

Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl;

B = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

sam Kohlenmonoxid, und das Trimethylsilylchlorid-Addukt der Base fällt aus. Das rote Triphosphabutadien 2 bleibt in Lösung und kann nach Abziehen des Lösungsmittels kristallin isoliert werden (Fp = 168°C). 2 konnte unabhängig durch Kondensation des Diphosphpropens 3<sup>[4]</sup> und des Dichlorphosphans 4<sup>[5]</sup> hergestellt werden<sup>[6]</sup>.

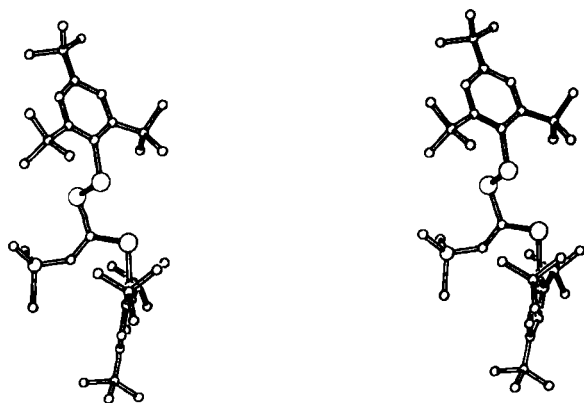


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 2 im Kristall.

Die Konstitution von 2 ist durch korrekte Elementaranalyse und durch eine Molekulargewichtsbestimmung belegt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> sind die Doppelbindungen cisoid angeordnet (Abb. 1). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt das für ein ABX-System erwartete Muster mit stark tieffeldverschobenem AB-Teil (PP-Doppelbindung) und einem X-Teil im Bereich von (PC)-Doppelbindungen<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 27. Juni 1986 [Z 1836]

[1] a) R. Appel, H. Kunze, F. Knoch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3151; b) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *ibid.* 116 (1983) 938; c) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 1352; d) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1661; e) G. Märkl, H. Seypka, *ibid.* 27 (1986) 171.

[2] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, H.-V. Wenzel, W. Schuhn, F. Knoch, unveröffentlicht.

[3] **Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von 4.11 g (5 mmol) 1 in 25 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur 620 mg (5.5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Dann läßt man ca. 3 d rühren (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle), wobei sich die zunächst gelbe Lösung rot verfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig warmem Dioxan/Acetonitril (1:1) gelöst. Kristallisation im Kühlschrank (4°C), Ausbeute 2.1 g (61%) 2.

[4] a) siehe [1d]; b) P. Fölling, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1984.

[5] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167.

[6] **Arbeitsvorschrift:** 2.8 g (5 mmol) 3 und 1.7 g (5 mmol) 4 werden in Substanz zusammengegeben und im Vakuum (5 Torr) bei 50°C mehrere Tage

gerührt. Das sich bildende Öl wird in 10 mL Dioxan aufgenommen, wobei 2 als rotes Pulver ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird es aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.0 g (30%); Fp = 168°C.

[7] Röntgen-Strukturanalyse von 2: Raumgruppe *P*1, *a* = 1042.4(3), *b* = 1482.9(5), *c* = 1584.1(5) pm,  $\alpha$  = 65.50(3),  $\beta$  = 85.59(2),  $\gamma$  = 85.90(2)°, *V* = 2219.5(13) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1.02 g/cm<sup>3</sup>, *Z* = 2. Direkte Methoden (SHELXTL), asymmetrischer Datensatz mit 9672 Reflexen, davon 3905 mit *F* > 6σ(*F*) beobachtet. *R* = 0.071, *R*<sub>w</sub> = 0.059. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: P=C 170, C-P 181, P=P 204, P...P 324; P=C-P 118, C-P=P 97, P=C-P=P (Dieder) 49. Beide *p*-*t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet und wurden in zwei alternativen Positionen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51971, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Signifikante NMR-Daten: <sup>31</sup>P-NMR (32.2 MHz, externe H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): ABX-System mit  $\delta_A$  = 414.6,  $\delta_B$  = 394.3,  $\delta_X$  = 161.1 (*J*<sub>AB</sub> = 510, *J*<sub>AX</sub> = 113, *J*<sub>BX</sub> = 60 Hz). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -0.05 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>), 1.27 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.31 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.62 (s, 18H; *o*-*t*Bu), 1.68 (s, 18H; *o*-*t*Bu), 7.58 (m, 4H; Aryl-H). MS: *m/z* (Auswahl) 684 (*M*<sup>+</sup>, 2%), 627 (*M*<sup>+</sup> - *t*Bu, 20%), 571 (*M*<sup>+</sup> - 2*t*Bu, 17%), 481 (*M*<sup>+</sup> - 2*t*Bu - OSiMe<sub>3</sub>, 15%), 307 (ArylPP<sup>+</sup>, 2%).

## Nitromethan als d<sup>1</sup>,d<sup>1</sup>-Mehrfachverknüpfungsreagens für das Carbonyldianion-Synthons – eine einfache Synthese von Chalcogran\*\*

Von Goffredo Rosini\*, Roberto Ballini, Marino Petrini und Emanuela Marotta

Ein Hauptziel in der modernen organischen Synthese ist es, die Verfahren auszubauen, die es ermöglichen, C-Atome und funktionelle Gruppen zu verknüpfen. Wir berichteten kürzlich über neue Einsatzmöglichkeiten funktionalisierter Nitroalkane als Reagentien, die Alkylanion-Synthons entsprechen, bei der Synthese komplizierter organischer Moleküle<sup>[1]</sup>.

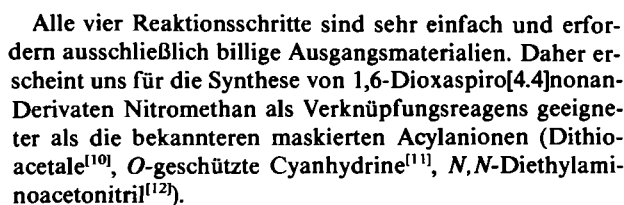
Eine in vielen biologisch aktiven Naturstoffen (z. B. Insektenpheromonen<sup>[2]</sup>) enthaltene funktionelle Gruppe ist die Spiroacetalgruppe, so daß großes Interesse an Syntheseverfahren für diese Einheit besteht. Wir beschreiben nun einen neuen Weg zu 1,6-Dioxaspiro[4.4]nonan-Derivaten, bei dem Nitromethan als d<sup>1</sup>,d<sup>1</sup>-Mehrfachverknüpfungsreagens<sup>[3]</sup> verwendet wird. Als Zielverbindung wählten wir 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan (Chalcogran 7), den Hauptbestandteil im Aggregationspheromon des Borkenkäfers *Pityogenes chalcografus* (L.), auch Kupferstecher genannt. Seit der Aufklärung der Struktur von 7 durch Francke et al.<sup>[4]</sup> wurden einige Synthesen von racemischem<sup>[4,5]</sup> und von optisch aktivem 7<sup>[6]</sup> beschrieben.

Die 1,4-Addition von Nitromethan 1 an 1-Penten-3-on 2 (ohne Lösungsmittel, in Gegenwart von Aluminiumoxid<sup>[7]</sup>, 6 h bei Raumtemperatur) liefert 3<sup>[8]</sup>, dessen 1,4-Addition an Acrolein 4 unter gleichen Reaktionsbedingungen zu 5<sup>[8]</sup> führt. Durch Reduktion von 5 mit NaBH<sub>4</sub> in EtOH wird der offenkettige Chalcogran-Vorläufer 1,7-Dihydroxy-4-nitrononan 6 erhalten. Die Umwandlung der Nitro- in eine Carbonylgruppe mit TiCl<sub>3</sub> in wäßriger Lösung<sup>[9]</sup> führt unter spontanem Ringschluß zum gewünschten Chalcogran ((*E*)-7/(*Z*)-7 = 39/61)<sup>[8]</sup>.

[\*] Prof. Dr. G. Rosini, Dr. E. Marotta  
Istituto di Chimica Organica dell'Università  
Viale Risorgimento n. 4, I-40136 Bologna (Italien)

Dr. R. Ballini, Dr. M. Petrini  
Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università  
Via S. Agostino n. 1, I-62032 Camerino (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione Italiens gefördert. E. M. dankt der AGIP Petroli S.p.A. für ein Forschungsstipendium.



Eingegangen am 22. Mai,  
veränderte Fassung am 7. Juli 1986 [Z 1787]

- [1] G. Rosini, R. Ballini, P. Sorrenti, *Tetrahedron* 39 (1983) 4127; G. Rosini, R. Ballini, M. Petrini, P. Sorrenti, *ibid.* 40 (1984) 3809; G. Rosini, R. Ballini, M. Petrini, *Synthesis* 1985, 46, 269.
- [2] W. Francke: *Les Médiateurs chimiques (Les Colloques d'INRA* 7 (1982) 81).
- [3] „Coupling reagent“ nach D. Seebach, P. Knochel, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 261. Auch der Begriff „Conjugative reagent“ wurde verwendet: E. Piers, V. Karunaratne, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1774.
- [4] W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 590.
- [5] a) W. Francke, W. Reith, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1; b) R. Jacobsen, R. J. Taylor, H. J. Williams, L. R. Smith, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3140; c) O. A. Kozhich, G. M. Segal, I. V. Torgov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1982, 325; d) A. M. Doherty, S. V. Ley, B. Lygo, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 1371; e) R. E. Ireland, D. Häbich, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1389.
- [6] a) L. R. Smith, H. J. Williams, R. M. Silverstein, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3231; b) K. Mori, M. Sasaki, S. Tamada, T. Suguro, S. Masuda, *Tetrahedron* 35 (1979) 1601; c) E. Hungerbühler, R. Naef, D. Wasmuth, D. Seebach, H.-R. Loosli, A. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1960; d) H. Redlich, W. Francke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 630; e) H. Redlich, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 708; f) D. Enders, W. Dahmen, E. Dederichs, P. Weuster, *Synth. Commun.* 13 (1983) 1235.
- [7] G. Rosini, E. Marotta, R. Ballini, M. Petrini, *Synthesis* 1986, 237.
- [8] 3: Kp = 97°C/0.2 Torr; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1715, 1550 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.48 (t, 2H, J = 6.3 Hz), 2.72–1.88 (m, 6H), 1.08 (t, 3H, J = 7.2 Hz); korrekte Elementaranalyse. 5: Öl nach Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> mit EtOAc/n-Hexan (2/8) als Eluens; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1740, 1715, 1545 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.88 (s, 1H), 4.6 (m, 1H), 2.8–1.9 (m, 10H), 1.08 (t, 3H, J = 7.2 Hz); korrekte Elementaranalyse. 7: Kp = 170–175°C (170–174°C [6b]). Die spektralen Daten sind in Einklang mit den für authentisches Chalcogran beschriebenen IR-[6b], <sup>1</sup>H-NMR-[6b], <sup>13</sup>C-NMR-[6c] und Massenspektren [4, 5a]. Das Diastereomerenverhältnis (E)-7/(Z)-7 wurde gaschromatographisch an einer Quarzglaslapillarsäule SE 45 bei 65°C bestimmt.
- [9] J. E. McMurry, J. Melton, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4367.
- [10] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 231.
- [11] a) M. Hamana, T. Endo, S. Saeki, *Tetrahedron Lett.* 1975, 903; b) S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* 1975, 180.
- [12] G. Stork, A. A. Ozorio, A. Y. W. Leona, *Tetrahedron Lett.* 1978, 5175.

Den äußeren Anlaß zu dieser Frage geben zwei neu erschienene Bücher:

**A Handbook of Computational Chemistry.** Von *T. Clark*.  
Wiley, Chichester 1985. 332 S., geb. DM 157.00. – ISBN  
0-471-88211-9

**Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry.** Von *J. Sadlej*. Ellis Horwood, Chichester 1985. 386 S., DM 165.00. – ISBN 0-85312-167-2

An Stelle einer herkömmlichen Rezension soll hier versucht werden, die Entwicklung der Quantenchemie seit ihrem Entstehen und ihren gegenwärtigen Stand zu charakterisieren und ihr sich stets wandelndes Verhältnis zur „etablierten“ Chemie zu betrachten.

Quantenchemie ist die Anwendung der Quantenmechanik auf die Chemie, und trotzdem kann die Tätigkeit eines Quantenchemikers sehr unterschiedlich sein. Hat eine theoretische Aussage erst dann einen Erkenntniswert, wenn sie mathematisch-analytisch formuliert ist, oder haben auch Zahlen, die auf mehr oder weniger undurchsichtige Weise erhalten wurden – aber erfahrungsgemäß realistisch sind – einen Erkenntniswert? Diese Frage kann prägnanter formuliert werden: Sind von der Quantenchemie generalisierende Aussagen zu erwarten oder sind ihre wertvollsten Aussagen eher stoffspezifisch? Zur Zeit ist die Quantenchemie auf dem besten Wege, Verallgemeinerungen eher skeptisch gegenüberzustehen. Beispielsweise scheint Benzol das einzige wirklich aromatische Molekül zu sein, obwohl manche Definitionen der Aromatizität überhaupt nicht stoffbezogen, sondern topologischer Natur und somit erwiesenermaßen unzureichend sind; für *Hückels*  $4n + 2$ -/ $4n$ -Regel gibt es inzwischen mehr Ausnah-