

de. Somit ist die Anwendung dieser Methode sehr praktikabel und kann leicht in größerem Maßstab durchgeführt werden.

Durch unseren Halogenierungsprozeß werden nur sekundäre und tertiäre Positionen angegriffen. Während sekundäre Iodalkane stabil sind (keine Eliminierung oder andere Nebenreaktionen konnten durch Massenbilanzen nachgewiesen werden; neben den Produkten konnten nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe mit einem Massenverlust von < 5% für die Gesamtreaktion zurückgewonnen werden), neigen manche tertiäre Produkte unter den basischen Reaktionsbedingungen zur Eliminierung. So geben die verzweigten Kohlenwasserstoffe **7–9** keine oder wenig tertiäre Alkyliodide und die sekundären Produkte nur in geringen Ausbeuten. Unabhängige Experimente ergaben, daß **5a** unter unseren Reaktionsbedingungen stabil ist, **7a** dagegen nicht (Eliminierung). Bei der Reaktion von Methylcyclohexan konnten nur Mischungen aus sekundären, aber keine tertiären Iodide nachgewiesen werden. 1-Iodadamantan konnte in guten Ausbeuten isoliert werden, da hier einfach keine Eliminierung stattfinden kann.

Wir haben damit die erste *präparative* Methode zur direkten Iodierung von Kohlenwasserstoffen beschrieben. Ihre Durchführung ist sehr einfach und effizient, da selbst die normalerweise äußerst unreaktiven unverzweigten Alkane iodiert werden. Weiterentwicklungen dieser Methode zielen auf die Anwendung in biochemischen Radioiodierungstechniken^[25] und die Produktion von Spezialchemikalien für pharmazeutische Anwendungen.

Experimentelles

Repräsentative präparative Durchführung für flüssige und feste Kohlenwasserstoffe: a) Iodecyclohexan **5a**: 10.0 g gepulvertes Natriumhydroxid und 7.0 g (17.8 mmol) Iodoform wurden zu 100 mL Cyclohexan gegeben. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde durch Filtration von der festen Phase abgetrennt; Vakuumdestillation gab 2.8 g **5a** (13.4 mmol, 75% bezogen auf eingesetztes HCl₃); b) 1-Iodadamantan **11a**: 2.4 g festes NaOH wurden zu einer Lösung von 0.79 g (2.0 mmol) Iodoform und 0.27 g (2.0 mmol) Substrat in 20 mL CH₂Cl₂ gegeben. Die Mischung wurde 96 h gerührt. Die organische Phase wurde durch Filtration von der festen Phase abgetrennt und die feste Phase dreimal mit jeweils 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert; flüchtige Komponenten und Lösungsmittel wurden durch Vakuumdestillation entfernt. Die Produkte wurden durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel; *R*_f = 0.48 (AdI), 0.25 (AdI₂); Petrolether (< 60 °C)): 0.28 g (1.1 mmol, 53%) 1-Iodadamantan **11a** und 0.04 g (0.1 mmol, 5%) 1,3-Diiodadamantan **11b**. Alle Produkte wurden durch GC-, MS- und NMR-Analyse sowie durch Vergleich mit Standards identifiziert. Präparative Ausbeuten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Sehr gute Massenbilanzen wurden für Cyclohexan und Adamantan erhalten.

Eingegangen am 27. Januar 1999 [Z12966]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2786–2788

Stichwörter: C-H-Aktivierung • Heterogene Systeme • Iodierungen • Kohlenwasserstoffe • Radikale

[1] G. A. Olah, A. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**.

[2] C. L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, **1989**.

- [3] J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, *Selective Hydrocarbon Activation, Principles and Progress*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [4] M. Jones, R. A. Moss, *Carbenes*, Wiley, New York, **1973**.
- [5] G. A. Olah, O. Farooq, G. K. S. Prakash, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, **1989**.
- [6] J. Sommer, J. Bukala, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 370–376.
- [7] P. A. Frey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1343–1357.
- [8] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [9] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970–1973.
- [10] S. E. Bromberg, W. Yang, M. C. Asplund, T. Lian, B. K. McNamara, K. T. Kotz, J. S. Yeston, M. Wilkens, H. Frei, R. G. Bergman, C. B. Harris, *Science* **1997**, *278*, 260–263.
- [11] P. R. Schreiner, A. A. Fokin, O. Lauenstein, E. D. Butova, zum Patent angemeldet.
- [12] L. Liguori, H.-R. Bjørsvik, A. Bravo, R. Fontana, F. Minisci, *Chem. Commun.* **1997**, 1501–1502.
- [13] D. D. Tanner, G. C. Gidley, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 808–809.
- [14] D. D. Tanner, J. R. Rowe, A. Potter, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 457–460.
- [15] G. A. Olah, Q. Wang, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3194–3195.
- [16] „Formation of carbon-halogen bonds (Cl,Br,I)“: Y. Sasson in *The Chemistry of functional groups, Supplement D2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1995**, S. 535–628.
- [17] P. R. Schreiner, O. Lauenstein, I. V. Kolomitsyn, S. Nadi, A. A. Fokin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1993–1995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1895–1897; siehe auch: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 706; *Chem. Eng. News* **1998**, *76*(28), 55.
- [18] P. R. Schreiner, O. Lauenstein, A. A. Fokin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] D. T. Sawyer, J. L. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 469–476.
- [20] R. Mathias, P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 42–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 132–133.
- [21] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3873–3878.
- [22] J. A. Orvik, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4933–4936.
- [23] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [24] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase-Transfer Catalysis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [25] R. H. Seevers, R. E. Counsell, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 575–590.

Ungewöhnliche Oxaphosphorane durch Acyltransfer von *o*-Acetoxy-*o*'-diphenylphosphanyltolan**

Edwin Vedejs* und Peter L. Steck

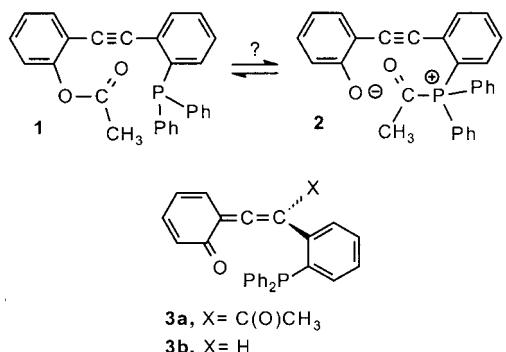
Im Rahmen unserer Untersuchungen zu phosphankatalysierten Acylierungen^[1] waren wir an der Chemie des *o*,*o*'-disubstituierten Tolans **1** interessiert. Die lineare Acetylen-

[*] Prof. E. Vedejs,^[+] P. L. Steck
Chemistry Department, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109 (USA)
Fax: (+1) 734-615-1628
E-mail: edved@umich.edu

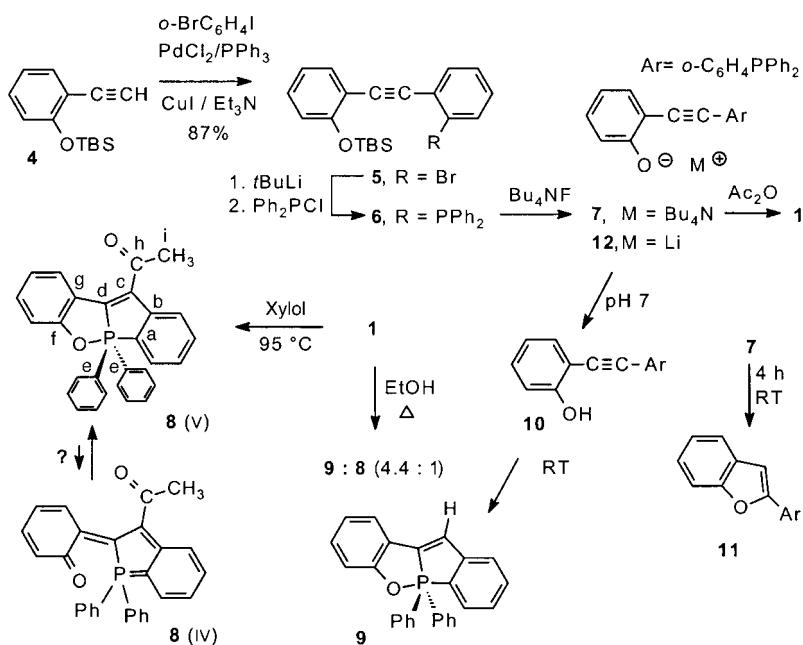
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der deutsch-amerikanischen Fulbright Commission (Bonn, Stipendium für P.S.) unterstützt. Die Autoren danken Dr. D. R. Powell für die Bestimmung der Kristallstrukturen von **8**, **9** und **11**.

brücke führt dazu, daß sich das Phosphoratom und die Carbonylgruppe sehr nahe kommen,^[2] vielleicht ausreichend nahe für bindende Wechselwirkungen, wobei durch intramolekularen Acyltransfer das *P*-Acylderivat **2** entstehen könnte. In der zwitterionischen Resonanzformel entspricht **2** formal dem *P*-Acylphosphoniumcarboxylat-Ionenpaar, das das reaktive Intermediat bei Phosphanacylierungen mit Anhydriiden ist.^[1a] Wenn bei **1** ein O→P-Acyltransfer möglich ist, könnte **2** gegenüber externen Nucleophilen als Acyldonor dienen und auch als sterisch gehindertes Analogon der *P*-Acylphosphoniumcarboxylat-Intermediate fungieren. Alternativ könnte **2** in einer internen Acylierung zum reaktiven



Intermediat **3a** reagieren. Diese Erwägungen veranlaßten uns, **1** zu synthetisieren und dessen Reaktivität zu untersuchen.

Durch konventionelle Sonogashira-Kupplung^[3] von **4** mit *o*-BrC₆H₄I zu **5**, dessen Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Ph₃PCl wurde **6** in 70 % Gesamtausbeute erhalten (Schema 1). Versuche, **6** mit Bu₄NF zu entschützen, erwiesen sich unerwartet als problematisch, aber in Gegenwart von Ac₂O erhielten wir mit Bu₄NF das Tolan **1** in 94 % Ausbeute als farblosen, kristallinen Feststoff. Es zeigte sich allerdings, daß **1** ungewöhnliche Eigenschaften hat. CDCl₃- und C₆D₆-



Schema 1. Synthese und Umsetzungen von **1**. TBS = *t*BuMe₂Si.

Lösungen der Verbindung werden beim Lagern leuchtend orange. Noch deutlicher fiel die Farbänderung bei einer auf 95 °C erhitzten Xylollösung von **1** auf, die Umwandlung war nach 4 h vollständig. Auch beim Erhitzen von festem **1** auf >100 °C in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur fand diese Umwandlung statt. In allen Fällen bildete sich das gleiche intensiv orangefarbene Produkt, und es konnten jeweils rote Kristalle isoliert werden. Einer Kristallstrukturanalyse zufolge handelt es sich um das Phophoran **8(V)**, das eine ungewöhnliche bicyclische Struktur aufweist.^[4]

Die Untersuchung von Acyltransferreaktionen wurde durch die thermische Umlagerung von **1** zu **8** eingeschränkt, und es gab noch eine weitere Komplikation. Beim Erhitzen von in absolutem Ethanol gelöstem **1** wurde die Verbindung hauptsächlich desacyliert, was zu erwarten ist, wenn **2** ein Intermediat der Reaktion sein soll, und die Lösung wurde orangerot. Die Verbindung **8** entsteht hierbei als Nebenprodukt (ca. 20–25 %); bei der Ethanolyse entstand darüber hinaus das ebenfalls intensiv farbige Produkt **9**, das **8** in mehrererlei Hinsicht ähnelt, etwa bezüglich der Stabilität (**8** und **9** sind gegenüber Luft und Wasser sowie bei chromatographischen Trennungen stabil) sowie der spektroskopischer Daten.^[5] Dem neuen, bei tiefem Feld auftretenden ^1H -NMR-Signal eines Vinylwasserstoffatoms bei $\delta = 7.92$ ($^3J_{\text{PH}} = 52.8$ Hz) zufolge liegt eine desacylierte Benzophospholeinheit vor, was sich kristallstrukturanalytisch bestätigen ließ. Die P-O-Bindungen von **9** (1.95 Å) und **8** (1.90 Å) sind etwas länger als die typischer Phosphorane (1.75–1.85 Å)^[6] und kürzer als die von „Bindungs-Betain“^[7] oder analogen dipolaren Verbindungen.^[4] Die zuletzt genannten Verbindungen weisen ausgedehnte delokalisierte Elektronensysteme auf und enthalten charakteristisch farbige Chromophore wie auch **8** und **9**. Um die in Lösung vorliegenden Strukturen besser zu verstehen, wurden die ^{13}C -NMR-Spektren detailliert untersucht.

Die Ergebnisse von HMQC-Experimenten (HMQC = heteronuclear multiple quantum coherence) ermöglichen die

Signalzuordnungen der quartären Kohlenstoffatome, die in **8** und **9** an die Phosphoratome gebunden sind. Für den Fall, daß bei den in Lösung vorliegenden Strukturen Tautomere wie **8(IV)** mit vierfach gebundenen Phosphoratomen wesentlich beteiligt sind, sollten alle $^1J_{P,C}$ -Werte ähnlich groß sein. Bei fünfach gebundenen Phosphoratomen wie in **8(V)** hingegen sollten die $^1J_{P,C}$ -Werte des endocyclischen Arylkohlenstoffatoms C_a (apikal) und des exocyclischen Kohlenstoffatoms C_e (äquatorial) charakteristisch große Unterschiede aufweisen. Dies ist bei **8** und **9** tatsächlich der Fall (C_a : $^1J_{P,C} = 29.2$ (**8**), 32.2 Hz (**9**); C_e : $^1J_{P,C} = 141.1$ (**8**), 141.1 Hz (**9**)). Weiterhin weist das endocyclische Phospholkohlenstoffatom C_d sowohl bei **8** als auch bei **9** einen $^1J_{P,C}$ -Wert von 124 Hz auf. Diese große Kopplungskonstante wird für äquatoriale C-P-Bindungen an trigonal-bipyramidalen Phosphoratomen erwartet.^[8] Die NMR-Daten liefern keine eindeutigen Belege für Strukturen mit vierfach gebundenen Phosphoratomen, obwohl das Vorliegen

einer kleinen Menge an **8(IV)** hilfreich zur Erklärung der roten Farbe wäre.

Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Rolle der Intermediate bei den ungewöhnlichen Umlagerungen von **1**. Die anfangs durchgeführten Experimente, **6** mit Bu_4NF zu entschützen, wurden mit größerer Sorgfalt wiederholt, um das Phenol **10** abzufangen. Mit verschiedenen protischen Abfangreagentien wurde jeweils immer nur das rote **9** und/oder das farblose Isomer **11** erhalten (siehe Schema 1; ^{31}P -NMR: $\delta = -9.32$; die Struktur wurde kristallstrukturanalytisch aufgeklärt).^[9] Die Verbindung **11** entstand erwartungsgemäß^[2e] als einziges Produkt, wenn man die Reaktionsmischung aus **6** und Bu_4NF vor dem Quenching 4 h bei Raumtemperatur stehen ließ. Wurde die Reaktion aber mit NH_4Cl bereits nach zwei Minuten abgebrochen, war einzig **9** nachweisbar. Das zunächst gebildete Tetrabutylammoniumphenoxid **7** wurde vor dem Quenching nachgewiesen (^{31}P -NMR: $\delta = -8.02$, C_6D_6), aber **10** konnte nicht isoliert werden, ohne daß die Cyclisierung zu **9** eintrat. Ein ähnliches Resultat wurde bei der Umsetzung von **1** mit MeLi bei -78°C und anschließender Aufarbeitung mit $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Puffer bei pH 7 erhalten. In diesem Fall trat vorübergehend ein ^{31}P -NMR-Signal auf ($\delta = -9.62$, THF), das vom schwer faßbaren **10** stammen könnte, nach dem Entfernen des Solvens wurde allerdings wieder ausschließlich **9** isoliert.

Wir fanden kaum bekannte Beispiele, mit denen die Bildung von **8** oder **9** erklärt werden könnte. Es wurde allerdings postuliert, daß ein Phosphorzentrum an eine benachbarte Dreifachbindung unter Bildung eines dipolaren Intermediats addiert werden kann.^[10] Bei **1** könnte ein analoger Ablauf zu **13a** führen, und der anschließende Acyltransfer unter Bildung von **14a**, die Umwandlung zum Rotamer **15a** sowie die P-O-Bindungsbildung würden die thermische Umlagerung von **1** zu **8** erklären. Bei Verwendung von Xylool als Lösungsmittel könnte dies ein plausibler Mechanismus sein. Wir bezweifeln allerdings, ob der Acyltransfer von **13a** zu **14a** mit der Protonierung von **13a** konkurriert kann, wenn die Reaktion in absolutem Ethanol durchgeführt wird. Wir führten dieses Experiment durch und erhielten **8** und **9** im Verhältnis von 1:4.4, was eindeutig nach einer anderen Erklärung verlangt.

Eine Möglichkeit wäre die Beteiligung eines ungewöhnlichen internen Acyltransfers von **1** unter direkter Bildung von

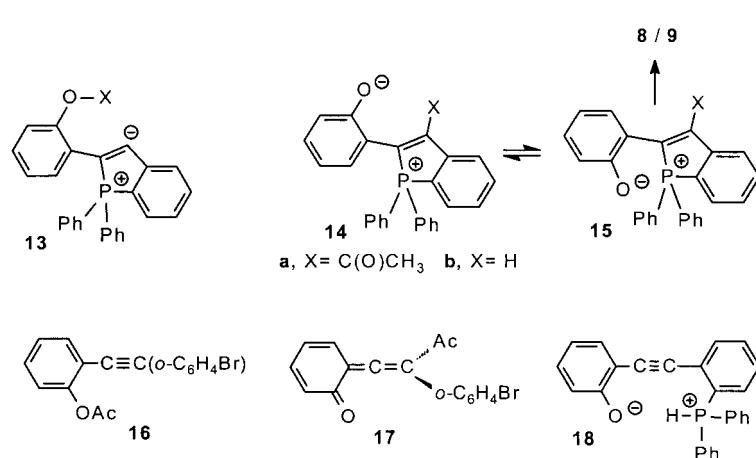
3a, dem die bekannte $[2n+4\pi]$ -Cyclisierung zu **8** folgt (Schema 1).^[11] Der erste Schritt dieses Mechanismus ist wenig plausibel, da hierzu ein linear gebundenes, sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom in einem sechsgliedrigen Übergangszustand nötig wäre sowie eine neue C-C-Bindung in **3a** entstehen müßte, die senkrecht zum ursprünglichen π -System steht. Diese geometrischen Merkmale würden einen konzertierten Ablauf erschweren. Weiterhin trat bei 95°C in Xylool durchgeführten Kontrollexperimenten mit der Modellverbindung **16** keine Reaktion ein. Wäre hierbei **17** gebildet worden, hätte sich dessen hochreaktive *ortho*-Chinonmethideinheit sicherlich selbst zerstört. Das Ergebnis dieses Experiments ist ein Hinweis darauf, daß das Phosphorzentrum im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine entscheidende Rolle spielt. Eine Möglichkeit ist ein mit der C-P-Bindungsbildung konzertiert ablaufender Acyltransfer in **1**, die direkt zu **14** führt; wir bevorzugen allerdings den alternativen Reaktionsweg über das *P*-Acylphosphoniumsalz **2**. Der anschließende $\text{P} \rightarrow \text{C}$ -Acyltransfer sollte einen energetisch günstigen Reaktionsweg zu **3a** einleiten, und eine interne $[2+4]$ -Addition würde dann **8(V)**^[11] liefern.

Ähnliche Überlegungen können für den Mechanismus der über das Chinonmethid-Intermediat **3b** ablaufenden, schnellen Umwandlung des Phenols **10** bei Raumtemperatur zu **9** angestellt werden. Die konzertierte Cyclisierung von **10** zu **14b** wird allerdings zunehmend plausibel: Ein ähnlicher konzertierter Mechanismus aus Protonentransfer und nucleophilem Angriff wurde von Letsinger et al. für die Umsetzung von Diphenylacetylen-*o,o'*-dicarbonsäure zu einem substituierten Pyron nachgewiesen.^[2b] Das Phenolproton in **10** ist ebenso wie das Phosphoratom für die außergewöhnliche Reaktivität von entscheidender Bedeutung.^[12] Im Acetat **1** ist die Carbonylgruppe das am besten zugängliche Elektrophil, und die Umlagerung ist wesentlich langsamer. Wir können formal nicht zwischen solchen Mechanismen unterscheiden, bei denen die Reaktion direkt von **10** zu **14** verläuft, und den alternativen Wegen, an denen **3b** oder **18** beteiligt sind, noch können wir aus **18** durch P-O-Bindungsbildung entstandene achtgliedrige Phosphoran-Intermediate ausschließen.^[13]

Eingegangen am 4. Januar,
veränderte Fassung am 10. Juni 1999 [Z12862]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2788–2791

Stichwörter: Acylierungen • Alkine • Phosphorheterocyclen • Umlagerungen • Zwitterionische Zustände

- [1] a) E. Vedejs, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3358–3359; b) E. Vedejs, O. Daugulis, S. T. Diver, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 430–431.
 [2] a) R. L. Letsinger, J. R. Nazy, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3013–3017; b) R. L. Letsinger, E. N. Oftedahl, J. R. Nazy, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 742–749; c) F. Vögtle, H. Schaefer, C. Ohm, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 955–958; d) K. L. Evans, P. Prince, E. T. Huang, K. R. Boss, R. D. Gandour, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6753–6756; e) D. S. Kemp, Z. Q. Li, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4175–4178; f) O. Saied, M. Simard, J. D. Wuest, *Organometallics* **1996**, *15*, 2345–2349.



- [3] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470; b) R. D. Stephens, E. C. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313–3320.
- [4] a) Unseres Wissens gibt es keine andere Verbindung, die die 1-Phospha-2-oxabicyclo[3.3.0]octa-3,5,7-trien-Untereinheit enthält; ein Dihydroanalogen wurde beschrieben: J. Silberzahn, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 197–201; b) für ähnliche dipolare Strukturen siehe: B. Merk, M. Fath, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 1–8.
- [5] **8**: Rote Prismen aus Methanol, Schmp. 247 °C; UV/Vis: $\lambda_{\max} = 430$ nm, $\epsilon = 7500$; HR-MS: ber. für $C_{28}H_{21}O_2P$ [M^+]: 420.12790; gef.: 420.1271; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{28}H_{21}O_2P$: C 79.98, H 5.04; gef.: C 79.77, H 5.20; 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.75$ –7.65 (4H, m), 7.41–6.96 (12H, m), 6.73–6.64 (2H, m), 2.75 (3H, s); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$; ausgewählte Signale): $\delta = 205.0$ ($^3J_{PC} = 22.9$ Hz, C_h), 159.5 ($^2J_{PC} = 1.9$ Hz, C_f), 146.6 ($^2J_{PC} = 16.5$ Hz, C_g), 146.0 ($^1J_{PC} = 29.2$ Hz, C_a), 136.4 ($^2J_{PC} = 24.8$ Hz, C_b), 133.7 ($^1J_{PC} = 141.8$ Hz, C_e), 125.3 ($^1J_{PC} = 124.0$ Hz, C_d), 117.8 ($^2J_{PC} = 23.5$ Hz, C_g), 31.0 (C_i); ^{31}P -NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -41.4$ –**9**; Rote Prismen aus Methanol, Schmp. 239 °C; UV/Vis: $\lambda_{\max} = 422.0$ nm, $\epsilon = 9670$; HR-MS: ber. für $C_{26}H_{19}OP$ [M^+]: 378.11740; gef.: 378.1184; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{26}H_{19}OP$: C 82.52, H 5.07, P 8.18; gef.: C 82.22, H 5.30, P 8.02; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.92$ (1H, dd, $^3J_{PH} = 52.8$, $J = 0.7$ Hz), 7.74–7.66 (5H, m), 7.40–7.27 (7H, m), 7.22 (1H, tt, $J = 7.5$, 1.1 Hz), 7.16–7.11 (1H, m), 7.09–7.02 (1H, m), 7.00–6.98 (1H, m), 6.71 (1H, tt, $J = 7.5$, 1.5 Hz), 6.63 (1H, d, $J = 7.9$ Hz); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$; ausgewählte Signale): $\delta = 159.4$ ($^2J_{PC} = 1.9$ Hz, C_f), 146.5 ($^2J_{PC} = 31.2$ Hz, C_b), 139.3 ($^1J_{PC} = 26.1$ Hz, C_a), 134.3 ($^2J_{PC} = 17.2$ Hz, C_e), 133.3 ($^1J_{PC} = 141.1$ Hz, C_e), 129.2 ($^1J_{PC} = 124.0$ Hz, C_d), 119.6 ($^2J_{PC} = 23.5$ Hz, C_g); ^{31}P -NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -39.8$. Das Oxaphosphorin **9** war unter neutralen Bedingungen in wäßriger Lösung stabil; in HCl/H_2O reagierte es schnell zu einem gelben Phosphoniumsalz, das O-protoniertem **14** entspricht (UV/Vis: $\lambda_{\max} = 393$ nm, $\epsilon = 4870$; ^{31}P -NMR (121 MHz, CD_3OD): $\delta = 33.7$). Setzte man dieses mit $Et_3N/CDCl_3$ um, wurde **9** zurück erhalten.
- [6] a) W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2268–2272; b) R. D. Spratley, W. C. Hamilton, J. Ladell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2272–2278; c) R. Francke, W. S. Sheldrick, G. V. Roeschenthaler, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 301–306; d) H. J. Bestmann, C. Riemer, R. Doetzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 225–229.
- [7] I. Kawamoto, T. Hata, Y. Kishida, C. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1611–1614.
- [8] a) H. Schmidbaur, P. Holl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 501–509; G. Buono, J. R. Llinas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4532–4540; b) S. Kay, S. Trippett, *J. Chem. Res. S* **1986**, 62–63; c) E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1519–1520; d) F. Bangerter, M. Karpf, L. A. Meier, P. Rys, P. Skrabal, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10653–10659.
- [9] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112758 (**8**), -112759 (**9**) und -112760 (**11**) 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).
- [10] T. Butters, I. Haller-Pauls, W. Winter, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 578–592.
- [11] a) F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 168–174; N. K. DeVries, H. M. Buck, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *31*, 267–279; b) A. A. El-Kateb, L. S. Boulos, H. A. Abdel-Malek, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1993**, *83*, 105–110.
- [12] Die C-Protonierung und die C-P-Bindungsbildung sind bei **10** mit NH_4Cl nach 2 min vollständig abgelaufen. Wenn das Phenol wie in **6** geschützt ist, findet mit NH_4Cl/H_2O bei Raumtemperatur keine Reaktion statt (30 min). Ein *o,o'*-Dihydroxyanalogon von **10** ist recht stabil.^[12e] Die Nucleophilie der Phosphanylgruppe sowie die Protonendonorfähigkeit des Phenols sind für die hohe Reaktivität von **10** ausschlaggebend.
- [13] Die Umlagerung eines Alkinylxyphosphorans zu einem Benzophosphorin ähnelt in struktureller Hinsicht der Titelreaktion: H. J. Bestmann, K. Roth, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 877; wir danken einem der Gutachter für den Hinweis auf diese Literaturstelle.

Erkennung der Selektivität von Oxidationsreaktionen auf Katalysatorbibliotheken durch ortsaufgelöste Massenspektrometrie**

Matthias Orschel, Jens Klein, Hans-Werner Schmidt und Wilhelm F. Maier*

Während sich die kombinatorische Chemie in der organischen, biochemischen und pharmazeutischen Chemie bereits als ein wichtiges Werkzeug zur Entwicklung neuer Wirkstoffe etabliert hat,^[1–3] kommen nun auch in der Materialforschung und Katalysatorenentwicklung immer mehr kombinatorische Methoden zum Einsatz.^[4–6, 16] Wie bei der Entwicklung neuer Wirkstoffe scheint das Problem nicht mehr so sehr bei der Synthese neuer Bibliotheken zu liegen – 25000 Materialien auf wenigen Quadratzentimetern sind heute schon realisiert^[4] –, sondern bei der zuverlässigen Erfassung der gesuchten Eigenschaften der Bibliothekskomponenten.^[7, 8]

Zur kombinatorischen Entwicklung neuer Katalysatormaterialien ist es notwendig, die katalytische Aktivität und Selektivität von Bibliothekskomponenten zuverlässig und effektiv zu bestimmen. Nur wenige Beispiele zur Erfassung des Reaktionsverhaltens der Komponenten innerhalb kombinatorischer Bibliotheken sind bisher bekannt. Eine hochempfindliche und effektive Methode zur Untersuchung der katalytischen Aktivität ist die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie,^[9] die sowohl die Wärmetönung auf heterogenen Katalysatoren in Gasphasenreaktionen als auch die Wärmetönung von homogener Katalyse in Flüssigphasenreaktionen^[10] zuverlässig und ortsaufgelöst aufzeichnet. Die Verwendung solcher thermographischer Methoden hat den Nachteil, daß nur Aussagen über die Aktivität eines Katalysators, jedoch nicht über dessen Produktselektivität getroffen werden können. Ein speziell zur Hochgeschwindigkeitsrasterung für kombinatorische Anwendungen entwickeltes Massenspektrometer wurde von Weinberg et al. auf *in situ* über Verdampfungstechniken erzeugte Katalysatorbibliotheken angewandt.^[11, 12] Von Nachteil ist, daß dieses Gerät anderen Laboratorien nicht zur Verfügung steht und aufgrund der aufwendigen Konstruktion für routinemäßige Untersuchungen in akademischen Laboratorien zu teuer ist. Leider konnten bisher nur katalytische Aktivitäten und keine katalytischen Selektivitäten dokumentiert werden, so daß der Nachweis unterschiedlicher Selektivitäten von heterogenen Katalysatoren auf Bibliotheken durch ortsaufgelöste Massenspektrometrie noch nicht erbracht werden konnte.

Ziel unserer Untersuchungen war der Nachweis unterschiedlicher Produktverteilungen auf einzelnen Komponenten einer Katalysatorbibliothek unter Gasphasenreaktionsbedingungen durch automatisierte ortsaufgelöste Massenspektrometrie. Die von uns eingesetzten Komponenten sind

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2987
E-mail: maier@mpi-muelheim.mpd.de

[**] W.F.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die kontinuierliche Unterstützung.