

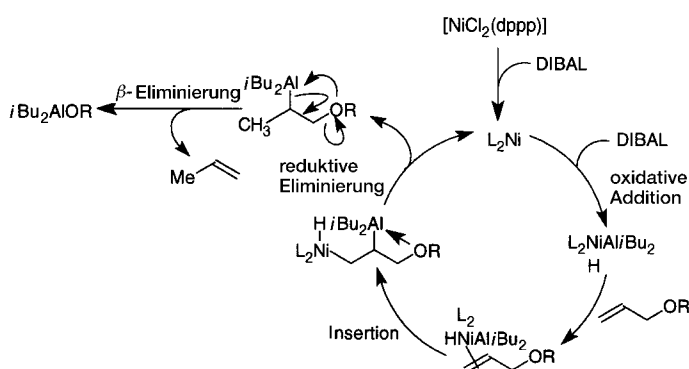


Tabelle 1.  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ -katalysierte Desallylierung einfacher Monoallyl-ether.

Nr.	Edukt	R	Solvens	$t$ [h]	Produkt	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>1a</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Toluol <sup>[b]</sup>	2	<b>2a</b>	90
2	<b>1a</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	2	<b>2a</b>	86
3	<b>1a</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	THF <sup>[b]</sup>	2	<b>2a</b>	88
4	<b>1a</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	2	<b>2a</b>	90
5	<b>1a</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	THF/EtOH (4:1) <sup>[c]</sup>	2	<b>2a</b>	82
6	<b>1b</b>	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	2	<b>2b</b>	85
7	<b>1c</b>	(L)-Menthyl	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	3	<b>2c</b>	97
8	<b>1d</b>	Cholesteryl	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	2	<b>2d</b>	95
9	<b>1e</b>	1-Adamantyl	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	3	<b>2e</b>	80

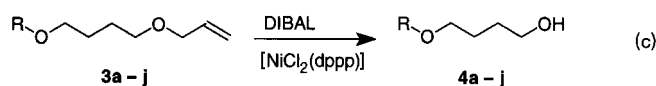
[a] Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel. [b] Mit DIBAL (1.5 Äquiv.) und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  (1 Mol-%) bei 0 °C → RT. [c] Mit NaBH<sub>4</sub> (3.0 Äquiv.) und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  (4 Mol-%) bei 0 °C → RT.

Spektroskopie (300 MHz) verfolgt. Die Signale der allylischen Methylgruppe überlappten zwar mit anderen, aber die Signale dreier olefinischer Protonen, die Propen zugeordnet werden können,<sup>[6]</sup> waren klar bei 5.81 (m, 1 H), 5.02 (br d, 1 H,  $J = 17.3$  Hz) und 4.93 ppm (br d, 1 H,  $J = 10.2$  Hz) zu unterscheiden, was auf einen Nickel-katalysierten Hydroaluminierungs-Eliminierungs-Mechanismus<sup>[7]</sup> hinweist (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Nickel-katalysierte Spaltung von Allylethern mit DIBAL.

Die Spaltung der Diether **3a–j** mit einer Allylgruppe an der einen und einer anderen Schutzgruppe an der anderen OH-Gruppe erfolgte ebenfalls chemoselektiv am allylischen Ende, in einigen Fällen mußten die Reaktionsbedingungen jedoch verändert werden [Gl. (c); Tabelle 2]. Die Umsetzung

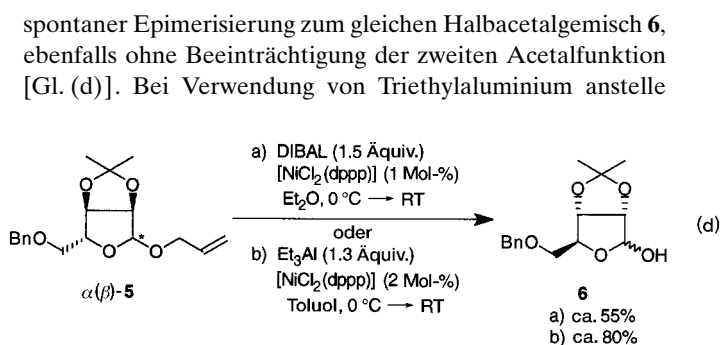


von **3a–g** lieferte in exzellenten Ausbeuten **4a–g** mit Ausnahme der Diallylverbindung **3d**, bei der eine doppelte Desallylierung stattfand. **3e** reagierte trotz des Prenylrestes am anderen Ende selektiv an der Allylgruppe. Obwohl Acetale sonst empfindlich gegen DIBAL sind,<sup>[8,9]</sup> wurden auch die Methoxymethyl(MOM)- und Tetrahydropyranyl(THP)-Ether (**3f** bzw. **3g**) selektiv am allylischen Ende gespalten. Die Reaktion der diastereomeren Furanoseallyl-acetale  $\alpha$ -**5** und  $\beta$ -**5** führte nach selektiver Desallylierung und

Tabelle 2.  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ -katalysierte Desallylierung von Diethern.

Nr.	Edukt	R	Solvens	Produkt	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>3a</b>	<i>t</i> BuMe <sub>2</sub> Si	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4a</b>	92
2	<b>3b</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4b</b>	95
3	<b>3c</b>	Benzyl	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4c</b>	95
4	<b>3d</b>	Allyl	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4d</b>	51
5	<b>3e</b>	Prenyl	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4e</b>	80
6	<b>3f</b>	MOM	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4f</b>	90
7	<b>3g</b>	THP	Et <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	<b>4g</b>	89
8	<b>3h</b>	Acetyl	THF/EtOH (4:1) <sup>[c]</sup>	<b>4h</b>	73
9	<b>3i</b>	Pivaloyl	THF/EtOH (4:1) <sup>[c]</sup>	<b>4i</b>	85
10	<b>3j</b>	Benzoyl	THF/EtOH (4:1) <sup>[c]</sup>	<b>4j</b>	80

[a] Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel. [b] Mit DIBAL (1.5 Äquiv.) und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  (1 Mol-%) bei 0 °C → RT, 2 h. [c] Mit NaBH<sub>4</sub> (4.0 Äquiv.) und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  (4 Mol-%) bei 0 °C → RT.



von DIBAL verlief die Umsetzung jedoch mit wesentlich besserer Ausbeute, weil die Halbacetal-Funktionalität von **6** gegen Et<sub>3</sub>Al stabiler ist. Auch die Acetyl-, Pivaloyl- und Benzoyl-ester **3h–j** sind nicht kompatibel mit DIBAL, mit NaBH<sub>4</sub> in THF/Ethanol konnte aber in guten Ausbeuten eine selektive Abspaltung der Allylgruppe unter Bildung der Hydroxyester **4h–j** erreicht werden (Tabelle 2, Nr. 8–10).

Auch in Allylethern substituierter Allylalkohole wird die Allylether-Schutzgruppe chemoselektiv gespalten [Gl. (e);

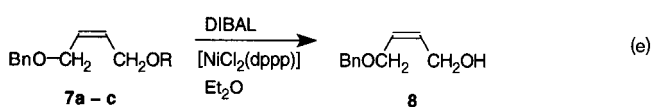


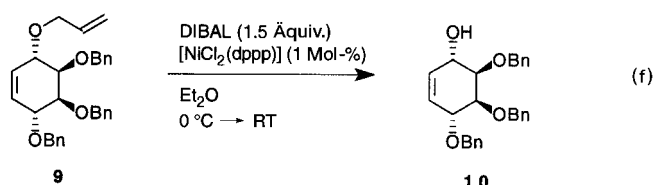
Tabelle 3]. So erfolgte die Reaktion bei (Z)-Allyl(4-benzyl-oxy-2-butenyl)ether **7a** selektiv nur an der unsubstituierten Allylgruppe und lieferte in guter Ausbeute den entsprechenden Allylalkohol **8a**. Aus dem Ether **9** wurde die unsubstituierte Allylgruppe ebenfalls glatt unter Bildung des sekun-

Tabelle 3.  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ -katalysierte Desallylierung von Diallylethern.

Nr.	Edukt	R	$t$ [h]	Produkt	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>7a</b>	Allyl	2 <sup>[b]</sup>	<b>8a</b>	71
2	<b>7b</b>	Prenyl	12 <sup>[b]</sup>	<b>8b</b>	0 <sup>[c]</sup>
3	<b>7c</b>	Benzyl	12 <sup>[b]</sup>	<b>8c</b>	0 <sup>[c]</sup>

[a] Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel. [b] In Et<sub>2</sub>O mit DIBAL (1.5 Äquiv.) und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  (1 Mol-%) bei 0 °C → RT. [c] Es wurde unverändertes Edukt erhalten.

dären Allylalkohols **10** in 93 % Ausbeute abgespalten [Gl. (f)]. Dagegen trat bei den (Z)-4-Benzyloxy-2-butenyl-



prenyl- und -benzylethern **7b** bzw. **7c** unter diesen Bedingungen keine Reaktion ein (Tabelle 3).

Das beschriebene Verfahren, das auf einer Nickel-katalysierten Hydroaluminierungs-Eliminierungs-Reaktion beruht, ermöglicht also die selektive Desallylierung unterschiedlicher Allylether. Wegen seiner einfachen Durchführbarkeit und Chemo-selektivität kann es die Möglichkeiten für den Einsatz der Allylethergruppe zum Schutz vieler Hydroxyverbindungen erweitern.

### Experimentelles

Zu einer gerührten Lösung von **1a** (100 mg, 0.6 mmol) und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  (3 mg, 6  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL) wurde bei 0 °C unter Argon tropfenweise DIBAL (1.5 M in Toluol, 600  $\mu\text{L}$ , 0.9 mmol) gegeben. Nach 5 min Rühren wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Dann wurde mit 3 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, die Reaktion durch Zugabe von 600  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  gestoppt, 1 h gerührt, anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und durch Kieselgur (Celite) filtriert. Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck und Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel (3 g,  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan 1/4 [v/v]) lieferte reines **2a** (68 mg, 90 %).

Eingegangen am 26. September 1997 [Z10975]

**Stichwörter:** Allylether • Aluminium • Nickel • Schutzgruppen • Spaltungsreaktionen

- [1] Neuere Übersicht: F. Guibe, *Tetrahedron* **1997**, 53, 13509–13556.
- [2] Monographien: a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**; b) P. J. Kocienski, *Protective Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [3] H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*, Plenum, New York, **1988**.
- [4] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1002–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 943–1026.
- [5] Über die Nickel-katalysierte reduktive Spaltung cyclischer Allylether mit DIBAL wurde bereits berichtet: M. Lautens, P. Chin, S. Ma, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 532–533.
- [6]  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Propen (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.73$  (m, 1H), 4.97 (m, 1H), 4.88 (m, 1H), 1.72 (dt, 3H); A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 231–236.
- [7] J. Eisch in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 733–761.
- [8] Übersicht: E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617–630.
- [9] Beispiele unserer Arbeiten: a) S. Takano, M. Akiyama, S. Sato, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1983**, 1593–1596; b) S. Takano, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Heterocycles* **1983**, 20, 2237–2238; c) S. Takano, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 791–794; d) S. Takano, A. Kurotaki, Y. Sekiguchi, S. Satoh, M. Hirama, K. Ogasawara, *Synthesis* **1986**, 811–817; e) S. Takano, S. Satoh, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 59–60.
- [10] Toluol kann statt  $\text{Et}_2\text{O}$  verwendet werden. Allerdings verliert eine Lösung von DIBAL und  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$  in Toluol auch bei –20 °C innerhalb einer Woche ihre Wirksamkeit.

## Das erste delokalisierte Phosphol mit planar dreifach koordiniertem Phosphoratom: 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol

F. Geoffrey N. Cloke, Peter B. Hitchcock, Philip Hunnable, John F. Nixon,\* László Nyulászi,\* Edgar Niecke\* und Vera Thelen

Die allgemein akzeptierte Ansicht, Phosphole seien nicht aromatisch,<sup>[1,2]</sup> muß nun im Lichte des ersten, im folgenden vorgestellten vollständig delokalisierten 1,2,4-Triphosphols mit planar dreifach koordiniertem Phosphoratom revidiert werden. Theoretische Betrachtungen sagen für ein planares Phosphol eine starke Aromatizität voraus<sup>[3,4]</sup> und daß die Planarität durch teilweisen<sup>[5,6]</sup> oder vollständigen Ersatz<sup>[6–8]</sup> von CH-Gruppen durch zweifach koordinierte Phosphoratom im fünfgliedrigen Phospholring erreicht werden kann. Sowohl die Winkelsumme (342°)<sup>[9]</sup> als auch das komplexchemische Verhalten<sup>[10,11]</sup> des kürzlich beschriebenen 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-di-*tert*-butyl-1,2,4-triphosphols **1** zeigen tatsächlich die erwartete Zunahme der Planarität am dreifach koordinierten Phosphoratom und die größere Aromatizität des Ringsystems. Ebenso hat die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten<sup>[12–15]</sup> am dreifach koordinierten Phosphoratom charakteristische Veränderungen im Photoelektronenspektrum<sup>[16]</sup> und in der chemischen Reaktivität<sup>[15]</sup> zur Folge, was sich darin zeigte, daß **1** das erste Phosphol ist, das eine elektrophile Substitution eingeht. Die von Schmidpeter et al. beschriebenen Phosphole mit einer elektronenziehenden Gruppe<sup>[17,18]</sup> wiesen NMR-spektroskopische Eigenschaften<sup>[17]</sup> oder Strukturmerkmale (Winkelsumme am dreifach koordinierten Phosphoratom: 338°),<sup>[18]</sup> die mit einer Abflachung der Phosphorpyramide übereinstimmen. Allerdings wurde bislang keine zur vollständigen Aromatizität führende völlige Einebnung des Phosphols erreicht.

Durch Umsetzung des kürzlich beschriebenen<sup>[19]</sup> 3,5-Bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphospholid-Anions **2** mit  $(\text{SiMe}_3)_2\text{CHBr}$  in 1,2-Dimethoxyethan (DME) ist das gelbe 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol **3** leicht zu erhalten [Gl. (a)]. Wie anzunehmen war, zeigt **3** im Massenspektrum bei  $m/z$  422 den Molekülpeak, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die erwarteten vier Signale und im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum drei Signale im Verhältnis 2:1:1. Allerdings unter-

[\*] J. F. Nixon, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnable  
School of Chemistry, Physics and Environmental Sciences  
University of Sussex  
Brighton, Sussex, BN1 9QJ (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1273-677196  
E-mail: j.nixon@sussex.ac.uk  
L. Nyulászi  
Department of Inorganic Chemistry  
Technical University of Budapest  
H-1521 Budapest, Gellert ter 4 (Ungarn)  
E. Niecke, V. Thelen  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Fax: (+49) 228-73-5327

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, vom British Council und vom DAAD, von der Royal Society sowie von OTKA (T014555) gefördert.