

0.16 mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$, $a=8.498(1)$, $b=15.383(1)$, $c=16.899(2)$ Å, $\beta=94.18(2)^\circ$, $V=2201.9(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber}}=1.570$ g cm⁻³; $T=173(2)$ K; $2\theta=50.04^\circ$; 17827 gemessene Reflexe; davon 3884 unabhängig ($R_{\text{int}}=0.0569$), 2922 beobachtet ($I>2\sigma(I)$); IPDS (Stoe), Mo_{K α} -Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur. Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrate-Methode; $R_1=0.0360$, $wR_2=0.0877$ (für 2922 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$), $R_1=0.0509$, $wR_2=0.0936$ (für alle 3884 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 11.99; max./min. Restelektronendichte $+0.797/-0.636$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und ein Riding-Modell wurde für die Verfeinerung der Positionen der Wasserstoffatome verwendet. Der Octadiendiyl-Ligand in **6a** ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsfaktor von 0.69:0.31; er wurde anisotrop mit Restreins verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139992“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] a) R. Wiedemann, R. Fleischer, D. Stalke, H. Werner, *Organometallics* **1997**, *16*, 866–870; b) H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [9] a) S. Wache, W. A. Herrmann, G. Artus, O. Nuyken, D. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 181–188; b) J. W. Steed, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1994**, *13*, 167–173; c) B. Kavanagh, J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 327–335; d) D. N. Cox, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 87–95; e) D. N. Cox, R. Roulet, *Organometallics* **1985**, *4*, 2001–2005; f) A. Colombo, G. Allegra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1653.
- [10] Bei der rhodiumkatalysierten Kupplung von Butadien mit CO₂ zu 2-Ethyl-2,4,9-undecatrien-4-ol ist die Bildung eines Octadiendiyl-rhodiumkomplexes postuliert worden: A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 991–1015.
- [11] Die berechneten Strukturen von $[\text{Rh}(\text{s-cis-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PH}_3)]^+$ und $[\text{Rh}(\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})_2(\text{PH}_3)]^+$ sind sehr ähnlich denjenigen, die im Kristall für die $\text{P}(\text{Pr})_3$ -Analoga **4a** und **6a** (trotz des Fehlens des koordinierten Triflatanions in **6a**) gefunden wurden; der PH_3 -Ligand ist dabei in **6a** symmetrisch bezüglich der Octadiendiyleinheit angeordnet: L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, persönliche Mitteilung.
- [12] a) U. M. Dzhemilev, L. Y. Gubaidullin, *Zh. Org. Khim* **1976**, *12*, 44–46 [*Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 121244]; b) G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, L. Y. Gubaidullin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim* **1975**, *2*, 487 [*Chem. Abstr.* **1975**, *82*, 139467].
- [13] A. Miyake, H. Kondo, M. Nishino, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 802–803.
- [14] Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten des anionischen Liganden wurden der Einfachheit halber weggelassen.

Enantioselektive intramolekulare [2+2]-Photocycloadditionen in Lösung**

Thorsten Bach,* Hermann Bergmann und Klaus Harms

Professor Horst Kessler zum 60. Geburtstag gewidmet

Um durch photochemische Reaktionen in Lösung aus prochiralen Substraten enantiomerenreine oder enantiomerenangereicherte Produkte zu erhalten, existieren verschiedene Ansätze.^[1] Während chirale Auxiliare, die kovalent mit einem der Reaktionspartner verknüpft sind, in vielen Fällen erfolgreich eingesetzt wurden,^[2, 3] haben chirale Komplexierungsagentien, die einen der Reaktionspartner binden und so eine Seitendifferenzierung erzwingen, nur in vereinzelt Fällen Anwendung gefunden.^[4–8] Die Enantiomerenüberschüsse, die mit der letztgenannten Methode erzielt wurden, waren für C-C-Verknüpfungsreaktionen bestenfalls mäßig. In der festen Phase hingegen hat man Komplexe aus einem achiralen Substrat und einem chiralen Komplexierungspartner bereits häufiger verwendet, wobei teilweise exzellente Enantioselektivitäten gemessen wurden.^[9, 10] Wir berichten hier über eine photochemische C-C-Verknüpfungsreaktion, die in Toluol als Lösungsmittel in Gegenwart eines chiralen Wirts mit hoher Enantioselektivität verläuft. Zur Bindung der prochiralen Substrate an den Wirt und zur damit verbundenen Übermittlung der chiralen Information dienen Wasserstoffbrücken.

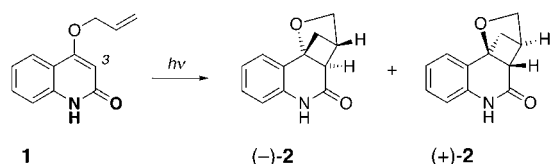
Unser Konzept basiert darauf, dass prochirale Lactame über ihr Sauerstoffatom, das in einer Wasserstoffbrücke als H-Acceptor fungiert, und über ihr N-gebundenes Wasserstoffatom, das als H-Donor wirkt, an chirale Lactame koordinieren und so in einer chiralen Umgebung fixiert sind. Wir konnten kürzlich zeigen, dass bestimmte chirale Lactame, die sich von der Kempfischen Trisäure (1,3,5-Trimethylcyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure) ableiten, eine niedrige Selbstassoziation aufweisen und deshalb prochirale Lactame effektiv binden können.^[11] Ein prochirales Lactam, das an einen solchen Wirt gebunden ist, sollte eine stereoselektive Reaktion eingehen können. Für unsere Studien in dieser Richtung haben wir das 2-Chinolon **1** gewählt, das bei Bestrahlung mit UV-Licht in einer bekannten intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition das chirale Cyclobutan (–)-**2** und sein Enantiomer (+)-**2** liefert.^[12] Die einfache Diastereoselektivität der Umsetzung ist hoch, sodass, wie in Schema 1 dargestellt, nur ein Diastereomer als Racemat gebildet wird.

[*] Prof. Dr. T. Bach,^[+] Dipl.-Chem. H. Bergmann, Dr. K. Harms^[++]
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)

[+] Neue Adresse:
Lehrstuhl für Organische Chemie I
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13315
E-mail: thorsten.bach@ch.tum.de

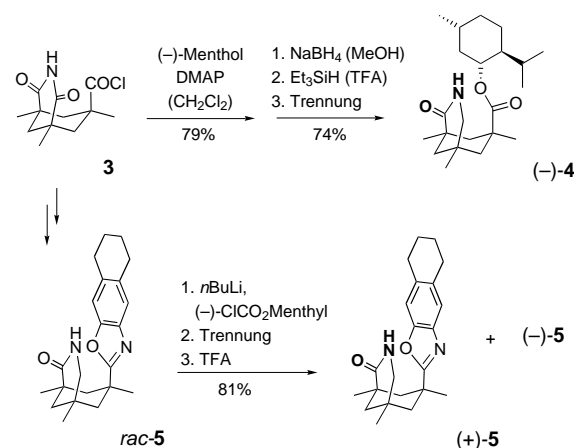
[++] Kristallstrukturanalyse

[**] Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ba 1372-4/1 und -4/2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Stefan Sieber (Forschungspraktikum) für tatkräftige experimentelle Unterstützung.



Schema 1. Die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition des prochiralen Substrats **1**.

Als Wirtverbindungen haben wir die Lactame **(-)-4** und **(+)-5** hergestellt (Schema 2). Eine Assoziation von **1** zur Lactameinheit dieser Wirte über die fett gezeichneten Atome führt zu einer Differenzierung der enantiotopen Seiten, die die Bildung des Enantiomers **(-)-2** begünstigen sollte (*Re*-Angriff am Kohlenstoffatom C-3). Zur Synthese des Wirts **(-)-4** wurde das Säurechlorid **3**^[13] mit enantiomerenreinem



Schema 2. Die Synthese der enantiomerenreinen chiralen Wirtverbindungen **(-)-4**, **(+)-5** und **(-)-5**. Die Umsetzung des Säurechlorids **3** zum racemischen Wirt *rac-5* wird im Text erläutert (siehe auch Lit.^[13]). DMAP = 4-Dimethylaminopyridin, TFA = Trifluoressigsäure.

(-)-Menthol behandelt. Die diastereoselektive Reduktion einer Carbonylgruppe und eine anschließende Trennung der Diastereomere ergab enantiomerenreines **(-)-4**. Das racemische Benzoxazol *rac-5* wurde ausgehend vom Chlorid **3** in 71 % Ausbeute hergestellt, wobei in Modifikation einer bekannten Vorschrift^[13] das entsprechende *ortho*-Aminophenol 3-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol^[14] als Nucleophil verwendet wurde. Die Racematspaltung wurde durch chromatographische Trennung der *N*-Menthylloxycarbonyllactame erreicht. Die Entfernung der chiralen Alkoxycarbonylgruppe lieferte den enantiomerenreinen Wirt **(+)-5**^[15] und sein Enantiomer **(-)-5**.

Die Bestrahlungsexperimente, die mit **1** in Gegenwart der in Schema 2 abgebildeten Wirtverbindungen durchgeführt wurden, ergaben das Produkt **2**, dessen Enantiomerenüberschuss (*ee*) durch HPLC-Messungen bestimmt wurde (Tabelle 1).^[16] Der Wirt **(-)-4** erwies sich zwar als geeignet, eine gewisse Enantioselectivität zu induzieren, aber die gemessenen *ee*-Werte blieben niedrig (Nr. 1 und 2). Wie erwartet, war das Produkt **(-)-2** das hauptsächlich gebildete Enantiomer. Wir vermuteten, dass die Nichtplanarität des Mentholrings, die in der Kristallstruktur von **(-)-4** klar zum Ausdruck

Tabelle 1. Intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von **1** (Schema 1) in Gegenwart von chiralen Wirtverbindungen.^[16]

Nr.	Wirt	Äquiv. ^[a]	<i>T</i> [°C] ^[b]	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%] ^[c]
1	(-)-4	2.1	30	74	11
2	(-)-4	2.3	-15	89	37
3	(+)-5	1	30	76	28
4	(-)-5	1	-15	77	-78
5	(-)-5	2.1	30	73	-39
6	(+)-5	2.6	-15	79	84
7	(-)-5	2.6	-60	77	-93

[a] Äquivalente an chiraalem Wirt. Die Wirtverbindungen wurden zu > 90 % wiedergewonnen. [b] Bestrahlungstemperatur. Bestrahlungsquelle bei 30 °C: Rayonet RPR 3000 Å. Bestrahlungsquelle bei -15 und -60 °C: Original Hanau TQ 150. [c] Die *ee*-Werte wurden durch HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

kommt (Abbildung 1)^[17] und die eine ungünstige Wechselwirkung der Methylgruppe am Menthylgerüst mit dem Gast bedingt, für eine vergleichsweise schwache Assoziation und die unzureichende Seitendifferenzierung verantwortlich ist. Die fast planare Tetrahydronaphthalinoxazol-Einheit der

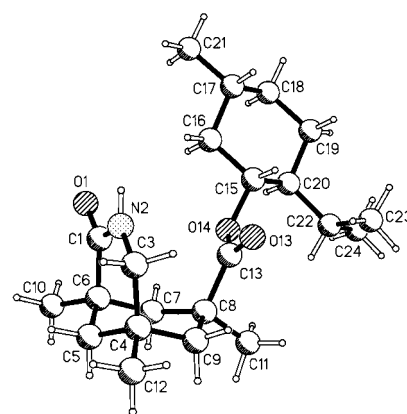
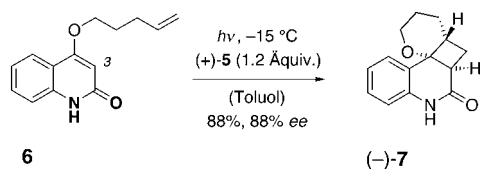


Abbildung 1. Struktur des Wirts **(-)-4** im Kristall.

Verbindungen **(+)-5** und **(-)-5** sollte die geschilderte Interaktion ausschließen. In der Tat erwies sich der Wirt **5** gegenüber **4** als klar überlegen. Mit stöchiometrischen Mengen des Wirts ergaben sich in der Photocycloaddition bei -15 °C bereits bemerkenswert hohe *ee*-Werte (Tabelle 1, Nr. 4). Eine verbesserte Assoziation kann durch die Verwendung von mehr als einem Äquivalent des Wirts erzwungen werden. Das führte sowohl bei 30 °C (Nr. 3 und 5) als auch bei -15 °C zu einer klaren Verbesserung des *ee*-Werts (Nr. 4 und 6). Der bislang beste Werte wurde bei -60 °C erhalten (Nr. 7). Die Absolutkonfiguration des Produkts **(+)-2** (erhalten durch Bestrahlung in Gegenwart von **(-)-5**) wurde einwandfrei durch eine Kristallstrukturanalyse des *N*-Menthylloxycarbonyl-Derivats bewiesen.^[18]

Die Anwendung der enantioselectiven Photocycloaddition ist nicht auf die Bildung von gekreuzten („crossed“) Photocycloadditionsprodukten wie **2** beschränkt. Ein hoher Enantiomerenüberschuss wurde auch bei der Photocycloaddition des Substrats **6**^[12] gemessen, das enantioselectiv (88 % *ee*) in das Cyclobutan **(-)-7** überführt wurde (Schema 3). Die Zuordnung seiner Konfiguration basiert in Analogie zu den



Schema 3. Die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition des prochiralen Substrats **6**.

vorherigen Ergebnissen auf der Annahme eines *Re*-Angriffs am Kohlenstoffatom C-3.

Wirtverbindungen wie (+)-**5** sollten auch andere enantio-selektive Photoreaktionen von Lactamen ermöglichen. Versuche in dieser Richtung werden gegenwärtig in unserem Arbeitskreis durchgeführt.

Eingegangen am 21. Februar 2000 [Z14737]

- [1] Übersichten: a) S. R. L. Everitt, Y. Inoue in *Molecular and Supramolecular Photochemistry: Organic Molecular Photochemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, **1999**, S. 71–130; b) Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 741–770; c) H. Rau, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 535–547.
- [2] Übersichten zu Auxiliar-kontrollierten stereoselektiven Photoreaktionen: a) T. Bach, *Synthesis* **1998**, 683–703; b) S. A. Fleming, C. L. Bradford, J. J. Gao in *Molecular and Supramolecular Photochemistry: Organic Photochemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, **1997**, S. 187–243; c) J.-P. Pete, *Adv. Photochem.* **1996**, 21, 135–216; d) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E 21c, **1995**, S. 3085–3178; e) M. Demuth, G. Mikhail, *Synthesis* **1989**, 145–162.
- [3] Einige ausgewählte Beispiele aus dem Bereich der [2+2]-Photocycloadditionen: a) L. M. Tolbert, M. B. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1742–1744; b) H. Koch, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3217–3220; c) A. I. Meyers, S. A. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 306–307; d) M. Demuth, A. Palomer, H.-D. Sluma, A. K. Dey, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1093–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1117–1119.
- [4] Photopinakolisierung: a) D. Seebach, H.-A. Oei, H. Daum, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2316–2333; b) L. Horner, J. Klaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1232–1257.
- [5] Photocyclisierung: T. Naito, Y. Tada, I. Ninomiya, *Heterocycles* **1984**, 22, 237–240.
- [6] Photochemische Umlagerung: D. R. Boyd, R. M. Campbell, P. B. Coulter, J. Grimshaw, D. C. Neill, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 849–855.
- [7] Photoabbau: N. Levi-Minzi, M. Zandomenighi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9300–9304.
- [8] Photooxygenierung: a) L. Weber, I. Imiolczyk, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 301–303; b) A. Sakai, H. Tani, T. Aoyama, T. Shioiri, *Synlett* **1998**, 257–258, zit. Lit.
- [9] Übersichten: a) F. Toda, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 480–486; b) Y. Ito, *Synthesis* **1998**, 1–32.
- [10] A. Joy, S. Uppili, M. R. Netherton, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 728–729, zit. Lit.
- [11] T. Bach, H. Bergmann, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10650–10651.
- [12] C. Kaneko, T. Suzuki, M. Sato, T. Naito, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 112–123.
- [13] J. G. Stack, D. P. Curran, S. V. Geib, J. Rebek, Jr., P. Ballester, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7007–7018.
- [14] M. Kajino, Y. Shibouta, K. Nishikawa, K. Meguro, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, 39, 2896–2905.
- [15] Die Absolutkonfiguration des Tetrahydronaphthalinoxazolderivats (+)-**5** wurde zum einen über den Drehwertvergleich ($[\alpha]_D^{20} = +7.4$;

$c = 1$ in CHCl_3) mit dem analogen, bekannten Benzoxazolderivat^[13] ($[\alpha]_D^{20} = +7.4$; $c = 2$ in CHCl_3) als auch durch die Absolutkonfiguration des Bestrahlungsprodukts **2** eindeutig bewiesen.

- [16] Die Reaktionen wurden in Toluol als Lösungsmittel (0.15 M Lösung von **1**) bei der angegebenen Temperatur durchgeführt. Weitere Angaben zur Bestrahlungsvorschrift finden sich in: T. Bach, J. Schröder, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1265–1273. Die *ee*-Werte ($ee = [(-)-\mathbf{2} - (+)-\mathbf{2}]/[(-)-\mathbf{2} + (+)-\mathbf{2}]$) wurden durch HPLC-Analyse des Rohprodukts bestimmt (Säule: Chiracel OD; Eluent: Hexan/Isopropanol 92:8). Die Trennung von Wirt und Produkt ist durch Flashchromatographie möglich (Pentan/*tert*-Butylmethylether 1:2). Beide Enantiomere des Wirts **5** wurden verwendet. Naturgemäß ändert sich die Richtung der Seitendifferenzierung, wenn (+)-**5** durch (–)-**5** ersetzt wurde.
- [17] Kristallstrukturanalyse von (–)-**4** ($\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 448.45$): Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.15 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 852.0(1)$, $b = 1212.3(1)$, $c = 2410.5(1) \text{ pm}$, $V = 2489.9(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.196 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 968$, $\mu = 2.516 \text{ mm}^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, ω -Scans, 4875 gemessene Reflexe ($-h, +k, \pm l$), $\Theta_{\text{max}} = 65^\circ$, 4245 unabhängige und 3575 beobachtete Reflexe [$F \geq 4\sigma(F)$], 272 verfeinerte Parameter, $R = 0.0608$, $wR^2 = 0.2080$, max. Restelektrendichte 0.22 e \AA^{-3} , Direkte Methoden, C-gebundene H-Atome berechnet, N-H verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142268“ 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).
- [18] T. Bach, H. Bergmann, K. Harms, unveröffentlichte Ergebnisse.

Neuartige 1,2,4-Triphosphol- und 1,2,3-Triphospheten-Derivate aus *N,N'*-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-yliden und Phosphaalkinen**

F. Ekkehardt Hahn,* Lars Wittenbecher, Duc Le Van, Roland Fröhlich und Birgit Wibbeling

Halogencarbene reagieren mit Phosphaalkinen primär unter Bildung instabiler 2*H*-Phosphirene, die sich anschließend durch [1,3]-Halogenverschiebung in die isomeren 1*H*-Phosphirene umwandeln.^[1] Bei der Addition des Phosphanysilylcarbens (Bertrands Carben) an *tert*-Butylphosphaacetylen wurde dagegen (möglicherweise nach Ringexpansion eines intermediär durch [1+2]-Cycloaddition gebildeten 2-Phosphanyl-2*H*-phosphirens) das stabile 1*λ*⁵,2*λ*³-Diphospheten gebildet.^[2] Die analogen Reaktionen von Silylenen, Germylenen und Stannylenen mit $\text{P}=\text{CR}$ liefern entsprechen-

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. L. Wittenbecher, Dr. D. Le Van
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3108
E-mail: fehahn@uni-muenster.de
Dr. R. Fröhlich, B. Wibbeling
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.