

Chirale Tripod-Liganden: Ein neuer Syntheseweg zu chiralen, C_1 -symmetrischen Neopentyltris(phosphan)-Liganden $H_3CC[CH_2P(R^a)_2][CH_2P(R^b)][CH_2P(R^c)_2]$

Thomas Seitz, Andreas Muth und Gottfried Huttner*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 7. April 1994

Key Words: Tripod ligand synthesis / Oxetane cleavage / Phosphane-Boranes / Chiral neopentyl system

Chiral Tripod Ligands: A New Synthetic Route to Chiral C_1 -symmetrical Neopentyltris(phosphane) Ligands $H_3CC[CH_2P(R^a)_2][CH_2P(R^b)][CH_2P(R^c)_2]$

A novel synthesis of chiral tripod ligands $H_3CC[CH_2P(R^a)_2][CH_2P(R^b)][CH_2P(R^c)_2]$ (**6**) containing three different donor groups at their neopentyl backbone is described. The key intermediates $H_3CC[CH_2P(R^a)_2][CH_2P(R^b)](CH_2OH)$ (**3**) are easily obtained starting from pentaglycerine, $H_3CC(CH_2OH)_3$, via the oxetanes $CH_2OCH_2C(CH_3)CH_2[P(R^a)_2]$ (**2**) following published procedures. The compounds **3**, after protection of the phosphane functions by BH_3 (formation of $H_3CC[CH_2P(R^a)_2]_2BH_3[CH_2P(R^b)]_2BH_3(CH_2OH)$ (**4**)) are trans-

formed into the mesylates $H_3CC[CH_2P(R^a)_2]_2BH_3[CH_2P(R^b)]_2BH_3(CH_2OMs)$ (**5**), which upon reaction with $KP(R^c)_2$ and deprotection with morpholine gives fair yields of racemic **6**. The synthetic route described is thus a valuable and efficient alternative to a recently published procedure, based on $H_3CC(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2OSO_2CF_3)$ as the key intermediate. The compounds **2–6** are obtained in analytically pure form and are fully characterised by spectroscopic data.

Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2A)(CH_2B)(CH_2C)$ (A, B, C = Donorgruppen), in denen drei verschiedene Donorgruppen von einem Neopentyl-Gerüst zusammengehalten werden, sind aus mehreren Gründen ein lohnendes Synthesziel. Das starre Neopentyl-Gerüst schränkt den Konformationsraum in den Tripod-Metall-Templaten, tripod-M, so ein, daß die Form des von den Donorgruppen auf der freien Seite des Templates aufgespannten Raumes durch die Wahl der Donorgruppen vorherbestimmt werden kann. Damit sollte sich die Möglichkeit bieten, den freien Koordinationsraum in tripod-M so zu konstruieren, daß bei der Bildung von Komplexen tripod-M-S die Substrate S nach ihrer Form selektiert werden. Dies erscheint deshalb besonders interessant, weil bereits für den Stammliganden $H_3CC(CH_2PPh_2)_3$ ^[1] neben einer sehr ungewöhnlichen Koordinationschemie seiner Template tripod-M^[2] deren katalytische Aktivität nachgewiesen ist^[3].

Der Synthese von Tripod-Liganden mit Neopentyl-Gerüst $H_3CC(CH_2A)(CH_2B)(CH_2C)$ (A, B, C = Donorgruppen) stellen sich die bekannten Schwierigkeiten der Chemie von Neopentyl-Systemen entgegen. Wir haben vor kurzem eine allgemein einsetzbare Methode beschrieben, durch die sich solche Tripod-Liganden über die Schlüsselverbindung $H_3CC(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2OSO_2CF_3)$ darstellen lassen^[4]. Dieser Reaktionsweg läßt sich auch enantioselektiv führen^[5]. Der Nachteil der beschriebenen Methode ist allerdings die große Zahl der Reaktionsstufen (12 Stufen), die trotz guter Einzelausbeuten zu nur geringen Gesamtausbeuten an Endprodukt führt. Wir hatten daher nach einer einfacheren Alternative gesucht, die, von Pentaglycerin,

$H_3CC(CH_2OH)_3$, ausgehend, allerdings bisher nur bis zur Stufe $H_3CC[CH_2P(R^a)_2][CH_2P(R^b)](CH_2OH)$ (**3**) führte^[6]. Ein ähnlicher Ansatz wurde von Liu et al. offenbar mit dem gleichen Ziel verfolgt^[7]. Auch hier blieb die Synthese bisher auf der Stufe der Bildung von $H_3CC(CH_2A)(CH_2B)(CH_2OH)$ (A, B = Donorgruppen) stehen. Wir haben nun einen Weg gefunden, wie sich Verbindungen vom Typ **3** mit A = $P(R^a)_2$, B = $P(R^b)_2$ in chirale Tripod-Liganden $H_3CC[CH_2P(R^a)_2][CH_2P(R^b)](CH_2P(R^c)_2)$ präparativ ergiebig umwandeln lassen und berichten hier über diese alternative Synthese.

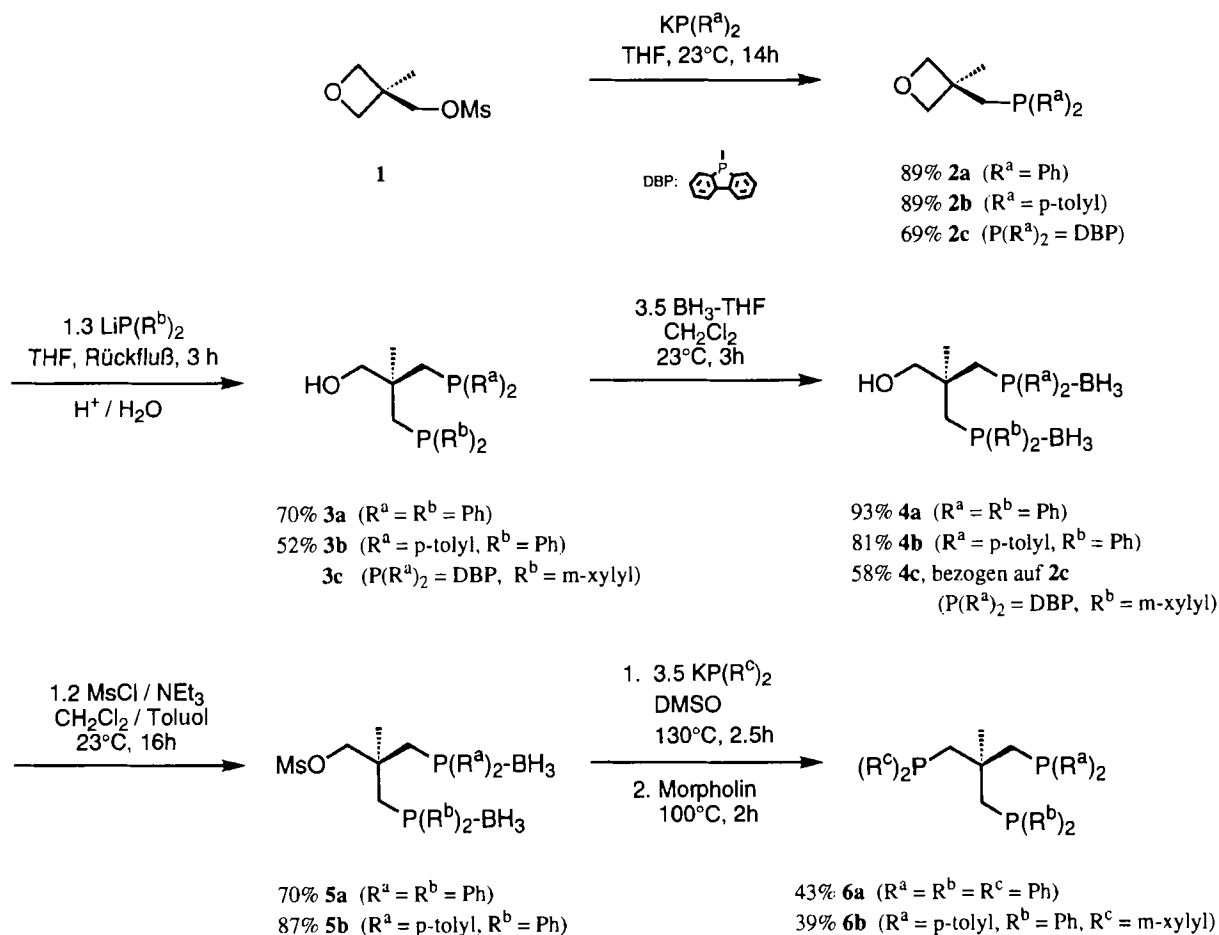
Ergebnisse und Diskussion

Die Umwandlung von Pentaglycerin, $H_3CC(CH_2OH)_3$, über die Oxetanderivate **1**^[8] und **2** in das Hydroxy-substituierte Bis(phosphan) **3a** ist beschrieben^[6,7a].

Als neue Derivate vom Typ **2** werden die Verbindungen **2b** und **2c** bei der Umsetzung von **1**^[8] mit den entsprechenden Kaliumphosphiden in THF erhalten. Die Verbindungen **2** sind farblose (**2a,b**) bis blaßgelbe (**2c**) Festkörper, die in allen analytischen und spektroskopischen Daten (Tab. I) der Formulierung **2** entsprechen. In einer für den Dibenzo-phosphol-5-yl-Rest charakteristischen Weise^[9] liegt das ³¹P-NMR-Signal von **2c** bei $\delta = -22.8$, während **2a** und **2b** im „normalen Bereich“ $\delta = -25.4$ und -28.0 ihre Resonanz zeigen.

Die nucleophile Spaltung der Oxetane **2** mit $LiP(Ar)_2$ gelingt in siedendem THF mit guten Ausbeuten. Für **3a** ist dies bereits beschrieben^[6]. **3b** fällt als analysenreines, farbloses Öl an, das durch seine spektroskopischen und analyti-

Schema 1



schen Eigenschaften (Tab. 1) im Vergleich mit denen von **3a** (hier liegt auch eine Röntgenstrukturanalyse vor^[6]) eindeutig charakterisiert ist. Die Umsetzung von **2c** mit $\text{LiP}(\text{m-xylyl})_2$ führt unter analogen Bedingungen zu **3c**, das außer durch seine ^{31}P -NMR-Resonanzen bei $\delta = -28.1$ und -24.7 und sein Massenspektrum durch Umwandlung zu analysenreinem **4c** vollständig charakterisiert ist.

Bei dem jetzt ausgearbeiteten Syntheseweg stellen die Verbindungen **3** die Schlüsselverbindungen dar, während sie bei allen früheren Versuchen als nicht mehr selektiv umzuwandelnde Endstufen den Syntheseweg blockierten^[10].

Die Schwierigkeiten bei der Aktivierung der OH-Gruppe in **3** sind dadurch begründet, daß die Phosphangruppen unter den Bedingungen, unter denen sich OH-Gruppen aktivieren ließen, jeweils selbst als nucleophile Reaktionspartner auftreten, so daß ein komplexes Gemisch von Reaktionsprodukten (u. a. Phosphetaniumsalze^[11]) entsteht. Die naheliegende Lösung dieses Problems besteht in der Blockierung der nucleophilen Wirkung dieser Gruppen. Ausführliche Versuchsreihen^[10,12] haben gezeigt, daß eine Blockierung durch Überführung in Phosphanoxid-Gruppen alleine schon deswegen keine Lösung darstellt, weil die quantitative Deoxygenierung zur Phosphan-Stufe der Tripod-Liganden bei deren sperrigem Neopentyl-Gerüst nicht mehr einfach gelingt. Auch an-

dere Schutzgruppentechniken, wie die intermediäre Umwandlung der Phosphanbausteine in Thiophosphoran-Gruppen oder die Komplexierung der Phosphanfunktionen von **3** hatten bisher nicht zum Erfolg geführt^[10,12]. Die Lösung dieses Problems wurde nun durch Schutz der Phosphanfunktionen mit BH_3 gefunden.

Verbindung **3** setzt sich mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ zu den Boran-Addukten **4** um^[13] (Schema 1). Die BH_3 -geschützten Verbindungen **4** lassen sich nun an der OH-Funktion mit MsCl/NEt_3 mesylieren. Die geschützten Mesylate **5** reagieren mit Kalium-Phosphiden in DMSO zu den Zielverbindungen **6**. Unter den Reaktionsbedingungen werden die BH_3 -Schutzgruppen dabei bereits zum Teil abgespalten. Die vollständige Freisetzung der ungeschützten Produkte **6** gelingt durch Umsetzung der Rohprodukte mit Morpholin^[14]. Die Umwandlung von **3** in **4** und die Mesylierung von **4** verlaufen jeweils in guten Ausbeuten, die je nach Art der Phosphan-Reste zwischen 70 und 87% liegen. Die Einführung der Phosphan-Gruppe bei der Umwandlung von **5** in **6** verläuft mit Ausbeuten um 40%. Sie liegt damit in dem Bereich, der nach sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen als charakteristisch für die Ausbeuten bei der Einführung der dritten Phosphanfunktion auf dem alternativen Weg zu Verbindungen vom Typ **6** beobachtet worden war^[4].

Daß die vergleichsweise niedrige Ausbeute in der ganzen Reaktionssequenz nur die letzte Stufe betrifft, ist ein glücklicher Umstand, der das skizzierte Verfahren dennoch sehr gut praktikabel macht.

Die Verbindungen **2** bis **6** wurden jeweils analysenrein erhalten und vollständig charakterisiert. Von allen Verbindungen lassen sich interpretierbare Massenspektren erhalten. Bei **6** genügt, ähnlich wie bei **2** und **3**, die Elektronenstoßionisation als Ionisierungsmethode. Bei **5** muß gelegentlich die FD-Ionisationsmethode eingesetzt werden, die bei **4** ausschließlich zum Erfolg führt (experimenteller Teil).

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 1) stimmen mit den gegebenen Formulierungen jeweils überein. Die magnetisch nicht äquivalenten Protonen der CH₂-Gruppen führen gelegentlich zu einander überlagernden Signalen. Bei den Verbindungen **4** und **5** reicht die Auflösung aus, um alle Signale einschließlich ihrer Kopplungskonstanten im einzelnen zuzuordnen (Tab. 1). Die ¹¹B-NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen wegen der intrinsischen Breite von ¹¹B-NMR-Signalen kein aufgelöstes Kopplungsmuster. Vorhandensein und Lage dieser Signale sind dennoch für die Identifizierung dieser Verbindungen nützlich (Tab. 1). Die zuver-

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5** und **6** (DBP = Dibenzophosphol-5-yl)

	¹ H[δ]	¹³ C[δ]	³¹ P[δ]	¹¹ B[δ]		¹ H[δ]	¹³ C[δ]	³¹ P[δ]	¹¹ B[δ]	
2a	1.40 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.54 (d, ² J _{PH} = 2.0 Hz, 2 H, CH ₂ PPH ₂), 4.28 (d, ² J _{HH} = 6.0 Hz, 2 H, Oxetan-CH _a), 4.38 (d, ² J _{HH} = 6.0 Hz, 2 H, Oxetan-CH _b), 7.32-7.89 (10 H, <i>aromat. H</i>).	25.4 (d, ³ J _{PC} = 9.0 Hz, H ₃ CC _q), 39.4 (s, C _q), 39.2 (d, ¹ J _{PC} = 17.0 Hz, CH ₂ PPH ₂), 83.7 (d, ³ J _{CP} = 9.0 Hz, Oxetan-CH ₂), 128.5-138.8 (<i>aromat. C</i>).	-25.4 (s)	-	4b	0.80-2.00 (br. s, 6 H, BH ₃), 0.75 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.25-2.39 (8 H, p-tolyl-CH ₃ , CH ₂ P(p-tolyl) ₂ BH ₃), 2.94 und 3.04 (2 t, ² J _{PH} = 7.1 Hz, 2 H, CH _a PPH ₂ BH ₃ , CH _b PPH ₂ BH ₃), 3.62 (s, C _q), 7.16-7.87 (18 H, <i>aromat. H</i>).	21.4 (s, p-tolyl-CH ₃), 23.6 (s, H ₃ CC _q), 34.7 (dd, ¹ J _{PC} = 18.7 Hz, ³ J _{PC} = 7.2 Hz, CH ₂ P(p-tolyl) ₂ BH ₃), 35.4 (dd, ¹ J _{PC} = 18.8 Hz, ³ J _{PC} = 6.8 Hz, CH ₂ PPH ₂ BH ₃), 41.4 (s, C _q), 70.4 (s, CH ₂ OH), 125.4-141.7 (<i>aromat. C</i>).	+5.4 (br., P(p-tolyl) ₂ BH ₃), +6.8 (br., PPh ₂ BH ₃).	-36.8 (br.)	
2b	1.39 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.33 und 2.35 (2 s, 6 H, p-tolyl-CH ₃), 2.49 (br. s, 2 H, CH ₂ P(p-tolyl) ₂), 4.27 (d, ² J _{HH} = 6.0 Hz, 2 H, Oxetan-CH _a), 4.40 (d, ² J _{HH} = 6.0 Hz, 2 H, Oxetan-CH _b), 7.14-7.40 (8 H, <i>aromat. H</i>).	21.3 (s, p-tolyl-CH ₃), 25.4 (d, ³ J _{PC} = 11.2 Hz, H ₃ CC _q), 39.4 (s, C _q), 40.0 (d, ¹ J _{PC} = 15.0 Hz, CH ₂ P(p-tolyl) ₂), 83.7 (d, ³ J _{PC} = 11.0 Hz, Oxetan-CH ₂), 129.4-138.7 (<i>aromat. C</i>).	-28.0 (s)	-	4c	0.70-1.82 (br. s, BH ₃), 0.91 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.02-2.16 (m, 1 H, CH _a P(m-xylyl) ₂ BH ₃), 2.35 (br. s, 12 H, m-xylyl-CH ₃), 2.45-2.60 (m, 2 H, CH ₂ DBPBH ₃), 2.77 (dd, ² J _{PH} = 13.7 Hz, ² J _{HH} = 10.1 Hz, 1 H, CH _b P(m-xylyl) ₂ BH ₃), 3.37 (d, ² J _{HH} = 11.5 Hz, 1 H, CH _a OH), 3.71 (d, ² J _{HH} = 11.5 Hz, 1 H, CH _b OH), 7.05-7.90 (<i>aromat. H</i>).	21.4 (s, m-xylyl-CH ₃), 24.3 (s, H ₃ CC _q), 34.1 (br. d, ¹ J _{PC} = 35.0 Hz, CH ₂ P(m-xylyl) ₂ BH ₃), 39.1 (br. d, ¹ J _{PC} = 24.9 Hz, CH ₂ DBPBH ₃), 40.6 (s, C _q), 68.6 (br. s, CH ₂ OH), 121.4-143.5 (<i>aromat. C</i>).	+7.0 (br., P(m-xylyl) ₂ BH ₃), +22.0 (br., DBPBH ₃).	-35.8 (br.)	
2c	1.65 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.21 (d, ² J _{PH} = 3.1 Hz, 2 H, CH ₂ DBP), 4.46 (d, ² J _{HH} = 5.8 Hz, 2 H, Oxetan-CH _a), 4.55 (d, ² J _{HH} = 5.8 Hz, 2 H, Oxetan-CH _b), 7.36-7.97 (8 H, <i>aromat. H</i>).	25.5 (d, ³ J _{PC} = 9.1 Hz, H ₃ CC _q), 39.9 (d, ² J _{PC} = 10.9 Hz, C _q), 41.8 (d, ¹ J _{PC} = 22.8 Hz, CH ₂ DBP), 83.7 (d, ³ J _{PC} = 9.1 Hz, Oxetan-CH ₂), 121.5-143.6 (<i>aromat. C</i>).	-22.8 (s)	-	5a	0.50-2.50 (br. s, 6 H, BH ₃), 0.84 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.44 (br. t, ² J _{HH} = 15.0 Hz, ² J _{PH} = 12.3 Hz, 2 H, CH _a PPH ₂ BH ₃), 2.99 (br. s, 3 H, SO ₂ CH ₃), 3.07 (t, ² J _{HH} = ² J _{PH} = 15.0 Hz, 2 H, CH _b PPH ₂ BH ₃), 4.35 (s, 2 H, CH ₂ OSO ₂ CH ₃), 7.41-7.84 (20 H, <i>aromat. H</i>).	22.9 (s, H ₃ CC _q), 34.5 (d, ¹ J _{PC} = 32.0 Hz, CH ₂ PPH ₂ BH ₃), 37.4 (s, SO ₂ CH ₃), 39.8 (s, C _q), 76.9 (s, CH ₂ OSO ₂ CH ₃), 129.0-132.4 (<i>Ph-C</i>).	+6.8 (br.)	-37.5 (br.)	
3a	0.99 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.38 (d, ² J _{PH} = 3.1 Hz, 4 H, CH ₂ PPH ₂), 3.50 (s, 2 H, CH ₂ OH), 7.27-7.48 (20 H, <i>aromat. H</i>).	24.9 (t, ³ J _{PC} = 9.0 Hz, H ₃ CC _q), 39.1 (dd, ¹ J _{PC} = 17.0 Hz, ² J _{PC} = 8.2 Hz, CH ₂ PPH ₂), 39.9 (s, C _q), 70.8 (t, ³ J _{PC} = 9.0 Hz, CH ₂ OH), 128.6-139.6 (<i>aromat. C</i>).	-27.5 (s)	-	5b	0.50-2.20 (br. s, 6 H, BH ₃), 0.85 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.36 und 2.38 (2 s, 6 H, p-tolyl-CH ₃), 2.43 (m, 2 H, CH _a PPH ₂ BH ₃), 2.43 (s, CH _b P(p-tolyl) ₂ BH ₃), 3.00 (br. s, 3 H, SO ₂ CH ₃), 3.02 (dd, ² J _{PH} = 28.8 Hz, ² J _{HH} = 14.5 Hz, 2 H, CH _a PPH ₂ BH ₃ , CH _b P(p-tolyl) ₂ BH ₃), 4.35 (s, 2 H, CH ₂ OSO ₂ CH ₃), 7.19-7.67 (18 H, <i>aromat. H</i>).	21.5 (s, tolyl-CH ₃), 23.1 (s, H ₃ CC _q), 34.7 (br. t, ¹ J _{PC} = 29.0 Hz, CH ₂ PPH ₂ BH ₃ , CH ₂ P(p-tolyl) ₂ BH ₃), 37.4 (s, SO ₂ CH ₃), 39.8 (s, C _q), 77.0 (s, CH ₂ OSO ₂ CH ₃), 126.1-141.7 (<i>aromat. C</i>).	+5.5 (br., P(p-tolyl) ₂ BH ₃), +6.9 (br., PPh ₂ BH ₃).	-38.6 (br.)	
3b	0.99 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.33 (br. s, 10 H, CH ₂ PPH ₂ , CH ₂ P(p-tolyl) ₂ , p-tolyl-CH ₃), 3.48 (s, 2 H, CH ₂ OH), 7.10-7.46 (18 H, <i>aromat. H</i>).	21.3 (s, p-tolyl-CH ₃), 24.9 (t, ³ J _{PC} = 9.0 Hz, H ₃ CC _q), 38.9-39.3 (m, CH ₂ PPH ₂ , CH ₂ P(p-tolyl) ₂), 39.9 (t, ² J _{PC} = 12.2 Hz, C _q), 70.8 (t, ³ J _{PC} = 8.1 Hz, CH ₂ OH), 128.6-139.6 (<i>aromat. C</i>).	-30.1 (s, P(p-tolyl) ₂), -27.7 (s, PPh ₂).	-	6a	0.95 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.48 (d, ² J _{PH} = 3.0 Hz, 6 H, CH ₂ PPH ₂), 7.23-7.62 (30 H, <i>aromat. H</i>).	29.5 (q, ³ J _{PC} = 10.0 Hz, H ₃ CC _q), 38.9 (m, C _q), 43.2 (dt, ¹ J _{PC} = 17.0 Hz, ³ J _{PC} = 9.0 Hz, CH ₂ PPH ₂), 128.4-139.9 (<i>Ph-C</i>).	-27.3 (s)	-	
3c	-	-	-28.1 (s, P(m-xylyl) ₂), -24.7 (s, DBP).	-	6b	1.05 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.33 (s, 12 H, m-xylyl-CH ₃), 2.38 (s, 6 H, p-tolyl-CH ₃), 2.53 (m, 6 H, CH ₂ PPH ₂ , CH ₂ P(p-tolyl) ₂ , CH ₂ P(m-xylyl) ₂), 6.95-7.39 (24 H, <i>aromat. H</i>).	21.5 (br. s, p-tolyl-CH ₃ , m-xylyl-CH ₃), 29.7 (q, ³ J _{PC} = 8.6 Hz, H ₃ CC _q), 38.9 (q, ² J _{PC} = 12.6 Hz, C _q), 42.6-43.4 (m, CH ₂ PPH ₂ , CH ₂ P(p-tolyl) ₂ , CH ₂ P(m-xylyl) ₂), 128.4-140.3 (<i>aromat. C</i>).	-29.9 (s, P(m-xylyl) ₂), -27.9 (s, P(p-tolyl) ₂), -27.4 (s, PPh ₂).	-	
4a	0.40-2.40 (br. s, 6 H, BH ₃), 0.71 (s, 3 H, H ₃ CC _q), 2.31 (m, ⁵ J _{H(OH)}} = 2.3 Hz, ² J _{PH} = 10.6 Hz, ² J _{HH} = 14.5 Hz, 2 H, CH _a PPH ₂ BH ₃), 3.02 (br. t, ² J _{PH} = 14.5 Hz, ² J _{HH} = 14.5 Hz, 2 H, CH _b PPH ₂ BH ₃), 3.62 (br. s, 2 H, CH ₂ OH), 7.36-7.83 (20 H, <i>aromat. H</i>).	23.5 (s, H ₃ CC _q), 33.9 (dd, ¹ J _{PC} = 31.6 Hz, ³ J _{PC} = 6.7 Hz, CH ₂ PPH ₂ BH ₃), 41.4 (s, C _q), 70.4 (t, ³ J _{PC} = 5.1 Hz, CH ₂ OH), 128.8-132.7 (<i>aromat. C</i>).	+6.8 (br.)	-38.2 (br.)						

lässigste Identifizierung erlauben die ^{31}P -NMR-Spektren: In allen Verbindungen **4–6** beobachtet man für jede der chemisch verschiedenen Phosphangruppen ein eigenes Signal. Bei den Boran-Addukten **4** und **5** ist die Koordination der Phosphan-Funktion an BH_3 aus der Tieffeld-Lage der ^{31}P -Resonanzen eindeutig abzuleiten (Tab. 1). Bei der Verbindung *rac*-**6b** treten drei getrennte ^{31}P -NMR-Resonanzsignale auf, die nach ihrer Lage im Vergleich zu den ^{31}P -NMR-Daten der achiralen Stammverbindungen $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ^[1], $\text{H}_3\text{CC}[\text{CH}_2\text{P}(p\text{-tolyl})_2]_3$ ^[9] und $\text{H}_3\text{CC}[\text{CH}_2\text{P}(3,5\text{-di-}m\text{-xylyl})_2]_3$ ^[15] die gruppenweise Identifizierung zulassen (Tab. 1).

Die hier dargestellte Reaktionsfolge belegt einen alternativen Zugang zu C_1 -symmetrischen Tripod-Liganden vom Typ **6**. Sie ist vielleicht weniger allgemein einsetzbar als das Verfahren, bei dem $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ als Schlüsselverbindung eingesetzt wurde^[4], steht aber in ihrer Praktikabilität diesem Verfahren in nichts nach. Der Nachteil einer racemischen Synthese und der Nachteil, daß sich die Reaktionsfolge nicht unmittelbar für eine enantio-selektive Reaktionsführung anbietet, wird durch den Vorteil der Kürze und Ergiebigkeit des Weges ausgeglichen. Methoden zur Trennung der Racemate **6** sollten sich entwickeln lassen. Mit der hier dargestellten, vergleichsweise kurzen und ergiebigen Synthese der C_1 -symmetrischen Tripod-Liganden **6** wird der Weg zu einer vermutlich reichen Komplexchemie eröffnet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247) und dem *Graduiertenkolleg „Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“* für die Förderung dieser Arbeit. Ein Teil dieser Arbeit wurde von der *Volkswagen-Stiftung* und dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* gefördert. Herrn Dr. M. Steiner sind wir für die Aufnahme von ^{11}B -NMR-Spektren dankbar. Herrn Th. Jannack danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. Der Belegschaft des *mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Instituts* der Universität Heidelberg sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas in frisch absolutierten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Blitzchromatographische Reinigungen erfolgten an entgastem Kieselgel der Fa. ICN Biomedicals (Korngröße: 32–63 μm); die Säulen wurden trocken gepackt^[16]. – NMR: Bruker AC-200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50.55 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C). TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85proz.) extern. Die Spektren wurden jeweils in CDCl_3 , ^1H -entkoppelt bei 296 K aufgenommen. ^{11}B -NMR: Jeol FX90Q (28.69 MHz). Externer Standard durch $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in CDCl_3 . – MS: Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectro-System 300, Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV, Felddesorption (FD). – Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 der Fa. Galenkamp; die Werte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

Die *Diarylphosphane* wurden gemäß der Literatur dargestellt (*Diphenylphosphan*^[17], *5H-Dibenzophosphol*^[18], *Di-p-tolylphosphan*^[17] *Di-m-xylylphosphan*^[17,19]).

3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]-3-methyloxetan (2a): Die Darstellung erfolgt gemäß Lit.^[6].

3-[(Diarylphosphanyl)methyl]-3-methyloxetan 2b, c: In einem 250-ml-Kolben mit Seitenhahn wird eine Lösung des Diarylphosphans (Mengenangaben s. u.) in THF bei 23°C mit 1 Äquiv. *KOtBu* (98proz.) versetzt und 30 min bei 23°C gerührt. In dieser Zeit bereitet man in einem 500-ml-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler, Inertgaszuleitung und 250-ml-Tropftrichter) eine Lösung von 1 Äquiv. 3-[(Mesyloxy)methyl]-3-methyloxetan (**1**)^[8] in THF. Nun überführt man die Kalium-diarylphosphid-Lösung in den Tropftrichter und läßt sie bei 23°C innerhalb von 30 min unter Rühren zutropfen. Die Reaktionsmischung wird 14 h bei dieser Temp. gerührt, danach engt man im Ölpumpenvakuum bei 40°C vollständig ein. Der Rückstand wird mit 20 ml 15proz. *NaOH*-Lösung und 20 ml Toluol versetzt und suspendiert (Ultraschallbad). Nach 15 min. Rühren werden die Phasen getrennt, und die wäßrige Phase wird zweimal mit je ca. 15 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser bis zur pH-Neutralität und destilliert das Lösungsmittel bei 40°C im Ölpumpenvakuum ab. Die Reinigung erfolgt blitzchromatographisch an Kieselgel.

3-[(Di-p-tolylphosphanyl)methyl]-3-methyloxetan (2b): Der Ansatz aus 5.57 g (26.00 mmol) *Di-p-tolylphosphan*^[17] und 2.92 g (26.00 mmol) *KOtBu* (98proz.) in 150 ml THF mit 4.68 g (26.00 mmol) **1** in 50 ml THF ergibt 6.63 g (89%) **2b** als farbloses Öl [4.5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.35$, Petrolether (60–95)/Essigsäure-ethylester (80:20)]. – MS (EI), *m/z* (%): 298/299 (16/4) [$\text{M}^+/\text{M}^+ + 1$], 268 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 227 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$], 213 (84) [$\text{P}(p\text{-tolyl})_2^+$], 91 (18) [C_7H_7^+]. – $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{OP}$ (298.4): ber. C 76.49, H 7.77; gef. C 75.99, H 7.86.

3-[(Dibenzophosphol-5-yl)methyl]-3-methyloxetan (2c): Der Ansatz aus 4.21 g (23.00 mmol) *5H-Dibenzophosphol*^[18] und 2.58 g (23.00 mmol) *KOtBu* (98proz.) in 100 ml THF mit 4.14 g (23.00 mmol) **1** in 100 ml THF ergibt 4.26 g (69%) **2c** als blaßgelben Feststoff [4.5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.35$, Petrolether (40–60)/Toluol/Essigsäure-ethylester (70:15:15)]. – MS (EI), *m/z* (%): 268 (24) [M^+], 238 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 198 (16) [DBP-Oxid⁺], 183 (100) [DBP⁺]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OP}$ (268.3): ber. C 76.11, H 6.39, P 11.54; gef. C 75.82, H 6.50, P 11.45.

2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanol (3a): Die Darstellung erfolgt gemäß Lit.^[6].

2,2-Bis[(diarylphosphanyl)methyl]-1-propanol 3b, c: In einem 500-ml-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler und Inertgaszuleitung) werden 1.3 Äquiv. Diarylphosphan (Mengenangaben s. u.) in THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 1.3 Äquiv. einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan deprotoniert. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wird bei 23°C eine Lösung von 1.0 Äquiv. des Oxetans (**2b** bzw. **2c**) in THF zügig zugefügt; es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 40°C entfernt und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und ca. 2 Äquiv. konz. *HCl* bei 23°C rührt man 10 min und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je ca. 30 ml Toluol extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser bis zur pH-Neutralität. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bei 40°C wird das Rohprodukt durch Blitzchromatographie an Kieselgel gereinigt.

rac-2-[(Diphenylphosphanyl)methyl]-2-[(di-p-tolylphosphanyl)methyl]-1-propanol (rac-3b): Der Ansatz aus 4.81 g (26.00 mmol) *Diphenylphosphan*^[17] in 200 ml THF, 10.4 ml (26.00 mmol) 2.5 M *nBuLi* und 5.97 g (20.00 mmol) **2b** in 80 ml THF ergibt 4.75 g (52%) *rac-3b* in Form eines farblosen Öls [4.5 cm Säulendurch-

messer, 25 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.26$, Petrolether (60–95)/Toluol/Essigsäure-ethylester (70:15:15)]. – MS (EI), m/z (%): 484/485 (23/8) [M^+], 407 (100) [$M^+ - Ph$], 393 (38) [$M^+ - tolyl$]. – C₃₁H₃₄OP₂ (484.6): ber. C 76.84, H 7.07, P 12.79; gef. C 76.58, H 7.34, P 11.97.

rac-2-[(Dibenzophosphol-5-yl)methyl]-2-[(di-m-xylylphosphanyl)methyl]-1-propanol (rac-3c): Der Ansatz aus 3.57 g (14.73 mmol) Di-*m*-xylylphosphan^[17,19] in 100 ml THF, 5.89 ml (14.73 mmol) 2.5 M *n*BuLi und 3.04 g (11.33 mmol) **2c** in 40 ml THF liefert 6.35 g (quantitativer Umsatz angenommen) *rac-3c* in Form einer gelben, öligen Substanz, die noch Di-*m*-xylylphosphan enthält und ohne weitere Reinigung zu **4c** umgesetzt werden kann. – MS (EI), m/z (%): 510.6 (50) [M^+], 405 (65) [$M^+ - m\text{-xylyl}$], 327 (90) [$M^+ - DBP$], 255 (46) [$H_2CP(m\text{-xylyl})_2^+$], 241 (65) [$P(m\text{-xylyl})_2^+$], 183 (100) [DBP^+].

2,2-Bis[(diarylphosphanyl)methyl]-1-propanol-P,P'-Bis(boran)-Addukte 4a–c: In einem 200-ml-Schlenkrohr werden zu einer Lösung von **3** in Dichlormethan bei 23°C innerhalb von 20 s unter Rühren 3.5 Äquiv. 1 M BH₃ (Mengenangaben s.u.) in THF gespritzt. Man läßt 3 h bei dieser Temp. rühren und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 40°C. Das weiße Rohprodukt wird durch Umkristallisieren oder durch Blitzchromatographie an Kieselgel gereinigt.

2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanol-P,P'-Bis(boran) (4a): Der Ansatz aus 2.50 g (5.48 mmol) **3a** in 20 ml Dichlormethan und 19.20 ml (19.20 mmol) 1 M BH₃ in THF ergibt nach Umkristallisieren aus siedendem Methanol 2.46 g (93%) **4a** mit Schmp. 155°C. – MS (FD), m/z (%): 483 (48) [$M^+ - H$], 469 (100) [$M^+ - H - BH_3$]. – C₂₉H₃₆B₂OP₂ (484.2): ber. C 71.94, H 7.49, P 12.79; gef. C 71.74, H 7.66, P 12.69.

rac-2-[(Diphenylphosphanyl)methyl]-2-[(di-p-tolylphosphanyl)methyl]-1-propanol-P,P'-Bis(boran) (rac-4b): Der Ansatz aus 3.62 g (7.47 mmol) **3b** in 25 ml Dichlormethan und 26.10 ml (26.10 mmol) 1 M BH₃ in THF ergibt nach Blitzchromatographie [4.5 cm Säulendurchmesser, 20 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.36$, Petrolether (40–60)/Toluol/Essigsäure-ethylester (60:20:20)] 3.09 g (81%) *rac-4b* mit Schmp. 69–71°C. – MS (FD), m/z (%): 511 (50) [$M^+ - H$], 497 (100) [$M^+ - H - BH_3$]. – C₃₁H₄₀B₂OP₂ (512.2): ber. C 72.69, H 7.87, P 12.09; gef. C 72.89, H 7.94, P 11.84.

rac-2-[(Dibenzophosphol-5-yl)methyl]-2-[(di-m-xylylphosphanyl)methyl]-1-propanol-P,P'-Bis(boran) (rac-4c): Der Ansatz aus 6.30 g Rohprodukt **3c** (nach NMR-Analyse ca. 11.33 mmol **3c** und ca. 2.40 mmol Di-*m*-xylylphosphan) in 40 ml Dichlormethan und 42.00 ml (42.00 mmol) 1 M BH₃ in THF ergibt nach Blitzchromatographie [4.5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.32$, Petrolether (40–60)/Toluol/Essigsäure-ethylester (60:20:20)] 5.53 g (58% bezogen auf **2c**) *rac-4c* mit Schmp. 116–118°C. – MS (FD), m/z (%): 534 (100) [$M^+ - 4H$], 522 (65) [$M^+ - 2H - BH_3$]. – C₃₃H₄₂B₂OP₂ (538.3): ber. C 73.64, H 7.86, P 11.51; gef. C 73.59, H 7.63, P 10.93.

Methansulfonsäure-2,2-bis[(diarylphosphanyl)methyl]-propylester-P,P'-Bis(boran)-Addukte 5a, b: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Inertgasanschluß wird eine Lösung von **4a** bzw. **4b** (Mengenangaben s.u.) in Dichlormethan/Toluol (2:1) mit 1.25 Äquiv. Triethylamin versetzt. Bei 0°C spritzt man 1.20 Äquiv. destilliertes Methansulfonylchlorid innerhalb von 10 s zu und läßt die Reaktionsmischung 16 h bei 23°C rühren. Hydrolyse erfolgt durch Zugabe von 30 ml Wasser und 10 min. Rühren. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je ca. 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser bis zur pH-Neutralität und trocknet mit Na₂SO₄. Nach vollständi-

gem Einengen im Ölpumpenvakuum bei 40°C reinigt man blitzchromatographisch.

Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-propylester-P,P'-Bis(boran) (5a): Der Ansatz aus 2.87 g (5.93 mmol) **4a** in 60 ml Dichlormethan/Toluol (2:1), 1.04 ml (7.42 mmol) Triethylamin und 0.55 ml (7.05 mmol) Methansulfonylchlorid liefert nach Blitzchromatographie an Kieselgel [4.5 Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.29$, Petrolether (40–60)/Toluol/Essigsäureethylester (60:20:20)] 2.33 g (70%) **5a** als glasartigen Feststoff mit Schmp. 72–73°C. – MS (EI), m/z (%): 562 (0.6) [M^+], 547 (100) [$M^+ - CH_3$], 457 (30) [$M^+ - Ph - 2 BH_3$], 183 (18) [$PPh_2^+ - 2H$]. – C₃₀H₃₈B₂O₃P₂S (562.3): ber. C 64.09, H 6.81, P 11.02, S 5.69; gef. C 64.04, H 7.01, P 10.74, S 5.47.

rac-Methansulfonsäure-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-[(di-p-tolylphosphanyl)methyl]propylester-P,P'-Bis(boran) (rac-5b): Der Ansatz aus 1.86 g (3.63 mmol) **4b** in 60 ml Dichlormethan/Toluol (2:1), 0.64 ml (4.54 mmol) Triethylamin und 0.34 ml (4.36 mmol) Methansulfonylchlorid liefert nach Blitzchromatographie an Kieselgel [4.5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.38$, Petrolether (40–60)/Toluol/Essigsäure-ethylester (60:20:20)] 1.87 g (87%) *rac-5b* als glasartigen Feststoff mit Schmp. 142–143°C. – MS (FD), m/z (%): 593 (34) [$M^+ + 2H$], 578 (50) [$M^+ - CH_3$], 463 (100) [$M^+ - 2 BH_3$]. – C₃₂H₄₃B₂O₃P₂S (591.3): ber. C 65.00, H 7.33, P 10.48, S 5.42; gef. C 65.28, H 7.26, P 10.29, S 5.24.

1,1,1-Tris[(diarylphosphanyl)methyl]ethane 6a, b: In einem 100-ml-Kolben mit Seitenhahn und Rückflußkühler werden 3.5 Äquiv. KO_tBu (98proz.) in DMSO gelöst und bei 23°C 3.5 Äquiv. Diarylphosphan (Mengenangaben s.u.) zugespritzt. Nach 30 min. Rühren bei 23°C wird zu der roten Phosphid-Lösung innerhalb von 10 s eine Lösung von 1.0 Äquiv. **5a** bzw. **5b** in DMSO gespritzt, wobei eine Farbvertiefung zu beobachten ist. Nach 2.5 h bei 130°C Ölbadtemp. wird die nun gelbe Reaktionsmischung auf 80°C abgekühlt und im Ölpumpenvakuum weitestgehend vom Lösungsmittel befreit. Den zähen Rückstand nimmt man in 15 ml Toluol auf und gibt 20 ml Wasser zu, woraufhin bei 23°C 10 min intensiv gerührt wird. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit je ca. 15 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser bis zur pH-Neutralität und engt im Ölpumpenvakuum bei 40°C vollständig ein, was einen farblosen, zähen Rückstand ergibt. Dieser Rückstand wird in 10 ml entgastem Morpholin gelöst und die Lösung 2 h bei 100°C gerührt. Nach Entfernen des Morpholins im Ölpumpenvakuum bei 40°C reinigt man blitzchromatographisch an Kieselgel.

1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan („Tripod“^[1], 6a): Der Ansatz aus 0.58 g (3.11 mmol) Diphenylphosphan – deprotoniert mit 0.35 g (3.11 mmol) KO_tBu (98proz.) in 10 ml DMSO – und 0.50 g (0.89 mmol) **5a** in 10 ml DMSO liefert nach Blitzchromatographie an Kieselgel [4.5 cm Säulendurchmesser, 20 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.41$, Petrolether (40–60)/Diethylether (90:10)] 0.24 g (43%) **6a** als farblosen Feststoff mit Schmp. 101–102°C. – MS (EI), m/z (%): 624 (10) [M^+], 547 (68) [$M^+ - Ph$], 397 (100) [$M^+ - CH_3 - PPh_2 - C_2H_5$], 362 (15) [$M^+ - Ph - PPh_2$], 199 (20) [$CH_2PPh_2^+$]. – C₄₁H₃₉P₃ (624.7): ber. C 78.83, H 6.29, P 14.88; gef. C 78.57, H 6.44, P 14.68.

rac-1-[(Dibenzophosphol-5-yl)methyl]-1-[(di-p-tolylphosphanyl)methyl]-1-[(di-m-xylylphosphanyl)methyl]ethan (rac-6b): 1.28 g (5.71 mmol) Di-*m*-xylylphosphan^[17,19] – deprotoniert mit 0.58 g (5.71 mmol) KO_tBu (98proz.) in 15 ml DMSO – und 0.97 g (1.63 mmol) **5b** in 15 ml DMSO ergeben nach Blitzchromatographie an Kieselgel [4.5 cm Säulendurchmesser, 30 cm Kieselgelhöhe, $R_f = 0.35$, Petrolether (40–60)/Diethylether (94:6)] 0.45 g (39%)

rac-6b in Form eines glasartigen, farblosen Feststoffes mit Schmp. 60–61°C. – MS (EI), *m/z* (%): 708 (37) [M⁺], 631 (100) [M⁺ – Ph], 617 (68) [M⁺ – *p*-tolyl], 603 (88) [M⁺ – *m*-xylyl], 511 (15) [M⁺ – *p*-tolyl – *m*-xylyl], 495 (15) [M⁺ – 2 *m*-xylyl], 418 (16) [M⁺ – 2 *p*-tolyl – *m*-xylyl], 404 (15) [M⁺ – *p*-tolyl – 2 *m*-xylyl], 241 (22) [P(*m*-xylyl)₂⁺ – 2H], 213 (20) [P(*p*-tolyl)₂⁺ – 2H], 183 (13) [PPh₂⁺ – 2H]. – C₄₇H₅₁P₃ (708.8): ber. C 79.64, H 7.25, P 13.11; gef. C 79.61, H 7.40, P 12.74.

[1] W. Hewertson, F. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1490.

[2] [2^a] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 27, 330. – [2^b] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 193.

[3] [3^a] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4429. – [3^b] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **1990**, 9, 226. – [3^c] J. Ott, G. M. Ramos Tombo, B. Schmid, L. M. Venanzi, G. Wang, T. R. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6151.

[4] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Natforsch., Teil B* **1993**, 48, 1681.

[5] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 271.

[6] A. Muth, G. Reinhard, G. Huttner, Th. Seitz, Th. Klein, L. Zsolnai *Z. Natforsch., Teil B*, **1994**, im Druck.

[7] [7^a] S.-T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, 39, 611. – [7^b] S.-T. Liu, C.-L. Tsao, M. C. Cheng, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1990**, 9, 2579.

[8] [8^a] D. B. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3455. – [8^b] J. Cheymol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne, A. Habert-Somny, T. Strazalko, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 694.

[9] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, 149.

[10] A. Muth, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.

[11] D. Berglund, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2602.

[12] Th. Klein, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.

[13] [13^a] S. Jugé, M. Stéphan, J. A. Laffitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6357. – [13^b] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onazawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5244.

[14] T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5301.

[15] A. Asam, G. Huttner, Universität Heidelberg, unveröffentlichte Ergebnisse.

[16] W. C. Still, M. Kahn, A. M. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.

[17] R. E. Ireland, D. M. Walba, *Org. Synth.* **1977**, 56, 47.

[18] H. Braye, I. Caplie, R. Saussez, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5523.

[19] M. Culcas, Y. Berchadsky, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3357.

[141/94]