

- [5] a) J. Milhaud, J. Mazerki, E. J. Dufourc, *Eur. Biophys. J.* **1989**, *17*, 151; b) M. A. R. B. Castanho, M. J. E. Prieto, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *207*, 125.
- [6] a) G. B. Whitefield, T. D. Brock, A. Ammann, D. Gottlieb, H. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4799; b) A. Ammann, D. Gottlieb, H. E. Carter, *Plant Dis. Rep.* **1955**, *39*, 219.
- [7] M. E. Bergy, T. E. Eble, *Biochemistry* **1968**, *7*, 653.
- [8] a) B. Berkooz, C. Djerassi, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 316; b) C. Djerassi, M. Ishikawa, H. Budzikiewicz, J. N. Shoolery, L. F. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 383; c) B. T. Golding, R. W. Rickards, M. Barber, *ibid.* **1964**, 2615; d) O. Ceder, R. Ryhage, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 558.
- [9] R. C. Pandey, K. L. Rinehart, *J. Antibiot.* **1970**, *23*, 414.
- [10] D. M. F. Edwards, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 322.
- [11] R. C. Pandey, N. Narasimhachari, K. L. Rinehart, D. S. Millington, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4306.
- [12] a) S. D. Rychnovsky, D. J. Skalitzky, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 945; b) D. A. Evans, D. L. Rieger, J. R. Gage, *ibid.* **1990**, *31*, 7099; c) S. D. Rychnovsky, B. Rogers, G. Yang, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3511.
- [13] Der Filipin-Komplex wurde entweder von der Firma Sigma (F-9765) als Rohgemisch, das ca. 50% Filipin III enthält, oder von der Firma Upjohn (Charge Nr. 2923-DEV-39), deren Produkt ca. 8% Filipin III enthält, bezogen. Durch préparative Umkehrphasen-Hochdruckflüssigkeitschromatographie kann Filipin III gereinigt werden.
- [14] Die Position der C1'-Acetatkunst in **3** und **4** wurde durch deren Kreuzpeak in den COSY-Spektren bestimmt, der leicht zu identifizieren war. Die Position der C15-Acetatgruppe in **3** konnte durch deren einfaches Kopplungsmuster ermittelt werden. Die Lage der C7-Acetatkunst in **4** ist weniger sicher und wurde mit Hilfe des COSY-Spektrums zugeordnet. Die zweite Acetatgruppe in **4** muß sich an C7 oder C11 befinden, wobei deren Position die stereochemische Analyse nicht beeinflußt. In Tabelle 1 sind die Zuordnungen für diese Protonen aufgelistet.
- [15] K. Pihlaja, M. Kivimaki, A.-M. Myllyniemi, T. Nurmi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4688.
- [16] S. D. Rychnovsky, G. Yang, J. P. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5251.
- [17] J. Mulzer, A. Angermann, W. Münch, G. Schlichthörl, A. Hentzschel, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *7*.
- [18] 9: ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6). 1,2-Diolacetonidgemisch: $\delta = 29.03, 27.76, 27.61, 26.10$; 1,3-Diolacetone: $\delta = 30.81, 30.69, 30.66, 30.22, 20.04, 19.92, 19.83, 19.00$.
- [19] I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4092.

Synthese eines 2*H*-Azirins durch [1 + 2]-Cycloaddition eines Phosphinocarbens an ein Nitril und anschließende Ringerweiterung zu einem 1,2*λ*⁵-Azaphosphet**

Gilles Alcaraz, Ulrich Wecker, Antoine Baceiredo, Françoise Dahan und Guy Bertrand*

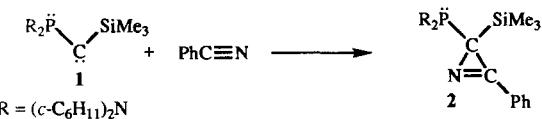
Ob die Bezeichnungen Carben, Germylen und Silylen für stabilisierte Derivate^[1–4] der reaktiven Spezies gerechtfertigt sind, ist fraglich^[5]. Wie Rechnungen^[6] und eine Röntgenstrukturuntersuchung^[1d] gezeigt haben, werden Phosphinocarbene am besten als Phosphorvinyl-Ylide formuliert. Die wichtigste Frage für synthetisch arbeitende Chemiker ist dabei jedoch, ob diese stabilen Spezies die Reaktivität von kurzelbigen Carbenen zeigen. Schöne Beispiele für den Carbencharakter von Phosphinocarbene sind die Bildung von Azaphospholidinen durch Thermolyse (intramolekularer Carbeneinschub in eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung)^[1a], Cyclopropanierungen^[1b] und die [1 + 1]-Addition an Isocyanide unter Bildung von Ketiminen^[1b, e]. Wir berichten hier von einer weiteren, präzedenzlosen,

[*] Dr. G. Bertrand, G. Alcaraz, Dr. U. Wecker, Dr. A. Baceiredo, Dr. F. Dahan Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 61 55 30 03

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung mit einem Feodor-Lynen-Stipendium (U. W.) und vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.

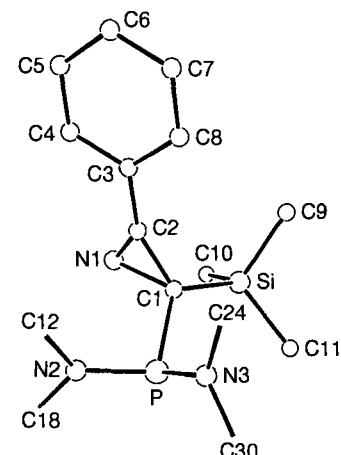
Carben-typischen Reaktion, der Bildung eines 2*H*-Azirins durch eine [1 + 2]-Cycloaddition. Ferner beschreiben wir das erste Beispiel für eine Ringerweiterung eines Azirins zu einem viergliedrigen Ringsystem mit vier π -Elektronen.

Das Phosphinocarben **1**^[1e] reagiert mit Benzonitril in großem Überschuß in Toluol bei Raumtemperatur zu Verbindung **2** (Schema 1), die in einer Ausbeute von 85% isoliert wurde. Wie aus der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung folgte, war



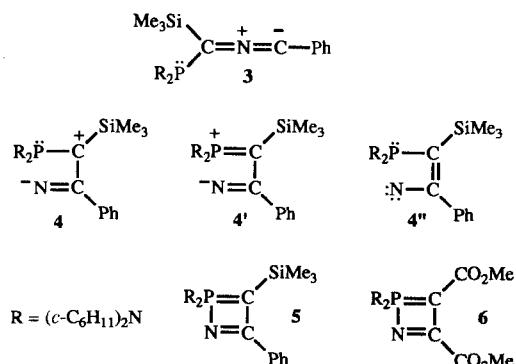
Schema 1.

die Reaktion nach 18 h abgeschlossen; ein Zwischenprodukt trat nicht auf. Multikern-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse ergaben, daß die Verbindung **2** ein 1,1-Addukt von **1** mit Benzonitril war^[7]; eine Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigte, daß es sich bei **2** um ein 2*H*-Azirin handelte. Die Struktur von **2** im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben.



ben. Man beachte die typische^[9], sehr lange C1-N1-Bindung [1.629(4) Å]; zum Vergleich: bei Diazirinen beträgt die C-N-Bindungslänge etwa 1.46 Å^[10].

Formal ist das Azirin **2** das Ergebnis einer [1 + 2]-Cycloaddition des Carbens **1** an das Nitril. Elektrophile Carbene reagieren mit Nitriten zu kurzelbigen^[11] oder sogar stabilen Nitril-Yilden^[12]. Phosphinocarbene haben noch niemals elektrophilen Charakter gezeigt; auch der Ringschluß von Nitril-Yilden zu 2*H*-Azirinen ist recht unwahrscheinlich^[11–13]. Das Nitril-Ylid **3** kann daher kein Zwischenprodukt in der zu **2** führenden Reaktion sein. Eine schrittweise Reaktionsfolge, die mit dem nucleophilen Angriff des Carbens am Kohlenstoffatom des Nitrits beginnt, würde zum 1,3-Dipol **4** führen. Es sollte jedoch beachtet werden, daß **4** auch als Azabetain **4'** oder als Vinylnitren **4''** aufgefaßt werden kann. Für den Ringschluß Vinylnitren → Azirin gibt es Beispiele^[14], doch haben Padwa et al.^[15a] und Nishiwaki et al.^[15b, c] gezeigt, daß Vinylnitrene, die durch Thermolyse von Azirinen erzeugt wurden, intermolekular durch Phosphine abgefangen werden, wobei Phosphazhen-Addukte gebildet werden. Im Fall des Vinylnitrens **4''** sollte daher eine intramolekulare Reaktion dieses Typs zum 1,2*λ*⁵-Azaphosphet **5** führen (Schema 2).



Schema 2.

Interessanterweise entsteht beim Zusatz einer katalytischen Menge von Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)^[16] zu einer Dichlormethanlösung von **2** bei Raumtemperatur tatsächlich das 1,2λ⁵-Azaphosphet **5** in einer Ausbeute von 95%! Der viergliedrige Heterocyclus **5** mit vier π-Elektronen wurde vollständig charakterisiert^[7]; die NMR-Daten ähneln denen des vor kurzem beschriebenen 1,2λ⁵-Azaphosphets **6**^[17] ($\delta^{31}\text{P} = +52.3$ (**5**), +52.6 (**6**); $\delta^{13}\text{C}$ und $\beta = +84.9$ und +192.4 (**5**), +92.4 und 181.7 (**6**)).

Insgesamt lassen diese Ergebnisse darauf schließen, daß das Azirin **2** entweder durch eine konzertierte [1 + 2]-Cycloaddition gebildet wird oder das kinetisch kontrollierte Produkt der schrittweisen Reaktion des stabilen Carbens **1** mit Benzonitril ist, während das thermodynamisch kontrollierte Produkt das 1,2λ⁵-Azaphosphet **5** ist. Unabhängig vom Mechanismus sollten diese Ergebnisse einen neuen Weg für die Synthese einer Vielzahl von 2H-Azirinen aus kurzlebigen nucleophilen Carbenen eröffnen^[18]. Allgemeiner ausgedrückt: Nachdem bisher bekannte Reaktionen von kurzlebigen Spezies zum Nachweis der Existenz ihrer stabilisierten Versionen herangezogen worden sind, ist es nun wohl an der Zeit, die stabilisierten Derivate zur Entdeckung von neuen Reaktionen zu nutzen, die sich auf die kurzlebigen Spezies anwenden lassen.

Eingegangen am 9. Januar 1995 [Z 7613]

Stichworte: Carbene · Cycloadditionen · Heterocyclen · Phosphorverbindungen

- [1] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621; c) G. Gillette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, *102*, 1486 bzw. **1990**, *29*, 1429; d) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959; e) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354.
- [2] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 4430; c) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *ibid.* **1994**, *116*, 6812; d) A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *ibid.* **1994**, *116*, 6361; e) A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *ibid.* **1994**, *116*, 6641.
- [3] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [4] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [5] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (18), 20; b) *ibid.* **1991**, *69* (4), 19; c) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674.
- [6] a) D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782; b) M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2185; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Soleilhavoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8788.

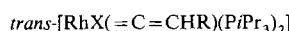
- [7] **2**: Schmp. 105 °C; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 69.3$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 165.5$ (s, C=N); ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.3$ (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 51.7$ Hz); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2019, 1726 \text{ cm}^{-1}$; MS: m/z 580 [M^+]. **5**: gelbes Öl; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 52.3$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 192.4$ (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 46.7$ Hz, C=N), 139.0 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 55.7$ Hz, C-i), 130.7, 128.8, 128.7 (s, C-o, m, p), 84.9 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 42.9$ Hz, PC), 58.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 4.9$ Hz, CH), 34.3, 34.1, 27.8, 27.7, 26.4 (s, CH₂), 3.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.9$ Hz, CH₃Si); MS: m/z 580 [M^+].
- [8] Kristallstrukturdaten für **2**: $C_{35}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{SiP}$, monoklin, Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) mit $a = 19.308(1)$, $b = 10.429(1)$, $c = 18.028(2)$ Å, $\beta = 106.93(1)$ °, $V = 3472.8$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.909 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$. Datensammlung auf Enraf-Nonius CAD4 bei 293 K (ω -2θ-Scans, MoK_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Insgesamt 6072 Reflexe gesammelt bis $2\theta = 50$ °, davon 4258 beobachtet [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]. Strukturlösung und -verfeinerung, basierend auf F_o^2 mit SHELXL-93 ergab $R(\text{beob.}) = 0.034$, $R(\text{alle}) = 0.082$ und $R_w(\text{beob.}) = 0.082$ [$R_w(\text{alle}) = 0.090$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58847 angefordert werden.
- [9] N. Kanehisa, N. Yasuoka, N. Kasai, K. Isomura, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 98.
- [10] a) A. Linden, T. S. Cameron, M. T. H. Liu, S. M. Anand, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1085; b) S. Cameron, P. K. Bakshi, B. Borecka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1889.
- [11] A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263.
- [12] E. P. Janulis, Jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 405.
- [13] D. Griller, L. Hadel, A. S. Nazran, M. S. Platz, P. C. Wong, T. G. Savino, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2227.
- [14] a) M. Sakurai, K. Noguchi, K. Isomura, R. Tanaka, H. Taniguchi, *Heterocycles* **1992**, *33*, 519; b) G. L'abbé, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 775; c) A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, New York, **1984**, S. 35–95.
- [15] a) A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 543; b) T. Nishiwaki, A. Nakano, H. Matsuoka, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1825; c) T. Nishiwaki, F. Fugiyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1456.
- [16] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [17] a) J. Tejeda, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7880; b) K. Bieger, J. Tejeda, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *ibid.* **1994**, *116*, 8087.
- [18] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 58.

C-C-Verknüpfungsreaktionen als neue Syntheseroute für π-Allyl- und π-Butadienylrhodium-Komplexe**

Ralf Wiedemann, Justin Wolf und Helmut Werner*

Professor Manfred Hesse zum 60. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallkomplexe mit Vinylidenliganden werden sowohl als wichtige Zwischenstufen bei homogen- und heterogen-katalytischen Prozessen diskutiert^[1], als auch als nützliche Ausgangssubstanzen in der organischen und metallorganischen Synthese verwendet^[2]. Unser Interesse an der Chemie der schon recht gut untersuchten Verbindungen vom Typ **A** (vgl. **1**–**3**)^[3, 4]



A, X = Cl, OAc; R = H, Aryl, Alkyl

hat sich in jüngster Zeit auf die Frage konzentriert, ob durch nucleophilen Austausch des Chloro- oder Acetato-Liganden gegen organische Gruppen entsprechende Derivate **D** (vgl. **4**–**6** und **10**, **11**) zugänglich sind und diese sich für Metall-assistierte C-C-Verknüpfungsreaktionen eignen. Einen ersten Erfolg konn-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Wiedemann, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und der Degussa AG gefördert.