromacetaldehyddiethylacetal oder 3-Chlor-1,2-propandiol und nachfolgende Reduktion mit DIBALH, saure Acetalspaltung oder Diolsplaltung mit Natriumperiodat erhaltenen Aldehyde werden mit SAEP zum Hydrazon (*S*)-**1** umgesetzt; b) Natriumperiodatsplaltung: H. Dumas, Y. Vo-Quang, F. Le Goffic, *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **1989**, 34.
- [17] Bei der Umlagerung des sterisch weniger anspruchsvollen, zu (*S*)-**1a** 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-Splaltung von Ketonhydrazonen siehe D. Enders, A. Plant, *Synlett* **1990**, 725.
- [20] Die *cis*-Selektivität der Iod-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. Adamczieski, E. Quiñoá, 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.

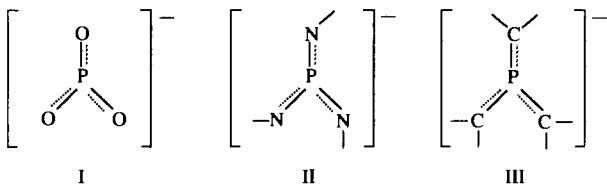
- [22] a) K. Mikami, Y. Kimura, N. Kishi, T. Nakai, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 279; b) K. Mikami, T. Nakai in *Physical Organic Chemistry 1986* (Hrsg.: M. Kobayashi), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 153; c) Y.-D. Wu, K. N. Houk, J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1421.
- [23] a) J. 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; [α]_D = -30.6 (c = 1.21 in CHCl₃).
- [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

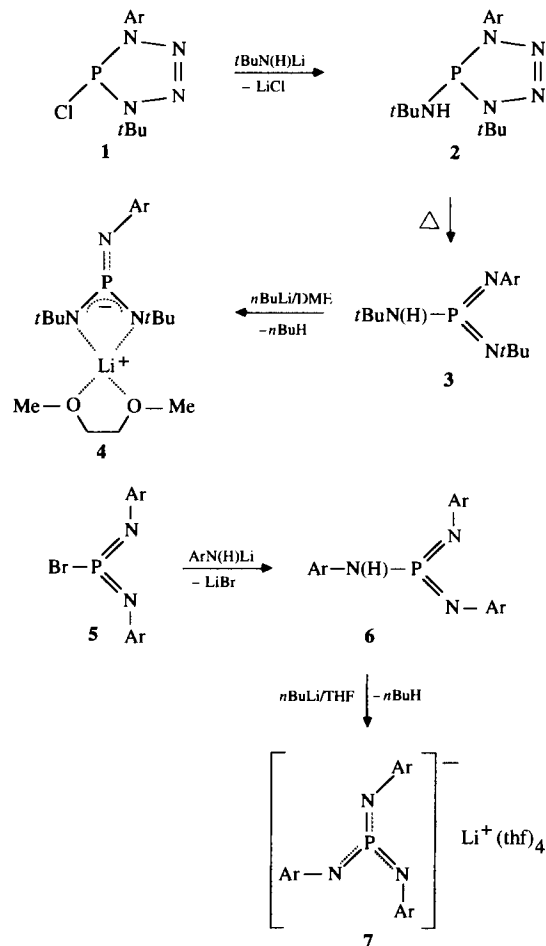
Die Existenz von monomerem Metaphosphat **I** in der Gasphase^[1] und in Matrix^[2] ist gut dokumentiert. Darüber hinaus wird **I** in Mechanismen von Phosphorylierungsreaktionen in Lösung diskutiert^[3]. Theoretische Arbeiten zu **I** sowie zu Anionen vom Typ [PXYZ]⁻ (X, Y, Z = O, S, CH₃) deuten auf deren ungewöhnliche elektronische Eigenschaften hin^[4]; bislang wurde nur ein Vertreter vom Typ **III** in Form seines Lithiumsalzes isoliert und strukturell charakterisiert^[5,6]. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur der Lithiumsalze von Tris(imino)metaphosphaten **II**, die abhängig von ihren Substituenten als Lithiumkomplexe^[7] oder als getrennte Ionen vorliegen.



Die Reaktion des Chlordihydro-tetrazaphosphols **1**^[8] (Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) mit Lithium-*tert*-butylamid liefert das Amin **2**, das thermisch unter N₂-Eliminierung in das Aminobis(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**^[9] durch Br/NHAr-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 hochaufgelösten Massenspektrum (Molekülpeak) und den Ergebnissen multinuclearer NMR-Messungen. Die Struktur der Lithiumtris(imino)metaphosphate **4** und **7** konnte durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden^[10]. 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

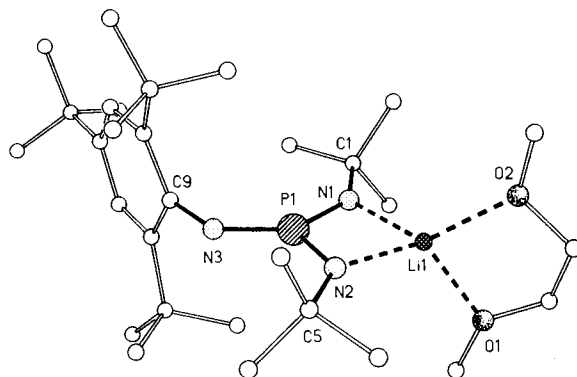


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 155.4(2), P1-N2 156.7(2), P1-N3 154.3(2), N1-Li1 202.1(5), N2-Li1 197.9(5), N1-P1-N2 105.3(1), N2-P1-N3 121.1(1), N1-P1-N3 133.6(1), P1-N1-Li1 88.4(2), P1-N2-Li1 89.6(2), N1-Li1-N2 76.6(2), P1-N1-C1 139.7(2),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