

Enolat **15** mit dem in situ hergestellten Benzyloxymethyl-iodid alkyliert. In dem mit einer Selektivität^[15] von nur 3 : 2 erhaltenen Alkylierungsprodukt **16** ist die Benzyloxymethylgruppe nach dem ¹³C-NMR-Spektrum^[14] überwiegend *cis* zum Ethylrest am Dioxolanring eingetreten. Nach Verseifen zur Carbonsäure konnte das Hauptisomer **18a** (41% bezogen auf **14**) als Cyclohexylammoniumsalz kristallisiert werden. Daneben ließ sich das Isomer **18b** mit 12% gewinnen. Bei der Umwandlung von **18a** in **17** (78%) wurde die Benzyl- gegen die SEM-Schutzgruppe ausgetauscht. Die anschließende Kettenverlängerung von **17** zu **2** verlief mit 84% Ausbeute über zwei Stufen problemlos.

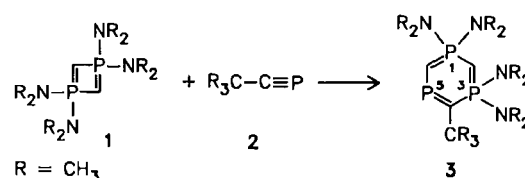
Die Verknüpfung des Bausteins **2** mit dem C-1–C-10-Teilstück **3** ergab das vollständige Molekülgerüst **19** von Mycinolid V **1** in 88% Ausbeute: Spaltung des Allylesters mit Pd(OAc)₂ (95%)^[16] und Abspaltung des Cyclopentyliden-Restes mit HCl (44%) führten zur gewünschten Dihydroxycarbonsäure. Diese wurde mit Trichlorbenzoylchlorid aktiviert^[17] und mit *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) zum geschützten Mycinolid V makrocyclisiert (46%). Im letzten Schritt wurden die SEM-Gruppen mit LiBF₄ abgespalten^[18] (72%). Das freie Mycinolid V **1** stimmte im Schmelzpunkt (267°C), Drehwert (+36°), Löslichkeitsverhalten und ¹H-NMR-Spektrum mit den Literaturangaben^[19] überein.

Eingegangen am 23. Juli,
veränderte Fassung am 25. August 1986 [Z 1869/1870]

Ein 1λ⁵,3λ⁵,5λ³-Triphosphabenzol-Derivat

Von Ekkehard Fluck*, Gerd Becker, Bernhard Neumüller, Robert Knebl, Gernot Heckmann und Heinz Riffel

Nachdem Monophosphabenzol und eine Reihe seiner Derivate noch in den sechziger Jahren beschrieben wurden und später auch Diphosphabenzole bekannt geworden sind^[1], gelang uns jetzt die Synthese des ersten 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats. 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-4-*tert*-butyl-1λ⁵,3λ⁵,5λ³-triphosphabenzol **3** entsteht als einziges Produkt der Umsetzung zwischen 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet **1**^[2] und 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan **2**^[3]. Formal kann die Reaktion als Insertion betrachtet werden. Mechanistisch handelt es sich wahrscheinlich um eine Cycloaddition, der spontane Valenzisomerisierung folgt^[4].



3 bildet luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in Benzol und *n*-Pentan lösliche, blaßgelbe Kristalle, Fp = 50–55°C. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆, Standard 85proz. H₃PO₄) von **3** betragen die chemischen Verschiebungen der P-Atome 1, 3 und 5 δ = 57.5, 59.0 bzw. 295.5. Die C-Atome 6 und 4 weisen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆, Standard TMS) mit δ = 62.8 bzw. 100.8 die kleinsten chemischen Verschiebungen auf, die bisher bei Phosphaalenen gemessen wurden; dies deutet auf den hohen ylidischen Charakter der Gruppierung C4–P5–C6 hin. Die durch NMR-Tripelresonanzexperimente gesicherte Ringstruktur von **3** ist im Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[5].

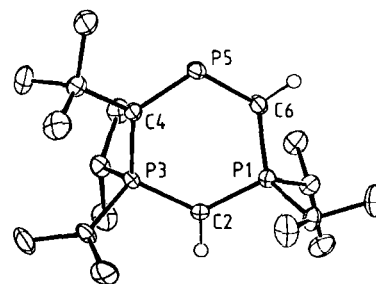


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–C2 168.8(2), C2–P3 169.7(2), P3–C4 175.8(2), C4–P5 170.9(2), P5–C6 170.0(2), C6–P1 171.5(2); P1C2P3 128.1(1), C2P3C4 111.9(1), P3C4C5 121.9(1), C4P5C6 113.7(1), P5C6P1 128.2(1), C6P1C2 109.4(1). Die Numerierung der Atome entspricht dem systematischen Namen von **3**.

Der sechsgliedrige Ring ist nahezu eben, die Abstände der Ringatome sind mit 170.2 ± 1.2 pm fast gleich. Eine Ausnahme bildet der Abstand P3–C4 mit 175.8 pm. Im

- [1] K. Kinoshita, S. Sato, M. Hayashi, K. Harada, M. Suzuki, K. Nakatsu, *J. Antibiotics* **38** (1985) 525, zit. Lit.
- [2] M. Honda, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3857.
- [3] Siehe beispielsweise I. Paterson, M. M. Mansuri, *Tetrahedron* **41** (1985) 3569, dort S. 3575.
- [4] K. M. Sadhu, D. S. Matteson, G. D. Hurst, J. M. Kurosky, *Organometallics* **3** (1984) 804.
- [5] F. Dietl, J. Haunschild, A. Merz, *Tetrahedron* **41** (1985) 1193.
- [6] Die hohe asymmetrische Induktion basiert so gut wie ausschließlich auf der Chiralitätsübertragung vom α-Zentrum des Boronsäureesters **5** und nicht auf einer Induktion des chiralen Glykolteils, denn bei der Addition des **5** entsprechenden Crotylboronsäureesters an Benzaldehyd lag die asymmetrische Induktion bei <5% ee.
- [7] W. A. König, W. Francke, I. Benecke, *J. Chromatogr.* **239** (1982) 227.
- [8] Für die Addition anderer Pentenylmetall-Verbindungen an **6** vgl. Y. Yamamoto, K. Taniguchi, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1429; C. Santelli-Rouvier, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4371.
- [9] Die bei der Umsetzung von *rac*-**6** mit *rac*-Pentenylmetall-Verbindungen erzielten Selektivitäten [8] sind nicht auf die Umsetzung von enantiomerenreinem **6** mit *rac*-Pentenylmetall-Verbindungen übertragbar. Man beachte, daß bei der Umsetzung des enantiomerenreinen Aldehyds **6** ein chirales Pentenylmetall-Reagens zur Erzielung einer hohen Diastereoselektivität nötig ist.
- [10] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1.
- [11] K. Ditrich, R. W. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6325.
- [12] T. Fujisawa, T. Mori, K. Higuchi, T. Sato, *Chem. Lett.* **1983**, 1791.
- [13] Vgl. K. Hartke, O. Kunze, W. Hoederath, *Synthesis* **1985**, 960.
- [14] R. W. Hoffmann, W. Ladner, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1631.
- [15] Die niedrige Diastereoselektivität der Alkylierung zu **18a** ist nicht gravierend, da auch das Epimer **18b** – in nur drei Schritten – in das Zwischenprodukt **17** überführt werden konnte (88%). Eine Alkylierung (57% Ausbeute) mit >95% Stereoselektivität ist möglich, wenn man die 3,3-Dimethyl-2-butylden-Gruppe anstelle des Cyclopentyliden-Restes in **15** einsetzt.
- [16] P. D. Jeffrey, S. W. McCombie, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 587.
- [17] I. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1989.
- [18] B. H. Lipshutz, D. F. Harvey, *Synth. Commun.* **12** (1982) 267.
- [19] M. Hayashi, M. Ohno, K. Kinoshita, S. Sato, M. Suzuki, K. Harada, *J. Antibiotics* **34** (1981) 346.
- [20] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 112.

[*] Prof. Dr. E. Fluck
Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt am Main 90
Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. B. Neumüller, Dipl.-Chem. R. Knebl,
Dr. G. Heckmann, Dr. H. Riffel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

