

JOM 23825

## Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

### LXXXIII \*. Synthese verschieden substituierter Furane durch Cobalt-induzierte Cyclocotrimerisierung einer P=S-Funktion mit Acetylendicarbonsäuredialkylestern \*\*

Ekkehard Lindner, Tilman Schlenker, Riad Fawzi \*\*\* und Cäcilia Maichle \*\*\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 26. April 1993)

#### Abstract

The highly substituted furans  $\text{O}-\text{C}(\text{OR})=\text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{P}(\text{S})\text{Et}_2]-\text{C}(\text{CO}_2\text{R})=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})$  (**3a-h**) are obtained in an one pot reaction of the ( $\eta^2$ -thiophosphinito)cobalt complex  $(\text{OC})_2\text{Ph}_3\text{PCo}(\eta^2\text{-S}=\text{PEt}_2)$  (**1**) with an excess of the acetylene dicarboxylic acid dialkyl esters  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^1$  (**2a-h**) ( $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{R}$ :  $\text{R} = \text{Me}$  (**a**),  $\text{Et}$  (**b**),  $^i\text{Pr}$  (**c**),  $^n\text{Pr}$  (**d**),  $^t\text{Bu}$  (**e**),  $^n\text{Bu}$  (**f**),  $^{\text{neo}}\text{Pent}$  (**g**),  $\text{Cy}$  (**h**)) in the presence of HCl. According to an X-ray structural analysis the furan **3g** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ . The origin of the proton at C6 in **3a-h** results from deuterium experiments, which have been carried out in the case of the reaction between **1** and **2e**, leading to the furan **4e**. With  $\text{KO}-^t\text{Bu}$  the furan **3e** is deprotonated in C6 position and with  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  it is methylated to give compound **5e**.

#### Zusammenfassung

Bei der Umsetzung des ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplexes  $(\text{OC})_2\text{Ph}_3\text{PCo}(\eta^2\text{-S}=\text{PEt}_2)$  (**1**) mit einem Überschuß an den Acetylendicarbonsäuredialkylestern  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^1$  (**2a-h**) ( $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{R}$ :  $\text{R} = \text{Me}$  (**a**),  $\text{Et}$  (**b**),  $^i\text{Pr}$  (**c**),  $^n\text{Pr}$  (**d**),  $^t\text{Bu}$  (**e**),  $^n\text{Bu}$  (**f**),  $^{\text{neo}}\text{Pent}$  (**g**),  $\text{Cy}$  (**h**)) erhält man in Gegenwart von HCl in einer Eintopfreaktion die hochsubstituierten Furane  $\text{O}-\text{C}(\text{OR})=\text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{P}(\text{S})\text{Et}_2]-\text{C}(\text{CO}_2\text{R})=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})$  (**3a-h**). Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert das Furan **3g** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Herkunft des Protons an C6 in **3a-h** ergibt sich aus Deuterierungsversuchen am Beispiel der Reaktion von **1** mit **2e**, die zum Furan **4e** führt. Das Furan **3e** läßt sich mit  $\text{KO}-^t\text{Bu}$  in C6-Stellung deprotonieren und mit  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  zum Derivat **5e** methylieren.

#### 1. Einleitung

Die Übergangsmetall-katalysierte oder -induzierte Cycloooligomerisierung von Alkinen mit Heteroalkinen bietet einen gut ausgebauten Weg zu vier- und

sechsgliedrigen organischen Heterocyclen [2,3]. Wie bereits mehrmals gezeigt werden konnte, verhält sich auch die P=S-Gruppe aufgrund ähnlicher Kovalenzradien und vergleichbarer Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel wie ein Alkin [4]. Die Cyclocotrimerisierung von Thiophosphiniten mit elektronenarmen Alkinen wird durch Komplexe mit 3d-Metallen wie Mangan [5], Eisen [6] oder Cobalt [7,8] induziert. Als Edukte dienen  $\eta^2$ -Thiophosphinitokomplexe dieser Metalle, die mit unterschiedlich substituierten Alkinen regioselektiv zu Thiaphosphametallacyclopentadienen

Correspondence to: Prof. Dr. E. Lindner.

\* Für LXXXII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Dr. Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

\*\*\* Röntgenstrukturanalyse.

und Thiophosphametallbicycloheptadienen reagieren [9]. Aus letzteren lassen sich in einer Abbaureaktion gezielt Thiophene oder Phospholkomplexe gewinnen [5,9]. Kürzlich wurde erstmals die Protolyse von Thiophosphametallbicycloheptadienen beschrieben, die zu hochsubstituierten Furanen führt [5,8].

Ziel dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Verallgemeinerungsfähigkeit dieser neuen Furansynthese am Beispiel der Cobalt-induzierten Cyclocotrimerisierung von Thiophosphiniten mit Alkinen durch Verwendung verschiedener Alkine. Ein Vorschlag zum Ablauf dieser Reaktion wird diskutiert.

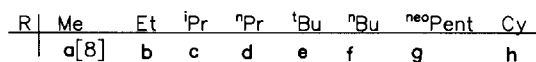
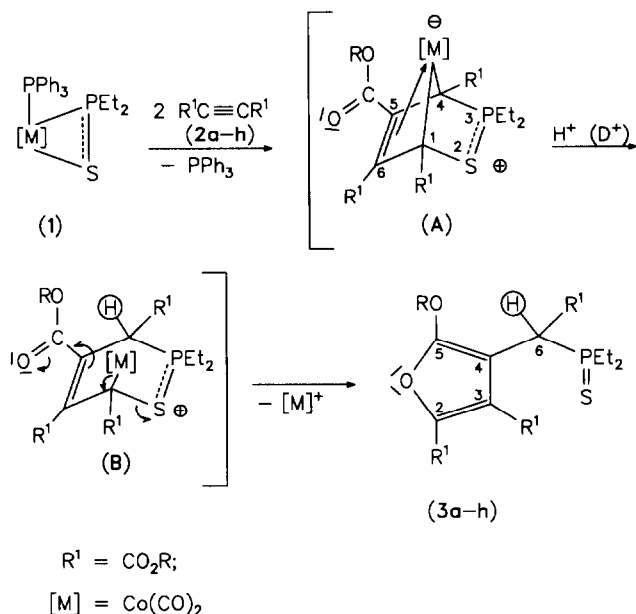
## 2. Resultate und Diskussionen

Als Ausgangsverbindung für die Herstellung hochsubstituierter Furane vom Typ **3** eignet sich der dreigliedrige ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplex **1**. Durch die Größe der gewählten Substituenten an beiden Phosphoratomen bietet er optimales Reaktionsverhalten. Der  $\text{PPh}_3$ -Ligand am Cobalt verhindert Dimerisierung oder Oligomerisierung von **1**, wie sie mit kleineren Phosphanen festgestellt wird [7]. Die Ethylgruppen an der Thiophosphinit-Einheit schirmen den Phosphor sterisch noch nicht so stark ab, daß die Einschlebung der zum Teil mit voluminösen Estergruppen ausgestatteten Alkine in die Metall-Phosphor-Bindung wesentlich behindert wird.

Bei der Umsetzung des dreigliedrigen Heterocyclus **1** mit einem vierfach molaren Überschuß der jeweiligen Alkine **2a-h** erhält man bei 25°C in Toluol direkt die Furane **3a-h** (Schema 1). Gezielter Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Reaktionslösung erhöht die Ausbeute ganz wesentlich. Nach mitteldruckchromatographischer Aufarbeitung fallen **3a-f,h** als farblose, ölige Flüssigkeiten an; **3g** bildet sich als kristalliner Feststoff. Die neuen Furane **3a-h** erweisen sich thermisch als relativ stabil, lösen sich in allen gängigen polaren und unpolaren Solventien und sind hierin luftempfindlich.

Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den Felddeorsptions-Massenspektren, in denen man jeweils einen Molekülpeak hoher Intensität beobachtet. Die unterschiedlichen Substituenten am Furangerüst **3** beeinflussen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erwartungsgemäß nur geringfügig. So bleibt die Lage der  $^{31}\text{P}$ -Signale durch die räumliche Entfernung des Phosphoratoms von den Substituenten mit 58–60 ppm praktisch konstant.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3a,c-h** fällt ein Dublett bei ca. 4.3 ppm auf, dessen  $^2J(\text{PH})$ -Kopplung von 16.5 Hz für das einzelne, am Kohlenstoffatom C6 befindliche Proton spricht. Bei **3b** wird dieses Dublett durch ein Multiplett der den Sauerstoffatomen der

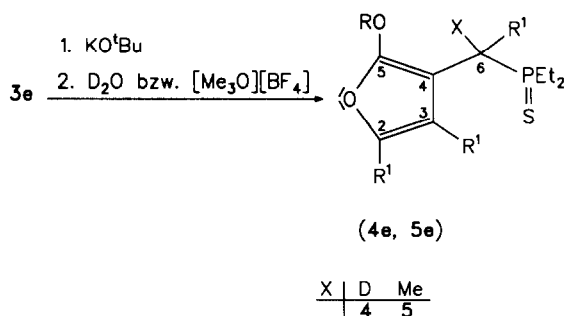


Schema 1.

Alkoxygruppen benachbarten Methylenprotonen verdeckt. Weitere in den Spektren von **3a-h** als komplexe Multipletts auftretende Signale entsprechen den restlichen Wasserstoffatomen.

Auf das Vorliegen einer Furanstruktur in **3a-h** weisen vor allem die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hin. Als Basis für die Zuordnung der Ring- und Ester-carbonyl-Kohlenstoffatome diente ein  $\text{H,C-COLOG Experiment}$ , das an dem ähnlich gebauten Furan  $\text{O-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\text{P}(\text{S})\text{Et}_2]-\text{C}(\text{OEt})$  durchgeführt wurde [10]. Vergleicht man die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale identischer Ring- und Ester-carbonyl-Kohlenstoffatome in den Spektren der Furane, so liegen nur kleine Differenzen vor. Ein bei 158 ppm auftretendes, durch  $^3J(\text{PC})$ -Kopplung zu einem Dublett aufgespaltenes Signal, ist charakteristisch für das Ringkohlenstoffatom C5, da es sich in direkter Nachbarschaft zu zwei Sauerstoffatomen befindet [11]. Während das bei sehr viel höherem Feld (92 ppm) erscheinende Dublett [ $^2J(\text{PC})$  beträgt ca. 4 Hz] C4 entspricht, werden zwei weitere Resonanzen bei etwa 127 und 133 ppm den Ringkohlenstoffatomen C3 und C2 zugeordnet. Bei letzterem wird keine Wechselwirkung mit dem Phosphor festgestellt, im Falle von C3 nur in den Spektren von **3a, e, g, h**. Zur Unterscheidung der einzelnen  $^{13}\text{C}$ -Signale von C6 und der Kohlenstoffatome in den Ethyl- und Alkylgruppen R dienten bei **3d-h** DEPT-Messungen [12]. C6 gibt sich





Schema 2.

zu einem teilweisen D/H-Austausch führt. Bei der Einwirkung von Kalium-tert-butanolat auf eine Lösung von **3e** in THF wird das Furan in C6-Stellung vollständig deprotoniert, wobei eine zitronengelbe, extrem feuchtigkeitsempfindliche Lösung entsteht. Das dabei gebildete Anion läßt sich durch Zugabe von DCl in D<sub>2</sub>O quantitativ zum deuterierten Furan **4e** überführen. Chromatographiert man reines **4e** an Kieselgel, tritt erneut D/H-Austausch ein, der sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bemerkbar macht. Im Felddesorptions-Massenspektrum von **4e** tritt im Vergleich zu **3e** ein um eine Masseneinheit höherer Molekülpeak auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4e** (CDCl<sub>3</sub>) ist das bei **3e** vorhandene Dublett für das Wasserstoffatom an C6 vollständig verschwunden. Alle anderen <sup>1</sup>H-Signale bleiben unverändert. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **3e** und **4e** unterscheiden sich im Signal für das C6-Atom, das bei **3e** als Dublett erscheint. Das Spektrum von **4e** sollte hier sechs Signale zeigen. Infolge von Peakverbreiterungen und geringer Intensität sind diese garnicht und im Falle der Ring- und Ester-carbonyl-Kohlenstoffatome nur schwer zu erkennen.

Mit Kalium-tert-butanolat deprotoniertes Furan **3e** läßt sich mit [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] zu **5e** methylieren und das Produkt FD-massenspektroskopisch nachweisen. Die Methylgruppe an C6 bewirkt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **5e** eine Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-Signals gegenüber **3e** um etwa 9 ppm. Da der Angriff der im Vergleich zum Wasserstoffatom größeren Methylgruppe an C6 behindert ist, sinkt die Ausbeute von **5e** erheblich ab.

Die hier vorgestellte Metall-induzierte Furansynthese bedient sich des leicht zugänglichen (η<sup>2</sup>-Thiophosphinito)cobalt-Komplexes **1**, der in einer Eintopfreaktion mit Alkinen unter milden Bedingungen rasch zu Furanen vom Typ **3** führt. Voraussetzung ist, daß die Alkine wenigstens an einer Stelle eine Estergruppe besitzen [8]. Zwar gelingt die Mangan-induzierte Furansynthese grundsätzlich auch, doch verläuft sie wesentlich langsamer und es müssen Zwischenstufen isoliert werden, wodurch erhebliche Aus-

beuteverluste auftreten. Außerdem müssen die Alkine in diesem Fall an beiden Seiten Estergruppen tragen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, wenn notwendig, unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. Die Synthese des (η<sup>2</sup>-Thiophosphinito)cobalt-Komplexes **1** und der Alkine **2b–h** erfolgte nach Literaturvorschriften [7,17,18]. Acetylendicarbonsäure war ein Geschenk der BASF Aktiengesellschaft.

#### 3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Furane **3b–h**

Zu einer Lösung von ca. 1 mmol **1** in 50 ml Toluol fügt man einen vierfach molaren Überschuß Acetylendicarbonsäuredialkylester **2b–h** und rührt die Lösung 2 h bei 25°C. Anschließend versetzt man die Reaktionslösung mit 2 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure und rührt weitere 2 h bei 25°C. Die überstehende Lösung wird dekantiert, zweimal mit Wasser gewaschen und das Solvens im Vakuum entfernt. CoCl<sub>2</sub> befindet sich in der wäßrigen Phase und wird qualitativ nachgewiesen [19]. Der erste Reinigungsschritt erfolgt durch Säulenchromatographie an einer Vorsäule bei Normaldruck (*L* = 50 cm, *d* = 2 cm) an Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 μm), alle anderen Schritte mitteldruckchromatographisch.

##### 3.1.1. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(ethoxycarbonyl)methyl]-5-ethoxy-2,3-furandicarbonsäure-diethylester (**3b**)

Einwaage 500 mg (1.0 mmol) **1** und 681 mg (4.0 mmol) **2b**. Elutionsmittel: n-Hexan/Ethylacetat (3/2) 3. Fraktion, n-Hexan/Ethylacetat (3/1) 5. Fraktion, weitere Reinigung mit Dichlormethan/Ethylacetat (10/1) 3. Fraktion. Ausbeute 66 mg (14%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20°C, 80.13 MHz): 0.9–1.5 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.8–2.4 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.7–4.7 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1H, CH) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20°C, 100.62 MHz): 6.3 (d, <sup>2</sup>J(PC) 4.8 Hz, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.6 (d, <sup>2</sup>J(PC) 3.7 Hz, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.0, 14.1, 14.3 (je 1s, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.0 (d, <sup>1</sup>J(PC) 50.0 Hz, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.1 (d, <sup>1</sup>J(PC) 50.4 Hz, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43.6 (d, <sup>1</sup>J(PC) 41.2 Hz, C6), 61.0, 61.8, 61.9 (je 1s, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 68.6 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 92.2 (d, <sup>2</sup>J(PC) 3.7 Hz, C4), 127.3 (s, C3), 132.7 (s, C2), 157.3 (s, CO<sub>2</sub>Et an C3), 158.4 (d, <sup>3</sup>J(PC) 5.1 Hz, C5), 163.2 (s, CO<sub>2</sub>Et an C2), 167.3 (s, CO<sub>2</sub>Et an C6) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol, –30°C, 32.391 MHz): 59.8 (s) ppm. IR

(Film): 1725 vs ( $\text{>C=O}$ ), 1622 m, 1561 s (C=C), 578 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 51.78; H, 6.28; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 50°C), 462  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 51.93; H, 6.75%; Molmasse 462.5.

### 3.1.2. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(isopropoxycarbonyl)methyl]-5-isopropoxy-2,3-furandicarbonsäure-diisopropylester (3c)

Einwaage 500 mg (1.0 mmol) **1** und 792 mg (4.0 mmol) **2c**. Elutionsmittel: n-Hexan/Ethylacetat (3/2) 2. Fraktion, n-Hexan/Ethylacetat (3/1) 4. Fraktion, weitere Reinigung mit Dichlormethan/Ethylacetat (10/1) 5. Fraktion. Ausbeute 70 mg (14%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.9–1.4 (m, 30H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7–2.4 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.33 (d, 1H  $^2J(\text{PH})$  16.6 Hz, CH), 4.75–5.4 (m, 4H  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15 MHz): 6.3 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.5 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.5 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.7 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 21.7, 21.8, 21.9 (je 1s,  $\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.4 (s,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.8 (d,  $^1J(\text{PC})$  49.2 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 44.1 (d,  $^1J(\text{PC})$  42.2 Hz, C6), 67.7, 67.8, 68.7 (je 1s,  $\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 69.9 (s,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 91.9 (d,  $^2J(\text{PC})$  3.7 Hz, C4), 127.8 (s, C3), 132.4 (s, C2), 156.9 (s,  $\text{CO}_2(^i\text{Pr})$  an C3), 157.7 (d,  $^3J(\text{PC})$  5.0 Hz, C5), 162.8 (s,  $\text{CO}_2(^i\text{Pr})$  an C2), 166.8 (s,  $\text{CO}_2(^i\text{Pr})$  an C6) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 60.3 (s) ppm. IR (Film): 1723 vs ( $\text{>C=O}$ ), 1617 m, 1560 s (C=C), 573 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 54.87; H, 7.49; S, 6.12; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 50°C), 518  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 55.58; H, 7.58; S, 6.18%; Molmasse 518.6.

### 3.1.3. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(n-propoxycarbonyl)methyl]-5-n-propoxy-2,3-furandicarbonsäure-di-n-propylester (3d)

Einwaage 240 mg (0.48 mmol) **1** und 380 mg (1.9 mmol) **2d**. Elutionsmittel: n-Hexan/Ethylacetat (3/2) 3. Fraktion, Dichlormethan/Ethylacetat (20/1) 1. Fraktion, weitere Reinigung mit n-Hexan/Ethylacetat (4/1) 2. Fraktion. Ausbeute 45 mg (18%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.7–2.5 (m, 30H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.0–4.3 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.47 (d,  $^2J(\text{PH})$  16.4 Hz, CH), ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15 MHz): 6.3 (d,  $^2J(\text{PC})$  5.2 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.5 (d,  $^2J(\text{PC})$  5.2 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 10.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23.0 (d,  $^1J(\text{PC})$  48.8 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 43.7 (d,  $^1J(\text{PC})$  41.1 Hz, C6), 66.6, 67.5, 68.3 (je 1s,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 73.9 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 91.8 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.9 Hz, C4), 127.4 (s, C3), 132.3 (s, C2), 157.4 (s,  $\text{CO}_2(^n\text{Pr})$  an C3), 158.5 (d,  $^3J(\text{PC})$  4.9 Hz, C5), 163.2 (s,  $\text{CO}_2(^n\text{Pr})$  an C2), 167.4 (s,  $\text{CO}_2(^n\text{Pr})$  an C6) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 58.9 (s) ppm. IR (Film): 1732 vs ( $\text{>C=O}$ ),

1622 m, 1563 s (C=C), 575 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 55.59; H, 7.32; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 518.3  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 55.58; H, 7.58%; Molmasse 518.6.

### 3.1.4. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(tert-butoxycarbonyl)methyl]-5-tert-butoxy-2,3-furandicarbonsäure-di-tert-butylester (3e)

Einwaage 400 mg (0.8 mmol) **1** und 725 mg (3.2 mmol) **2e**. Elutionsmittel: Ethylacetat 1. Fraktion, n-Hexan/Ethylacetat (5/1) 3. Fraktion. Ausbeute 84 mg (18%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.8–2.4 (m, 46H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.28 (d, 1H,  $^2J(\text{PH})$  17.2 Hz, CH) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15 MHz): 6.3 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.5 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.5 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.5 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.9 (d,  $^1J(\text{PC})$  49.9 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 23.2 (d,  $^1J(\text{PC})$  50.4 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 27.9, 28.0, 28.1 (je 1s,  $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.7 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.3 (d,  $^1J(\text{PC})$  42.4 Hz, C6), 81.7, 82.5, 82.6 (je 1s,  $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 86.5 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 94.5 (d,  $^2J(\text{PC})$  5.0 Hz, C4), 127.4 (d,  $^3J(\text{PC})$  3.0 Hz, C3), 133.7 (s, C2), 156.4 (s,  $\text{CO}_2(^t\text{Bu})$  an C3), 156.7 (d,  $^3J(\text{PC})$  5.0 Hz, C5), 161.9 (s,  $\text{CO}_2(^t\text{Bu})$  an C2), 166.0 (s,  $\text{CO}_2(^t\text{Bu})$  an C6) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 58.9 (s) ppm. IR (Film): 1727 vs ( $\text{>C=O}$ ), 1617 m, 1560 s (C=C), 566 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 58.63; H, 8.10; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 574.2  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 58.52; H, 8.24%; Molmasse 574.7.

### 3.1.5. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(n-butoxycarbonyl)methyl]-5-n-butoxy-2,3-furandicarbonsäure-di-n-butylester (3f)

Einwaage 500 mg (1.0 mmol) **1** und 904 mg (4.0 mmol) **2f**. Elutionsmittel: Ethylacetat 1. Fraktion, n-Hexan/Ethylacetat (5/1) 4. Fraktion, weitere Reinigung mit Dichlormethan/Ethylacetat (10/1) 2. Fraktion. Ausbeute 103 mg (18%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.8–2.3 (m, 38H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.7–4.3 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.44 (d, 1H,  $^2J(\text{PH})$  16.4 Hz, CH) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15, 62.86 MHz): 6.2 (d,  $^2J(\text{PC})$  5.4 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.5 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.9 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 13.5 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 18.8, 19.0, 19.0, 19.1 (je 1s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22.9 (d,  $^1J(\text{PC})$  49.8 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 30.2, 30.4, 30.7, 31.2 (je 1s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 43.7 (d,  $^1J(\text{PC})$  42.3 Hz, C6), 64.8, 65.6, 65.8, (je 1s,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 71.7 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 91.7 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.6 Hz, C4), 127.4 (s, C3), 132.5 (s, C2), 157.4 (s,  $\text{CO}_2(^n\text{Bu})$  an C3), 158.4 (d,  $^3J(\text{PC})$  5.0 Hz, C5), 163.2 (s,  $\text{CO}_2(^n\text{Bu})$  an C2), 167.3 (s,  $\text{CO}_2(^n\text{Bu})$  an C6) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 59.1 (s) ppm. IR (Film): 1726 vs

( $\text{>C=O}$ ), 1623 m, 1563 s (C=C), 579 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 57.57; H, 8.05; S, 6.02; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 574.3  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 58.52; H, 8.24; S, 5.58%; Molmasse 574.7.

3.1.6. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(neopentoxycarbonyl)methyl]-5-neopentoxy-2,3-furandicarbonsäure-di-neopentylester (3g)

Einwaage 500 mg (1.0 mmol) **1** und 1.016 g (4.0 mmol) **2g**. Elutionsmittel: Ethylacetat 1. Fraktion, *n*-Hexan/Ethylacetat (17/1) 4. Fraktion. Ausbeute 145 mg (23%). Schmp. 112°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.7–2.5 (m, 46H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.6–4.1 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.48 (d, 1H,  $^2J(\text{PH})$  15.9 Hz, CH) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15 MHz): 6.1 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.8 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.4 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.8 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.7 (d,  $^1J(\text{PC})$  50.1 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.8 (d,  $^1J(\text{PC})$  50.3 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 26.1, 26.3, 26.4, 26.5 (je 1s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.1, 31.2, 31.5, 31.7 (je 1s,  $\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 43.6 (d,  $^1J(\text{PC})$  43.9 Hz, C6), 74.0, 75.2, 75.2 (je 1s,  $\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 81.3 (s,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 90.3 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.8 Hz, C4), 127.7 (d,  $^3J(\text{PC})$  2.6 Hz, C3), 132.2 (s, C2), 157.1 (s,  $\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C3), 158.0 (d,  $^3J(\text{PC})$  4.8 Hz, C5), 162.8 (s,  $\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C2), 167.2 (s,  $\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C6) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 58.2 (s) ppm. IR (KBr): 1756, 1728, 1715 vs ( $\text{>C=O}$ ), 1624 m, 1557 s (C=C), 587 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 60.53; H, 8.85; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 630.7  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 60.93; H, 8.85%; Molmasse 630.8.

3.1.7. 4-[(Diethylthioxophosphoranyl)(cyclohexoxycarbonyl)methyl]-5-cyclohexoxy-2,3-furandicarbonsäure-dicyclohexylester (3h)

Einwaage 500 mg (1.0 mmol) **1** und 1.128 mg (4.0 mmol) **2h**. Elutionsmittel: Ethylacetat 1. Fraktion, *n*-Hexan/Ethylacetat (17/1) 2. Fraktion. Ausbeute 149 mg (22%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.7–2.5 (m, 50H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 4.28 (d, 1H,  $^2J(\text{PH})$  16.6 Hz, CH an C6), 4.5–5.1 (m, 4H, CH in  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15 MHz): 6.2 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.5 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.4 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.6 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.8 (d,  $^1J(\text{PC})$  50.2 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.5, 23.6, 25.3, 31.4, 32.0 (je 1s,  $\text{CH}_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 44.4 (d,  $^1J(\text{PC})$  41.9 Hz, C6), 73.1, 74.4, 74.5 (je 1s,  $\text{COOCH}$  in  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 81.6 (s,  $\text{OCH}$  in  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 91.8 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.4 Hz, C4), 127.8 (d,  $^3J(\text{PC})$  2.4 Hz, C3), 133.2 (s, C2), 156.6 (s,  $\text{COOC}_6\text{H}_{11}$  an C3), 157.6 (d,  $^3J(\text{PC})$  4.4 Hz, C5), 162.3 (s,  $\text{COOC}_6\text{H}_{11}$  an C2), 166.5 (s,  $\text{COOC}_6\text{H}_{11}$  an C6) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 58.4 (s) ppm. IR (Film): 1730 vs ( $\text{>C=O}$ ), 1618 m, 1564 s (C=C), 576 w (P=S)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 63.35; H, 8.27; S, 4.82; Molmasse massenspektrometr.

(FD-MS, 65°C), 678.7  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: C, 63.69; H, 8.17; S, 4.72%; Molmasse 678.9.

3.2. 4-[(Deutero)(diethylthioxophosphoranyl)(tert-butoxycarbonyl)methyl]-5-tert-butoxy-2,3-furandicarbonsäure-di-tert-butylester (4e)

Zu einer Lösung von 70 mg **3e** (0.12 mmol) in 20 ml THF fügt man 46 mg (1.00 mmol) Kalium-tert-butanolat und rührt die Lösung bei 25°C ca. 30 min, bis keine Farbvertiefung mehr auftritt. Anschließend versetzt man die Reaktionslösung mit 1 ml  $\text{D}_2\text{O}$  und gibt in kleinen Mengen  $\text{DCl}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  zu, bis die Lösung leicht sauer reagiert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Suspension filtriert (P4). Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein farbloses Öl. Ausbeute 62 mg (88%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 80.13 MHz): 0.8–2.4 (m, 46H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C, 20.15 MHz): 6.3 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.5 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.5 (d,  $^2J(\text{PC})$  4.5 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.9 (d,  $^1J(\text{PC})$  49.7 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 23.2 (d,  $^1J(\text{PC})$  50.2 Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 28.1 (s,  $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.7 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 81.8, 82.6, 82.7 (je 1s,  $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 86.6 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 575.4  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{DO}_8\text{PS}$  ber.: Molmasse 575.7.

3.3. 4-[1-(Diethylthioxophosphoranyl)-1-(tert-butoxycarbonyl)ethyl]-5-tert-butoxy-2,3-furandicarbonsäure-di-tert-butylester (5e)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) **3e** in 20 ml THF fügt man 23 mg (0.5 mmol) Kalium-tert-butanolat und rührt die Lösung bei 25°C ca. 30 min, bis keine Farbvertiefung mehr auftritt. Anschließend versetzt man die Reaktionslösung mit 73 mg (0.5 mmol)  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  und rührt weitere 3 h bei 25°C. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan/Ethylacetat (15/1) aufgenommen, filtriert (P4) und mitteldruckchromatographisch gereinigt. Elutionsmittel: *n*-Hexan/Ethylacetat (15/1) 2. Fraktion. Ausbeute: 22 mg (21%).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ , 32.391 MHz): 50.3 (s) ppm. Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 588.6  $[\text{M}^+]$ .  $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{PS}$  ber.: Molmasse 588.7.

3.4. Röntgenstrukturanalyse von **3g** \*

Einkristalle mit den Abmessungen  $0.15 \times 0.2 \times 0.3$  mm wurden aus *n*-Hexan erhalten und auf einem

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57209, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen. Es wurde  $P\bar{1}$  als triklinen Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [20] und wurde durch Differenz-Fourier-Synthese [21] vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [22] durchgeführt (minimale bzw. maximale Absorption 0.798 bzw. 1.382). Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorberechnung ergab sich der endgültige *R*-Wert von 0.086. Die Lageparameter von **3g** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### 3.5. NMR-, IR-, Massen-Spektren, Mikroelementaranalyse und Mitteldruck-Chromatographieanlage

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker AC 80 (80.13 MHz, int. Standard CDCl<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker AC 80, AC 250 und Cryospec WM 400 (20.15, 62.86 und 100.62 MHz, int. Standard CDCl<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 1 proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO); IR-Spektren: Bruker FT-IR-Spektrometer, Modell IFS 48; FD-Massenspektren:

TABELLE 1. Kristall- und Meßdaten von **3g**

Formel	C <sub>32</sub> H <sub>55</sub> O <sub>8</sub> PS
Molmasse	630.82
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	
<i>a</i> (pm)	1089.4(3)
<i>b</i> (pm)	1183.9(3)
<i>c</i> (pm)	1595.9(5)
$\alpha$ (°)	103.66(3)
$\beta$ (°)	108.65(3)
$\gamma$ (°)	98.07(3)
Zellvolumen (pm <sup>3</sup> )	1842.1 × 10 <sup>6</sup>
Dichte <i>d</i> <sub>ber.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.139
Formeleinheiten <i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	682
Meßtemperatur (°C)	21
Strahlung (Graphitmonochromator)	Cu-K $\alpha$
$\mu$ (Cu-K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	15.12
Meßbereich $\theta$ <sub>max</sub> (°C)	69
Scan	$\omega/\theta$
Scangeschwindigkeit	variabel
<i>h</i>	0 → 13
<i>k</i>	- 14 → 14
<i>l</i>	- 19 → 19
Gesamtzahl der Reflexe	7046
Zahl der Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	5574
verfeinerte Parameter	379
<i>R</i> -Wert	0.086
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.101

TABELLE 2. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter:  $U_{eq}$  (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) der Atome von **3g** [ $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ ]

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
S	0.0646(2)	0.7984(2)	0.5278(1)	0.062(1)
P	0.2240(1)	0.9267(1)	0.59116(8)	0.050(1)
O1	0.2350(3)	0.9120(3)	0.8916(2)	0.036(1)
O2	0.0995(4)	0.7772(4)	0.9620(2)	0.063(2)
O3	0.0459(4)	0.6198(3)	0.8379(2)	0.052(2)
O4	0.0238(3)	0.5991(3)	0.6503(2)	0.042(2)
O5	0.2366(3)	0.6199(3)	0.6593(2)	0.041(2)
O6	0.5028(4)	1.0721(3)	0.7228(3)	0.061(2)
O7	0.5619(3)	0.9324(3)	0.7900(3)	0.049(2)
O8	0.3653(4)	1.0682(3)	0.8740(2)	0.048(2)
C1	0.1678(4)	0.7955(4)	0.8387(3)	0.033(2)
C2	0.1921(4)	0.7695(4)	0.7587(3)	0.029(2)
C3	0.2784(4)	0.8728(4)	0.7598(3)	0.032(2)
C4	0.2993(4)	0.9554(4)	0.8415(3)	0.037(2)
C5	0.1011(5)	0.7314(4)	0.8866(3)	0.039(2)
C6	- 0.0270(7)	0.5488(5)	0.8782(4)	0.070(4)
C7	- 0.1170(6)	0.4385(5)	0.8023(4)	0.053(3)
C8	0.1361(4)	0.6535(4)	0.6831(3)	0.035(2)
C9	0.1980(5)	0.5124(5)	0.5794(4)	0.047(3)
C10	0.3203(5)	0.4597(5)	0.5915(4)	0.048(3)
C11	0.3393(4)	0.8906(4)	0.6901(3)	0.035(2)
C12	0.4745(4)	0.9779(4)	0.7350(3)	0.041(2)
C13	0.7000(5)	1.0024(5)	0.8379(4)	0.051(3)
C14	0.7925(5)	0.9431(5)	0.8004(4)	0.049(3)
C15	0.3179(6)	0.9482(6)	0.5176(4)	0.074(4)
C16	0.3684(8)	0.8371(8)	0.4816(5)	0.098(6)
C17	0.1936(6)	1.0736(5)	0.6332(5)	0.070(4)
C18	0.0880(7)	1.0732(7)	0.6768(5)	0.100(4)
C19	0.387(1)	1.1337(6)	0.9672(5)	0.096(8)
C20	0.4355(6)	1.2663(5)	0.9815(4)	0.053(3)
C71	- 0.0404(7)	0.3631(6)	0.7565(6)	0.087(5)
C72	- 0.2154(7)	0.4732(6)	0.7266(5)	0.083(4)
C73	- 0.1955(9)	0.3678(7)	0.8469(5)	0.101(6)
C101	0.4377(6)	0.5544(7)	0.6013(6)	0.083(5)
C102	0.349(1)	0.4143(7)	0.6739(6)	0.117(7)
C103	0.2838(6)	0.3553(6)	0.5029(5)	0.072(4)
C141	0.9329(5)	1.0211(6)	0.8551(4)	0.062(3)
C142	0.7537(8)	0.939(1)	0.6961(5)	0.115(4)
C143	0.7823(8)	0.8152(7)	0.8082(8)	0.135(4)
C201	0.336(1)	1.3078(8)	0.921(1)	0.195(4)
C202	0.475(2)	1.3290(9)	1.0859(7)	0.175(6)
C203	0.552(1)	1.292(1)	0.957(1)	0.185(7)

Finnigan MAT 711 A (modifiziert von Fa. AMD). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106; Mitteldruck-Chromatographieanlage: Knauer HPLC Pumpe 64, UV Photometer, Merck Lobar<sup>®</sup> Fertigsäule, Größe C (550-37), LiChroprep<sup>®</sup> Si 60 (40-63  $\mu$ m).

### Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für

die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien ebenfalls zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- 1 E. Lindner, C. Haase und H.A. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Bönnemann und W. Brioux, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 48 (1990) 177.
- 3 M. Regitz und P. Binger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1541; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1484.
- 4 E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 5 E. Lindner, V. Käss und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 783; E. Lindner, V. Käss, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 448.
- 6 E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 508; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 523.
- 7 E. Lindner, K.E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller und M. Stängle, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1075.
- 8 E. Lindner, K.E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi und W. Hiller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 53.
- 9 E. Lindner, C. Haase und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1985.
- 10 K.E. Frick, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1988.
- 11 E. Taskinen und M.-L. Pentikäinen, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2365.
- 12 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 63.
- 13 J.A. Pinock und A.A. Moutsokapas, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 979.
- 14 B. Bak, D. Christensen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J.R. Andersen und M. Schottländer, *J. Mol. Spectrosc.*, 9 (1962) 124.
- 15 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968, S. 217.
- 16 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 568; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 534.
- 17 G.H. Jeffry und A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, (1948) 658.
- 18 I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 523.
- 19 G. Jander und E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1985, S. 259.
- 20 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, *Programmsystem SHELXS*.
- 21 B.A. Frenz und Ass. Inc., College Station TX 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, *Structure Determination Package (VAXSDP)*.
- 22 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.