

62%)], ohne daß das als Zwischenstufe anzunehmende 1-4- η -Bicyclo[6.2.0]decapentaen(tricarbonyl)eisen nachweisbar ist^[5]. Die oxidative Freisetzung von 2 aus 7 gelingt problemlos mit Trimethylamin-N-oxid-dihydrat in Aceton (20 h, Raumtemperatur); mit Diammoniumhexanitratocerat(IV) wurden dagegen keine definierten Produkte erhalten. Das durch Chromatographie an Silicagel gereinigte Bicyclo[6.2.0]decapentaen 2 schied sich aus konzentrierter Pentanolösung bei -78°C in orangefarbenen Kristallen (Nadeln) ab, die bei der gleichen Temperatur im Vakuum getrocknet wurden; $\text{Fp} = < -30^{\circ}\text{C}$ (Ausb. 70%).

Die Spektren von 2^[11,2c], die nunmehr um das ^{13}C -NMR-Spektrum erweitert werden konnten [(75.4 MHz; CD_2Cl_2): $\delta = 143.90$ (C-9,10), 140.80 (C-1,8), 122.86, 122.60 (C-3,4,5,6), 109.90 (C-2,7)], ermöglichen vorläufig keine eindeutige Aussage über die π -Elektronenstruktur. Beim ^1H -NMR-Spektrum [(90 MHz; C_6D_6): $\delta = 6.35$ (s, H-2,3,4,5,6,7), 7.47 (s, H-9,10)], bleibt zu klären, weshalb Vierring- und Achtring-Protonen sich in ihrer chemischen Verschiebung um nicht weniger als 1.1 ppm unterscheiden. Offensichtlich ist es – im Einklang mit theoretischen Argumenten von Aihara^[2d] – nicht statthaft, das Ringstrom-Kriterium für Aromatizität auf anellierte Ringsysteme wie 2 anzuwenden. Aufgrund der Strukturanalyse von 9,10-Diphenylbicyclo[6.2.0]decapentaen^[1h] darf als gesichert gelten, daß 2 annähernd planar ist und daß der nicht-cyclobutadienoiden Resonanzstruktur (gemäß Formel 2) besonderes Gewicht zukommt. Interessanterweise leitet sich aus Kraftfeldrechnungen bereits für ein olefinisches, auf 1,3-Butadien parametrisiertes 2 ein praktisch ebenes Kohlenstoffgerüst ab. Es erscheint daher reizvoll, durch Hydrierwärme-Messungen zu ermitteln, ob 2 durch Delokalisierung des peripheren 10π -Elektronensystems energetisch profitiert.

Die Möglichkeit, daß 2 – in Analogie zu seiner Bildung aus 1 – durch Vermittlung von Übergangsmetallkomplexen in das bisher nicht isolierte Butalen 3^[9] umgewandelt werden kann [Komplexzwischenstufen: 7, Dicyanacetylenaddukt von 7 und Butalen(tricarbonyl)eisen], wird gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Fassung am 26. September 1983 [Z 487]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1371–1378

[1] a) P. J. Garratt, R. H. Mitchell, *Chem. Commun.* 1968, 719; b) G. Schröder, H. Rötteler, *Angew. Chem. 80* (1968) 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 635; c) P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, R. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2137; d) G. Schröder, S. R. Ramadas, P. Nikoloff, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1072; e) F. A. Kaplan, B. W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 513, 518; f) M. Oda, H. Oikawa, N. Fukazawa, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4409; g) M. Magon, G. Schröder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1379; h) C. Kubota, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 103; i) M. Oda, H. Oikawa, *ibid.* 21 (1980) 107; j) B. C. Beris, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron* 38 (1982) 2911.

[2] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393; b) A. Rosowsky, H. Fleischer, S. T. Young, R. Partch, W. H. Saunders, Jr., V. Boekelheide, *Tetrahedron* 11 (1960) 121; c) M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444; d) J. Aihara, *ibid.* 103 (1981) 5704; e) A. Tajiri, M. Hatano, M. Oda, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 112; f) T. C. W. Mak, W.-K. Li, *J. Mol. Struct.* 89 (1982) 281; g) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 191.

[3] a) E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, *Angew. Chem.* 89 (1977) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 871; b) J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel, *ibid.* 89 (1977) 910 bzw. 16 (1977) 872; c) P. Mues, Dissertation, Universität Köln 1980.

[5] Zur Interpretation der thermischen 1-4- η -Bicyclo[6.2.0]decapentaen(tricarbonyl)eisen-1,8-10- η -Bicyclo[6.2.0]decapentaen(tricarbonyl)eisen-Isomerisierung als eine „partiell erlaubte“ haptotrope Umlagerung siehe: T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.

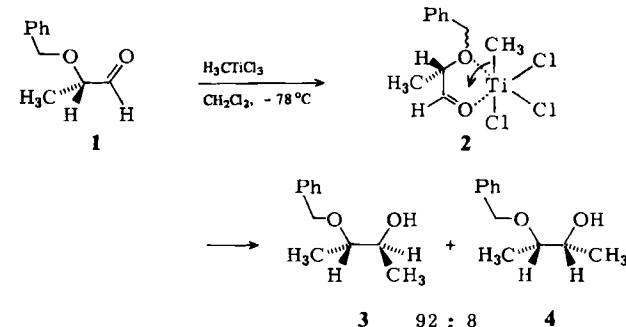
[9] Zum Nachweis von Butalen als kurzlebiges Zwischenprodukt siehe: R. Breslow, J. Napierski, T. C. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6275.

Chelat- oder Nicht-Chelat-Kontrolle bei stereoselektiven Reaktionen von Titan-Reagentien mit chiralen Alkoxy carbonyl-Verbindungen**

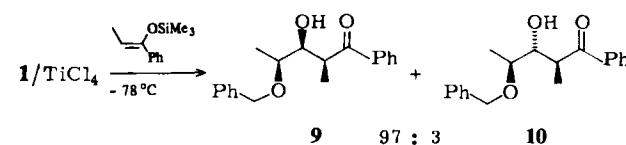
Von Manfred T. Reetz*, Kurt Keßeler, Susi Schmidtberger, Bernd Wenderoth und Rainer Steinbach

Auch nach den grundlegenden Arbeiten von Cram et al. zur Chelat-Kontrolle bei Grignard-Additionen an chirale Alkoxy carbonyl-Verbindungen^[11] hat man sich weiter mit diesem Problem beschäftigt^[2]. Wir berichten über chelatgesteuerte 1,2- und 1,4-asymmetrische Induktionen bei Verwendung von Lewis-sauren Titan-Reagentien sowie über die Möglichkeit, die Diastereoselektivität durch Änderung der Liganden am Titan^[3] umzukehren (Nicht-Chelat-Kontrolle).

Die Reaktion des Lewis-sauren H_3CTiCl_3 ^[3] mit dem Aldehyd 1 führt über das Chelat 2 zu den Addukten 3 und 4 (92 : 8). 1,2-asymmetrische Induktionen von 90–96% werden auch beobachtet, wenn zunächst aus 1 und TiCl_4 ein Chelat hergestellt und dieses mit C-Nucleophilen wie Dialkylzink, Allylsilan oder Silylenolethern umgesetzt wird.



Läßt man den Z-konfigurierten Trimethylsilylenolether von Propiophenon mit 1 und TiCl_4 reagieren, so entsteht von den vier möglichen Diastereomeren praktisch nur 9; dies ist das durch Chelat-Kontrolle gebildete Produkt mit syn-Stereochemie an den beiden neuen Chiralitätszentren. SnCl_4 hat den gleichen Effekt. Die Mukaiyama-Aldoladdition liefert normalerweise Gemische von syn/anti-Addukten^[7].



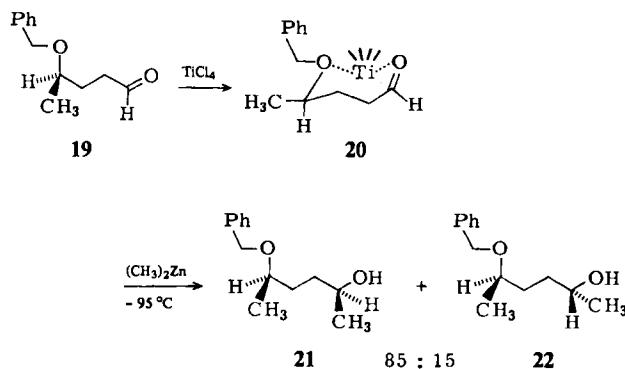
Mit Titan-Reagentien, die Alkoxy- anstelle von Chlorliganden enthalten, gelingt die Umkehrung der 1,2-asymmetrischen Induktion: Das nur schwach Lewis-saure $\text{H}_3\text{CTi(O-iPr)}_3$ 13^[3] reagiert z.B. mit 1 zu 3 und 4 im Verhältnis 8:92. Diese im Rahmen des Anh-Modells^[14] verständliche Stereoselektivität wurde bisher bei keinem anderen Methylmetall-Reagens erreicht.

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, K. Keßeler, S. Schmidtberger, Dr. B. Wenderoth, Dr. R. Steinbach
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

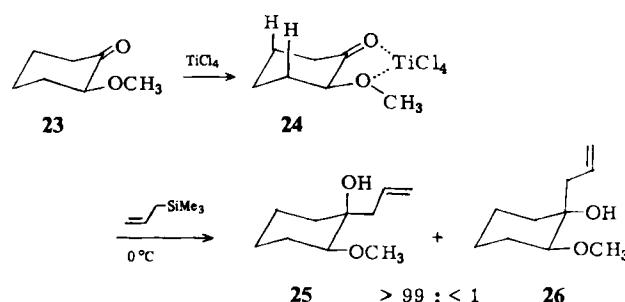
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eine solche Steuerung ist mit **13** auch in komplizierten Fällen möglich, so z.B. bei der Addition an eine geschützte Furanose. Umkehrung der Diastereoselektivität wird auch bei der Addition des Tris(isopropoxy)titan-enolats von Propiophenon an **1** beobachtet (**9 : 10 = 13 : 87**).

Eine ungewöhnlich hohe 1,4-asymmetrische Induktion wird durch die Chelatisierung des γ -Benzylxyloaldehyds **19** mit $TiCl_4$ erreicht.



Schließlich ist Chelat-Kontrolle auch im Falle des chiralen Ketons **23** möglich – als Chelat tritt vermutlich **24** auf –, denn **23** reagiert in Gegenwart von $TiCl_4$ mit Allyltrimethylsilan praktisch nur zu **25**. Weniger Lewis-saure Reagentien wie Allylmagnesiumchlorid oder Allyltitan-tris(diethylamid) ergeben lediglich 3:1-Gemische von **25** und **26**. Bisher wurde auf die Rolle der Chelatisierung nur



anhand stereochemischer Information indirekt geschlossen^[1,2]. 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen von **23** in Gegenwart von $TiCl_4$ legen die Bildung des Chelats **24** vor der stereoselektiven Einführung des Allylrestes nahe. Über ähnliche Ergebnisse an β -Alkoxyaldehyden berichteten wir kürzlich^[10].

Eingegangen am 27. Juli,
in veränderter Fassung am 5. September 1983 [Z 488]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1511–1526

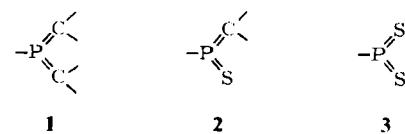
- [1] D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 2748; Übersicht über Stereoselektivität bei acyclischen Systemen: P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **36** (1980) 3.
- [2] W. C. Still, J. H. McDonald, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1031; W. C. Still, J. A. Schneider, *ibid.* **21** (1980) 1035, zit. Lit.
- [3] Allgemeine Übersicht über dieses Prinzip: M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **106** (1982) 1; siehe auch B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* **95** (1983) 13; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 31.
- [7] T. Mukaiyama, K. B. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7503; Chelat-Kontrolle bei der Addition von Diketen an einen chiralen Aldehyd: T. Izawa, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1978**, 409.
- [10] M. T. Reetz, A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4833.
- [14] N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* **88** (1980) 40; neuere Beispiele für Felkin-Anh-Produkte: Y. Yamamoto, K. Maruyama, *Heterocycles* **18** (1982) 357; W. R. Roush, D. J. Harris, B. M. Lesur, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2227.

Das erste Organodithioxophosphoran**

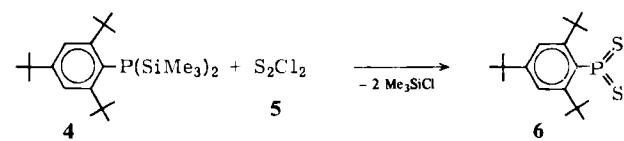
Von Rolf Appel*, Falk Knoch und Holger Kunze

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

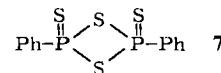
In der Reihe der dreifach koordinierten planaren Phosphorane **1**^[1], **2**^[2], **3** fehlte noch das letzte Glied; über seine Existenz wurde bisher nur spekuliert^[3].



Wir konnten nun die erste Verbindung dieses Typs synthetisieren. Dithioxo(tri-*tert*-butylphenyl)phosphoran **6** wurde durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)(tri-*tert*-butylphenyl)phosphan **4**^[4] mit Dischwefeldichlorid **5** erhalten.



Dieses Ergebnis überrascht insofern, als Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan mit S_2Cl_2 ebenso wie Phenyl dichlorphosphan mit Disulfan^[5] zur dimeren Verbindung **7** reagiert.



6 entsteht als gelbes, amorphes Pulver, aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert ist es orange. Seine Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektrum gesichert, die Struktur durch das $^{31}P{^1H}$ -NMR-Spektrum^[6] und eine Röntgenbeugungsanalyse^[6] belegt (Fig. 1).

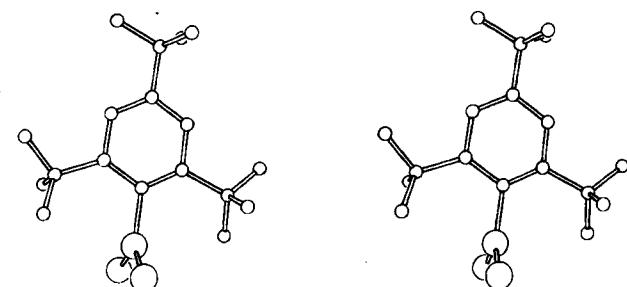


Fig. 1. Stereobild der Molekülstruktur von **6** (ohne H-Atome) im Kristall (monoklin, P_2_1/n , $a = 1021.7(4)$, $b = 1032.4(3)$, $c = 1910.2(8)$ pm, $\beta = 98.4(3)^\circ$, $V = 1993.3 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.13$ g/cm 3 , $Z = 4$). Die Struktur wurde nach direkten Methoden (SHELXTL) aus 3129 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis $R = 6.5\%$ ($R_w = 5.6\%$) verfeinert. Geometrie: CPS₂-Einheit planar, Verdrillungswinkel der Arylgruppe zur PS₂-Ebene 80° ; Winkel (CPS) ca. 117° , (SPS) 126° ; Abstand (PS) 190 pm, (SS) 338 pm. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50568, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[*] Prof. Dr. R. Appel, F. Knoch, H. Kunze
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 24. Mitteilung über niederkоordinierte Phosphor-Verbindungen. – 23.
Mitteilung: R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **95** (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 785.