

Newman et al.<sup>[15]</sup>, der Einsatz von NaI und Et<sub>3</sub>N den Verfahren zur Herstellung von Silylenolethern<sup>[16]</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß von allen in den vergangenen 65 Jahren als Dienkomponente bei Diels-Alder-Reaktionen verwendeten Styrolderivaten<sup>[17]</sup> nur eine Verbindung nach unserem Wissen ein Enolether eines Acetophenons ist<sup>[18, 19]</sup>. Jedoch sind die Reaktivitäten anderer Styrole nicht vergleichbar hoch. Der positive Effekt der Alkoxy substituenten ist nicht vorhanden, wenn diese – anstatt an der Doppelbindung – an den Benzolringen gebunden sind<sup>[20, 21]</sup>. Demnach könnten Diels-Alder-Reaktionen von Acetophenonenol-ethern präparativ sehr nützlich sein. Unsere Befunde belegen diese Behauptung, da Helicene durch die Umsetzung dieser Enolether mit *p*-Benzochinon leicht, rasch, in größerem Maßstab und in guter Ausbeute zugänglich sind.

## Experimentelles

**4c:** Benzochinon (6.8 g, 63 mmol) und **3c** (2.0 g, 4.8 mmol) werden unter Rückfluß und Stickstoffatmosphäre (nicht mehr als 1 atm) 48 h in Toluol gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand 1 min in einem Gemisch aus THF und Benzol (1:9; ca. 100 mL) gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und durch eine Silicagelsäule ( $\varnothing = 2.54$  cm) filtriert. Das Produkt wird mit diesem Lösungsmittelgemisch ausgewaschen. Zwei Flash-Chromatographien mit diesem Lösungsmittelgemisch und eine mit Ethylacetat/Benzol (1:9) lieferten 1.4 g (45% Ausbeute) reines **4c**, einen in vielen organischen Lösungsmitteln löslichen tiefroten Feststoff,  $F_p = 152-166^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 5. März 1992 [Z 5225]

- [1] L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3983. Geringe Mengen Trichloressigsäure wurden als Katalysator verwendet.
- [2] a) W. H. Laarhoven, W. J. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 125, 63; b) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Organic Reactions*, Vol. 30 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, **1984** S. 1; c) Die Methode von D. Bogaert-Verhoogen und R. H. Martin (*Tetrahedron Lett.* **1967**, 3045) weist nach R. H. Martin (*Angew. Chem.* **1974**, 86, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 649) zahlreiche Einschränkungen auf. Siehe auch J. Brison, R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, 92, 893.
- [3] Siehe Fußnote 3 in [1].
- [4] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Organic Reactions*, Vol. 30 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, S. 6; b) C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3373 (siehe aber P. H. Gore, F. S. Kamonah, *Synth. Commun.* **1979**, 9, 377).
- [5] Aus Naphthalin-2,7-diol und  $(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_2\text{O}$  in Pyridin ( $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ , 45% Ausbeute) gefolgt von der Stille-Kupplung (68% Ausbeute) [6a] mit Vinyltributylzinn [6b]. Alternativ wurde das Diol in das Dibromid [6c] und das Dibromid in den Dialdehyd umgewandelt (*n*BuLi in THF, danach DMF). Wittig-Reaktion (*n*BuLi in THF) lieferte dann das Divinylnaphthalin in 53% Gesamtausbeute.
- [6] a) A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5478; b) D. Seyferth, F. G. A. Stone, *ibid.* **1957**, 79, 515; c) G. Porzi, C. Consilio, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 95.
- [7] Die Reaktion wurde 12 h in siedender Essigsäure durchgeführt (W. Davis, Q. N. Porter, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4967). Das Produkt war mit dem auf einem anderen Weg hergestellten identisch: B. Yang, L. Liu, T. J. Katz, C. A. Liberko, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8993.
- [8] Die Reaktionen wurden 66 h (**3b**) oder 48 h (**3c**) ohne Katalysator in Toluol durchgeführt. Das rote Chinon **4b** schmilzt nicht unterhalb  $255^\circ\text{C}$ . Anders als **4c** ist es nur in einigen Lösungsmitteln, z.B.  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich.
- [9] Bei den Experimenten mit **1** ( $\text{X} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ) wurde basisches Aluminiumoxid als Katalysator verwendet, die Reaktionszeit betrug 62 h. Trichloressigsäure lieferte *p*-Diäcetylbenzol und ohne Katalysator war die Ausbeute nur halb so groß und das Produkt weniger rein. Das Chinon ist ein hellorangefarbener Feststoff,  $F_p = 99-100^\circ\text{C}$ .
- [10] **2** ( $\text{X} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (m, 6H), 1.27–1.58 (m, 36H), 1.99 (m, 4H), 4.32 (m, 2H), 4.36 (m, 2H), 6.77 (d,  $J = 10$  Hz, 2H), 6.88 (d,  $J = 10$  Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 8.38 (s, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz):  $\delta = 14.1$ , 22.7, 29.2, 29.3, 29.6 (m), 31.9, 69.4, 102.7, 122.4, 127.6, 127.7, 129.7, 132.0, 136.1, 139.9, 158.5, 185.3, 186.3; IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1654, 1587; hochauflösendes MS: ber.: 706.4233, gef.: 706.4249.  
**4b:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.22$  (s, 6H), 6.34 (d,  $J = 10.0$  Hz, 2H), 6.79 (d,  $J = 10.2$  Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.97 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 8.43 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 56.6$ , 101.4, 122.1, 126.4, 127.2, 127.6,

128.6, 131.2, 133.1, 133.7, 135.7, 140.2, 159.3, 185.1, 185.2; IR:  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1658, 1596; hochauflösendes MS: ber.: 448.0947, gef.: 448.0972.

**4c:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 1.45 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 3.64 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 4.01 (m, 4H), 4.48 (m, 2H), 4.56 (m, 2H), 6.63 (d,  $J = 10.2$  Hz, 2H), 6.78 (d,  $J = 10.2$  Hz, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.96 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 8.47 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 13.9$ , 19.3, 31.8, 68.8 (zwei Signale), 71.5, 102.1, 122.2, 126.3, 127.2, 127.6, 128.5, 131.2, 133.1, 133.5, 135.6, 140.2, 158.5, 185.1, 185.2; IR:  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1663, 1596; hochauflösendes MS: ber.: 620.2410, gef.: 620.2429.

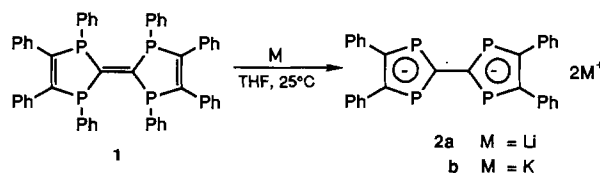
- [11] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2386.
- [12] a) K. Dey, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *Organomet. Chem. Synth.* **1970**, 71, 1, 151; b) A. Sudhakar, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 179.
- [13] R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2169.
- [14] P. G. Gassman, S. J. Burns, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5574.
- [15] M. S. Newman, M. C. Vander Zwan, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2910.
- [16] P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babet, J. Dunogues, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2075.
- [17] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 450, 237; b) T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 769.
- [18] a) Y. Kita, H. Yasuda, O. Tamura, Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1813; b) Viel früher berichteten K. Alder, H. Niklas, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 585, 97, daß Dimethyldiazodicarboxylat und  $\alpha$ -Methoxystyrol in einer Diels-Alder-Reaktion gefolgt von einer En-Reaktion ein komplexes Addukt liefern.
- [19] Alkoxybutadiene und Acyloxybutadiene wurden oft verwendet. Siehe F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, New York, **1990**.
- [20] L. Liu, Ph. D. Dissertation, Columbia University, **1991**.
- [21] Es gibt viele Beispiele von Diels-Alder-Reaktionen von Styrolen mit Alkoxygruppen am Benzolring: a) W. B. Manning, T. P. Kelly, G. M. Muschik, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2535, sowie ähnliche Arbeiten; b) B. I. Rosen, W. P. Weber, *ibid.* **1977**, 42, 3463; c) V. Bruckner, *Chem. Ber.* **1942**, 75, 2034; d) B. J. F. Hudson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 715.

## Zu Tetrathiafulvalen-Dikationen isoelektronische Tetraphosphafulvalen-Dianionen

Von Nicole Maignot, Louis Ricard, Claude Charrier und François Mathey\*

Vor vier Jahren beschrieben wir die Synthese der ersten Tetraphosphafulvalene<sup>[1]</sup>. Unser eigentliches Ziel war, mit diesen Verbindungen Charge-Transfer(CT)-Komplexe vom Tetrathiafulvalen-Tetracyanidinmethan-Typ herzustellen und deren elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen. Tetraphosphafulvalene selbst sind jedoch für diesen Zweck ungeeignet, denn die vier Phosphoratomare sind pyramidal umgeben und verhindern somit die Stapelung der Ringe. Wir berichten nun über den entscheidenden Schritt, nämlich die selektive Spaltung der vier exocyclischen P-C-Bindungen, die zur Bildung stapelbarer Tetraphosphafulvalenderivate führt.

Das Octaphenylderivat **1** reagiert mit einem Überschuß an Lithium oder Kalium in THF bei Raumtemperatur zum einzigen phosphorhaltigen Produkt **2** (Schema 1). Die Resonanzfrequenz von **2** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum liegt bei  $\delta = 170$  und damit im üblichen Bereich von 1,3-Diphospho-



Schema 1. M wird im Überschuß zugegeben.

\* Prof. Dr. F. Mathey, N. Maignot, Dr. L. Ricard, Dr. C. Charrier  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition  
UM 13 C.N.R.S., DCPH, Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

lid-Ionen<sup>[2]</sup>. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **2b** in Ether/1,2-Dimethoxyethan erhalten werden<sup>[3]</sup> (Abb. 1). Die beiden

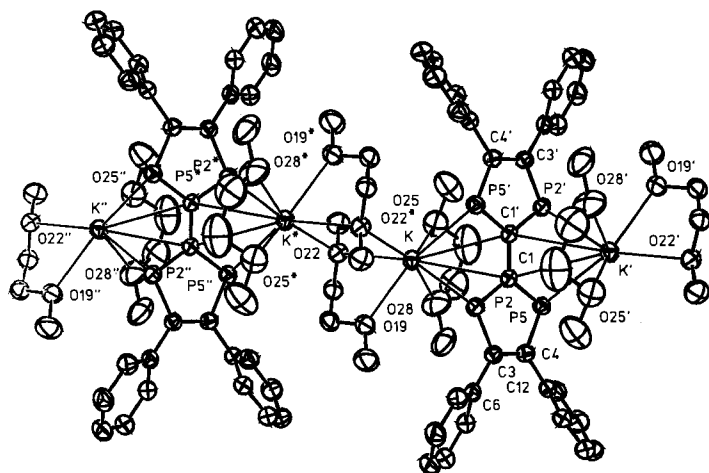


Abb. 1. Die Struktur von **2b** im Kristall<sup>[3]</sup>. Die Ellipsoide sind so gewählt, daß sie 50% der Elektronendichte umschließen. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht mit aufgenommen. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -Winkel [°]: K-K 4.604(1), K-P2 3.267(1), K-P5 3.393(1), C1-C1' 1.482(5), C1-P2 1.748(3), C1-P5 1.753(3), P2-C3 1.761(3), C3-C4 1.401(4), C4-P5 1.761(3); P2-K-P5 60.51(2), C1-C1'-P2 123.7(3), C1-C1'-P5 121.1(3), P2-C1-P5 115.2(1), K-P2-C1 82.7(1), K-P2-C3 120.2(1), C1-P2-C3 96.3(1), P2-C3-C4 116.1(2), C3-C4-P5 116.3(2), K-P5-C1 81.5(1), K-P5-C4 122.2(1), C1-P5-C4 96.1(1).

Diphospholyringle sind coplanar (maximale Abweichung 0.010(3) Å) und aromatisch. Die Länge der C1-C1'-Bindung, die die beiden Fünfringe verbindet, entspricht mit 1.482(5) Å einer normalen Einfachbindung zwischen zwei sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen. Die P-C-Bindungen sind zwischen 1.748(3) und 1.761(3) Å lang und ähneln damit den Bindungslängen im Lithiumpospholid Li(tmeda)PC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub><sup>[4]</sup>. Die C3-C4-Bindung ist mit 1.401(4) Å länger als eine lokalisierte C=C-Bindung, jedoch ähnlich lang wie die entsprechende Bindung im bereits erwähnten Lithiumpospholid<sup>[4]</sup>. Das interessanteste Merkmal der vorliegenden Struktur ist die Position der Kalium-Ionen in bezug auf die zentrale Tetraphosphafulvalen-Einheit. In Li(tmeda)PC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub> ist der Heterocyclen η<sup>5</sup> an das Li-Atom koordiniert<sup>[4]</sup>; im Gegensatz dazu teilen sich die beiden 1,3-Diphospholyl-Einheiten in **2b** die Kalium-Ionen. Diese sind auf beide Seiten der Cyclen im Abstand von 2.82 Å positioniert und bezüglich der beiden P2-C1- sowie

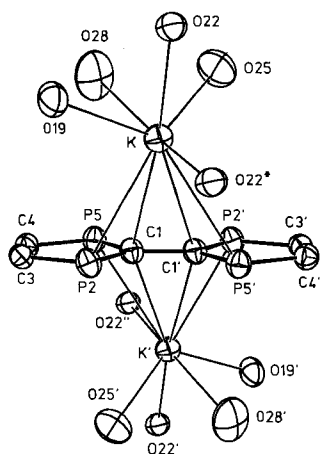
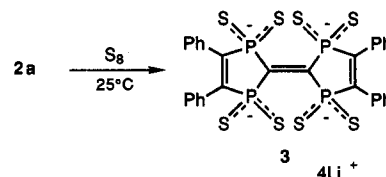


Abb. 2. Die Koordinationsphäre eines Kalium-Ions im Kristall von **2b**.

der beiden P5-C1-Bindungen η<sup>2</sup>-koordiniert. Die K-P-Abstände entsprechen ungefähr der Summe der Kovalenzradien (K + P = 3.37 Å). Betrachtet man die Struktur so, daß eine K<sub>2</sub>(dme)<sub>4</sub>-Einheit (dme = Dimethoxyethan) zwischen zwei Tetraphosphafulvalen-Ebenen angeordnet ist, so verbrücken – zusätzlich zu den vier „terminalen“ Sauerstoffatomen – zwei Sauerstoffatome zweier DME-Moleküle (022, 022\*) die beiden Kalium-Ionen, so daß für jedes der Kalium-Ionen die Koordinationszahl sieben resultiert (Abb. 2). Das Dianion hat ein Symmetriezentrum, und die Ionen ordnen sich in unendlich lange Ketten an, die durch Translation der Elementarzelle entlang der *b*-Achse des Kristalls entstehen.

Die Umsetzung von **2a** mit Schwefel im Überschuß liefert erwartungsgemäß das Lithiumtetrakis(dithiophosphinat) **3**<sup>[5]</sup> (Schema 2), dessen Struktur röntgenographisch ermittelt



Schema 2. Schwefel wird im Überschuß zugegeben.

werden konnte<sup>[6]</sup> (Abb. 3). Sowohl die Aromatizität der Ringe als auch die Planarität der gesamten Tetraphosphafulvalen-Einheit ist in **3** aufgehoben; die zentrale C1-C1'-Bin-

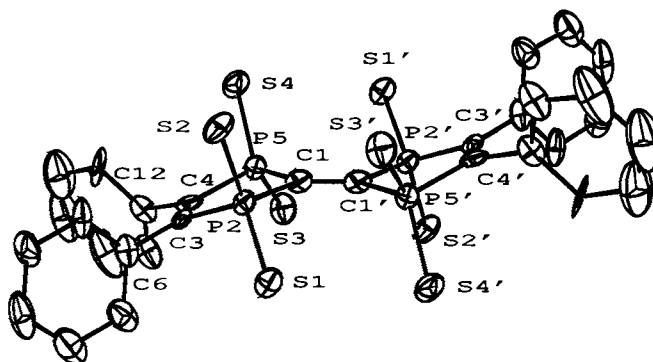
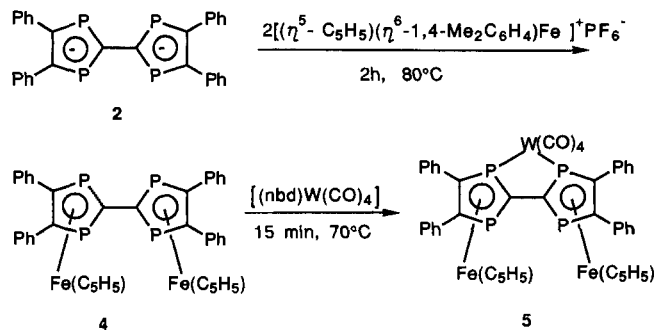


Abb. 3. Die Struktur von **3** im Kristall<sup>[4]</sup>. Die Ellipsoide sind so gewählt, daß sie 50% der Elektronendichte umschließen. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht mit aufgenommen. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -Winkel [°]: S1-P2 1.977(5), S2-P2 1.993(5), S3-P5 1.957(5), S4-P5 2.003(5), P2-C1 1.89(1), P2-C3 1.82(1), P5-C1 1.85(1), P5-C4 1.81(1), C1-C1' 1.34(2), C3-C4 1.33(1), C4-C12 1.51(2), C3-C6 1.49(2); S1-P2-S2 118.8(2), S1-P2-C1 111.7(4), S1-P2-C3 107.9(4), S2-P2-C1 112.3(4), S2-P2-C3 106.3(4), C1-P2-C3 97.4(5), S3-P5-S4 117.2(2), S3-P5-C1 113.2(4), S3-P5-C4 107.1(5), S4-P5-C1 113.0(4), S4-P5-C4 105.9(4), C1-P5-C4 98.1(5), P2-C1-P5 106.7(6), P2-C1-C1' 123.7(8), P5-C1-C1' 129.5(8), P2-C3-C4 116.9(9), P2-C3-C6 116.8(7), C4-C3-C6 126.0(1), P5-C4-C3 117.7(9), P5-C4-C12 118.3(8), C3-C4-C12 124.0(1). Die vier Phosphoratome und die C1-C1'-Doppelbindung sind coplanar. Der Diederwinkel zwischen dieser und der P2-C3-C4-P5-Ebene beträgt 20.37 ± 0.58°.

dung hat eindeutig Doppelbindungscharakter. Als Gegenionen fungieren zwei tetraedische Trisäqua-aceton-lithium-Ionen und ein zweifachgeladenes Di-μ<sup>2</sup>-aqua-tetrakis-η<sup>1</sup>-aqua-dilithium-Ion.

**2a** wurde weiterhin durch die Reaktion mit (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>6</sup>-*p*-xylol)eisenhexafluorophosphat charakterisiert<sup>[7]</sup>. Der gebildete η<sup>5</sup>-Komplex **4**<sup>[8]</sup> ist sehr oxidationsempfindlich, konnte aber nach Chelatierung mit [W(CO)<sub>4</sub>]-Fragment (→ **5**) charakterisiert werden<sup>[9]</sup> (Schema 3). Dianionen vom Typ **2** sind isoelektronisch zu Tetra-



Schema 3. nbd = Norbornadien.

thiafulvalen-Dikationen. Derzeit untersuchen wir die Elektrochemie von **2**.

### Experimentelles

**2a:** Die Spaltung der P-Ph-Bindungen erfolgte durch Verrühren von **1** (810 mg, 1 mmol) in frisch destilliertem, wasserfreiem THF (15 mL) und unter Argon mit Lithium, das 1% Natrium enthielt (47 mg, 6.6 mmol). Die Reaktion war nach 3 h beendet. Das Nebenprodukt Phenyllithium wurde durch Zugabe von wasserfreiem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (200 mg, 4 mmol) vernichtet.

**2b:** Durch Verrühren von **1** (470 mg, 0.55 mmol) mit Kalium (150 mg, 3.8 mmol) in frisch destilliertem, wasserfreiem DME (10 mL) wurde **2b** erhalten. Die Reaktion war nach 3 h beendet. Die Phenylkalium-Nebenprodukte bildeten unlösliche Polymere, die unter Argon abfiltriert wurden. Die Lösung wurde eingengt (5 mL) und mit 5 mL wasserfreiem Ether versetzt. Nach einer Woche bei  $-18^\circ\text{C}$  hatten sich blaßgelbe Kristalle von **2b** gebildet.

**3:** Zu einer Lösung von **2a** wurde Schwefel im Überschuß (270 mg, 8.4 mmol) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde die Reaktionsmischung filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit  $4 \times 30$  mL Diethylether extrahiert. Nach dem Abdampfen des Ethers blieb ein pastöser, gelber Rückstand, der aus Aceton kristallisiert wurde. Ausbeute 35%.

**4:** Zu einer Lösung des Dianions **2a** wurde  $[\text{Cp}(\eta^6\text{-1,4-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Fe}]\text{PF}_6$  (820 mg, 2.3 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, danach auf 5 mL eingengt und an einer Silicagelsäule mit Dichlormethan als Eluens schnell chromatographiert (20 g,  $l = 8$  cm,  $\varnothing = 26$  mm). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt erneut, diesmal mit Hexan/Toluol (50/50) als Eluens, an einer Silicagelsäule chromatographiert (100 g,  $l = 21$  cm,  $\varnothing = 36$  mm). Dabei wurde ein tiefrotes, kristallines Produkt in 30% Ausbeute erhalten. Verbindung **4** zersetzt sich beim Aufbewahren und in Lösung.

**5:** Ungereinigtes **4** reagierte in situ mit  $[(\text{nbd})\text{W}(\text{CO})_4]$  (700 mg, 2.1 mmol). Die Reaktionsmischung wurde 15 min auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt, danach auf 5 mL eingengt und mit Toluol als Eluens an einer Silicagelsäule (20 g,  $l = 8$  cm,  $\varnothing = 26$  mm) schnell chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand nochmals mit Toluol als Eluens an Silicagel (100 g,  $l = 21$  cm,  $\varnothing = 36$  mm) chromatographiert. Dabei wurde ein rot-oranges, kristallines Produkt in 34% Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 2. März 1992 [Z 5221]

- [1] N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 950.
- [2] A. H. Cowley, S. W. Hall, *Polyhedron* **1989**, *8*, 849; R. Bartsch, J. F. Nixon, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2407; N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 534.
- [3] Röntgenstrukturanalyse von **2b**: Kristalle von **2b**,  $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{K}_2\text{O}_8\text{P}_4$ , wurden aus Ether/Dimethoxyethan bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Daten wurden bei  $-150 \pm 0.5^\circ\text{C}$  mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde mit dem Enraf-Nonius-Molen-Programmpaket gelöst und verfeinert. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.047(1)$ ,  $b = 10.999(1)$ ,  $c = 12.409(2)$  Å,  $\alpha = 77.53(1)$ ,  $\beta = 87.11(1)$ ,  $\gamma = 69.91(1)^\circ$ ;  $V = 1257.1(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $\rho = 1.246$  g cm<sup>-3</sup>;  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54184$  Å), Graphit-Monochromator;  $\mu = 33.0$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 498$ . Insgesamt wurden im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 150.0^\circ$  5033 unabhängige Reflexe gesammelt, wobei 1164 als nicht beobachtet eingestuft wurden ( $F^2 < 3.0\sigma(F^2)$ ). Für die Strukturlösung und -verfeinerung verblieben also 3869 Reflexe. 26 der insgesamt 30 Atome des Moleküls wurden gegen Schluß der Least-Squares-Verfeinerungen als fest vorgegeben, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Als Gewichtungsschema wurde eine Nicht-Poisson-Gewichtung mit einem  $p$ -Faktor von 0.08 zugrunde gelegt.  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.082$ , GOF = 1.67.
- [4] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367.

- [5] **3**:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 60.5$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 144.1$  (m,  $\text{C}_1$ ), 136.2 (pseudo-t,  $\text{C}_3\text{C}_4$ ); MS:  $m/z$  696 ( $M-2\text{S}$ , 7%), 664 ( $M-3\text{S}$ , 21%), 632 ( $M-4\text{S}$ , 31%).
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **3**: Kristalle von **3**,  $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{P}_4\text{S}_8]^{4-} \cdot [\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , wurden aus Aceton bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Daten wurden bei  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde mit dem von Enraf-Nonius bereitgestellten SDP-Programmpaket gelöst und verfeinert. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.419(1)$ ,  $b = 11.419(1)$ ,  $c = 14.848(2)$  Å,  $\alpha = 96.78(1)$ ,  $\beta = 100.56(1)$ ,  $\gamma = 95.50(1)^\circ$ ;  $V = 1547.66(63)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.265$  g cm<sup>-3</sup>;  $\text{Mo}_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphit-Monochromator;  $\mu = 4.29$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 616$ . Insgesamt wurden im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 44.0^\circ$  3762 unabhängige Reflexe gesammelt, wobei 2203 als nicht beobachtet eingestuft wurden ( $F^2 < 3.0\sigma(F^2)$ ). Zur Strukturlösung und -verfeinerung verblieben also 1559 Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte über Direkte Methoden und lieferte für das gesamte Anion ein Ergebnis. Die Wasserstoffatome wurden nicht hinzugezogen. Allen Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Als Gewichtungsschema wurde eine Nicht-Poisson-Gewichtung mit einem  $p$ -Faktor von 0.08 zugrunde gelegt.  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.077$ , GOF = 1.35. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56244, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [7] Eine ähnliche Reaktion mit Phospholid-Anionen liefert Monophosphaferrrocene: R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta.* **1986**, *112*, 171.
- [8] **4**:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.3$ ; MS:  $m/z$  746 ( $M$ , 40%), ( $M - \text{H}$ , 100%).
- [9] Verbindung **5** ist ein reines Stereoisomer, jedoch mit unbekannter Stereochemie.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): AA'XX':  $\delta_A$  50.1,  $\delta_X$  -33.8,  $^1J(\text{PA-W}) = 249$  Hz;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 78.2 (s, Cp), 98.4 (m,  $\text{P}_2\text{C} = \text{CP}_2$ ), 99.2 (s, Ph-C-P<sub>A</sub>), 110.0 (pseudo-t, Ph-C-P<sub>X</sub>), 127.4, 127.6 (2s, *para*-CH), 128.1, 128.3 (2s, *meta*-CH), 131.0, 131.7 (2s, *ortho*-CH), 136.1, 139.2 (2 pseudo-t, C-*ipso*), 195.8 (t,  $^2J(\text{C-P}) = 8$  Hz,  $\text{CO}_A$ ), 204.1 (pseudo-t,  $\text{CO}_{A'}$ ); MS:  $m/z$  746 ( $M - \text{W}(\text{CO})_4$ , 30%), 745 ( $M - \text{W}(\text{CO})_4\text{-H}$ , 59%), 744 ( $M - \text{W}(\text{CO})_4\text{-2H}$ , 100%).

## Diacetonglucose als Hilfsgruppe bei der asymmetrischen Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosoalkenen\*\*

Von Thomas Arnold, Beate Orschel und Hans-Ulrich Reißig\*

Professor Ekkehard Winterfeldt  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach effektiven optisch aktiven Auxiliaren für die asymmetrische Hetero-Diels-Alder-Reaktion<sup>[1]</sup> stießen wir kürzlich auf Diacetonglucose **1** (DAG-H). Mit diesem einfach zugänglichen<sup>[2]</sup> und sehr preiswerten Zuckerderivat<sup>[3]</sup> lassen sich leicht Enolether und Allenylether herstellen, bei denen dann Cycloadditionen mit Nitrosoalkenen<sup>[4]</sup> mit sehr hohen Diastereomerenüberschüssen ablaufen. Den resultierenden optisch aktiven Dihydro-1,2-oxazinen kommt als vielfältig abwandelbaren Synthesebausteinen<sup>[5]</sup> Interesse zu.

Die Enolether **3** und **5** wurden über die Allylether **2** bzw. **4**, die aus **1** und den entsprechenden Allylhalogeniden unter Phasentransferbedingungen<sup>[6]</sup> glatt zu erhalten sind, hergestellt (Schema 1). Die  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -katalysierte Isomerisierung<sup>[7]</sup> lieferte die Enolether **3** bzw. **5** in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten. Nachteilig ist jedoch, daß mit diesem Katalysator **3** als *E/Z*-Gemisch anfällt, das sich aber chromatographisch zumindest teilweise trennen läßt<sup>[8]</sup>. Das optisch aktive Allenderivat **7** kann man über den Propargylether **6** mit Standardverfahren problemlos herstellen<sup>[9]</sup>.

\* Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Ing. T. Arnold, Dipl.-Ing. B. Orschel  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert.