

- [4] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969); 3d-Orbitale wurden im Basissatz nicht berücksichtigt.
 [5] Gleiches gilt auch für das isoelektronische S(CN)₂; vgl. P. Rosmus, H. Staffast, H. Bock, Chem. Phys. Lett. 34, 275 (1975).
 [6] Auch SCN⁻ ist an Alkalimetallionen regelmäßig N-koordiniert, obwohl hier (wieder nach STO-3G) der Schwefel (Nettoladungsdichte -0.40) einen nur wenig geringeren Anteil an der Anionenladung hat als der Stickstoff (-0.45).
 [7] Die Methylierung erfolgt dagegen am Phosphor [1].
 [8] K. Emerson, D. Britton, Acta Crystallogr. 17, 1134 (1964).

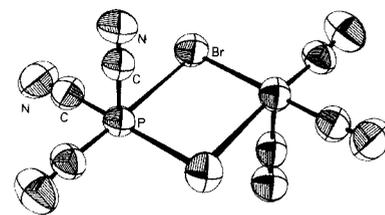


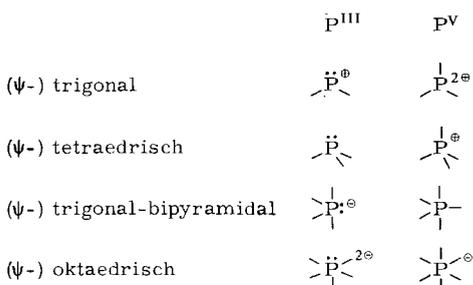
Abb. 1. Struktur des Anions [P₂(CN)₆Br₂]²⁻ im Kristall.

Fünffach koordinierter dreiwertiger Phosphor im Tricyanobromo- und -iodophosphat(III)-Ion^[**]

Von William S. Sheldrick, Franz Zwaschka und Alfred Schmidpeter^[*]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Hochzählige Koordinationspolyeder werden von der höheren Oxidationsstufe eines Elements selbstverständlich leichter erreicht als von der niedrigeren. In einer kürzlich erschienenen Klassifizierung der Phosphorverbindungen^[1] sind von den möglich erscheinenden Phosphorkoordinatio-



für P^{III} – anders als für P^V – nur die beiden ersten aufgeführt. Die dritte sollte in den jüngst dargestellten Cyanohalogenophosphaten(III)^[2] verwirklicht sein. Bei der strukturellen Untersuchung zweier Prototypen, der Kronenether-Alkalimetallsalze NaP(CN)₃Br und NaP(CN)₃I, haben wir nun überraschend gefunden, daß die Phosphorkoordination infolge Dimerisierung des Anions sogar noch darüber hinausgeht und die ersten Beispiele einer pseudo-(ψ-)oktaedrischen Phosphat(III)-Spezies vorliegen^[3].

Die beiden Verbindungen kristallisieren isomorph in der Raumgruppe C_{mca} mit vier Dimer-Formeleinheiten in der Elementarzelle^[4]. Das Kation zeigt kristallographische C_{2h}-, das Anion C_{2h}-Symmetrie. Im Kation ist Na⁺ von [18]Krone-6 und senkrecht dazu von zwei Tetrahydrofuranmolekülen achtfach O-koordiniert (wie im Fall des Kronenether-komplexierten NaP(CN)₂^[5]); einer der THF-Liganden ist um eine Spiegelebene fehlgeordnet.

Die Koordination des Phosphors im Anion (Abb. 1) läßt sich durch ein Oktaeder beschreiben, das von drei facialen Cyangruppen, zwei Halogenatomen X und dem freien Elektronenpaar gebildet wird; über eine gemeinsame X₂-Kante sind zwei dieser ψ-Oktaeder so miteinander verknüpft, daß

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. F. Zwaschka
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
 Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] 4. Mitteilung über Cyanphosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [5].

sich die apicalen Cyangruppen in *trans*-Stellung befinden. Kantenverknüpfte ψ-Oktaeder wurden bisher nur bei Bi₂Cl₈^{-[6]} und im Schichtverband von SbS₂^{-[7]} entdeckt; auch in diesen Fällen haben die apicalen Liganden *trans*-Anordnung^[8].

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Anions in [C₁₂H₂₄O₆Na(OC₄H₈)₂]₂[P₂(CN)₆X₂] und von P(CN)₃ (Mittelwerte) zum Vergleich [9]. Abweichungen [pm] für P sowie N von der C₂X₂-Basisebene (entgegen der Apexrichtung).

	X = Br	X = I	P(CN) ₃
PX	305.8(1)	326.2(3)	
PC basal	182.3(6)	183.5(13)	178.8(28)
apical	181.0(8)	184.6(18)	
CN basal	112.5(8)	112.7(13)	114.9(45)
apical	112.8(10)	110.6(16)	
PXP	80.1(1)	82.0(1)	
XPX	99.9(1)	98.1(1)	
XPC basal	84.4(2)	85.2(4)	
apical	83.5(1)	84.3(3)	
CPC basal	91.0(4)	91.3(8)	93.5(20)
apical	92.9(2)	92.7(5)	
PCN basal	173.5(5)	172.3(11)	171.6(30)
apical	179.8(2)	179.2(15)	
P	8.1	6.6	
N	7.6	10.7	

Wie aufgrund der Elektronenpaarabstoßung zu erwarten, liegt das Phosphoratom etwas unterhalb der Ebene der Pyramidenbasis (Tabelle 1). Die basalen PCN-Gruppen sind so abgewinkelt, daß ihre N-Atome ebenfalls nach unten aus dieser Ebene heraustreten. Die apicale PCN-Gruppe ist hingegen linear und etwas in Richtung auf die Verknüpfungskante geneigt. Während in ψ-Oktaedern die apicale Bindung sonst regelmäßig kürzer ist als die äquatorialen Bindungen, unterscheiden sich die PC-Abstände hier nicht signifikant.

In Einklang mit seiner Synthese^[2] kann man das P₂(CN)₆X₂²⁻-Ion als zwei durch eine Halogenid-Doppelbrücke verbundene P(CN)₃-Moleküle auffassen. Tatsächlich weichen die P(CN)₃-Einheiten darin sowohl für X = Br, als auch für X = I nur wenig vom freien P(CN)₃ ab (Tabelle 1): So verengen sich die CPC-Winkel nur um etwa 1°. Die PC-Bindungen werden um durchschnittlich 4 pm länger, die CN-Bindungen um durchschnittlich 3 pm kürzer, weisen also auf eine schwächere Bindung zwischen P und CN hin. Die Abstände von P zu X sind erheblich größer als bei allen bisher bekannten PX-Bindungen, ihr Wert entspricht ungefähr der Mitte zwischen der Einfachbindungslänge in PX₃ (X = Br: 222, X = I: 243 pm) und der Summe der Van-der-Waals-Radien (X = Br: 385, X = I: 405 pm). Offensichtlich kommt die für P^{III} unerwartet hohe Koordinationszahl 5 weniger durch eine starke PX-Bindung als vielmehr aufgrund des geringen dafür erforderlichen Reorganisationsaufwands zustande (die ψ-oktaedrische Struktur des Dimers mit CPC-Winkeln von ideal 90° sollte günstiger sein als die ψ-trigonal-bipyramidale des Monomers mit ideal zweimal 90° und einmal 120°).

Für die festen P(CN)₃X-Salze finden wir δ³¹P = -177 (X = Br) und -168 (X = I); in Lösung ändern sich diese

NMR-Daten nur wenig ($\delta^{31}\text{P} = -182$ bzw. -164)^[2], was dafür spricht, daß das dimere Anion in der Lösung erhalten bleibt.

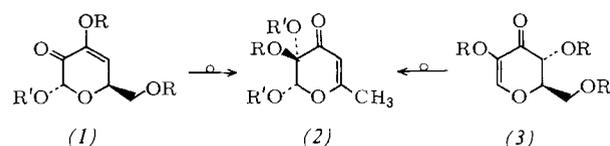
Eingegangen am 3. August 1979 [Z 321 b]

- [1] G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 7, iii. Wiley, New York 1976.
 [2] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 91, 441 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 411 (1979).
 [3] Unabhängig synthetisierten T. C. Waddington, K. B. Dillon und A. W. G. Platt Tetraalkylammoniumsalze mit Anionen der gleichen Zusammensetzung (persönliche Mitteilung). Da ihre $\delta^{31}\text{P}$ -Werte in Lösung und für die Festsubstanz mit denen unserer Salze übereinstimmen, dürften sie auch die gleiche Anionenstruktur besitzen.
 [4] Bromverbindung: $a = 1367.9(1)$, $b = 2063.5(1)$, $c = 2227.6(2)$ pm, $\rho_{\text{het}} = 1.31$ g cm^{-3} ; 1853 Reflexe ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$, empirische Absorptionskorrektur), $R = 0.064$. - Iodverbindung: $a = 1385.0(2)$, $b = 2068.0(2)$, $c = 2238.8(3)$ pm; $\rho_{\text{het}} = 1.32$ g cm^{-3} ; 1314 Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), $R = 0.059$.
 [5] W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, Angew. Chem. 91, 998 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 12 (1979).
 [6] A. Hershaft, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 2, 979 (1968).
 [7] K. Volk, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 33, 827 (1978).
 [8] AX₄E-Verbindungen liegen sonst monomer ψ -trigonal-bipyramidal, eckenverknüpft ψ -oktaedrisch oder flächenverknüpft oktaedrisch vor.
 [9] K. Emerson, D. Britton, Acta Crystallogr. 17, 1134 (1964).

Neuartige, hochstereoselektive Umlagerungen chiraler Dihydropyranone^[1]

Von Frieder W. Lichtenhaler, Shigeru Nishiyama und Pan Jarglis^[*]

Dihydropyranone (1)^[2] sind wichtige chirale Synthone^[3], da die Enolon-Gruppierung beiderseits von Chiralitätszentren flankiert ist. Ähnliches synthetisches Potential besitzen Endiolone (3), die bisher allerdings nur vereinzelt durch vielstufige Synthesen erhalten wurden^[4]. Wir berichten über neue, ergiebige Verfahren zur Darstellung von (3) sowie über außerordentlich leicht auslösbare Umlagerungen (1) → (2) und (3) → (2). Bei der Umlagerung (3) → (2) findet ein hochstereoselektiver Chiralitätstransfer von einer Seite des Rings auf die andere statt.



R = Acyl, R' = Alkyl

Pyranoide Endiolone (3) lassen sich nicht nur aus peracetylierten Hexos-3-ulosen durch die erwartungsgemäß^[5] leicht verlaufende Eliminierung des anomeren Substituenten darstellen, sondern auch aus den entsprechenden Hexos-2-ulosen über eine vorgelagerte 2 → 3-Verschiebung der Carbonylgruppe. Welche Synthese präparativ am günstigsten ist, hängt damit von der Zugänglichkeit des Edukts ab. So kann z. B. die Tribenzoyl-Verbindung (3a) (Schema 1, Tabelle 1) aus der Tetrabenzoyl-hexosulose (6) mit NaHCO_3 in feuchtem Benzol oder aus der Tetrabenzoylglucose (4) mit Dimethylsulfoxid (DMSO)/Acetanhydrid oder DMSO/Trifluoroacetanhydrid in guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Tabelle 1). Entsprechend wird Maltose durch Benzoylierung zum Heptabenzoyl (5)^[6] und dessen Reaktion mit DMSO/

Acetanhydrid in 67% Ausbeute in das Disaccharid-endiolon (3b) umgewandelt. O-Acetylierte Endiolone wie (3c), (3d) und (3e) werden zweckmäßigerweise über die gut zugänglichen^[2e,3] Peracetyl-hexos-2-ulosen (9), (10) und (15) dargestellt, und zwar durch vorsichtige Acylierung^[8] zu den 2,3-Dehydrozuckern (11), (12), (16) und (17) und deren Reaktion mit AlCl_3 oder SnCl_4 in Chloroform, wobei der letzte Schritt über das 1-Chlorid und formale Abspaltung von Acetylchlorid verläuft. Eine Alternative ist die Umsetzung mit HBr /Eisessig (zum 1-Bromid) und anschließendes Digerieren mit Pyridin.

BF_3 -katalysiert addieren Endiolone (3) Methanol am anomeren C-Atom vorzugsweise (ca. 10:1) von der α -Seite, z. B. (3a) → (13). Schwach basische Bedingungen wie Methanol/Kaliumcarbonat in DMSO dagegen initiieren weitergehende Umwandlungen zu 5-Methyl-dihydropyranonen; Beispiele sind die hochstereoselektiven Reaktionen (3a) → (2a), (3d) → (2a) und (3c) → (2b) (vgl. Tabelle 1)^[9]. Demgegenüber verlaufen die analog ausgelösten Umwandlungen bei Enolonen (1) praktisch stereospezifisch: (1b) ergibt mit hoher Ausbeute (quantitativer Umsatz, isoliert 77%) das 2R,3R-Dihydropyranon (2c), während sich das anomere α -Enolon (1a) ebenso glatt in das 2S,3S-Enantiomer (2a) umlagert.

Tabelle 1. Synthese von Dihydropyranonen (2) und (3) sowie deren Edukten und Produkten; Bedingungen, Ausbeuten und physikalische Daten [a].

Verb.	Ausb. [%] (Edukt [b], Bedingungen [c])	Fp [°C]	[α] _D in CHCl_3	
			[°]	(c, °C)
(2a)	69 ((1a), E) 64 ((13), E) 41 ((3a, d), E)	105–106	+ 263	(0.5, 20)
(2b)	39 ((3c), E)	128–129	+ 234	(0.5, 21)
(2c)	77 ((1b), E)	104–105	– 263	(1, 19)
(3a)	86 ((6), C) 57 ((4), G)	162–163	+ 217	(0.8, 20)
(3b)	67 ((5), H)	amorph	+ 222	(1, 19)
(3c)	81 ((16), D)	75	+ 218	(1.1, 20)
(3d)	89 ((17), D)	111	+ 212	(0.4, 21)
(3e)	76 ((12), D)	150–151	+ 89	(0.8, 20)
(6)	69 ((4), A)	152–154	+ 6.4	(1.5, 20)
(11)	60 ((9), B)	141	+ 59	(0.4, 23)
(12)	80 ((10), B)	174–175	+ 2.6	(1, 23)
(13)	54 ((3a), F)	Sirup [d]	+ 124	(1, 23)
(16)	65 ((15), B)	85	+ 165	(0.3, 21)
(17)	55 ((15), B)	116	+ 148	(1, 23)

[a] Verbrennungsanalytische Daten, Molekulargewichte (FD/EI-Spektren) sowie ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und CD-Daten sind in Einklang mit den zugeordneten Strukturen und Konfigurationen. [b] Herkunft der bekannten Edukte: (1a) [2b, c], (1b) [2c], (4) [7], (5) [6], (9), (10) und (15) jeweils in Form der Monohydrate [2e]. [c] Reaktionsbedingungen: A–F vgl. Schema 1; G, DMSO/(CF₃CO)₂O in CH_2Cl_2 mit Et_3N , 4 h bei -60°C , 2 h bei 20°C ; H, DMSO/ Ac_2O (3:2), 25°C . [d] Dinitrophenylhydrazon: Fp = 202°C (Zers.), [α]_D²⁰ = -180° (c = 1, CHCl_3).

Die Strukturzuordnung für die Dihydropyranone (2a) und (2c) stützt sich auf UV-Daten [$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{OH}} = 233$ (11000) und 267 nm (8500)] und ¹H-NMR-Befunde [$\delta = 2.06$ (C—CH₃), 3.38 und 3.51 (2OCH₃), 5.40 (s, 1 anomeres H), 6.18 (s, 1 olef. H)]. Daß die Verbindungen Enantiomere sind, ergibt sich aus übereinstimmenden IR- und NMR-Daten sowie gleicher Größe, jedoch entgegengesetztem Vorzeichen der Drehwerte und CD-Daten [(2a): $\Delta\epsilon = -1.7$ (229 nm), +6.3 (260), +0.6 (290), +2.0 (319)], aus denen sich auch die Konfiguration am tertiären C-Atom ableiten läßt^[10].

Die Umwandlung (1) → (2) dürfte durch eine bereits früher beobachtete^[2b,c] 5,6-Eliminierung von Benzoesäure zu den Dienolonen (8) oder (18) eingeleitet werden. Der Protonierung der exocyclischen Doppelbindung schließt sich die Benzoyl-Verschiebung an; letzter Schritt ist die vom anomeren

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaler, Dr. S. Nishiyama, Dipl.-Ing. P. Jarglis
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt