

Enolat **15** mit dem in situ hergestellten Benzyloxymethyliodid alkyliert. In dem mit einer Selektivität<sup>[15]</sup> von nur 3:2 erhaltenen Alkylierungsprodukt **16** ist die Benzyloxymethylgruppe nach dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>[14]</sup> 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%)<sup>[16]</sup> und Abspaltung des Cyclopentyliden-Restes mit  $HCl$  (44%) führten zur gewünschten Dihydroxycarbonsäure. Diese wurde mit Trichlorbenzoylchlorid aktiviert<sup>[17]</sup> und mit *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) zum geschützten Mycinolid V makrocyclisiert (46%). Im letzten Schritt wurden die SEM-Gruppen mit  $LiBF_4$  abgespalten<sup>[18]</sup> (72%). Das freie Mycinolid V **1** stimmte im Schmelzpunkt (267°C), Drehwert (+36°), Löslichkeitsverhalten und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit den Literaturangaben<sup>[19]</sup> überein.

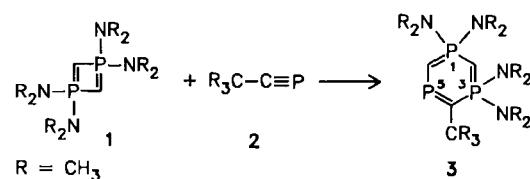
Eingegangen am 23. Juli,  
veränderte Fassung am 25. August 1986 [Z 1869/1870]

- [1] K. Kinoshita, S. Satoi, 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  $\alpha$ -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] Da 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 von **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-butyliden-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. Satoi, 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.

## Ein $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -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 Diphenophosphabenzole bekannt geworden sind<sup>[1]</sup>, gelang uns jetzt die Synthese des ersten  $1,3,5$ -Triphosphabenzol-Derivats,  $1,1,3,3$ -Tetrakis(dimethylamino)-4-*tert*-butyl- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -triphenophabenzol **3** entsteht als einziges Produkt der Umsetzung zwischen  $1,1,3,3$ -Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphenophet **1**<sup>[2]</sup> und 2,2-Dimethylpropylidinphosphan **2**<sup>[3]</sup>. Formal kann die Reaktion als Insertion betrachtet werden. Mechanistisch handelt es sich wahrscheinlich um eine Cycloaddition, der spontane Valenzisomerisierung folgt<sup>[4]</sup>.



**3** bildet luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in Benzol und *n*-Pantan lösliche, blaßgelbe Kristalle,  $F_p=50-55^\circ C$ . Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ( $C_6D_6$ , Standard 85proz.  $H_3PO_4$ ) von **3** betragen die chemischen Verschiebungen der P-Atome 1, 3 und 5  $\delta=57.5$ , 59.0 bzw. 295.5. Die C-Atome 6 und 4 weisen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ( $C_6D_6$ , Standard TMS) mit  $\delta=62.8$  bzw. 100.8 die kleinsten chemischen Verschiebungen auf, die bisher bei Phosphinalkenen 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)<sup>[5]</sup>.

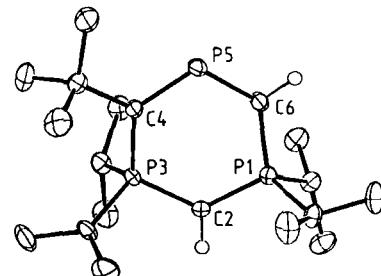


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-C2 168.8(2), C2-P3 169.7(2), P3-C4 175.8(2), C4-P5 170.9(2), P5-C6 170.0(2), C6-P1 171.5(2); P1C2P3 128.1(1), C2P3C4 111.9(1), P3C4C5 121.9(1), C4P5C6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

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

[\*] Prof. Dr. E. Fluck

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft  
Varentrappstraße 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

Massenspektrum von **3** tritt der Molekülpeak mit großer Intensität auf.

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Argon durchgeführt. 1.06 g (10.6 mmol) **2** [3] in 3 mL Dimethoxyethan werden bei 0°C vorgelegt und innerhalb von 20 min unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 2.07 g (7.83 mmol) **1** [2] in 5 mL Dimethoxyethan versetzt. Die braune Lösung wird danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges **2** werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert bei -20°C. Der Feststoff wird dreimal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 1 g (35%) **3**.

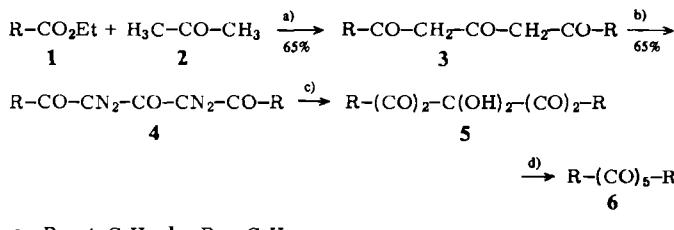
Eingegangen am 15. Juli,  
ergänzte Fassung am 13. August 1986 [Z 1858]

- [1] Vgl. beispielsweise G. Märkl, *Phosphorus Sulfur* 3 (1977) 77; G. Märkl in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 72 ff.
- [2] J. Svara, E. Fluck, H. Riffel, Z. *Naturforsch.* B 40 (1985) 1258.
- [3] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. *Naturforsch.* B 36 (1981) 16.
- [4] Vgl. J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.
- [5] **3** kristallisiert triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a=878.0(5)$ ,  $b=971.2(5)$ ,  $c=1279.2(6)$  pm;  $\alpha=99.91(4)$ ,  $\beta=91.33(4)$ ,  $\gamma=104.68(4)$ ;  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.167 \text{ g/cm}^3$ . Sämtliche Atome besetzen die allgemeine Lage der Raumgruppe. Die Struktur wurde aus 4754 unabhängigen Reflexen (davon 4071 beobachtet) über statistische Methoden und Fourier-Synthesen abgeleitet und bis zu  $R=0.038$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52046, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Vicinale Pentaketone\*\*

Von Rolf Gleiter, Gerhard Krennrich und Michael Langer  
Professor Mordecai B. Rubin  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kinetische Stabilität nimmt in der Reihe der vicinalen Di-, Tri- und Tetraketone mit zunehmender Zahl der Carbonylgruppen ab. Vicinale Tri- und Tetraketone<sup>[1,2]</sup> reagieren bereits leicht mit Wasser und lagern sich in Gegenwart von Basen unter Decarbonylierung um, und vicinale Pentaketone waren bisher unbekannt. Wir berichten nun über die Synthese (Schema 1) und einige Eigenschaften von *t*Bu(CO)<sub>5</sub>*t*Bu **6a** und Ph(CO)<sub>5</sub>Ph **6b**, den ersten vicinalen Pentaketonen.



Schema 1. a) NaH, Monoglyme; b) *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>N/Et<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN; c) *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OCl/HCOOH; d) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CHCl<sub>3</sub>.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. G. Krennrich, Dipl.-Chem. M. Langer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. P. Kunzelmann, M. Rimmer und G. Rissmann danken wir für die Aufnahme der Spektren.

2,2,8,8-Tetramethyl-3,5,7-nonantrion **3a** und 1,5-Diphenyl-1,3,5-pantantrion **3b**, beide leicht zugänglich<sup>[3]</sup>, können in die Bisdiazo-Verbindungen **4a** bzw. **4b**<sup>[4]</sup> übergeführt werden, aus denen durch Umsetzung mit *tert*-Butylhypochlorit in Ameisensäure<sup>[5]</sup> direkt die Hydrate der Pentaketone **5a** bzw. **5b** erhalten werden. Diese können zu den tiefroten Pentaketonen **6a** bzw. **6b** dehydratisiert werden. Beide Pentaketone reagieren leicht mit *o*-Phenyldiamin zu den entsprechenden Chinoxalinderivaten **7a** bzw. **7b**.

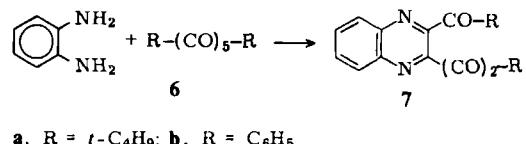


Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **4-7** [6]. <sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>; <sup>13</sup>C-NMR: 75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, UV: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. DMSO = Dimethylsulfoxid.

<b>4a</b> : Fp = 60–61°C, gelb; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2105, 1650 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 1.28; <sup>13</sup> C-NMR: $\delta$ = 195.9 (s), 177.5 (s), 78.9 (s), 44.8 (s), 26.3 (q); UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 381 (186, sh), 290 (7900, sh), 238 nm (23600)
<b>5a</b> : Fp = 64–65°C, gelb; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3455, 1725, 1700 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 1.31 (s, 18 H), 4.76 (br. s, 2 H); <sup>13</sup> C-NMR (DMSO): $\delta$ = 205.8 (s), 187.8 (s), 93.6 (s), 42.3 (s), 25.7 (q); UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 402 nm (114)
<b>5b</b> : Fp = 110–113°C, gelb; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460, 1730, 1718, 1665 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 5.0 (2 H, H/D, br.), 7.50–7.56 (4 H, m), 7.67–7.73 (2 H, m), 8.17–8.2 (4 H, m); <sup>13</sup> C-NMR (DMSO): $\delta$ = 192.2 (s), 191.5 (s), 135.6 (d), 132.4 (s), 130.1 (d), 129.5 (d), 95.5 (s); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 403 (125), 284 nm (18900)
<b>6a</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1734, 1710, 1700 cm <sup>-1</sup> ; <sup>13</sup> C-NMR: $\delta$ = 204.9 (s), 190.7 (s), 182.2 (s), 42.8 (s), 25.1 (q); UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 559 (96), 436 (101), 352 nm (sh, 196)
<b>6b</b> : <sup>13</sup> C-NMR: $\delta$ = 190.1 (s), 188.4 (s), 182.4 (s), 136.0 (d), 131.3 (s), 130.7 (d), 129.2 (d); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 547 (130), 437 nm (154)
<b>7a</b> : Fp = 64–65°C, gelb; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710, 1695, 1670 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 1.41 (s, 9 H), 1.47 (s, 9 H), 7.86–7.98 (m, 2 H), 8.18–8.23 (m, 2 H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 425 (100), 315 nm (7300)
<b>7b</b> : Fp = 125–126°C, gelb; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710, 1665, 1650 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 7.45–7.6 (m, 4 H), 7.6–7.7 (m, 2 H), 7.87–8.02 (m, 2 H), 8.05–8.2 (m, 4 H), 8.2–8.3 (m, 2 H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 402 (sh, 124), 320 (sh, 9100), 261 nm (43600)

Die wichtigsten spektroskopischen Daten von **4-7** enthält Tabelle 1. Die elektronischen Eigenschaften der Pentaketone passen zu den Homologen mit weniger CO-Gruppen, wie der Vergleich der Ionisierungsenergien der freien Elektronenpaare, der ersten Reduktionspotentiale und die Lage der ersten Bande der UV/VIS-Spektren der Diphenylketone Ph(CO)<sub>x</sub>Ph mit x = 1–5 zeigt (Tabelle 2). Die ersten Reduktionspotentiale nehmen mit zunehmendem x linear ab, während die ersten Ionisierungsenergien und die

Tabelle 2. Vergleich zwischen den Ionisierungsenergien der freien Elektronenpaare, den ersten Reduktionspotentialen und der Lage der ersten Absorptionsbanden der Diphenylketone Ph(CO)<sub>x</sub>Ph mit x = 1–5.

Verbindung	$I_{\text{V},\text{j}}$ [eV]					$E^{1/2}$ [V]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ )
	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$		
PhCOPh	9.4	—	—	—	—	< -2.0	337 (150) [2a]
Ph(CO) <sub>2</sub> Ph	9.1	11.1	—	—	—	-1.25	380 (75) [2a]
Ph(CO) <sub>3</sub> Ph	8.9	10.2	11.6	—	—	-0.88	450 (45) [2a]
Ph(CO) <sub>4</sub> Ph	8.9	10.2	11.2	11.8	—	-0.52	515 (200) [2a]
Ph(CO) <sub>5</sub> Ph	8.9	9.9	10.9	11.6	12.0	-0.27	547 (130)

[a] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 0.1 mol/L nBu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> unter Argon, wobei eine Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, Ag/AgCl in LiCl/Ethanol als Referenzelektrode und Pt als Gegenelektrode verwendet wurden. Scangeschwindigkeit 15 mV/s; Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>: +0.4 eV.