

gleich der optischen Drehungen mit zuverlässigen Literaturdaten ermittelt (Tabelle 2). Durch eine Kristallstrukturanalyse des Enamids **8d** ist die Konfiguration des Reagens **4** festgelegt (Abb. 1).

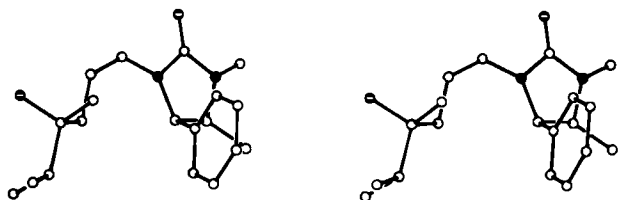
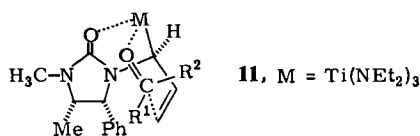


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **8d** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50966, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zur Deutung der konfigurativen Zusammenhänge der Homoaldol-Addition nehmen wir an, daß ein cyclischer, sesselförmiger Übergangszustand **11** durchlaufen wird, in dem der größere Substituent der Carbonylgruppe bevorzugt die äquatoriale Position einnimmt<sup>[10]</sup>.



Die beschriebenen Homoaldol-Additionen hängen nicht von der Konzentration der Reaktanten ab und können wegen der guten Zugänglichkeit und Rückgewinnbarkeit des Reagens **4** in größerem Maßstab durchgeführt werden. Von **4** sind beide Enantiomere zugänglich. Die Produkte können wegen der hohen Stereoselektivität der Reaktion und der Nachreinigungsmöglichkeit durch Kristallisation enantiomerenrein erhalten werden.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

**8:** Zu 30 mL THF (unter Inertgas bei -78°C) gibt man unter Rühren 0.11 mol *n*-Butyllithium (ca. 2M in Hexan) und tropft eine Lösung von 0.1 mol **5** in 75 mL THF und, 25 min später, eine Lösung von 0.11 mol Chlorotris(diethylamino)titan in 30 mL THF ein. Man erwärmt auf -20°C und injiziert 45 min später eine Lösung von 0.1 mol **7** in 10 mL THF. Nach ca. 2 h wird Wasser zugesetzt, in Ether aufgenommen und mit 10proz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung sowie mit Wasser extrahiert. Die aus der Ether-Lösung nach Trocknen und Eindampfen erhaltenen Enamide **8** sind chemisch weitgehend rein (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 23. Juli 1984 [Z 933]

[1] a) D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 96 (1984) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 239, zit. Lit. (ab 1979); b) T. Hassel, D. Seebach, *ibid.* 91 (1979) 427 bzw. 18 (1979) 399.

[2] Die Alkylierung spezieller chiraler Reagentien vom Typ **2** ist bereits untersucht worden: a) H. Ahlbrecht, G. Bonnet, D. Enders, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3175; b) T. Mukaiyama, H. Hayashi, T. Miwa, K. Narasaka, *Chem. Lett.* 1982, 1637.

[3] Verwandte chirale d<sup>3</sup>-Synthone, Allylsilane und -borane: a) T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 281, zit. Lit.; b) H. C. Brown, P. K. Jadhav, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1215; zit. Lit.; c) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555; d) R. W. Hoffmann, B. Landmann, *ibid.* 96 (1984) 427 bzw. 23 (1984) 437; e) P. G. M. Wuts, S. S. Bigelow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 736.

[4] Diese Reaktion ist mit (±)-Ephedrin bereits durchgeführt worden, doch hatte man dem Produkt aufgrund mechanistischer Überlegungen irrtüm-

lich die *trans*-Konfiguration zugeordnet: W. J. Close, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 1131.

[5] M. T. Reetz, R. Urz, T. Schuster, *Synthesis* 1983, 540.

[6] a) H. Ahlbrecht, *Chimia* 31 (1977) 391; b) A. N. Tischler, M. H. Tischler, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3407.

[7] Eine durch Ummetallierung mit MgBr<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O aus **6a** hergestellte Allylmagnesium-Verbindung zeigt bei hoher γ-Regioselektivität keine Stereoselektivität.

[8] P. A. Grieco, T. Oguri, Y. Yokohama, *Tetrahedron Lett.* 1978, 419.

[9] a) J. W. Wheeler, G. M. Happ, J. Araujo, J. M. Pasteels, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4635; b) R. M. Silverstein, J. C. Young, *ACS Symp. Ser.* 23 (1976) 1.

[10] Der Wechsel in der Bezeichnung der absoluten Konfiguration in der Reihe **8a-d** und **10a,b,d** (vgl. Tabelle 2) ist durch die Änderung der Substituentenpriorität bedingt.

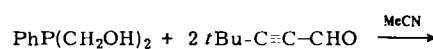
## 2,7-Di-*tert*-butyl-1-phenyl-1*H*-phosphepin – das erste stabile, monocyclische Phosphepin

Von Gottfried Märkl\* und Willibald Burger

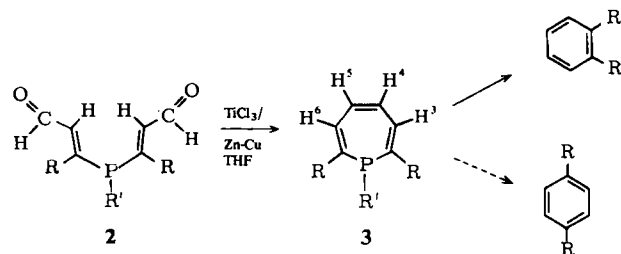
Von den 8π-Heterocyclen sind die Oxepine und Azepine seit langem als stabil bekannt<sup>[1]</sup>, während Thiepine über die bicyclischen Thianorcaradien-Isomere sehr leicht unter Eliminierung von Schwefel zu Benzolderivaten zerfallen<sup>[2]</sup>. 2,7-Di-*tert*-butyl-substituierte Thiepine, die aus sterischen Gründen nicht zu den Bicyclen isomerisieren können (ecliptische Anordnung der *tert*-Butyl-Gruppen), sind stabil<sup>[3]</sup>.

Monocyclische Phosphepine waren bisher nicht bekannt. Das von uns beschriebene 1-Oxo-1-phenyl-λ<sup>5</sup>-phosphepin<sup>[4]</sup> zerfällt bei allen Versuchen zur Reduktion – wahrscheinlich über das Phosphanorcaradien – unter Eliminierung von [PhP]; auch das kürzlich hergestellte 3-Phenyl-3-benzophosphepin<sup>[5]</sup> ist thermolabil und geht in Lösung bereits bei Raumtemperatur langsam in Naphthalin über.

Wir konnten mit der Synthese von 2,7-Di-*tert*-butyl-1-phenyl-1*H*-phosphepin **3a** nunmehr zeigen, daß auch bei Phosphepinen die Substitution durch *tert*-Butyl-Gruppen in 2,7-Stellung die Bildung der für den Zerfall notwendigen Norcaradienstruktur verhindert.



**1**



**a**, R' = Ph, R = *t*Bu; **b**, R' = Me, R = *t*Bu; **c**, R' = R = Ph

Schema 1.

Die Herstellung des Phosphepins **3a** gelingt nach Schema 1. 4,4-Dimethyl-2-pentinal **1** wird aus 3,3-Dimethyl-1-buten (*tert*-Butylacetylen)<sup>[6]</sup> über die Reaktion des Mg-Acetylids mit Orthoameisensäureethylester hergestellt

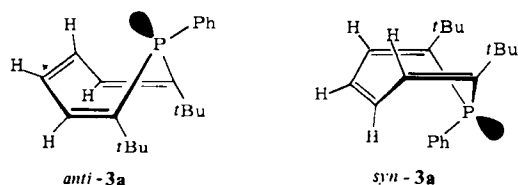
\*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. W. Burger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg



(Ausbeute 47%)<sup>[7]</sup>. Bei der Umsetzung von Bis(hydroxymethyl)phenylphosphan mit **1** in Acetonitril (Molverhältnis 1:2, 16 h bei Raumtemperatur, 2 h in der Siedehitze) wird in einer Michael-artigen Addition unter Eliminierung von Formaldehyd das Bis-Addukt **2a** in 17–20% Ausbeute erhalten<sup>[8]</sup>.

Der entscheidende Schritt für die Synthese des Phosphpins **3a** ist die reduktive Kupplung **2a** → **3a** durch McMurry-Reaktion<sup>[9, 10]</sup>.

Die Kopplungskonstanten  $J(\text{HH})$  sprechen dafür<sup>[11]</sup>, daß **3a** wie alle "epine", die bislang strukturanalytisch untersucht wurden, in der Wannenform vorliegt. Wegen der Inversionsstabilität tertiärer Phosphane muß angenommen werden, daß **3a** ein *syn/anti*-Isomerengemisch ist, **3a** ist



thermisch stabil. Während 2,7-Di-*tert*-butylthiepin bei 130°C unter Schwefelabspaltung in *o*-Di-*tert*-butylbenzol übergeht<sup>[3]</sup>, kann dieses weder bei der Herstellung von **3a** noch nach dessen destillativer Reinigung nachgewiesen werden. Das isolierte *p*-Di-*tert*-butylbenzol muß also bei der Umsetzung **2a** → **3a** oder aus **3a** unter den Bedingungen der McMurry-Reaktion entstehen.

Für diese Annahme spricht auch die Umsetzung der Dialdehyde **2b,c** mit  $\text{TiCl}_3/\text{Zn}-\text{Cu}$ , bei der **3b,c** nicht nachgewiesen werden kann.

Die McMurry-Reaktion mit **2b** liefert in 14proz. Ausbeute *p*-Di-*tert*-butylbenzol, mit **2c** entsteht *p*-Terphenyl nur in Spuren, hingegen wird *o*-Terphenyl ( $\text{Fp} = 56^\circ\text{C}$ ) in 15proz. Ausbeute erhalten. Die Bildung von *o*-Terphenyl ist nur mit dem Zerfall des erwartungsgemäß thermisch nicht stabilen 1,2,7-Triphenylphosphpins **3c** zu deuten.

Eingegangen am 8. August,  
in veränderter Fassung am 7. September 1984 [Z 958]

- [1] E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 385; L. A. Paquette in J. P. Snyder: *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 2, Academic Press, New York 1969, S. 249 ff.; D. M. Jerina, H. Yagi, J. W. Daly, *Heterocycles* 1 (1973) 267.
- [2] T. J. Barton, M. B. Martz, R. G. Zika, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 552; S. Yano, K. Nishino, K. Nakasui, I. Murata, *Chem. Lett.* 1978, 723; siehe auch B. P. Stark, A. J. Duke: *Extrusion Reactions*, Pergamon Press, New York 1967, S. 91; R. Grigg, R. Hayes, J. L. Jackson, *Chem. Commun.* 1969, 1167.
- [3] J. M. Hoffmann, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5263; I. Murata, K. Nakasui, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 1843; K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5059; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, I. Murata, Y. Kai, K. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3195.
- [4] G. Märkl, H. Schubert, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1273; G. Märkl, G. Dannhardt, *ibid.* 1973, 1455.
- [5] G. Märkl, W. Burger, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2545.
- [6] K. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1.
- [7] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* 86 (1953) 63.
- [8] **2a**, schwach gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 121\text{--}121.5^\circ\text{C}$  (aus *n*-Hexan);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (d,  $^4J(\text{PH}) = 1.13$  Hz, *t*Bu), 5.73 (dd,  $^3J(\text{PH}) = 5.30$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.70$  Hz, =CH), 10.39 (dd,  $^3J(\text{HH}) = 7.70$ ,  $^4J(\text{PH}) = 0.34$  Hz, CHO; nach den Befunden des NOE-Differenzspektrums ist **2a** (*E,E*)-konfiguriert. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.28$ . – IR (KBr):  $\nu(\text{CH}) = 3060, 3080$ ,  $\nu(\text{C-H in CHO}) = 2760, 2890$ ;  $\nu(\text{CO}) = 1655, 1665\text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV);  $m/z$  330 ( $M^\oplus$ , 59%), 315 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ , 100), 301 ( $M^\oplus - \text{CHO}$ , 21), 287 ( $M^\oplus - \text{CH}_3 - \text{CO}$ , 19), 219

( $M^\oplus - \text{Me}_2\text{CC}=\text{CHCHO}$ , 68). – UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} = 241\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13700$ ), 317 (5720), 371 (2020), 386 (1430).

- [9] P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 814, zit. Lit.
- [10] **3a**: Zur Suspension von  $\text{TiCl}_3$  (50 mmol)/Zink-Kupfer-Paar (110 mmol) [9] in siedendem Tetrahydrofuran (THF) wird die Lösung von **2a** (5 mmol) innerhalb von 48 h zugetropft und weitere 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration, Abziehen des Solvens und Extraktion mit Ether erhält man ein gelbes Öl. Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  (Petrolether/Ether 4:1) und Destillation im rotierenden Kugelrohr bei  $90^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr liefert ein farbloses, kristallines Produkt,  $\text{Fp} = 78\text{--}80^\circ\text{C}$ , bei dem es sich überraschenderweise um *p*-Di-*tert*-butylbenzol handelt (Ausbeute 4%); bei  $130\text{--}150^\circ\text{C}$  geht **3a** als schwach gelbes, viskoses Öl über, das durch HPLC (LiChrosorb, Si 100, Merck, Partikelgröße 10  $\mu\text{m}$ , Säulenlänge 25 cm, Laufmittel wasserfreies *n*-Hexan) gereinigt wird, Ausbeute 8–10%, farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (s, *t*Bu), 6.89 (AA'XX'Y-System, nach Laocoon-Lame gerechnet,  $^3J(\text{PH}) = 10.0$ ,  $^3J(\text{H3H4})(\text{H5H6}) = 6.50$ ,  $^4J(\text{H3H5})(\text{H4H6}) = 0.05$ ,  $^5J(\text{H3H6}) = 1.28$  Hz, Ring-H3(H6)), 6.07 ( $^4J(\text{PH}) = 0.5$ ,  $^3J(\text{H4H5}) = 11.80$  Hz, H4(H5)), 7.02 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.05 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.46$  ( $^3J(\text{PC}) = 9.98$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.01 ( $^2J(\text{PC}) = 31.69$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 152.08 ( $^1J(\text{PC}) = 21.13$  Hz,  $\text{C2}(\text{C7})$ ), 131.13 ( $^2J(\text{PC}) = 6.46$  Hz,  $\text{C3}(\text{C6})$  [C4(C5)]), 129.71 ( $^3J(\text{PC}) = 15.26$  Hz,  $\text{C4}(\text{C5})$  [C3(C6)]), 138.34 ( $^2J(\text{PC}) = 16.0$  Hz, C8), 129.69; 126.58 (3.52 Hz), 125.61 (C9, C10, C11). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -41.3$ . – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ nm}$  ( $\epsilon = 44530$ ); 255 (19950); 294 (7230). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{H}) = 3080, 3060, 3020\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610, 1590$ . – MS (70 eV):  $m/z$  298 ( $M^\oplus$ , 100%), 283 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ , 38), 255 ( $M^\oplus - \text{C}_3\text{H}_7$ , 77), 242 ( $M^\oplus - \text{C}_4\text{H}_8$ , 35), 241 ( $M^\oplus - \text{C}_4\text{H}_9$ , 41), 109 ( $\text{PhPH}^\oplus$ , 47), 108 ( $\text{PhP}^\oplus$ , 36). Hochauflösung:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{P}$ ;  $M(\text{ber.}) = 298.18504$ ;  $M(\text{gef.}) = 298.18436$ .

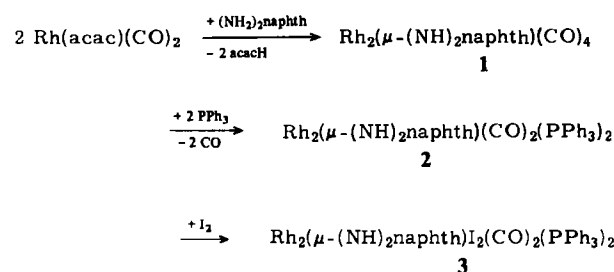
[11] H. Günther, H. H. Hinrichs, *Tetrahedron Lett.* 1966, 787.

## Di( $\mu$ -amido)dirhodium-Komplexe und Struktur von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-(NH)}_2\text{naphth})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Von Luis A. Oro\*, Maria J. Fernández, Javier Modrego, Concha Foces-Foces und Felix H. Cano

Zweikernige Übergangsmetallkomplexe sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden<sup>[1]</sup>. Bei unseren Studien über die Verwendung von Stickstoff-Donorliganden zur Herstellung zwei- oder mehrkerniger Rhodium-Komplexe<sup>[2]</sup> fanden wir jetzt einen einfachen Zugang zu Di( $\mu$ -amido)dirhodium-Komplexen. Amido-verbrückte Verbindungen sind relativ selten<sup>[3]</sup> und di( $\mu$ -amido)-verbrückte sind bisher nicht beschrieben worden.

Wir berichten hier über eine neue Klasse zweikerniger Amido-Komplexe, die deprotoniertes 1,8-Diaminonaphthalin  $[(\text{NH})_2\text{naphth}]^{2-}$  als verbrückenden bis- $\eta^2$ -Liganden enthalten. Die isolierbaren Komplexe 1–3<sup>[4]</sup> wurden nach Schema 1 hergestellt<sup>[5]</sup>.



Schema 1.

\* Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. J. Fernández, Dipl.-Chem. J. Modrego  
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Zaragoza  
50009 Zaragoza (Spanien)  
Dr. C. Foces-Foces, Dr. F. H. Cano  
Departamento de Rayos-X, Instituto Rocasolano, C.S.I.C.  
Serrano 119, Madrid-6 (Spanien)