

- [5] A. L. Balch, A. S. Ginwalla, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2227–2228.

[6] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119–126.

[7] a) „Science and Technology of Fullerene Materials“: Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M. Kainosho, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *359*, 3–9; b) A. G. Avent, D. Dubois, A. Pénicaud, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1907–1910.

[8] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9305–9308.

[9] a) C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2362–2374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2269–2280; b) C. Thilgen, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 135–171.

[10] F. Arias, Y. Yang, L. Echegoyen, Q. Lu, S. R. Wilson, in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1995**, S. 200–212.

[11] R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2022–2025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1919–1922.

[12] J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642–7645.

[13] a) M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 63–65; b) Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7801–7804; c) P. L. Boulas, M. T. Jones, R. S. Ruoff, D. C. Lorentz, R. Malhotra, D. S. Tse, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7573–7579.

[14] M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. A. Stevenson, S. M. Dana, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 151–154.

[15] A. Herrmann, F. Diederich, C. Thilgen, H.-U. ter Meer, W. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1689–1706.

[16] A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1673–1704.

[17] R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813–824.

[18] E. W. Godly, R. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1411–1434.

[19] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 183–199.

[20] Die sechs C_2 -symmetrischen konstitutionsisomeren Bis-Addukte von D_{2h} - C_{84} resultieren aus der Cyclopropanierung an folgenden Bindungspaaren vom Typ γ : C(9)-C(10)/C(75)-C(76), C(9)-C(10)/C(17)-C(18), C(9)-C(10)/C(67)-C(68), C(14)-C(15)/C(7)-C(22), C(14)-C(15)/C(63)-C(78) und C(14)-C(15)/C(70)-C(71); zur Numerierung von (C)- D_{2h} - C_{84} siehe Abbildung 1.

[21] P. L. Boulas, Y. Zuo, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1996**, 1547–1548.

[22] M. Fanti, G. Orlandi, G. Poggi, F. Zerbetto, *Chem. Phys.* **1997**, *223*, 159–168.

[23] a) H. Goto, N. Harada, J. Crassous, F. Diederich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1719–1723; b) G. Orlandi, G. Poggi, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 113–117.

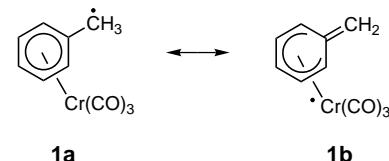
[24] M. R. Anderson, H. C. Dorn, P. M. Burbank, J. R. Gibson in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1994**, S. 448–456.

Chiralitätstransfer bei der Elektronentransfer- getriebenen benzylischen Umpolung von Aren-Cr(CO)₃-Komplexen**

Hans-Günther Schmalz,* Charles B. de Koning,*
Dirk Bernicke, Stephan Siegel und Anja Pfletschinger

Seit der Entdeckung der Arentricarbonylchromkomplexe im Jahre 1958^[1] wurde die Chemie dieser Verbindungsklasse intensiv untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment die Arenliganden auf verschiedene Weise aktiviert und Transformationen ermöglicht, die mit den freien Arenen nicht realisierbar sind.^[2] Ferner konnte gezeigt werden, daß sich neue, konkurrenzfähige Strategien für die enantioselektive Synthese komplexer organischer Moleküle entwickeln lassen, wenn es gelingt, die chemischen und stereochemischen Eigenschaften der Komplexe gleichermaßen zu nutzen.^[3, 4] Während die überwältigende Mehrheit der Anwendungen von Aren-Cr(CO)₃-Komplexen auf polaren Reaktionen basiert, bei denen koordinativ gesättigte anionische oder kationische (18-Valenzelektronen(VE)-) Zwischenstufen durchlaufen werden,^[2] erkannte man erst in jüngster Zeit, daß auch solche Reaktionen von großem präparativen Nutzen sein können, bei denen Cr(CO)₃-komplexierte Benzylradikale eine Rolle spielen.^[5]

Eine kürzlich in diesem Laboratorium durchgeföhrte theoretische Untersuchung ergab, daß der Benzylradikal-Cr(CO)₃-Komplex **1a** besser durch die 17-VE-Resonanzformel **1b** beschrieben wird. Die berechnete Struktur weist eindeutig eine exocyclische C-C-Doppelbindung auf, und ein nennenswerter Anteil der Spindichte ist auf das Cr-Atom delokalisiert (Schema 1).^[6]



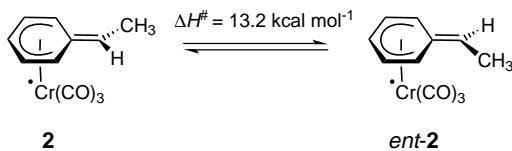
Schema 1. Resonanzformeln für das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierte Benzylradikal.

[*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, D. Bernicke, Dr. S. Siegel,
Dipl.-Chem. A. Pfletschinger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21105
E-mail: schmalz@wap0109.chem.tu-berlin.de

Dr. C. B. de Koning
Department of Chemistry, University of the Witwatersrand
PO WITS 2050, Johannesburg (Südafrika)
Fax: (+27) 11-339-7967
E-mail: dekoning@aurum.chem.wits.ac.za

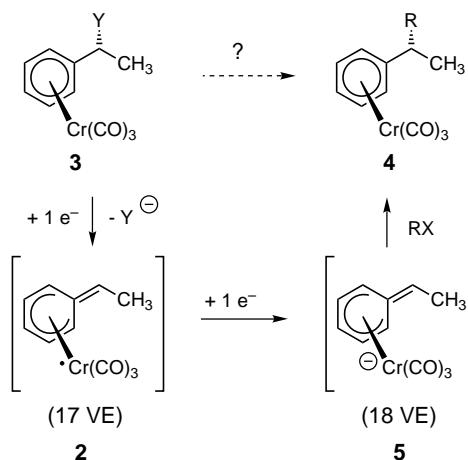
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. C.B.deK. dankt der Foundation for Research Development (FRD) und der University of the Witwatersrand (Südafrika) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Koch, Technische Universität Berlin, für Unterstützung und hilfreiche Diskussionen im Zusammenhang mit den quanten-chemischen Rechnungen. Ferner danken wir der Chemetall GmbH für großzügige Chemikalienspenden.

Folglich handelt es sich bei Derivaten von **1**, die einen zusätzlichen Substituenten in der Benzylposition aufweisen (z.B. **2**), um planarchirale Radikalzweistufen, die eine gewisse konfigurative Stabilität aufweisen sollten. Tatsächlich berechnet sich die Barriere für die Racemisierung von **2** zu 13.2 kcal mol⁻¹ (Schema 2).^[7] Dies entspricht einer Halbwertszeit von etwa einer Minute bei -78 °C.^[8]



Schema 2. Racemisierung der planarchiralen Radikalzweistufen **2**.

Unsere Überlegung war nun die folgende: Vorausgesetzt es gelänge, die radikalische Zwischenstufe **2** stereoselektiv zu bilden (z.B. aus einer chiralen Vorstufe vom Typ **3**), dann sollte es möglich sein, sie ohne größeren Verlust an stereochemischer Information in chirale Produkte vom Typ **4** zu überführen (Schema 3). Der Gesamtprozeß (**3** → **4**) wäre ein Beispiel für eine Reaktion, die unter Chiralitätserhalt („memory of chirality“) abläuft, obwohl eine (normalerweise notorisch labile) Radikalzweistufe involviert ist.^[9]

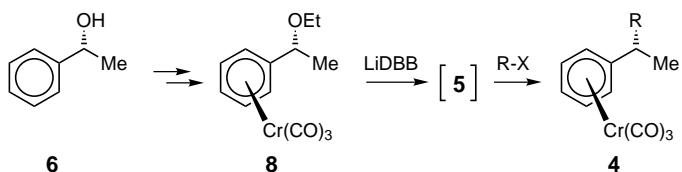


Schema 3. Konzept zur Bildung von **4** aus **3**.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Elektronentransfergetriebene Transformationen von Übergangsmetall- π -Komplexen,^[10] lag es nahe, **2** durch Einelektronenreduktion aus **3** zu bilden und die 17-VE-Zwischenstufe **2** direkt durch einen zweiten Elektronentransfer in die anionische 18-VE-Spezies **5** zu überführen. Bei dieser Spezies handelt es sich um ein konfigurativ stabiles Benzylanion,^[11] das mit Elektrophilen zu Produkten des Typs **4** reagieren sollte. Insgesamt müßte ein solcher Prozeß unter Retention der Konfiguration verlaufen (Schema 3). Im folgenden berichten wir über die ersten experimentellen Belege für die Gültigkeit des skizzierten Konzeptes und beschreiben eine effiziente Methode zur stereospezifischen Umpolung^[12] von 1-Arylalkanol-Cr(CO)₃-Derivaten.

Ausgehend von gut zugänglichem (*R*)-1-Phenylethanol **6** (91 % ee)^[13] erhielt man den Komplex **8** (91 % ee (HPLC);

$[\alpha]_D^{20} = +30; c = 0.10$ in CHCl₃; Tabelle 2) durch Veretherung (EtBr, NaH, THF, Druckampulle, 7 h, 88 %) und Komplexbildung ([Cr(CO)₆], Bu₂O, THF, 65 h, 72 %). Die Umsetzung von **8** mit 2.1 Äquivalenten Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl (LiDBB)^[14, 15] in THF bei -78 °C lieferte eine Lösung des Anions **5**, das mit einer Reihe von Elektrophilen zu den gewünschten Produkten vom Typ **4** umgesetzt wurde (Schema 4).



Schema 4. Synthese von **4**.

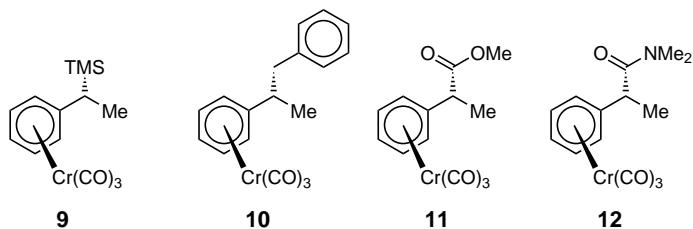
In allen Fällen wurden die Reaktionen zunächst mit racemischen Verbindungen durchgeführt, nicht zuletzt auch um Referenzproben für die ee-Analytik mit chiraler HPLC zu erhalten.^[16] Die Ergebnisse der verschiedenen, in der optisch aktiven Reihe durchgeföhrten Experimente sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Produkte **9–12** (Tabelle 2) wurden in

Tabelle 1. Ergebnisse der mit **8** (91 % ee)^[16] gemäß Schema 4 durchgeföhrten Experimente.

Nr.	RX	Produkt	Ausb. ^[a] [%]	ee ^[b] [%]	ee ^[c] [%]	$[\alpha]_D^{20}$ (Konz.)
1	TMSCl	9	72	87	98	+ 25 (c = 0.08) ^[d]
2	PhCH ₂ Br	10	37	87	87	+ 34 (c = 0.09)
3	MeOC(O)Cl	11	67	86	98	- 52 (c = 0.05) ^[d]
4	Me ₂ NC(O)Cl	12	57	84	> 99	- 15 (c = 0.04) ^[d]

[a] Ausbeute nach chromatographischer Reinigung. [b] ee-Wert der chromatographisch reinen Produkte. [c] ee-Wert nach einer Umkristallisation aus Heptan oder Hexan. [d] Die Werte beziehen sich auf die umkristallisierten Proben, Konzentration in g pro 100 mL CHCl₃.

befriedigenden bis guten Ausbeuten und stets (wie erhofft) mit einem hohen Grad an Retention der absoluten stereochemischen Information erhalten.



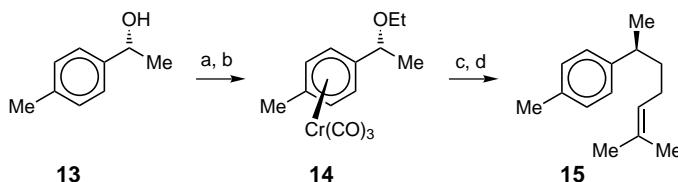
Aus der Tatsache, daß alle Produkte (fast) ohne Racemisierung entstanden, kann geschlossen werden, daß alle drei Teilprozesse, d.h. 1) die reduktive Bildung der Radikalzweistufe **2**, 2) deren Reduktion zum Anion **5** und 3) die abschließende Alkylierung, mit einem hohen Maß an Stereokontrolle erfolgen (Schema 3). Da keine externe chirale Umgebung bei diesen Reaktionen im Spiel ist, kann die beobachtete Stereoselektivität nur so gedeutet werden, daß die chirale Information sowohl in der radikalischen als auch in der anionischen Zwischenstufe erhalten bleibt. Offensichtlich

Tabelle 2. Charakteristische Daten von **8–12** und **14**. IR (ATR); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); ^{13}C -NMR (67.7 MHz, CDCl_3 mit DEPT).

8: Schmp. 44 °C (Heptan); IR: $\tilde{\nu}$ = 1961, 1874 cm^{-1} ; ^1H -NMR: δ = 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.46 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 3.64 (dq, J = 9.5, 7.0 Hz, 2H), 4.16 (q, J = 7.0 Hz, CH), 5.26–5.40 (m, 4H), 5.54–5.63 (m, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 15.4 (CH ₃), 22.9 (CH ₃), 65.1 (CH ₂), 75.1 (CH), 91.2 (CH), 91.5 (CH), 91.6 (CH), 91.9 (CH), 92.8 (CH), 114.0 (C), 232.9 (CO); HR-MS: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cr}$: 286.0297, gef.: 286.0297
9: Schmp. 105 °C (Hexan); IR: $\tilde{\nu}$ = 1959, 1865 cm^{-1} ; ^1H -NMR: δ = 0.80 (s, 9H), 2.85 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 2.46 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 5.58–5.70 (m, 2H), 5.74–5.84 (m, 1H), 5.86–5.99 (m, 2H); ^{13}C -NMR: δ = –3.4 (CH ₃), 13.9 (CH), 28.3 (CH ₃), 88.9 (CH), 90.5 (CH), 92.9 (CH), 93.3 (CH), 93.6 (CH), 120.7 (C), 233.7 (CO); HR-MS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SiCr}$: 314.0430, gef.: 314.0429
10: Schmp. 50–51 °C (Heptan); IR: $\tilde{\nu}$ = 1960, 1870 cm^{-1} ; ^1H -NMR: δ = 1.22 (d, J = 6.0 Hz, 3H), 2.66–2.75 (m, 2H), 2.82–3.90 (m, 1H), 5.04–5.08 (m, 1H), 5.18–5.40 (m, 4H), 7.06–7.10 (m, 2H), 7.19–7.33 (m, 3H); ^{13}C -NMR: δ = 19.7 (CH ₃), 40.2 (CH), 45.1 (CH ₂), 91.3 (CH), 91.9 (CH), 92.2 (CH), 92.5 (CH), 93.5 (CH), 118.0 (C), 126.4 (CH), 128.3 (2 \times CH), 129.4 (2 \times CH), 139.0 (C), 233.2 (CO); HR-MS: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cr}$: 332.0505, gef.: 332.0505
11: Schmp. 44 °C (Hexan); IR: $\tilde{\nu}$ = 1957, 1863, 1730 cm^{-1} ; ^1H -NMR: δ = 1.50 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 3.40 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 5.24–5.42 (m, 4H), 5.49–5.54 (m, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 17.7 (CH ₃), 43.8 (CH), 52.4 (CH ₃), 91.3 (2 \times CH), 92.4 (CH), 94.3 (CH), 109.7 (C), 173.3 (CO), 232.5 (CO); HR-MS: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cr}$: 300.0090, gef.: 300.0091
12: Schmp. 117–118 °C (Heptan); IR: $\tilde{\nu}$ = 1957, 1868, 1640 cm^{-1} ; ^1H -NMR: δ = 1.45 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 3.66 (q, J = 8.0 Hz, 1H), 5.20–5.24 (m, 1H), 5.25–5.30 (m, 1H), 5.38–5.42 (m, 1H), 5.56–5.62 (m, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 19.8 (CH ₃), 35.9 (CH ₃), 37.8 (CH ₃), 40.0 (CH), 91.0 (2 \times CH), 93.8 (CH), 94.2 (CH), 94.8 (CH), 111.3 (C), 172.4 (CO), 232.9 (CO); HR-MS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cr}$: 313.0406, gef.: 313.0411
14: Schmp. 36 °C (Hexan); IR: $\tilde{\nu}$ = 1957, 1870 cm^{-1} ; ^1H -NMR: δ = 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.42 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 2.18 (s, 3H), 3.57 (dq, J = 9.5, 7.0 Hz, 1H), 3.64 (dq, J = 9.5, 7.0 Hz, 1H), 4.08 (q, J = 6.5 Hz, 1H), 5.12 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 5.14 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 5.44 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 7.0 Hz, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 15.4 (CH ₃), 20.4 (CH ₃), 23.2 (CH ₃), 65.0 (CH ₂), 75.0 (CH), 91.5 (CH), 91.8 (CH), 92.7 (CH), 93.5 (CH), 109.7 (C), 111.0 (C), 233.3 (CO); HR-MS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cr}$: 300.0454, gef.: 300.0451

wird die Chiralität des Ausgangsmoleküls im Verlauf des Prozesses vom Stereozentrum vorübergehend auf eine chirale Ebene und am Ende zurück auf das Zentrum transferiert.^[17] Es handelt sich um die „Selbstregeneration eines Stereozentrums“.^[18]

Um den Wert der neuen Methode zu demonstrieren, führten wir eine fünfstufige, enantioselektive Synthese des Sesquiterpens (+)- α -Curcumens durch (Schema 5).^[19] Ausgehend von preiswertem *p*-Methylacetophenon wurde zunächst durch enantioselektive Reduktion der Alkohol **13** hergestellt (93% ee; $[\alpha]_D^{20} = +53$; $c = 0.9$ in CHCl_3).^[13] Die Umwandlung von **13** in den Komplex **14** (Tabelle 2) erfolgte durch O-Ethylierung und Komplexierung unter den zuvor beschriebenen Bedingungen. Die Umsetzung von **14** mit LiDBB und



Schema 5. a) EtBr, NaH, THF, Druckampulle, 50 °C, 7 h, 70%; b) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Bu_2O , THF, 145 °C, 30 h, 76%; c) LiDBB, THF, –78 °C, dann 5-Iod-2-methyl-2-penten, 27%; d) Luft, Sonnenlicht, 99%.

die anschließende Reaktion mit 5-Iod-2-methyl-2-penten lieferten das gewünschte Alkylierungsprodukt, aus dem durch oxidative Entfernung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit das Zielmolekül (+)- α -Curcumen **15** mit einer Enantiomerenreinheit von ca. 90% ee (HPLC) erhalten wurde. Die analytischen und spektroskopischen Daten von **15** entsprachen den in Lit. [19] beschriebenen. In diesem Fall könnte eindeutig nachgewiesen werden, daß der Gesamtprozeß, wie erwartet, unter stereochemischer Retention verläuft, die absolute Konfiguration des Produktes **15** ging unmittelbar aus dem Drehwert hervor ($[\alpha]_D^{20} = +31$; $c = 0.95$ in CHCl_3).^[20]

Fazit: Angeregt durch quantenchemische Rechnungen, die eine konfigurative Stabilität von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Benzylradikalen vorhersagen, entwickelten wir eine präparativ nützliche Methode zur stereospezifischen Umpolung chiraler 1-Arylalkanol-Cr(CO)₃-Derivate. Damit wurde die Tragfähigkeit dieses allgemeinen Konzeptes erstmals belegt, und wir werden nun versuchen, die Methode auszubauen und auf andere Substrate (und Elektrophile) zu übertragen. Dazu gehören selbstverständlich auch andere Klassen von Übergangsmetall- π -Komplexen.^[21]

Experimentelles

In einem Schlenk-Rohr mit Glasrührkern wurde eine Lösung von 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl (188 mg, 0.71 mmol) in wasserfreiem THF (7 mL) vorgelegt. Unter Argon wurde Lithium (ca. 40 mg, Überschuß) zugegeben und die Mischung 3 h intensiv bei 0 °C gerührt. Die blaugrüne Lösung wurde dann (unter Zurücklassung des überschüssigen Lithiums) mit einer Kanüle in ein zweites, auf –78 °C gekühltes Schlenk-Rohr überführt. Nun wurde eine Lösung von **8** (100 mg, 0.35 mmol) in wasserfreiem THF (2 mL) in die LiDBB-Lösung injiziert und die resultierende schmutzig-rote Lösung weitere 30 min bei –78 °C gerührt, bevor das jeweilige Elektrophil (2 Äquiv.) unter Argon zugespritzt wurde. Es wurde noch 1 h bei –78 °C gerührt, bevor die Reaktionsmischung vorsichtig mit wasserhaltigem *tert*-Butylmethylether (20 mL) und Wasser (35 mL) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dann wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Lösung nochmals mit *tert*-Butylmethylether (2 \times 20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4), und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Aus dem braunroten Rückstand isolierte man die gewünschten Produkte durch Radial-Chromatographie (SiO_2 , EtOAc/Hexan (5/95), übergehend zu polareren EtOAc/Hexan-Mischungen).

Eingegangen am 29. Dezember 1998 [Z 12849]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1620–1623

Stichwörter: Arenkomplexe • Chiralitätstransfer • Chrom • Elektronentransfer • Umpolung

[1] E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch. B* **1958**, *13*, 458.

[2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, **1994**, Kap. 10; b) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, NY, **1995**, S. 979; c) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 1017; e) S. G. Davies, T. D. McCarthy in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 1039; d) H.-G. Schmalz, S. Siegel in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 550.

[3] Ausgewählte neuere Arbeiten aus unserem Laboratorium: a) A. Majdalani, H.-G. Schmalz, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4545; b) H.-G.

- Schmalz, A. Majdalani, *Synlett* **1997**, 1303; c) K. Schellhaas, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 57; d) T. Geller, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1537.
- [4] Ausgewählte neuere Arbeiten aus anderen Laboratorien: a) A. Quattrapani, G. Anderson, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4773; b) B. Crousse, L. H. Xu, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *Synlett* **1998**, 658; c) T. Watanabe, M. Uemura, *Chem. Commun.* **1998**, 871; d) B. Voigt, M. Brands, R. Goddard, R. Warchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2719; e) D. Schinzer, U. Abel, P. G. Jones, *Synlett* **1997**, 632.
- [5] a) H.-G. Schmalz, S. Siegel, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2383; b) N. Taniguchi, N. Kaneta, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6088; c) N. Taniguchi, M. Uemura, *Synlett* **1997**, 51; d) N. Taniguchi, M. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7199; e) C. A. Merlic, J. C. Walsh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2083; f) H.-G. Schmalz, S. Siegel, D. Bernicke, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6683.
- [6] A. Pfletschinger, T. K. Dargel, H.-G. Schmalz, W. Koch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 537.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 94* durchgeführt, unter Verwendung des Hybrid-Dichtefunktional Becke3LYP, eines Gesamtelektronenbasissatzes (Wachters) für das Chromatom (inklusive f-Funktionen) sowie eines mit Polarisationsfunktionen erweiterten Split-Valence-Basissatzes D95 für C, H und O, der. Für Details zur Rechnung siehe Lit. [6].
- [8] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York **1994**, S. 426.
- [9] Bislang wurden nur sehr wenige Radikalreaktionen beschrieben, die unter Chiralitätserhalt („memory of chirality“) verlaufen; für eine Übersicht siehe: a) N. A. Porter, P. J. Krebs in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 18 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1988**, S. 97; für ein neueres Beispiel siehe: b) S. Sauer, A. Schumacher, F. Barbosa, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3685; für Beispiele in der Enolatchemie siehe Lit. [18] sowie: c) K. Fuji, T. Kawabata, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 373.
- [10] Sie Lit. [5a,f] sowie: a) H.-G. Schmalz, S. Siegel, A. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2947; b) O. Hoffmann, H.-G. Schmalz, *Synlett* **1998**, 1426.
- [11] Für experimentelle Hinweise auf die konfigurative Stabilität von Cr(CO)₃-komplexierten Benzylanionen siehe: S. E. Gibson, M. J. Schneider, M. H. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 839; für eine theoretische Studie siehe Lit. [6].
- [12] Zur Herkunft des Begriffes „Umpolung“ siehe: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 639; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 239.
- [13] (R)-6 wurde aus Acetophenon durch enantioselektive, Oxazaborolidin-katalysierte Boranreduktion hergestellt; für eine neuere Übersicht siehe: E. J. Corey, C. Helal, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986.
- [14] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1924.
- [15] Zur Verwendung von LiDBB zur reduktiven Lithierung von Acetalen, die sich von Benzaldehyd-Cr(CO)₃-Derivaten ableiten, siehe: M. J. Siwek, J. R. Green, *Synlett* **1996**, 560.
- [16] Der Enantiomerenüberschuss wurde mit einer Daicel-Chiralcel-OJ-Säule (Hexan/Isopropylalkohol als Eluent) bestimmt.
- [17] Eine ähnliche Art von Chiralitätstransfer tritt bei S_N1-Reaktionen in Benzylposition von Aren-Cr(CO)₃-Komplexen auf; ^[2e] für eine neuere Arbeit siehe: U. Englert, A. Salzer, D. Vasen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1867.
- [18] D. Seebach, A. R. Sting, M. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2708.
- [19] Frühere Synthesen von nichtracemischem α -Curcumen: a) M. C. Pirrung, A. T. Morehead, Jr. in *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 10 (Hrsg.: D. Goldsmith), Wiley, New York **1997**, S. 29, zit. Lit.; für eine neuere Synthese von (+)- α -Curcumen **15** siehe: b) A. I. Meyers, D. Stoianova, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5219.
- [20] Es steht außer Frage, daß (+)- α -Curcumen *S*-konfiguriert ist. ^[19]
- [21] Dichtefunktionalrechnungen sagen beispielsweise für die Racemisierung des formal von Ethylferrocen abgeleiteten Pseudobenzylradikals eine Barriere von 11.4 kcal mol⁻¹ vorher.

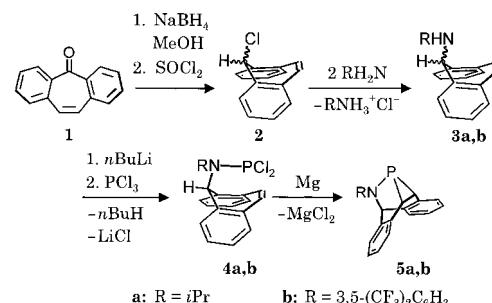
Sehr stabile Phosphirane**

Jürgen Liedtke, Sandra Loss, Gilles Alcaraz, Volker Gramlich und Hansjörg Grützmacher*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphirane sind dreigliedrige Ringe mit einem gespannten PC₂-Gerüst, ^[1a, b] die als Liganden für homogene Übergangsmetallkatalysatorkomplexe interessant sein könnten. Ihre kleine Bindungswinkelsumme am Phosphorzentrum ($\Sigma \delta(P)$: 240–275°) sollte ihnen gute π -Acceptoreigenschaften verleihen, ^[1c] allerdings unterliegen diese Heterocyclen häufig [2+1]-Cycloreversionen in Phosphinidine, RP und Olefine. ^[2] Obwohl einige relativ stabile Phosphirane mit sperrigen Substituenten am Phosphorzentrum (z. B. *t*Bu, Adamantyl, Mesityl, Supermesityl, N(SiMe₃)₂) hergestellt werden konnten, ^[3] blieb ihre Verwendung in Katalysreaktionen entweder unerforscht oder begrenzt, da sie sich zersetzen. ^[4] Um die unerwünschte Cycloreversion zu unterdrücken, suchten wir nach einer einfachen Synthese von Phosphiranen, in denen der PC₂-Ring in ein polycyclisches Gerüst eingebunden ist. ^[5]

Ausgehend von dem dibenzoanellierten Tropolon **1** werden die Amine **3a** und **3b** nach bekannten Methoden erhalten. ^[6] Nach Lithiierung und Reaktion mit PCl₃ werden die Dichloraminophosphane **4a** und **4b** als farblose Kristalle in über 90 % Ausbeute isoliert. Die Enthalogenierung von **4a** und **4b** gelingt mit handelsüblichen Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran und führt zu Gramm-Mengen der aminosubstituierten ^[7] Phosphirane **5a** und **5b** in ausgezeichneten Ausbeuten (>90 %; Schema 1).



Schema 1. Synthese von **5a** und **5b**.

Formal sind diese Verbindungen durch eine intramolekulare [2+1]-Cycloaddition einer R₂NP-Phosphinideneinheit an die C-C-Doppelbindung des zentralen siebgliedrigen Rin-

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. J. Liedtke, Dipl.-Chem. S. Loss, Dr. G. Alcaraz, Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz), Fax: (+41) 1-632-10-90, E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

Prof. Dr. V. Gramlich, Institut für Kristallographie, ETH-Zentrum, Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Wir danken der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich für finanzielle Unterstützung und Prof. P. S. Pregosin für sein Interesse und Diskussionen. S.L. dankt dem DAAD für ein Stipendium.