

- e) G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2066–2068; f) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089.
- [3] a) P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343–350; b) A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34–43; c) B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2681–2682.
- [4] a) E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (Union Carbide Corp.), EP 213639, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 7392r]; b) P. M. Burke, J. M. Garner, W. Tam, K. A. Kreutzer, A. J. J. M. Teunissen, C. S. Snijder, C. B. Hansen (DSM, Du Pont), WO 97/33854, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 294939r].
- [5] C. P. Casey, L. M. Petrovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6007–6014.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Experimentelle Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [7] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299–304.
- [8] H. T. Teunissen, F. Bickelhaupt, *Phosphor Sulphur Silicon* **1996**, *118*, 309–312.

Synthese, Struktur und Radikalanion des ersten stabilen *p*-Phosphachinons**

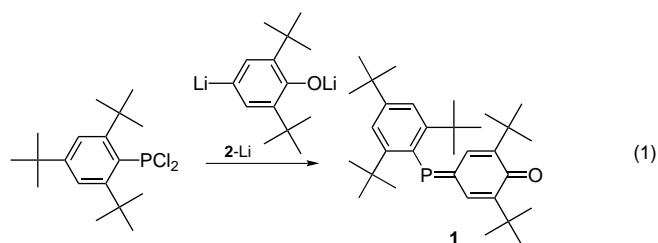
Shigeru Sasaki, Fumiki Murakami und Masaaki Yoshifuji*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Chinoide Verbindungen stoßen wegen ihrer einzigartigen Strukturen und Eigenschaften sowie ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten schon seit langem auf großes Interesse.^[1] So hat eine Reihe chinoider Verbindungen, z.B. Chinone, Chinodimethane und Chinodiimine, eine wichtige Rolle in etlichen Forschungsgebieten gespielt. Dennoch sind stabile chinoide Verbindungen mit schwereren Hauptgruppenelementen erst seit kurzem bekannt, obwohl der Fortschritt in der Chemie dieser Elemente inzwischen so weit ist, daß Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und den wichtigsten Hauptgruppenelementen zugänglich sind. Über die Matrix-isolierung^[2] reaktiver chinoider Verbindungen und deren Isomere wie Tetrathiotetrazen^[3] gibt es mehrere Arbeiten. Das einzige stabile Chinon mit einem schwereren Hauptgruppenelement ist aber *p*-Diphosphachinon, das von Märkl et al. beschrieben wurde.^[4] Diese Verbindung konnte jedoch

nicht rein erhalten werden, da nicht nur die Chinonstruktur, sondern auch die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und einem schwereren Element zu einer inhärenten Instabilität führt. Wir berichten hier über die Synthese, Struktur, Redoxverhalten und Bildung des Radikalanions des ersten stabilen *p*-Phosphachinons **1**. Die Verwendung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yliden, eines der am häufigsten verwendeten Strukturelemente in der Chinoidchemie, war sowohl für die Synthese als auch für die wirkungsvolle kinetische Stabilisierung von **1** von grundlegender Bedeutung.

Zum Aufbau des Chinongerüsts von **1** setzten wir das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxid-Ion **2** ein [Gl. (1)]; wir gingen davon aus, daß dessen extrem hohe Nucleophilie^[5] für den



Angriff am Phosphoratom des eingesetzten Phosphans ausreichen würde. Zugleich sollte das Oxid-Ion die Eliminierung der Chlorid-Ionen erleichtern und durch die beiden *tert*-Butylgruppen die resultierende *p*-Phosphachinonstruktur wirkungsvoll sterisch stabilisiert werden. Daher wurde 2,6-Di-*tert*-butyl-4-iodphenol^[6] mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium lithiiert und tropfenweise zu einer Lösung von Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan in THF gegeben.^[7] Zwar ist der Mechanismus unklar, aber die Reaktion verlief erwartungsgemäß, und ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß ein Gemisch von **1** und Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphan^[7] im Verhältnis 10:3 entstanden war. Nach wiederholter Extraktion mit *n*-Pentan, Chromatographie an Kieselgel und Reinigung durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) wurde nahezu reines Phosphachinon **1** erhalten. Umkristallisieren in Benzol lieferte analysenreines **1** in 30 % Ausbeute als orangefarbene Plättchen, die luftstabil und für eine kristallographische Analyse geeignet waren.

Das protonengekoppelte ³¹P-NMR-Spektrum von **1** (81 MHz) weist ein Dublett bei $\delta = 327.4$ mit $J(\text{P,H}) = 12.0$ Hz auf. Die starke Entschirmung deutet auf einen niedrig liegenden angeregten Zustand der Chinonstruktur von **1** hin. Die große Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem Proton in *cis*-Stellung zum freien Elektronenpaar ist im Einklang mit der Struktur und mit der empirischen Regel, daß ³¹P-Kerne in Phosphaalkenen mit Kernen in *cis*-Stellung zum freien Elektronenpaar stärker koppeln als mit solchen in *trans*-Stellung.^[8] Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** ließen sich die Signale bei $\delta = 7.41$ ($J(\text{H,H}) = 2.3$, $J(\text{P,H}) = 12.5$ Hz) und 5.74 ($J(\text{H,H}) = 2.3$, $J(\text{P,H}) = 4.1$ Hz) anhand der Kopplungen mit den Vinylprotonen in *cis*- und *trans*-Stellung zum freien Elektronenpaar des Phosphors leicht zuzuordnen. Die zur 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe *cis* stehenden Vinyl- und *tert*-Butylprotonen sind stark abgeschirmt – vermutlich durch

[*] Prof. Dr. M. Yoshifuji, Dr. S. Sasaki, F. Murakami
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba, Sendai 980-8578 (Japan)
Fax: (+81) 22-217-6562
E-mail: yoshifuji@mail.cc.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der Japan Securities Scholarship Foundation, dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant 08454193 und 09239101) und der Shin-Etsu Chemical Company (Silicium-Chemikalien) unterstützt. Wir danken dem Instrumental Analysis Center for Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, für die 600-MHz-NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen. Einige der Experimente wurden im Advanced Instrumental Laboratory for Graduate Research des Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, durchgeführt.

den Ringstrom des Arens. Das ^{13}C -NMR-Signal des P=C-Kohlenstoffatoms erscheint als Dublett; seine chemische Verschiebung ($\delta = 167.61$) und seine Kopplungskonstante ($J(\text{P,C}) = 40.0$ Hz) liegen in der für Phosphaalkene typischen Größenordnung.^[9] Das Signal bei $\delta = 185.90$ ($J(\text{P,C}) = 6.7$ Hz) und die IR-Bande der Carbonylgruppe ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1598$ cm^{-1}) sind typisch für das 3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yliden-System.^[10] Das UV/Vis-Spektrum von **1** in Hexan weist ein breites Signal bei $\lambda_{\text{max}} = 372$ ($\epsilon = 22\,100$) des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auf, das die Farbe von **1** erklärt.

Die Struktur von **1** wurde durch eine kristallographische Analyse (Abbildung 1) eindeutig bestätigt. Die P=C-Bindungslänge ist im Erwartungsbereich für ein Phosphaalken,

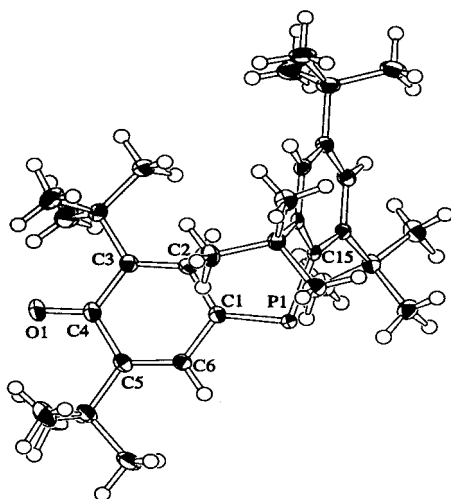


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** mit Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.705(2), P1-C15 1.847(2), C1-C2 1.446(2), C2-C3 1.347(2), C3-C4 1.497(2), C4-C5 1.482(2), C5-C6 1.350(2), C1-C6 1.444(2), O1-C4 1.238(2); C1-P1-C15 101.58(7), P1-C1-C2 126.5(1), P1-C1-C6 115.9(1), C2-C1-C6 117.5(1), C1-C2-C3 122.8(1), C2-C3-C4 118.7(1), O1-C4-C5 120.5(2), O1-C4-C5 120.7(1), C3-C4-C5 118.8(1), C4-C5-C6 118.4(1), C1-C6-C5 123.4(2).

liegt mit 1.705(2) Å allerdings etwas über dem Durchschnitt.^[9] Die Bindungslängen und -winkel im 3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yliden-System entsprechen denen in bekannten Strukturen dieses Typs.^[11] Nach ihnen besteht der sechsgliedrige Ring aus zwei Doppelbindungen (C2=C3 1.347(2), C5=C6 1.350(2) Å) und vier Einfachbindungen (C1–C2 1.446(2), C3–C4 1.497(2), C4–C5 1.482(2), C6–C1 1.444(2) Å). Interessanterweise orientiert sich die C=P-Bindung geringfügig in Richtung des sterisch weniger abgeschirmten Bereichs des Moleküls; die Bindungswinkel P1–C1–C2 und P1–C1–C6 betragen – vermutlich wegen des Raumanpruchs der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe – 126.5(1)° bzw. 115.9(1)°. Alle spektroskopischen und kristallographischen Daten sind im Einklang mit einer chinoiden Struktur von **1**.

Von Benzochinonen ist bekannt, daß sie reversibel in zwei Schritten reduziert werden können;^[1, 12] auch einige sterisch anspruchsvolle Phosphaalkene ergeben Redoxsysteme, die so stabil sind, daß der experimentelle Nachweis der entsprechenden Radikalanionen möglich ist.^[13] Dies weckte unser Interesse an den Redox Eigenschaften von **1** und veranlaßte

uns zur Messung des Cyclovoltammogramms der Verbindung (Abbildung 2). Die erste Redoxwelle bei -1.43 V gegenüber Ag/Ag^+ ist reversibel. Die zweite Reduktion bei -2.45 V ist jedoch irreversibel, und nach dem Durchfahren dieser zweiten Reduktion ist die erste ebenfalls irreversibel. Das erste Reduktionspotential liegt zwischen denen von Chinonen^[12] und Phosphaalkenen.^[13] Der Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Reduktionspotential ($\Delta E = 0.90\text{ V}$) ist größer als im Falle von *p*-Benzochinonen und Chinonmethanen ($\Delta E = 0.6\text{--}0.8\text{ V}$).^[12]

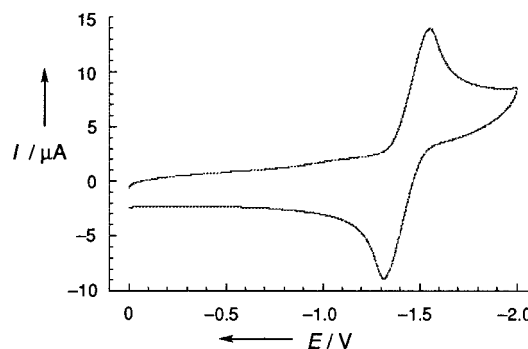
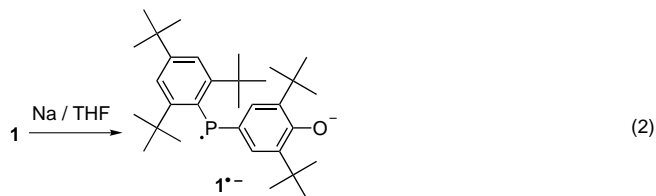


Abbildung 2. Cyclovoltammogramm von **1** (10^{-4} M in THF; zugesetzter Elektrolyt: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$; Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff; Gegenelektrode: Pt-Draht; Referenzelektrode: Ag/0.01N AgNO_3 in Acetonitril mit 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ($E_{1/2}$ (Ferrocen/Ferrocenium) = 0.180 V); Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s^{-1} ; 22 °C). I = Strom, E = Potential.

Auch wenn **1** kein reversibles Zwei-Schritt-Redoxsystem ist wie die *p*-Benzochinone, so weist die erste reversible Welle doch darauf hin, daß das Phosphasemichinon-Radikalanion **1**^{•-} außerordentlich stabil ist. Daher wurde **1** mit elementarem Natrium reduziert [Gl. (2)]; die Reaktion wurde durch EPR-Spektroskopie verfolgt. Die orangefarbene Lösung von **1** in



THF wurde beim Kontakt mit dem Natriumspiegel grün, und bei Raumtemperatur wurde ein EPR-Signal erhalten, das durch die Hyperfeinkopplung mit einem ^{31}P -Kern ($a(\text{P}) = 9.3 \text{ mT}$ bei $g = 2.0069$) zu einem Dublett aufgespalten ist (Abbildung 3a). Das Aussehen des Spektrums, in dem der Peak bei hohem Feld wegen der großen Anisotropie der Hyperfeinkopplung verbreitert ist, ist typisch für Radikalanionen von niederkoordinierten Phosphorverbindungen. Das Matrix-EPR-Spektrum von $\mathbf{1}^-$ bei 77 K (Abbildung 3b) ist ebenfalls durch die große Anisotropie der Hyperfeinkopplung mit dem ^{31}P -Kern gekennzeichnet. Das Spektrum konnte mit den Werten $g_{xx} = 2.0094$, $g_{yy} = 2.0094$, $g_{zz} = 2.0022$, $a_{xx}(\text{P}) = 0.25$, $a_{yy}(\text{P}) = 1.7$ und $a_{zz}(\text{P}) = 26.1 \text{ mT}$ befriedigend simuliert werden. Aus diesen Hauptwerten für den Tensor der Hyperfeinkopplung wurden isotrope (Kontakt-) und anisotrope (Dipol-)Kopplungskonstanten von 9.35 bzw. 8.38 mT

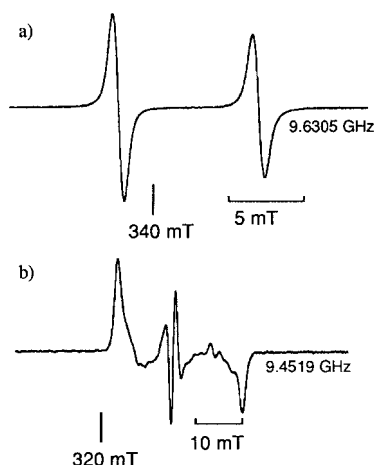


Abbildung 3. EPR-Spektren von $1^{\bullet-}$, das durch Reduktion von **1** mit elementarem Natrium in THF erzeugt wurde. a) Bei 295 K, b) bei 77 K.

erhalten. Aus einem Vergleich der isotropen und anisotropen Kopplungskonstanten von $1^{\bullet-}$ mit denen des Phosphoratoms^[14] ergibt sich, daß auf den 3s- und 3p-Orbitalen des Phosphoratoms etwa 2 bzw. 64% der Ladungsdichte des ungepaarten Elektrons lokalisiert sind. Die Spektren bei Raumtemperatur und bei 77 K, deren Aussehen durch die große Anisotropie der Hyperfeinkopplung bedingt ist, ähneln denen der bekannten Radikalanionen von niederkoordinierten Phosphorverbindungen wie Phosphaalkenen^[13] und Diphosphenen.^[15] Die Werte für $a_{zz}(\text{P})$ und $a_{\text{iso}}(\text{P})$ sind jedoch wesentlich größer als bei diesen Radikalanionen und ähneln denen von Diarylphosphanylradikalen $\text{Ar}_2\text{P}^{\bullet}$.^[16] Dies deutet auf einen nennenswerten Beitrag der in Gleichung (2) gezeigten kanonischen Struktur hin.

Experimentelles

1: 2,6-Di-*tert*-butyl-4-iodphenol (1.06 g, 3.18 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde bei -78°C mit *n*-Butyllithium (6.44 mmol, 1.61 M in *n*-Hexan) behandelt und die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Die dabei entstehende farblose Lösung wurde bei -78°C zu Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (1.09 g, 3.13 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Es wurde noch 15 min bei -78°C gerührt, dann wurde die gelbgrüne Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 h gerührt, bis sie eine dunkelrote Farbe hatte. Der Verbrauch der Ausgangsstoffe und die Entstehung von **1** und Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphon (im Verhältnis 10:3) wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Lösung wurde mit *n*-Pentan (20 mL) verdünnt, unlösliche Salze wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, durch wiederholte Extraktion mit *n*-Pentan sowie säulenchromatographisch (SiO_2 , *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$) und mittels Gelfiltration (Jaigel 1H + 2H, CHCl_3) gereinigt. Umkristallisieren aus Benzol ergab orangefarbene Plättchen von **1** (30%). Schmp. 172.0°C (Zers.); ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 22°C , TMS): δ = 7.48 (d, $J(\text{P,H})$ = 1.1 Hz, 2H; $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.41 (dd, $J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, $J(\text{P,H})$ = 12.5 Hz, 1H; Vinyl-H *trans* zu Ar), 5.74 (dd, $J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, $J(\text{P,H})$ = 4.1 Hz, 1H; Vinyl-H *cis* zu Ar), 1.41 (s, 18H; *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (s, 9H; *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ *trans* zu Ar), 0.96 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ *cis* zu Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 22°C , TMS): δ = 185.90 (d, $J(\text{P,C})$ = 6.7 Hz; C=O), 167.61 (d, $J(\text{P,C})$ = 40.0 Hz; C=P), 155.13 (s; *o*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 151.46 (s; *p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 145.02 (d, $J(\text{P,C})$ = 33.3 Hz; = $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ *trans* zu Ar), 143.86 (d, $J(\text{P,C})$ = 23.2 Hz; = $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ *cis* zu Ar), 134.46 (d, $J(\text{P,C})$ = 57.3 Hz; *ipso*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 133.93 (d, $J(\text{P,C})$ = 41.1 Hz; =CH *trans* zu Ar), 128.00 (d, $J(\text{P,C})$ = 13.1 Hz; =CH *cis* zu Ar), 121.71 (s; *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 38.03 (s; *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.14 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ *trans* zu Ar), 35.05 (s; *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.84 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ *cis* zu Ar), 33.58 (d, $J(\text{P,C})$ = 6.0 Hz; *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.26 (s; *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.67 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ *trans* zu Ar), 29.32 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ *cis* zu Ar); ^{31}P -NMR (81 MHz, CDCl_3 , 22°C , externe 85proz.

H_3PO_4): δ = 327.4 (d, $J(\text{P,H})$ = 12.0 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2908, 2868, 1631, 1598, 1556, 1475, 1456, 1394, 1365, 1250, 1207, 1128, 1018, 930, 885, 820, 752, 648, 600, 490 cm^{-1} ; UV/Vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 372 nm (22 100); MS (niedrige Auflösung, 70 eV, EI): m/z (%): 480 (100) $[\text{M}]^+$, 465 (61) $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 423 (20) $[\text{M} - t\text{Bu}]^+$, 57 (25) $[t\text{Bu}]^+$; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{OP}$: C 79.95, H 10.27; gef.: C 79.89, H 10.27.

Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{OP}$, M_r = 480.71, orangefarbene Plättchen, aus Benzol kristallisiert; Kristallabmessungen $0.50 \times 0.50 \times 0.30 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a = 13.887(2), b = 11.094(2), c = 20.087(9) Å, β = 102.620(3)°, V = 3019(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.057 g cm^{-3} , μ = 0.111 mm^{-1} , T = 100(1) K, $F(000)$ = 1056.00. Es wurde ein Rigaku-RAXIS-IV-Flächendetektor mit Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung verwendet (λ = 0.71070 Å). 4860 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max}}$ = 50.1°), davon 4213 als beobachtet eingestuft ($I > 3.00 \sigma(I)$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92),^[17] mit Fourier-Techniken erweitert (DIRDIF94)^[18] und mit der vollen Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F mit 504 Parametern verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Wasserstoffatome isotrop verfeinert. R = 0.038, R_w = 0.056, GOF = 1.10 für beobachtete und R = 0.046, R_w = 0.064 für alle Reflexe. Max./min. Restelektronendichte 0.26/−0.23 e Å^{−3}. Strukturlösung, Verfeinerung und graphische Darstellung mit teXsan.^[19] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102095“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 7. Juli 1998 [Z12108]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 340–343

Stichwörter: Chinone • EPR-Spektroskopie • Phosphaalkene • Radikalanionen • Redoxchemie

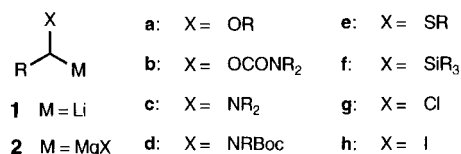
- [1] *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Part 1 and 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1974**; *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Vol. 2, Part 1 and 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1988**.
- [2] H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 273–281.
- [3] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo in *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice-Hall, New Jersey, **1992**, S. 11–64.
- [4] G. Märkl, R. Hennig, K. M. Raab, *Chem. Commun.* **1996**, 2057–2058.
- [5] H. Kurata, T. Tanaka, T. Sauchi, T. Kawase, M. Oda, *Chem. Lett.* **1997**, 947–948.
- [6] K. Ley, E. Müller, R. Mayer, K. Scheffler, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2670–2681.
- [7] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587–4589; M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6167.
- [8] E. Fluck, G. Heckmann in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, New York, **1987**, S. 61–113.
- [9] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157–219.
- [10] J. Zhou, A. Rieker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 931–938.
- [11] G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, D. I. Kalinin, M. G. Neigant, *Zh. Strukt. Khim.* **1973**, 14, 852–858; R. West, J. A. Jorgenson, K. L. Stearley, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1234–1235.
- [12] J. Q. Chambers in *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1974**, S. 737–791; J. Q. Chambers in *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Vol. 2, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1988**, S. 719–758.

- [13] M. Geoffroy, A. Jouaiti, G. Terron, M. Cattani-Lorenti, Y. Ellinger, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8241–8245.
 [14] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
 [15] M. Culcasi, G. Gronchi, J. Escudié, C. Couret, L. Pujol, P. Tordo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3130–3132; A. J. Bard, A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. K. Leland, N. C. Norman, M. Pakulski, G. A. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 249–251; S. Shah, S. C. Burdette, S. Swavey, F. L. Urbach, J. D. Protasiewicz, *Organometallics* **1997**, *16*, 3395–3400.
 [16] M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, C. Mazeline, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 839–845; B. Çetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 609–610.
 [17] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
 [18] P. T. Beuskens, G. Admiraal, G. Beuskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Niederlande, **1994**.
 [19] Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, **1985** und **1992**.

α -Chloralkylmagnesium-Reagentien mit > 90 % ee durch Sulfoxid/Magnesium-Austausch**

Reinhard W. Hoffmann* und Peter G. Nell

α -Heterosubstituierte metallorganische Reagentien wie **1** sind wertvolle chirale d¹-Synthone,^[1] vorausgesetzt, daß sie eine genügend hohe konfigurative Stabilität aufweisen und in hoher stereochemischer Reinheit gebildet werden können (Schema 1). Insbesondere die (α -Alkoxy)alkyllithium-Reagentien **1a, b**^[2] und die (α -Amino)alkyllithium-Reagentien

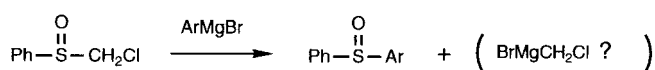


Schema 1. Die lithiumorganischen Verbindungen **1a–h** und die Grignard-Reagentien **2a–h**. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

1c, d^[3] sind bekannte Beispiele. Reagentien **1**, in denen X ein Heteroatom der zweiten Periode ist (also **1e, f**) weisen eine viel geringere Racemisierungsbarriere auf.^[4] Die verminderte konfigurative Stabilität schränkt ihre Anwendung in der stereoselektiven Synthese ein. Eine höhere konfigurative Stabilität erwartet man von den entsprechenden Magnesium-Reagentien **2**, denn wie vorangegangene Studien ergaben^[5, 6]

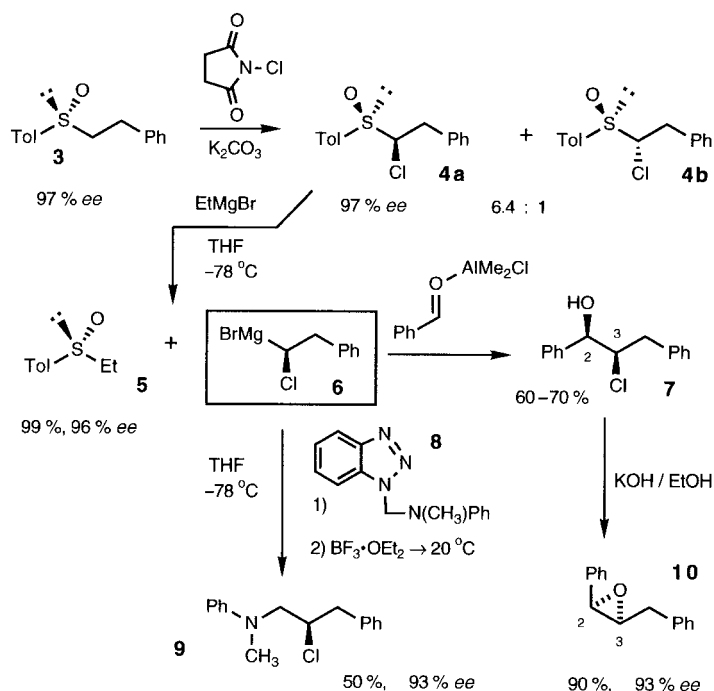
sind Verbindungen des Typs **2h** auch auf makroskopischer Zeitskala bei oder auch oberhalb -78°C konfigurativ stabil. Deshalb haben wir diastereoselektive und enantioselective Routen zu Reagentien des Typs **2** untersucht. Hier berichten wir über einen einfachen Zugang zum α -Chloralkylmagnesium-Reagens **2g** mit einem Enantiomerenüberschuß größer 90 %.

Unser Zugang basiert auf dem Sulfoxid/Magnesium-Austausch,^[7] einer Reaktion, die bisher im wesentlichen zur Modifizierung von Sulfoxiden und zur Bildung von Vinyl-^[8–10] oder Cyclopropyl-Grignard-Reagentien^[11, 12] eingesetzt wurde. Aber auch mit α -Chloralkylsulfoxiden wurden Austauschreaktionen beschrieben (Schema 2).^[13] Wir haben diese Reaktion genutzt, um die enantiomerenangereicherte α -Chlor-



Schema 2. Austauschreaktionen mit α -Chloralkylsulfoxiden.

alkylmagnesium-Verbindung **6** herzustellen: Ausgangspunkt ist (*R*)-(2-Phenylethyl)tolylsulfoxid **3** mit 99 % ee ($[\alpha]_D^{20} = +125$ ($c = 2.24$, Aceton); Schema 3). Die Chlorierung von **3**^[11] mit *N*-Chlorsuccinimid/K₂CO₃ lieferte ein 6.4:1-Gemisch aus den diastereomeren α -Chlorsulfoxiden **4**, die durch



Schema 3. Synthese von und Reaktionen mit dem Grignard-Reagens **6**.

einfache Kristallisation aus Aceton getrennt werden konnten. Die Enantiomerenreinheit von **4a** (Schmp. $77-78^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -92$ ($c = 2.00$, Aceton)) betrug 97 % (chirale HPLC). Die relative Konfiguration von **4b** (und damit indirekt auch die von **4a**) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert. Die Reaktion von **4a** mit 1.3 Äquivalenten Ethylmagnesiumbromid in THF bei -78°C lieferte das Sulfoxid **5** (99 %, $[\alpha]_D^{22} = +198$ ($c = 1.00$, Aceton); $[\alpha]_D^{25} = +202.6$ ^[11]),

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. P. G. Nell
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
 Fax: (+49) 6421-28-8917
 E-mail: RWHO@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. K. Harms für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse.