

Das hier beschriebene Dienophil ist nur ein Beispiel für chirale Synthesebausteine, die aus [1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithiol zugänglich sind und deren Diastereoselektivität durch Atropisomerie bewirkt wird.

Eingegangen am 20. Dezember 1988 [Z 3092]

CAS-Registry-Nummern:

1, 120546-24-9; **2a**, 120546-17-0; **2b**, 120546-18-1; **2c**, 120546-19-2; **2d**, 120546-20-5; **2e**, 120546-21-6; **2f**, 120546-22-7; **2g**, 120546-23-8; **2h**, 120577-40-4; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}=\text{HOME}$, 59414-23-2; $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{HOME}$, 3036-66-6; $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOSiMe}_3$, 6651-43-0; $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$, 2004-70-8; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, 38053-91-7; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, 78-79-5; 2-Methoxyfuran, 25414-22-6; 1-Methoxy-1,3-cyclohexadiene, 2161-90-2.

- [1] O. De Lucchi, L. Pasquato, *Gazz. Chim. Ital.* **114** (1984) 349.
- [2] O. De Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 596; O. De Lucchi, V. Lucchini, M. Zamai, G. Modena, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 2487; U. Azzena, S. Cossu, O. De Lucchi, G. Melloni, *Synth. Commun.* **18** (1988) 351; S. Mirsadeghi, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4340; A. Padwa, J. R. Gasdaska, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1104; A. C. Brown, L. A. Carpino, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1749; I. V. Kazimirchik, K. A. Lukin, I. L. Taranyuk, G. F. Bebikh, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* **21** (1985) 313 [*Chem. Abstr.* **103** (1985) 536 735v].
- [3] O. De Lucchi, G. Modena, *Tetrahedron* **40** (1984) 2585; O. De Lucchi, L. Pasquato, *ibid.*, im Druck.
- [4] L. A. Paquette, H. Künzer, K. E. Green, O. De Lucchi, G. Licini, L. Pasquato, G. Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3453; L. A. Paquette, T. M. Kravetz, P. Charumilind, *Tetrahedron* **42** (1986) 1789; T. M. Kravetz, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6400; L. A. Paquette, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3250; L. A. Paquette, M. Kugelschuk, M. L. McLaughlin, *ibid.* **52** (1987) 4732.
- [5] IUPAC-Name von **1**: Dinaphtho[2,1-e:1',2'-g][1,4]dithiocin-S,S',S'-tetraoxid.
- [6] Kontrollexperimente bestätigen die gegenüber Bis(phenylsulfonyl)ethylenen erhöhte Reaktivität von **1**. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die abnehmende sterische Spannung an den dienophilen Kohlenstoffatomen bei der Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 . 1,4-Benzodithiin-S,S,S',S'-tetraoxid, das mit **1** strukturell verwandt ist, reagiert ebenfalls schneller: E. Wenkert, C. A. Broka, *Finn. Chem. Lett.* **1984**, 126; J. Nakayama, Y. Nakamura, M. Hoshino, *Heterocycles* **23** (1985) 1119.
- [7] G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods, Vol. 4*, Springer, Berlin 1986, S. 261; L. A. Paquette in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis, Vol. 3*, Academic Press, New York 1984, S. 455; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 876; *Tetrahedron* **43** (1987) 1969; H. Würzger, *Kontakte (Darmstadt)* **1984**, Nr. 2, S. 3.
- [8] D. J. Cram, R. C. Helgeson, K. Koga, E. P. Kyba, K. Madan, L. R. Sousa, M. G. Siegel, P. Moreau, G. W. Gokel, J. M. Timko, G. D. Y. Sogah, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2758.
- [9] W. L. F. Armarego, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1957**, 13.
- [10] O. De Lucchi, F. Di Furia, G. Licini, G. Modena, unveröffentlicht.
- [11] S. Danishefsky, T. Kitahara, C.-F. Yan, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6996.
- [12] Alle Reaktionen wurden zur Bestimmung der Diastereoselektivität direkt im NMR-Rohr in Deuteriochloroform durchgeführt sowie präparativ in Dichlormethan. Man hielt 24–48 h bei Raumtemperatur (Ausnahme: Isopren in Chloroform unter Rückfluß); Ausbeuten jeweils > 90%. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Die Reaktionen sind bemerkenswert unproblematisch: Oft fällt schon beim Mischen der Reagentien reines kristallines Addukt aus.
- [13] Die stereochemische Zuordnung erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse, durchgeführt von Dr. G. Valle (Centro Studi Biopolimeri del C.N.R., via Marzolo 1, I-35131 Padova, Italien).

Ein neuer Weg zu Phosphaalkenen**

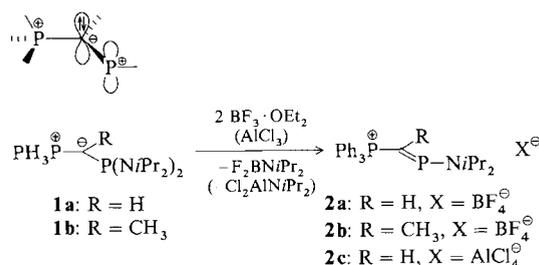
Von Hansjörg Grützmaker* und Hans Pritzkow

2-Phosphonio-substituierte 1-Phospha-1-alkene^[1,2] sind interessant, weil in ihnen formal ein Phosphonium- und ein

[*] Dr. H. Grützmaker, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. G. dankt Prof. Dr. W. Sundermeyer für finanzielle Unterstützung.

Phosphonium-Ion um die Elektronendichte am verbrückenden Kohlenstoffatom konkurrieren (Schema 1)^[3]. Wir berichten hier über eine gezielte Synthese dieser Verbindungen.



Schema 1.

Die Phosphonio-substituierten Phosphaalkene **2a–c** können aus den leicht zugänglichen Phosphinomethyltriphenylphosphoranen **1a,b**^[4] durch Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder AlCl_3 in CH_2Cl_2 in Ausbeuten > 90% gewonnen werden. Die ^{31}P -NMR-Signale des niederkoordinierten Phosphoratoms in **2a** und **2b**, $\delta = 303.5$ bzw. 302.5 , sind sowohl für Phosphonium-Ionen als auch für Phosphaalkene charakteristisch^[5]. Wie bei den von Karsch et al. beschriebenen 1-(2-Phosphaäthyl)-1-phosphoniainanen^[1] sind die ^{13}C -NMR-Signale der verbrückenden Kohlenstoffatome – für Phosphaalkene untypisch – stark hochfeldverschoben (**2a**: $\delta = 88.40$, **2b**: $\delta = 104.29$).

Eine Röntgenstrukturanalyse an **2a**^[6] (Abb. 1) ergab, daß die P1-C1-Bindung mit einer Länge von 1.79 \AA in

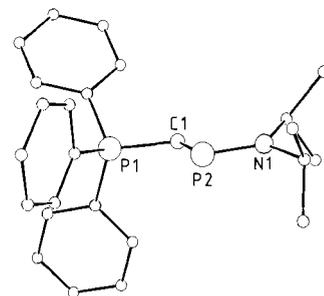
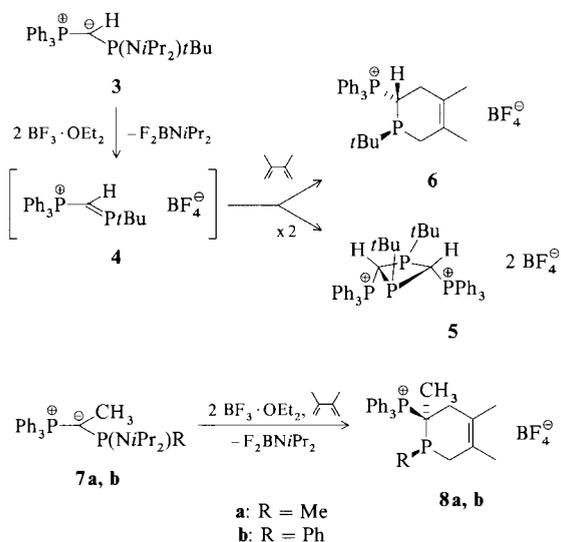


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-C1 1.788 (14), C1-P2 1.684 (14), P2-N1 1.617 (13); P1-C1-P2 115.5 (8), C1-P2-N1 105.3 (7).

den Bereich für $\text{P}^{\text{V}}\text{-C}(\text{sp}^2)\text{-Einfachbindungen}$ fällt, während die P2-C1-Bindung erheblich kürzer (1.68 \AA) und typisch für Phosphaalkene^[7] ist. Die geringfügige Verlängerung gegenüber Bindungen in *P*-arylsubstituierten Phosphaalkenen^[8] ist der Konjugation des freien Elektronenpaares an N1 mit der P=C-Bindung zuzuschreiben. Dafür spricht gleichfalls die relativ kurze P2-N1-Bindung von 1.61 \AA . UV/VIS-Spektren (in CH_3CN) von **2a** und **2b** zeigen neben den Banden der Phenylgruppen Banden für den $\text{C}=\text{P}-\pi-\pi^*$ -Übergang bei $\lambda = 307 \text{ nm}$ ($\epsilon = 0.61 \times 10^3 \text{ L}^{-1} \text{ mol cm}^{-1}$) bzw. 316 nm ($2.4 \times 10^3 \text{ L}^{-1} \text{ mol cm}^{-1}$). Die von Gudat und Niecke synthetisierten und UV/VIS-spektroskopisch untersuchten Phosphaalkene mit coplanaren Aminosubstituenten am Phosphor werden im gleichen Wellenlängenbereich angeregt, z. B. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{NiPr}_2$ bei 307 nm und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{NMe}_2$ bei 317 nm ^[9].

Der Versuch, das *P*-alkylsubstituierte Derivat **4** herzustellen, mißlang (Schema 2) – statt dessen wurde quantitativ das Kopf-Schwanz-Dimer **5** erhalten, das NMR-spektrosko-

pisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde^[10]. 1,3-Diphosphetane sind als Dimerisierungsprodukte von Phosphaalkenen gut bekannt^[11]. Daß intermediär **4** entsteht, wird durch die Abfangreaktion mit 2,3-Dimethylbutadien zu **6** bestätigt, dem nahezu quantitativ gebildeten Produkt einer [2 + 4]-Cycloaddition an die P=C-Bindung^[12]. Ähnlich führt die Reaktion von **7a, b** mit BF₃ · OEt₂ in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien im Überschuß zu den Heterocyclen **8a** und **8b**. Allerdings verläuft die Umsetzung von **7b** nicht einheitlich: Durch Abspaltung von F₂BPh statt F₂BNiPr₂ bildet sich **2b** als Nebenprodukt. **6**, **8a** und **8b**^[13] entstehen als Racemate, ohne daß Diastereomere gefunden wurden, was für eine konzentrierte [2 + 4]-Cycloaddition spricht. **2a** und **2b** reagieren unter den beschriebenen Bedingungen nicht mit 2,3-Dimethylbutadien. Produkte einer [1 + 4]-Cycloaddition können nicht nachgewiesen werden^[14].



Schema 2.

Die aus einer Strukturuntersuchung gewonnenen Bindungsparameter und die Daten aus den UV/VIS-Spektren von **2a** und **2b** sowie die Reaktivität der Verbindungen **4**, **7a** und **7b** ähneln denen der bisher bekannten Phosphaalkene. Die hier beschriebenen Synthesen sind attraktive neue Varianten zur Darstellung von Phosphaalkenen, da die als Edukte benötigten Phosphinomethyltriphenylphosphorane leicht zugänglich sind und vielfältig variiert werden können.

Eingegangen am 24. Januar 1989 [Z3139]

- [1] H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 454.
 [2] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, H. Hildenbrandt, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 349.
 [3] Theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse in Phosphor-Yliden und Phosphaalkenen: M. M. Francl, R. C. Pellow, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3723.
 [4] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* 9 (1970) 259.
 [5] J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Methods in Stereochemical Analysis*, Vol. 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
 [6] **2a**: Pbn₂; a = 9.225 (5), b = 15.097 (9), c = 19.419 (12) Å, V = 2704 Å³, Z = 4. 1035 beobachtete Reflexe mit I > 2σ(I) (Vierkreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, ω-Scan). R = 0.089, R_w = 0.048 (P anisotrop, F, N, C, B isotrop, das fehlgeordnete Anion mit zwei starren BF₄-Tetraedern, Methylgruppen und Phenylringe als starre Gruppen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53721, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
 [7] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 771.

- [8] A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7015.
 [9] D. Gudat, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1987; D. Gudat, E. Niecke, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 796.
 [10] L. Zsolnai, G. Huttner, unveröffentlicht.
 [11] G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 35; R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2466, zit. Lit.
 [12] R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 814; R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 4068.
 [13] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 5 mmol des jeweiligen Phosphinomethyltriphenylphosphorans (**1a, b**, **3**, **7a, b**) werden in 30 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ gelöst und bei -78 °C mit 1.2.6 mL (10 mmol) frisch destilliertem BF₃ · OEt₂ sowie 2.1 g (25 mmol) 2,3-Dimethylbutadien versetzt. Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur, entfernt alle flüchtigen Bestandteile bei 0.01 Torr, wäscht den Rückstand mit Ether und kristallisiert aus CH₂Cl₂/Ether um. - **2a**: Fp = 146 °C. ³¹P{¹H}-NMR (36.19 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 19.5 (d, PPh₃); 303.5 (d, PN, ²J = 124.6 Hz). ¹H-NMR (89.99 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 1.25 (d, 12H, CH₃, ³J = 6.6 Hz); 3.75–4.46 (m, 2H, CH); 6.41 (dd, 1H, CH, ²J(P^{III}H) = 10.7, ²J(P^VH) = 1.7 Hz); 7.49–7.60 (m, 15H, Aren-CH). ¹³C{¹H}-NMR (22.49 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 20.96 (s, CH₃); 25.87 (s, CH₃); 51.25 (s, CH); 52.76 (s, CH); 88.40 (dd, CH, ¹J(P^{III}C) = 92.5, ¹J(P^VC) = 34.3 Hz); 121.58 (d, *ipso*-C, ¹J(P^VC) = 89.4 Hz); 129.72 (d, *m*-C, ³J(P^VC) = 12.5 Hz); 133.2 (d, *o*-C, ²J(P^VC) = 10.1 Hz) 134.2 (s, *p*-C). - **2b**: Fp = 143 °C. ³¹P{¹H}-NMR (36.19 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 28.5 (d, PPh₃), 302.5 (d, PN, ²J = 168.6 Hz). ¹H-NMR (89.99 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 1.11 (d, 12H, CH₃, ³J = 6.9 Hz); 2.15 (dd, 3H, CH₃, ³J(P^VH) = 17, ³J(P^{III}H) = 7.2 Hz); 4.03 (sept., 2H, CH, ³J = 6.9 Hz); 7.46–7.55 (m, 15H, Aren-CH). ¹³C{¹H}-NMR (22.49 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 19.02 (dd, CH₃, ²J(P^VC) = 8.8, ²J(P^{III}C) = 3.0 Hz); 24.16 (d, CH₃, ³J(P^{III}C) = 7.4 Hz); 51.37 (d, CH, ²J(P^{III}C) = 6.1 Hz); 104.29 (dd, CCH₃, ¹J(P^{III}C) = 76.2, ¹J(P^VC) = 68.9 Hz) 119.79 (dd, *ipso*-C, ¹J(P^{III}C) = 89.4, ³J(P^{III}C) = 7.3 Hz); 129.45 (d, *m*-C, ³J(P^VC) = 13.2 Hz); 133.64 (d, *o*-C, ²J(P^VC) = 13.2 Hz); 133.83 (s, *p*-C). - **5**: Fp = 249 °C. ³¹P{¹H}-NMR (36.19 MHz, CD₃CN, 27 °C): δ = 21.42 (m, AA'XX'-System). ¹H-NMR (89.99 MHz, CD₃CN, 27 °C): δ = 0.43–0.57 (m, 18H, CH₃); 3.5 (m, 2H, CH); 7.34–7.75 (m, 30H, Aren-CH). - **6**: Fp = 166–167 °C. ³¹P{¹H}-NMR (36.19 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = -25.2 (d, P^{III}Bu); 24.76 (d, PPh₃, ²J = 80.6 Hz). - **8a**: Fp = 193 °C. ³¹P{¹H}-NMR (36.19 MHz, CD₃CN, 27 °C): δ = -24.8 (d, PCH₃); 36.3 (d, PPh₃, ²J = 95.1 Hz). - **8b**: ³¹P{¹H}-NMR (36.19 MHz, CDCl₃, 0 °C): δ = -20.97 (d, PPh); 31.2 (d, PPh₃, ²J = 85.3 Hz).
- [14] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050; V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1402; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 57 (1987) 1253.

Überraschende Reaktionen von Decamethylsilicocen mit π-Systemen des Typs X=C=Y

Von Peter Jutzi* und Andreas Möhrke

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Decamethylsilicocen **1**^[1]. Dieser metallocenartige π-Komplex ist die bisher einzige unter Normalbedingungen stabile Verbindung mit zweiwertigem Silicium. Bei unseren Untersuchungen zur Chemie von **1** haben wir unter anderem^[2] Reaktionen mit einfachen organischen Verbindungen des Typs X=C=Y durchgeführt. Im folgenden beschreiben wir die zum Teil sehr überraschenden Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit Schwefelkohlenstoff, Kohlendioxid und Phenylisothiocyanat.

Schon bei Raumtemperatur reagiert **1** in benzolischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff, wobei nahezu quantitativ der cyclische Thioester **3** gebildet wird. Es liegt nahe, daß zunächst unter [2 + 1]-Cycloaddition das instabile Thiasiliran **2** entsteht, welches umgehend zu **3** dimerisiert [Gl. (a)].

Ganz anders verläuft die Umsetzung von **1** mit Kohlendioxid: Leitet man CO₂ bei Raumtemperatur in eine Lösung von **1** in Toluol, so erhält man überraschenderweise nahezu quantitativ die Spiroverbindung **7**. Hierfür diskutieren wir

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Möhrke
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld