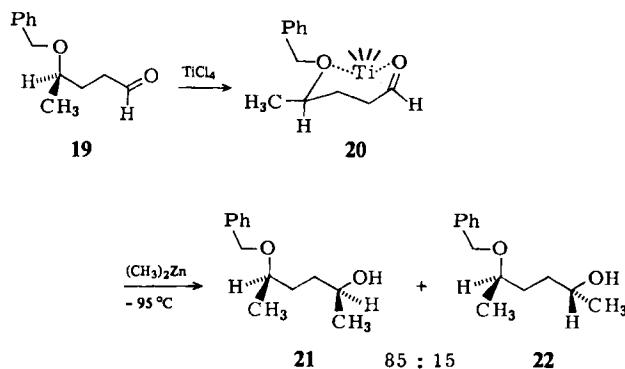
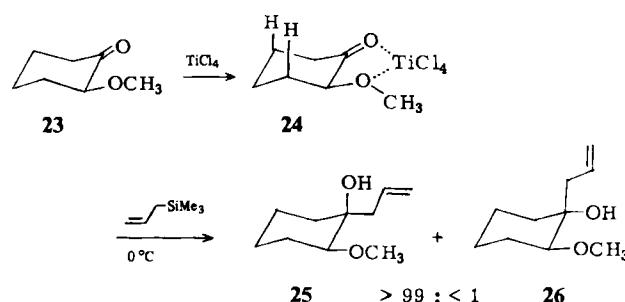


Eine solche Steuerung ist mit **13** auch in komplizierten Fällen möglich, so z.B. bei der Addition an eine geschützte Furanose. Umkehrung der Diastereoselektivität wird auch bei der Addition des Tris(isopropoxy)titan-enolats von Propiophenon an **1** beobachtet (**9 : 10 = 13 : 87**).

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

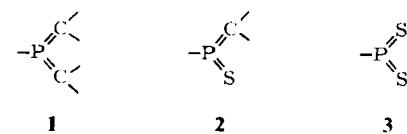
- [1] D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 2748; Übersicht über Stereoselektivität bei acyclischen Systemen: P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **36** (1980) 3.
- [2] W. C. Still, J. H. McDonald, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1031; W. C. Still, J. A. Schneider, *ibid.* **21** (1980) 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**

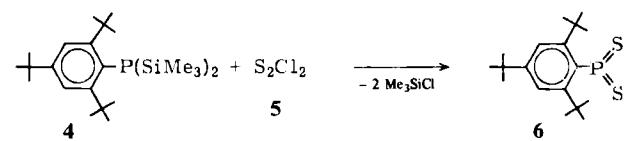
Von Rolf Appel*, Falk Knoch und Holger Kunze

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

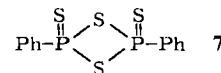
In der Reihe der dreifach koordinierten planaren Phosphorane **1**^[1], **2**^[2], **3** fehlte noch das letzte Glied; über seine Existenz wurde bisher nur spekuliert^[3].



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).

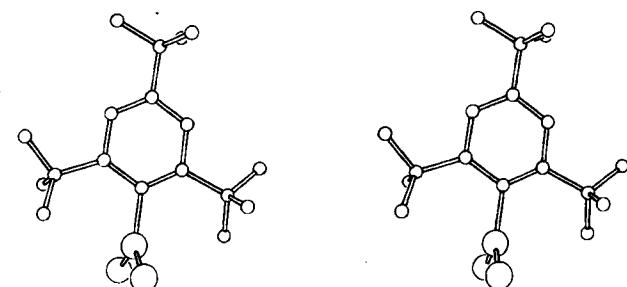


Fig. 1. Stereobild der Molekülstruktur von **6** (ohne H-Atome) im Kristall (monoklin, P_2_1/n , $a = 1021.7(4)$, $b = 1032.4(3)$, $c = 1910.2(8)$ pm, $\beta = 98.4(3)^\circ$, $V = 1993.3 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.13$ g/cm 3 , $Z = 4$). Die Struktur wurde nach direkten Methoden (SHELXTL) 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.

Mit Alkoholen ROH reagiert die monomere Verbindung 6 wie das Dimer 7 unter Bildung der Dithiophosphonsäure-O-monoester Aryl-P(S)(SH)(OR).

Arbeitsvorschrift:

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung von 4.23 g (10 mmol) 4 in 50 mL *n*-Pantan wird langsam eine Lösung von 1.35 g (10 mmol) 5 in 25 mL *n*-Pantan getropft. Nach der Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch aufwärmen, filtriert den amorphen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Den Rückstand nimmt man mit wenig Toluol auf und versetzt die Lösung bis zur Trübung mit Acetonitril. Die beginnende Kristallisation wird im Kühlschrank bei ca. -3 °C vervollständigt. Ausbeute an 6: 2.45 g (72%), Fp = 148 °C.

Eingegangen am 28. Juli,
ergänzt am 31. August 1983 [Z 492]

- [1] a) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem. 94* (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21* (1982) 80; b) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2017.
- [2] E. Niecke, D. A. Wildbrandt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72.
- [3] S. O. Lawesson, Vortrag auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham 1981.
- [4] W. Paulen, Dissertation, Universität Bonn 1983.
- [5] M. Baudler, H. W. Valpertz, *Z. Naturforsch. B* 22 (1967) 222.
- [6] $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 32.203 MHz, H_3PO_4 ext.): δ = 295.3 (s).

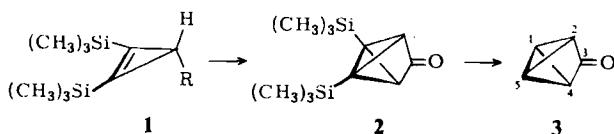
Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on**

Von Günther Maier*, Manfred Hoppe und
Hans Peter Reisenauer

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Die lange gesuchte^[1a] Titelverbindung 3 ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse: Führt – in Analogie zum Tetra-*tert*-butyl-Derivat^[2] – ein Weg von 3 zum unsubstituierten Tetrahedran 4, oder entsteht bei der Photoeliminierung von CO in der Argon-Matrix direkt Cyclobutadien 5? Geschieht letzteres, ist dann freies Cyclobutadien oder ein CO-Komplex von 5 zu registrieren?

Herstellung von 3: 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2-cyclopropen-1-carbonsäuremethylester^[3a] liefert bei der Hydrolyse mit Chlortrimethylsilan/Natriumiodid die Carbonsäure 1a. Mit Oxalylbromid bildet 1a das Säurebromid 1b, welches mit Diazomethan direkt – ohne weitere Reinigung – in das Diazoketon 1c umgewandelt werden kann. Erwäh-



1a, R = CO₂H; 1b, R = COBr; 1c, R = COCH₂N₂

men von 1c mit CuBr führt zu 1,5-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on 2. Die Desilylierung von 2 gelingt mit KF/Dibenzo[18]krone-6. Bei der abschließenden,

[*] Prof. Dr. G. Maier, M. Hoppe, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

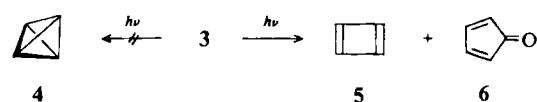
[**] Kleine Ringe, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 48. Mitteilung: T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem. 95* (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 878.

mit beträchtlichen Verlusten verbundenen gaschromatographischen Trennung (OV 101, 100 °C) erhält man ein farbloses Öl. Diesem bei Raumtemperatur stabilen Produkt kommt nach den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) Struktur 3 zu. Besonders beweiskräftig ist die ^{13}C -H-Kopplungskonstante von C-1/C-5 mit 247.4 Hz, ein „Rekordwert“, der die hohe Ringspannung von 3^[4] und verbunden damit den acetylenischen Charakter der betreffenden C–H-Bindungen bekundet.

Tabelle 1. 1a-c, 2, 3: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften; IR [cm^{-1}], NMR (CDCl_3 ; δ -Werte rel. TMS).

- 1a: CH_3CN , 20 h, 80 °C; 67%; farblose Kristalle, Fp = 86–88 °C. – IR (CCl_4): 1770 (C=C), 1685 (C=O). – ^1H -NMR: 0.29 (s, 18 H), 1.87 (s, 1 H); ^{13}C -NMR: -1.8, 18.1, 124.4, 176.2
- 1b: 30 min, 60 °C; farbloses Öl. – IR (Film): 1790, 1750 (C=O). – ^1H -NMR: 0.30 (s, 18 H), 2.34 (s, 1 H); ^{13}C -NMR: -1.7, 33.2, 126.7, 178.0
- 1c: Ether, 15 h, -20 °C; 32% (bez. auf 1a); gelbes Öl. – IR (Film): 2100 (CN_2), 1745 (C=C), 1620 (C=O). – ^1H -NMR: 0.22 (s, 18 H), 2.04 (s, 1 H), 4.76 (s, 1 H); ^{13}C -NMR: -1.6, 28.7, 50.6, 127.2, 201.1
- 2: CHCl_3 , 2 h, 60 °C; 24%; farbloses Öl, Fp = 50 °C. – IR (Film): 1780 (C=O). – ^1H -NMR: 0.21 (s, 18 H), 1.92 (s, 2 H); ^{13}C -NMR: -0.8 (CH_3), 0.6 (C-1, C-5), 42.1 (C-2, C-4), 182.7 (C=O). – MS ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}_2$, M – CO – CH_3): 181.0868 (ber.), 181.0867 (gef.)
- 3: CH_3CN , 2 h, 25 °C; ≈ 10%; farbloses Öl. – IR (CD_3CN): 1775 (C=O). – ^1H -NMR: 2.08 (t, 2 H, J = 1 Hz), 4.01 (t, 2 H, J = 1 Hz); ^{13}C -NMR: -1.0 (C-1, C-5, J (^{13}C -H) = 247.4 Hz), 36.6 (C-2, C-4, J (^{13}C -H) = 189.3 Hz), 184.0 (C=O). – MS (C_4H_4 , M – CO): 52.0317 (ber.), 52.0315 (gef.)

Matrixbestrahlung von 3: Die Photolyse (monochromatisch bei 240 nm) von 3 in Argon bei 10 K verläuft recht langsam. Nach 16 h sind die für 3 typischen Carbonylbanden [1878 (m), 1853 (w), 1829 (m), 1810 (vs), 1792 (m), 1779 (w) cm^{-1}] zu etwa 70% verschwunden. Dafür sind die Absorbtionen für CO [2138 (s) cm^{-1}], Cyclobutadien 5 [1241 (m), 721 (vw), 571 (s) cm^{-1}], Cyclopentadienon^[3b] 6 [1727, 1724, 1332, 1136, 822 cm^{-1}] und Acetylen [Sekundärprodukt aus 5: 3270, 730–750 cm^{-1}] zu beobachten.



Fazit: Belichtung von Tricyclopentanon 3 gibt keinen Hinweis^[5] auf die Bildung von Tetrahedran 4; als Hauptprodukt entsteht Cyclobutadien 5. Da die Bande für CO bei der gängigen Frequenz gemessen wird, ist das Vorliegen eines Komplexes^[3c] von Cyclobutadien mit CO – in Übereinstimmung mit der Theorie^[1b] – auszuschließen.

Eingegangen am 28. Juli 1983 [Z 494]

- [1] a) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 1661; b) A. Schweig, W. Thiel, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1841; *J. Comput. Chem.* 1 (1980) 129; K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 7535.
- [2] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
- [3] a) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem. 94* (1982) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21* (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061; b) H. W. Lage, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3893; c) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, J. F. M. Oth, *ibid.* 1978, 1837.
- [4] a) M. Christl, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2781; b) M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *ibid.* 110 (1977) 3745; c) M. Christl, R. Herbert, *ibid.* 112 (1979) 2022; d) bei Tricyclo[2.1.0.0^2,5]pentan [G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 4851] entspricht zwar die ^{13}C -H-Kopplungskonstante von C-1/C-5 mit 210 Hz der Erwartung, nicht aber die chemische Verschiebung dieser C-Atome (δ = 20.8), die im