

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).

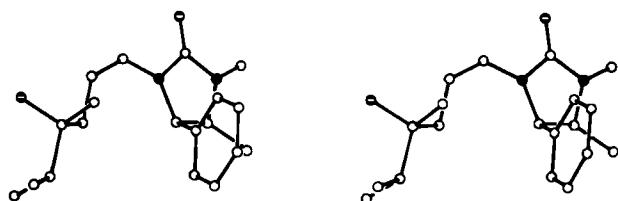
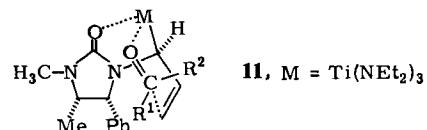


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **8d** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50966, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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  $-78^{\circ}\text{C}$ ) gibt man unter Röhren 0.11 mol *n*-Butyllithium (ca. 2 M 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  $-20^{\circ}\text{C}$  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.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung sowie mit Wasser extrahiert. Die aus der Ether-Lösung nach Trocknen und Eindampfen erhaltenen Enamide **8** sind chemisch weitgehend rein (siehe Tabelle 1).

Ein 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  $d^3$ -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 ( $\pm$ )-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  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  aus **6a** hergestellte Allylmagnesium-Verbindung zeigt bei hoher  $\gamma$ -Regioselektivität keine Stereoselektivität.  
 [8] P. A. Greco, 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.

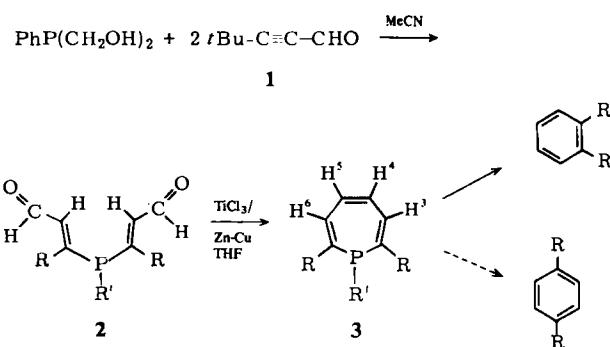
#### 2,7-Di-*tert*-butyl-1-phenyl-1*H*-phosphepin – das erste stabile, monocyclische Phosphepin

Von Gottfried Märkl\* und Willibald Burger

Von den  $8\pi$ -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- $\lambda^5$ -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.



**a**,  $R' = \text{Ph}$ ,  $R = t\text{Bu}$ ; **b**,  $R' = \text{Me}$ ,  $R = t\text{Bu}$ ; **c**,  $R' = R = \text{Ph}$

Schema 1.

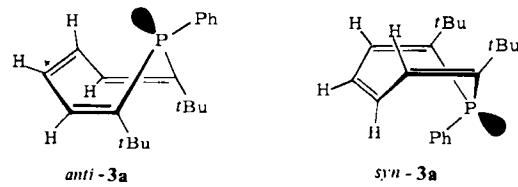
Die Herstellung des Phosphepins **3a** gelingt nach Schema 1. 4,4-Dimethyl-2-pentalin **1** wird aus 3,3-Dimethyl-1-butan(*tert*-Butylacetylen)<sup>[6]</sup> über die Reaktion des Mg-Acetylids mit Orthoameisensäureethylester hergestellt

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

(Ausbeute 47%). 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-artistigen Addition unter Eliminierung von Formaldehyd das Bis-Addukt **2a** in 17–20% Ausbeute erhalten<sup>[8]</sup>.

Der entscheidende Schritt für die Synthese des Phosphins **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 tertärer 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-Triphenylphosphepins **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. Jettina, 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. Kanchisa, 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, *tBu*), 5.73 (dd,  $^3J(\text{PH}) = 5.30$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.70$  Hz,  $-\text{CH}$ ), 10.39 (dd,  $^3J(\text{HH}) = 7.70$ ,  $^4J(\text{PH}) = 0.34$  Hz,  $\text{CHO}$ ; nach den Befunden des NOE-Differenzspektrums ist **2a** (*E,E*)-konfiguriert. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.28$ . –  $\text{IR}$  (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{H}) = 3060$ , 3080,  $\nu(\text{C}-\text{H}$  in  $\text{CHO}$ ) = 2760, 2890;  $\nu(\text{CO}) = 1655$ , 1665  $\text{cm}^{-1}$ . –  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  330 ( $M^\bullet$ , 59%), 315 ( $M^\bullet - \text{CH}_3$ , 100), 301 ( $M^\bullet - \text{CHO}$ , 21), 287 ( $M^\bullet - \text{CH}_3 - \text{CO}$ , 19), 219

( $M^\bullet - \text{Me}_3\text{CC}=\text{CHCHO}$ , 68). –  $\text{UV}$  ( $\text{MeOH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 241$  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, *tBu*), 6.89 (AA'XX'Y-System, nach Laocoön-Lame gerechnet,  $^3J(\text{PH}) = 10.0$ ,  $^3J(\text{H3H4})(\text{H5H6}) = 6.50$ ,  $^4J(\text{H3H5})(\text{H4H6}) = 0.05$ ,  $^3J(\text{H3H6}) = 1.28$  Hz, Ring- $\text{H3H6}$ ), 6.07 ( $^4J(\text{PH}) = 0.5$ ,  $^3J(\text{H4H5}) = 11.80$  Hz,  $\text{H4H5}$ ), 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 ( $^3J(\text{PC}) = 31.69$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 152.08 ( $^3J(\text{PC}) = 21.13$  Hz,  $\text{C}_2(\text{C}_7)$ ), 131.13 ( $^3J(\text{PC}) = 6.46$  Hz,  $\text{C}_3(\text{C}_6)$  [ $\text{C}_4(\text{C}_5)$ ]), 129.71 ( $^3J(\text{PC}) = 15.26$  Hz,  $\text{C}_4(\text{C}_5)$  [ $\text{C}_3(\text{C}_6)$ ]), 138.34 ( $^3J(\text{PC}) = 16.0$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 129.69; 126.58 (3.52 Hz), 125.61 ( $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -41.3$ . –  $\text{UV}$  (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 220$  nm ( $\epsilon = 44530$ ), 255 (19950); 294 (7230). –  $\text{IR}$  (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{H}) = 3080$ , 3060, 3020  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610$ , 1590. –  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  298 ( $M^\bullet$ , 100%), 283 ( $M^\bullet - \text{CH}_3$ , 38), 255 ( $M^\bullet - \text{C}_3\text{H}_7$ , 77), 242 ( $M^\bullet - \text{C}_4\text{H}_8$ , 35), 241 ( $M^\bullet - \text{C}_4\text{H}_9$ , 41), 109 ( $\text{PhPH}^\bullet$ , 47), 108 ( $\text{PhH}^\bullet$ , 36). Hochauflösung:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{P}$ ;  $M(\text{ber.}) = 298.18504$ ;  $M(\text{gef.}) = 298.18436$ .

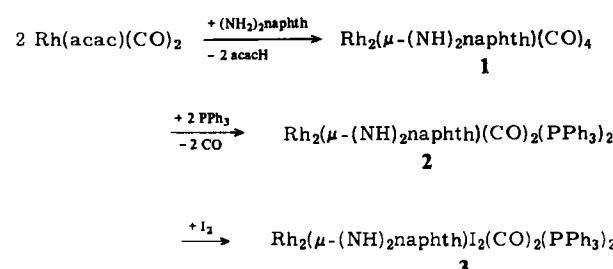
[11] H. Günther, H. H. Hinrichs, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 787.

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

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 ( $(\text{NH})_2\text{naphth}$ )<sup>2-</sup> 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)