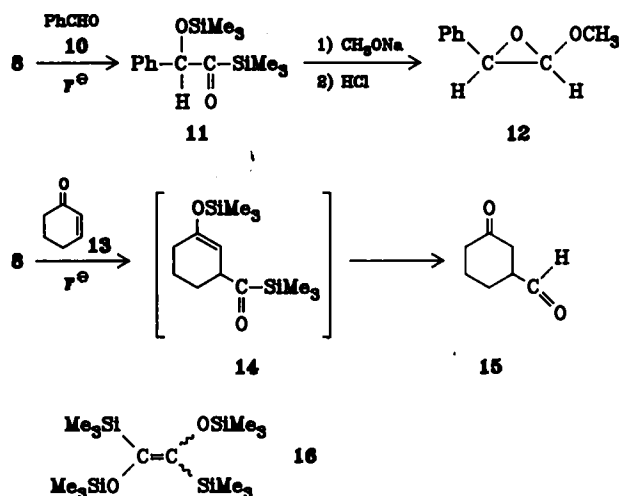


carbaldehyd **15** bildet^[12] (chromatographische Reinigung, polymerisiert beim Destillationsversuch, 55% Ausbeute, IR: $\nu = 1740, 1710 \text{ cm}^{-1}$ (CO)). Diese Beispiele zeigen das Synthesepotential von **8** als außerordentlich wirksames



Agens zur F^+ -katalysierten nucleophilen Formylierung unter milden Bedingungen bei vollständiger Regioselektivitätskontrolle. Für das neue Reagens ist ein weiterer Anwendungsbereich zu erwarten.

Arbeitsvorschrift

8: In eine Lösung von 1.68 g (4 mmol) **7** in 20 mL Toluol wird bei -78°C eine frisch hergestellte Lösung von 4 mmol **5** in 20 mL Toluol getropft. Nach 5 h bei -78°C läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel fast vollständig durch fraktionierende Destillation ($30^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$). Das Rohprodukt wird durch Blitz-Chromatographie an SiO_2 (Merck 60) gereinigt (Lösungsmittel entgast *n*-Pentan, Argonstrom). Der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 0.36 g (50%) **8** als rosa Öl ($K_p = 36^\circ\text{C}/1.5 \text{ Torr}$) von 95proz. Reinheit.

Eingegangen am 9. August 1985 [Z 1423]

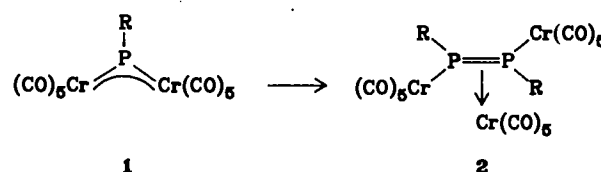
- [1] A. Degl'Innocenti, S. Pike, D. R. M. Walton, G. Seconi, A. Ricci, M. Fiorenza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1201; D. Schinzer, C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1881; A. Ricci, A. Degl'Innocenti, S. Chimichi, M. Fiorenza, G. Rossini, H. J. Bestmann, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 130.
- [2] H. J. Reich, M. J. Kelly, R. E. Olson, R. C. Holtan, *Tetrahedron* 39 (1983) 949.
- [3] Vgl. dazu **1**, Alkyl statt Aryl: H. J. Bestmann, A. Bomhard, *Angew. Chem.* 94 (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 545.
- [4] Ylidoxidation mit **5**: H. J. Bestmann, L. Kisielowski, W. Distler, *Angew. Chem.* 88 (1976) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 298.
- [5] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1084.
- [6] A. Ricci, A. Degl'Innocenti, M. Fiorenza, P. Dembech, N. Ramadan, G. Seconi, D. R. M. Walton, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1091.
- [7] A. G. Brook et al. erhielten eine rosa Lösung beim Versuch, **8** durch Hydrolyse von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithian herzustellen: A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 431.
- [8] Beim Versuch, **8** durch Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ mit Ozon oder Singulettauerstoff zu synthetisieren, wurde lediglich **9** erhalten.
- [9] G. Neumann, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) 293.
- [10] B. G. Ramsey, A. G. Brook, A. R. Bassindale, M. Bock, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) C41; E. M. Dexheimer, G. R. Buell, C. LeCroix, *Spectrosc. Lett.* 11 (1978) 751.
- [11] A. Kirman, R. Muths, J. Riehl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958, 1469; $K_p = 65-67^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$.
- [12] Neben **12** und **15** entstanden beträchtliche Anteile an **16** durch Dimerisierung von **8**. Analoge Dimere wurden bei der Reaktion von PhCOSiMe_3 mit Elektrophilen unter F^+ -Katalyse gefunden [1].

Bis(tert-butyl)diphosphen als Baustein eines Trichromclusters. Eine neue Koordinationsform von Diphosphenen**

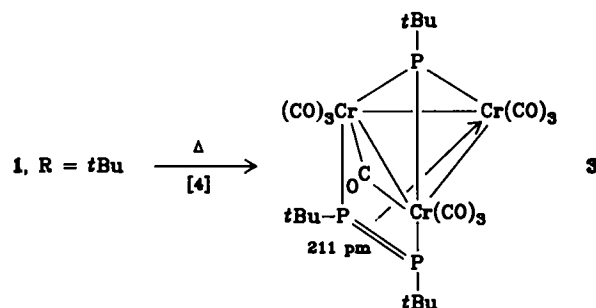
Von Jutta Borm, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

Im Gegensatz zu den Carbonylmittelverbindungen von Mn, Fe, Co und Ni zeigen Carbonylchromkomplexe wenig Tendenz zur Bildung von Clustern. Unter den sehr zahlreichen Carbonylchromverbindungen sind bisher nur drei homonucleare Chromcluster bekannt^[1]. Wir fanden nun, daß sich *triangulo*- Cr_3 -Einheiten aus Phosphandiyl(Phosphiniden)-Komplexen^[**] aufbauen lassen.

Bei der thermischen Zersetzung von Phosphandiyl-Komplexen^[2] **1** entstehen unter Abspaltung einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe üblicherweise Diphosphen-Komplexe **2** mit einer side-on und zwei end-on koordinierten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheiten^[3]. Bei der Thermolyse von **1**, $R = t\text{Bu}$ ^[2], konnten wir den Komplex vom Typ **2** nicht isolieren. Bei 100°C bildet sich unter Decarbonylierung der Cluster **3**^[4].



3 ist das zweite strukturanalytisch^[5] gesicherte Beispiel für einen *triangulo*- Cr_3 -Cluster^[1]. Es enthält eine μ_3 -PR-Brücke, die bisher nur in Clustern mit wenigstens zwei Metallen der achten Nebengruppe beobachtet wurde^[6]. In **3** ist erstmals eine Z-Diphosphen-Einheit $\text{RP}=\text{PR}$ als side-on und end-on koordinierter Ligand in einen Cluster einbezogen.



Während Diphosphene als Bausteine von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen in anderer Koordinationsform schon beobachtet wurden^[7], war die hier auftretende Bindungsform nicht bekannt. Sie entspricht einer der Koordinationsweisen von Z-Diazenen in Clustern^[8] und belegt damit die Analogie der Bindungsverhältnisse in $\text{RN}=\text{NR}$ und $\text{RP}=\text{PR}$.

Eingegangen am 5. August 1985 [Z 1414]

- [1] H. Behrens, W. Haag, *Chem. Ber.* 94 (1961) 320; M. Hofer, K.-F. Tebbe, H. Veit, N. E. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6338; D. J. Darensbourg, D. J. Zalewski, *Organometallics* 3 (1984) 1598.
- [2] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C33.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. Borm, Dr. L. Zsolnai
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

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

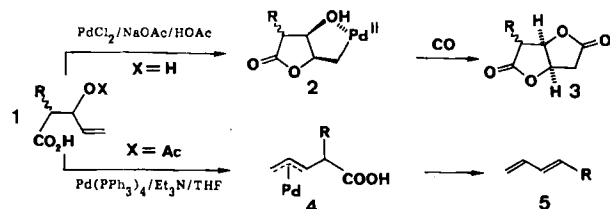
[***] Im Sinne der IUPAC-Regel D-6.12 werden Liganden vom Typ RP hier als Phosphandiyle bezeichnet.

- [3] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.
- [4] 200 mg (0.42 mmol) **1**, R = *i*Bu [2], werden bei 100°C geschmolzen. In 30 min färbt sich die Schmelze braun und Cr(CO)₆ sublimiert. Der braune Rückstand wird in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst, mit 1 g Silicagel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit eingengt. Bei der Chromatographie an Silicagel (–30°C; 15 × 2.5 cm) erhält man mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) eine orangebraune Zone, aus der **3** von einem gelben, noch nicht identifizierten Nebenprodukt durch fraktionierende Kristallisation in Form brauner Kristalle getrennt wird. **3** entsteht auch langsam aus kristallinem **1** bei mehrmonatigem Lagern bei 20°C. Ausbeute: 20 mg **3** (20% bezogen auf **1**); korrekte Elementaranalyse. IR (*n*-Pentan): ν = 2034 (w), 1983 (vs), 1968 (s), 1955 (m), 1946 (w), 1836 (w). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74 (Pseudotriplett, ³J(PH) = 10 Hz, 18 H); 2.46 (d, ³J(PH) = 19 Hz, 9 H). ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 352 (s, 2 P); 659 (s, 1 P). MS: *m/z* 700 (5%), 672 (1), 644 (3), 616 (1), 588 (3), 560 (7), 532 (3), 504 (10), 476 (5), 448 (5), 420 (5), 392 (2), 364 (6), 336 (1), 308 (20), 251 (*M*⁺ – 10 CO – Bu, 32), 137 (*M*⁺ – 10 CO – 3 Bu, 3), 57 (Bu⁺, 60), 52 (Cr⁺, 10), 41 (C₃H₃⁺, 100), 39 (C₃H₃⁺, 51). **3** ist als Festkörper bis 250°C beständig.
- [5] P₂/c, Z = 4, ρ_{ber} = 1.62 g cm^{–3}, *a* = 1648.5(7), *b* = 924.8(3), *c* = 1888.9(7) pm; V = 2879 · 10⁶ pm³, μ(MoKα) = 13.8 cm^{–1}, T = 20°C, 2856 unabhängige Reflexe (*I* > 2σ(*I*)), R₁ = 0.051, R₂ = 0.054. Wichtige Bindungslängen [pm]: Cr–Cr 281.4(2)–285.1(2), Cr–μ₃-P 224.0(2)–230.1(2), P–P 211.2(3), Cr–P(Diphosphon) 228.7(2)–232.4(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51546, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 59; G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1254.
- [7] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
- [8] A. Albini, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 75; P. Mastropasqua, P. Lahuerta, K. Hildenbrand, H. Kisch, *ibid.* 172 (1979) 57; H. Kisch, C. Krüger, A. Trautwein, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 205; G. Fischer, G. Sedelmeier, H. Prinzbach, K. Knoll, P. Wilharm, G. Huttner, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Pd^{II}-katalysierte stereoselektive Bislactonisierung

Von Y. Tamaru, H. Higashimura, K. Naka, M. Hojo und Z. Yoshida*

Während Pd⁰-katalysierte Reaktionen in der Organischen Chemie schon Legion sind^[1], wurden Pd^{II}-katalysierte trotz ihres Potentials zur Mehrfachfunktionalisierung und Änderung des Oxidationszustands eines Substrats erst relativ wenig bearbeitet^[2]. Wir berichten hier über eine Pd^{II}-katalysierte, stereoselektive, intramolekulare doppelte Cyclisierung von 3-Hydroxy-4-pentensäure-Derivaten **1**, X = H, zu den Bislactonen **3**, die unter CO (1 atm) durchgeführt wird (Schema 1)^[3]. Die *cis*-selektive Reaktion erinnert an die gleichfalls *cis*-selektive Iodlactonisierung von **1**, X = H, bei der 3-Hydroxy-4-iodmethyl-γ-butyrolactone entstehen^[4,5]. Die Stereochemie läßt sich mit der diastereoselektiven Bildung der Zwischenstufe **2** erklären,



Schema 1.

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamaru, H. Higashimura, K. Naka, M. Hojo
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

wobei der Pd^{II}-Angriff an der Doppelbindung von der allylischen OH-Gruppe gesteuert wird^[2e,f]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Bislactonisierungen von **1c–1i**.

Edukt	Reaktionsbedingungen [a]	Produkt	Ausbeute [%] [b] (Umsatz [%])
	Raumtemp., 1 d		60
	Raumtemp., 1 d		60
	Raumtemp., 1 d		84
	Raumtemp., 1 d		39 (60)
	Raumtemp., 30°C, 1 d		83 (81)
	Raumtemp., 30°C, 1 d		88 (57)
	Raumtemp., 2 d		78 [c]

[a] 1 mmol **1**, 0.1 mmol PdCl₂, 3 mmol CuCl₂, 3 mmol NaOAc, 5 mL AcOH, 1 atm CO. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt, bezogen auf umgesetzte Menge Edukt. Falls nicht anders angegeben, beträgt der Umsatz 100%. [c] Aus einem 1:1-Diastereomerenmischung von **1i** wurde ein 1:1-Diastereomerenmischung von **3i** erhalten.

Die Reaktion zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus: Erstens: Substitution an C-2 von **1**, X = H, erhöht dessen Reaktivität. So ergibt **1a** das Bislacton **3a** auch bei längerer Reaktionszeit nur mit mäßiger Ausbeute (30°C, 2 d, 18%); Hauptprodukt sind die isomeren Allylacetate **6** (Schema 2). Trost et al.^[6] hatten gefunden, daß **1**, X = Ac, mit Pd⁰-Katalysatoren in einer decarboxylierenden Eliminierung zu den *trans*-1,3-Dienen **5** reagiert (Schema 1). Daß bei unserer Umsetzung von **1a** die Allylacetate **6**, die bei Trosts Reaktion die Edukte sind, isoliert werden können, demonstriert die starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Katalysator. Die schlechte Ausbeute der Umwandlung **1a** → **3a** ist kein Manko der Methode, da **3a** mit guter Ausbeute auch aus **1b** gewonnen werden kann (Raumtemperatur, 3 d, 63%; **3a** ≡ **3b**). Zweitens: Wie die Umsetzungen von **1c–1h** (Tabelle 1) zeigen, haben Substituenten an der Doppelbindung – anders als bei anderen Pd^{II}-katalysierten Reaktionen^[2f] – keinen großen Einfluß auf die Ausbeute. Drittens: Diastereomerenpaare weisen ähnliche Reaktivität auf, wenn die terminale Doppelbindung unsubstituiert ist (**1c/1d** und **1i**), und stark unterschiedliche Reaktivität, wenn sie substituiert ist (**1e** und **1g**).