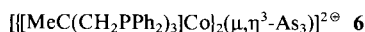
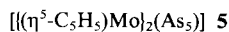


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et): As1-As2 2.350(3), As2-As3 2.348(3), As3-As4 2.365(3), As4-As5 2.342(2), As5-As6 2.337(3), As1-As6 2.349(3), Mo1-Mo2 2.639(1); Mittelwerte: Mo-As 2.694, Mo-C 2.32, Mo1|Mo2-As<sub>6</sub>(Zentrum) 1.32, Mo1|Mo2-Cp\*(Zentrum) 1.98; As2-As1-As6 120.2(1), As1-As2-As3 119.7(1), As2-As3-As4 119.9(1), As3-As4-As5 119.9(1), As4-As5-As6 120.2(1), As1-As6-As5 120.1(1), Mo1-As<sub>6</sub>(Zentrum)-Mo2 179.2; Mittelwerte: Mo1-As-Mo2 58.7, As-As-Mo1|Mo2 64.2.

stand und den mittleren As-As-Mo-Winkel (64.2°; P-P-Mo = 64.8° bei **A**<sup>[1]</sup>). Die Vergrößerung des *cyclo*-E<sub>6</sub>-Mitteldecks beim Übergang von E = P (**A**<sup>[1]</sup>) nach E = As führt im Mo(E<sub>6</sub>)Mo-Gerüst (hexagonale Bipyramide) zu einer Verkleinerung des mittleren Mo-E-Mo-Winkels (E = P: 62.8° bei **A**<sup>[1]</sup>; E = As: 58.7° bei **2b**).



### Arbeitsvorschriften

**Thermisch:** Eine Lösung von 2.0 g (7.58 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> in 80 mL Xylol wird mit der äquimolaren Menge HC<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>R (R = Me, Et) 24 h unter Rückfluß gerührt, dann ohne Abkühlung mit einer heißen Lösung von 3.5 g (11.7 mmol) As<sub>4</sub> [2], hergestellt in 350 mL Xylol unter Rückfluß, versetzt. Nach 30 h Rückfluß destilliert man ca. 1/3 des Lösungsmittels ab, füllt mit einer frisch bereiteten, heißen Lösung von 1.5 g (5.0 mmol) As<sub>4</sub> in 150 mL Xylol auf und rührt weitere 30 h unter Rückfluß. Die Reaktionslösung (enthält geringe Teile an Unlöslichem) wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 50 mL eingengt, mit 10 mL Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet (schwarzbraunes Pulver). Bei der Chromatographie (Säule 35 × 3 cm, gefüllt mit Kieselgel und Petrolether (30–75°C Siedebereich)) eluiert man mit Petrolether 497 mg (16%) **3a** [517 mg (16%) **3b**] als gelbe Fraktion. Mit Petrolether/Toluol (10/1) eluiert man 249 mg (9%) **2a** [328 mg (12%) **2b**] als bräunlich-gelbe Fraktion und anschließend mit Petrolether/Toluol (3/1) 10–20% **1**. Die für **2** und **3** angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf 80% Umsatz.

**Photochemisch:** Eine Lösung von 0.28 mmol (143 mg) **3a** [147 mg **3b**] in 120 mL Toluol wird in einer Duranglasapparatur 60 min unter Rückfluß und Durchleiten von N<sub>2</sub> mit einer 150W-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, nach Zusatz von ca. 3 mL Kieselgel zur Trockne eingengt und chromatographiert (Säule 25 × 2 cm). Elution mit Petrolether, dem nach und nach bis zu 20% Toluol zugesetzt werden, liefert 67 mg (52%) **2a** [66 mg (50%) **2b**, unkristallisierbar aus heißem Heptan] als braungelbe Fraktion, der die gelbe Fraktion von **4a** [2], 47 mg (41%), [**4b**, 48 mg (41%)] folgt. Bestrahlt man isoliertes **4b** 4 h in siedendem Toluol, erhält man zu ca. 10% **2b**.

Eingegangen am 6. Oktober 1988 [Z 2994]

[1] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351; b) O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* 121 (1988) 443.

- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 77.  
 [3] In Anlehnung an Jutzis elegante Synthese von **A**: P. Jutz, R. Kroos, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1399.  
 [4] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.  
 [5] A.-J. Di Maio, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 404.  
 [6] <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K, TMS int.): **2a**: δ = −0.1 (s, 30 H) [2]. – **2b**: δ = 0.01 (s, 12 H), −0.02 (s, 12 H), 0.13 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4 H), −0.4 (t, 6 H). – **3a**/**4a** [2]. – **3b**: δ = 1.66 (s, 6 H), 1.62 (s, 6 H), 2.06 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 2 H), 0.68 (t, 3 H). – **4b**: δ = 1.78 (s, 12 H), 1.75 (s, 12 H), 2.20 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4 H), 0.68 (t, 3 H). – IR (*n*-Heptan) von **3b**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1981$  (vs), 1924 (vs) cm<sup>−1</sup>. – IR von **4b**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1967$  (vs), 1930 (m). – EI-MS (70 eV, 300°C) von **2a**: *m/z* 912 (*M*<sup>+</sup>, 73%), 837 (*M*<sup>+</sup> – As, 100), 762 (*M*<sup>+</sup> – 2 As, 22), 456 (*M*<sup>+</sup>/2, 33), 300 (As<sub>2</sub><sup>+</sup>, 32), 225 (As<sub>3</sub><sup>+</sup>, 5), 150 (As<sub>2</sub><sup>+</sup>, 10).  
 [7] **2b**: monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 9.174(1), *b* = 19.854(3), *c* = 15.174(5) Å, β = 94.11(2)°, *Z* = 4; 4610 unabhängige Reflexe (*M*<sub>0Kα</sub>, 1.5° < θ < 26°), davon 3487 beobachtet mit *F*<sub>0</sub><sup>2</sup> ≥ 2.0σ(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>), 301 Parameter, *R* = 0.057, *R*<sub>w</sub> = 0.064. Ein C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et-Ring ist rotationsfehlgeordnet. Die beiden Orientierungen sind in der Ringebeine um 72° gegeneinander verdreht und zu jeweils 50% populiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53417, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.  
 [8] Theoretische Studien: a) E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* 7 (1988) 1561; b) W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.  
 [9] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.  
 [10] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 699.  
 [11] Übersicht: A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 1.  
 [12] a) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; b) vgl. dazu das durch EXAFS-Studien charakterisierte Gleichgewicht As<sub>2</sub><sup>2+</sup>/As<sub>3</sub><sup>2+</sup>: J. Rozière, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3710.  
 [13] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1757.

## Pyrone als Substrate für Pd-katalysierte [4 + 3]-Cycloadditionen\*\*

Von Barry M. Trost\* und Stephan Schneider

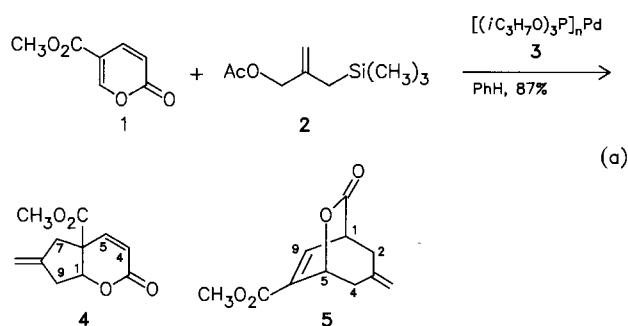
Das gespaltene Reaktionsverhalten von Pyronen zeigt sich darin, daß sie mit Olefinen als 4π-Elektronenpartner<sup>[1]</sup>, mit Dienen dagegen als 2π-Elektronenpartner<sup>[2,3]</sup> reagieren. Da sich der Trimethylenmethanpalladiumkomplex wie ein elektronenreicher 4π-Elektronenpartner (d. h. wie ein elektronenreiches Dien) verhält<sup>[4,5]</sup>, lag die Vermutung nahe, daß Pyrone mit dieser reaktiven Zwischenstufe als 2π-Elektronenpartner reagieren. Entgegen der Vorhersage haben wir nun beobachtet, daß Pyrone – in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster – mit diesem Komplex entweder eine [2 + 3]- oder eine [4 + 3]-Cycloaddition eingehen. Die [4 + 3]-Cycloaddition ist die erste Reaktion eines Pyrons als 4π-Elektronensubstrat mit einem 4π-Elektronenreagens.

Käuflicher Cumalinsäuremethylester **1** wird mit 2-(Trimethylsilylmethyl)allylacetat **2** in Gegenwart von 5 Mol-% des Pd<sup>0</sup>-Komplexes **3**, der in situ aus einem Äquivalent Palladiumacetat, sechs Äquivalenten Triisopropylphosphit und zwei Äquivalenten *n*BuLi in *n*-Hexan hergestellt wur-

[\*] Prof. B. M. Trost, Dr. S. Schneider  
 Department of Chemistry, Stanford University  
 Stanford, CA 94305 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, den National Institutes of Health, dem Institute of General Medical Sciences und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Post-doc-Stipendium für S. S.) gefördert.

de, umgesetzt [Gl. (a)]<sup>[6]</sup>. Überraschenderweise erhält man bei dieser Reaktion ein 1 : 1.2-Gemisch aus dem [2 + 3]-Cycloaddukt **4** und dem [4 + 3]-Cycloaddukt **5**<sup>[7]</sup>.

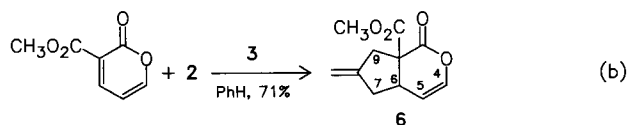


Die Struktur der Cycloadditionsprodukte läßt sich anhand der spektroskopischen Daten (Tabelle 1) leicht aufklären; besonders aufschlußreich sind die Carbonylbanden im IR-Spektrum sowie die Lagen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der olefinischen Protonen (**4**: δ = 4.98, 6.06, 6.83; **5**: δ = 4.88, 7.22 und des Protons, das dem Ringsauerstoffatom benachbart ist (**4**: δ = 5.27; **5**: δ = 5.47). Verwendet man statt **1** ein Pyron mit der Methoxycarbonylgruppe in 3-Stellung, so erhält man ausschließlich das Fünfringprodukt **6** [Gl. (b)], dessen Kohlenstoffgerüst an das der Iridoide erinnert<sup>[8]</sup>.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **4**–**13** [a].

<b>4</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1727$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.70, 3.02 (je m; je 2 H, 7- und 9-H), 3.79 (s; 3 H, CH <sub>3</sub> ), 4.98 (m; 2 H, exo-Methylen-H), 5.27 (dd, $J = 7.0, 4.9$ ; 1 H, 1-H), 6.06 (d, $J = 5.9$ ; 1 H, 4-H), 6.83 (d, $J = 5.9$ ; 1 H, 5-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 208.0735 (ber. 208.0736)
<b>5</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1750, 1716$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.52–2.79 (m; 4 H, 2- und 4-H), 3.61 (ddd, $J = 6.8, 6.4, 2.2$ ; 1 H, 1-H), 3.82 (s; 3 H, CH <sub>3</sub> ), 4.88 (m; 2 H, exo-Methylen-H), 5.47 (ddd, $J = 4.2, 2.5, 1.7$ ; 1 H, 5-H), 7.22 (dd, $J = 6.8, 1.7$ ; 1 H, 9-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 208.0735 (ber. 208.0736)
<b>6</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1760, 1735$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.22 (ddd, $J = 16.6, 9.2, 2.2$ ; 1 H, 7-H), 2.75 (ddd, $J = 16.6, 8.0, 1.4$ ; 1 H, 7-H), 3.05, 3.25 (je m, AB-System: $J = 17.0$ ; je 1 H, 9-H), 3.27 (m; 1 H, 6-H), 3.78 (s; 3 H, CH <sub>3</sub> ), 4.96 (m; 2 H, exo-Methylen-H), 5.30 (t, $J = 5.6$ ; 1 H, 5-H), 6.49 (d, $J = 5.6$ ; 1 H, 4-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 208.0730 (ber. 208.0736)
<b>7</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.45–2.77 (m; 4 H, 2- und 4-H), 3.35 (m; 1 H, 1-H), 4.84 (m; 2 H, exo-Methylen-H), 5.01 (m; 1 H, 5-H), 6.27 (m; 2 H, 8- und 9-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 150.0677 (ber. 150.0681)
<b>8</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1730$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 0.99 (t, $J = 7.6$ ; 3 H, Ethyl-CH <sub>3</sub> ), 1.74 (s; 3 H, 8-CH <sub>3</sub> ), 2.14 (qd, $J = 7.6, 1.4$ ; 2 H, Ethyl-CH <sub>2</sub> ), 2.38–2.68 (m; 4 H, 2- und 4-H), 3.18 (dd, $J = 6.2, 2.3$ ; 1 H, 1-H), 4.67 (dd, $J = 4.0, 2.8$ ; 1 H, 5-H), 4.78 (m; 2 H, exo-Methylen-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 192.1155 (ber. 192.1150)
<b>9</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1725$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.50 (s; 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.95–2.10 (m; 2 H), 1.37–1.68 (m; 8 H), 3.32 (dd, $J = 5.8, 2.5$ ; 1 H, 1-H), 4.74 (m; 2 H, exo-Methylen-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 204.1148 (ber. 204.1150)
<b>10</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.62 (m; 4 H, 2'- und 3'-H), 2.03 (m; 4 H, 1'- und 4'-H), 2.40–2.68 (m; 4 H, 2- und 4-H), 3.02 (dd, $J = 5.8, 2.7$ ; 1 H, 1-H), 4.64 (m; 1 H, 5-H), 4.79 (m; 2 H, exo-Methylen-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 204.1152 (ber. 204.1150)
<b>11</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.39–1.85 (m; 6 H, 2', 3'- und 4'-H), 2.0–2.45 (m; 4 H), 2.50–2.58 (m; 4 H), 3.07 (dd, $J = 5.2, 3.5$ ; 1 H, 1-H), 4.67 (m, fast dd; 1 H, 5-H), 4.81 (m; 1 H, exo-Methylen-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 218.1306 (ber. 218.1307)
<b>12</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1730$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.25–1.45 (m; 2 H), 1.65–1.95 (m; 3 H), 2.0–2.15 (m; 2 H), 2.35–2.67 (m; 5 H), 3.24 (td, $J = 6.2, 2.4$ ; 1 H, 1-H), 4.80 (m; 2 H, exo-Methylen-H), 5.75 (dd, $J = 6.2, 2.7$ ; 1 H, 9-H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 204.1158 (ber. 204.1150)
<b>13</b> : IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735$ . <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.32–2.42 (m; 2 H), 2.53–2.71 (m; 4 H), 2.81–2.92 (m; 2 H), 3.93 (dd, $J = 6.2, 2.3$ ; 1 H, der Carbonylgruppe benachbartes Brückenkopf-H), 4.74, 4.79 (je m; je 1 H, exo-Methylen-H), 4.93 (dd, $J = 4.2, 2.3$ ; 1 H, dem Sauerstoff benachbartes Brückenkopf-H), 7.12–7.28 (m; 4 H, aromatische H). MS: $m/z$ ( $M^+$ ) 252.1149 (ber. 252.1150)

[a] 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>;  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>,  $J$  in Hz.



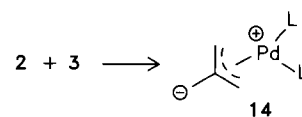
Im Gegensatz dazu reagiert Pyron selbst ausschließlich in einer [4 + 3]-Cycloaddition zu **7** (siehe Tabelle 2). Auch alkylsubstituierte und arylsubstituierte Pyrone führen in normalerweise sehr guten Ausbeuten zu den entsprechen-

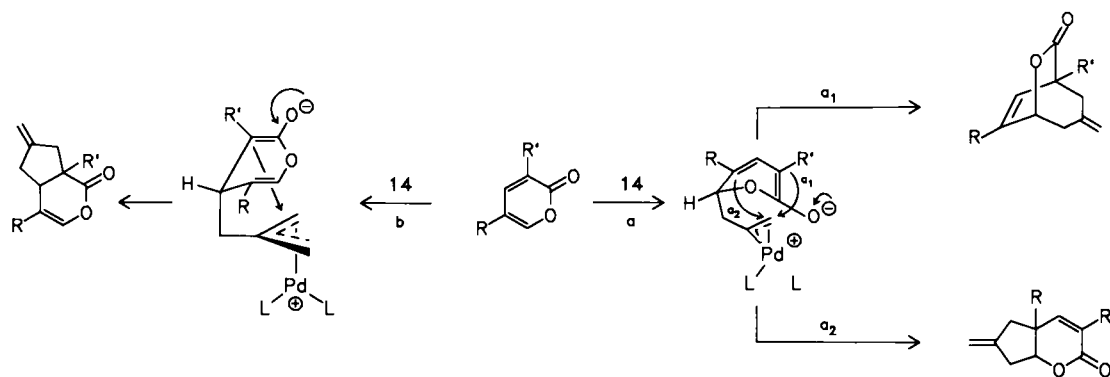
Tabelle 2. [4 + 3]-Cycloadditionen [a].

Pyronderivat	Cycloaddukt [7]	Ausbeute [%]
		<b>7</b> 70[b]
		<b>8</b> 89[b]
		<b>9</b> 86[c]
$n = 2, R = H$		<b>10</b> 90[d]
$n = 3, R = H$		<b>11</b> 92[e]
		<b>12</b> 23[b]
		<b>13</b> 90[b]

[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Reaktionen wurden in der Regel mit 1 mmol Pyron (1 m in Benzol), 1.4 Äquivalenten **2** und 500 µL Katalysatorlösung (hergestellt aus 0.25 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub> in 1.8 mL Benzol, 1.50 mmol P(OiPr)<sub>3</sub> und 320 µL einer 1.56 M Lösung von *n*BuLi in Hexan) bei 80°C in einem verschlossenen Rohr durchgeführt. Anschließende Flash-Chromatographie des Reaktionsgemisches führt zu den reinen Produkten. [b] Öl. [c] Kristallisierte beim Stehen, Fp = 31°C. [d] Kristallisierte beim Stehen, Fp = 42–43°C. [e] Kristallisierte beim Stehen, Fp = 28°C.

den [4 + 3]-Cycloaddukten **8**–**13**. Die geringe Ausbeute an **12** führten wir auf die Ringspannung zurück, die bei der Verknüpfung der Positionen 5 und 8 des 3-Methylen-6-oxa-7-oxabicyclo[3.2.2]non-8-en-Gerüsts durch eine (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Kette auftritt. Sterische Hinderung ist eine weniger wahrscheinliche Ursache für die geringe Ausbeute an **12**, denn **9** entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, obwohl das 4,5,6-trisubstituierte Pyronedukt sterisch anspruchsvoller ist. Pyrone mit einem 6-Methylthiosubstituenten<sup>[9]</sup> oder einem 4-Methoxysubstituenten<sup>[10]</sup> gingen keine Cycloaddition mit dem Trimethylenmethanpalladiumkomplex ein.



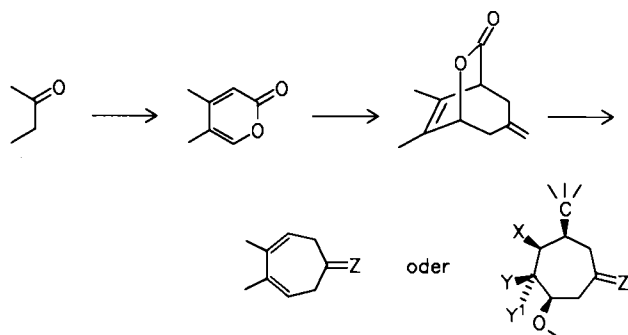


Schema 1. Vorgeschlagene Reaktionswege zur Erklärung der bei den Umsetzungen gemäß Gleichung (a) erhaltenen Produkte 4–13.

Das von seinem normalen Reaktionsverhalten als Äquivalent eines elektronenreichen Diens abweichende Verhalten des aus 2 und 3 gebildeten Trimethylenmethan-PdL<sub>2</sub>-Komplexes 14 bei den Cycloadditionen mit Pyronen läßt uns einen zweistufigen Prozeß vermuten<sup>[11]</sup> (Schema 1).

Das Nucleophil 14 greift im allgemeinen bevorzugt die 6-Position des Pyrons unter Bildung des thermodynamisch stabilsten Dienolats an (Reaktionsweg a). Dienolate dieses Typs reagieren vorzugsweise in  $\alpha$ -Position, so daß das Siebenringprodukt entsteht (Reaktionsweg a<sub>1</sub>). Führt man dagegen eine stark anionenstabilisierende Gruppe in 5-Position ein (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), so erhöht sich der anionische Charakter dieses Kohlenstoffatoms, und Reaktionsweg a<sub>2</sub>, der zum Fünfringprodukt führt, tritt in Konkurrenz zu Reaktionsweg a<sub>1</sub>. Ist R' ein stark elektronenziehender Substituent, so scheinen Ladungseffekte den Angriff von 14 zu steuern, so daß Reaktionsweg b bevorzugt wird, der ausschließlich zu [2+3]-Cycloaddukten führen kann.

Diese [4+3]-Cycloaddition sollte eine präparativ sehr brauchbare und allgemein anwendbare Methode zum Aufbau von siebengliedrigen Ringen sein (Schema 2)<sup>[12,13]</sup>. Die



Schema 2. Siebengliedrige Ringe aus Ketonen über Pyrone und mögliche Funktionalisierungen.

endocyclische Doppelbindung in Verbindungen vom Typ 5 bietet sich zur diastereoselektiven Funktionalisierung an (z.B. durch *cis*-Hydroxylierung), und die Lactonbrücke entspricht einer *cis*-1,4-Substitution des siebengliedrigen Rings mit Sauerstoff und Kohlenstoff. Auch die Abspaltung von CO<sub>2</sub> zu Cycloheptadienen ist möglich.

Der einfache Zugang zu Pyronen ausgehend von Ketonen<sup>[14]</sup> ist ein weiterer Vorteil dieser Methode zum stereoselektiven Aufbau von siebengliedrigen Ringen.

Eingegangen am 18. Oktober 1988 [Z 3014]

[1] Siehe beispielsweise a) N. P. Shusharina, *Russ. Chem. Rev.* 43 (1974) 851; b) H. Behringer, P. Heckmaier, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2835; c) E. J. Corey, D. S. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2303; d) D. Boger, M. D. Mullican, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4033, 4045; e) G. H. Posner, W. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1786; f) G. H. Posner, D. G.

Wettlaufer, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 667; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7373; g) M. E. Jung, L. J. Street, Y. Usui, *ibid.* 108 (1986) 6810; h) M. E. Jung, J. A. Hagenah, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1889; i) M. E. Jung, Y. Usui, C. T. Vu, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5977.

- [2] Siehe beispielsweise T. Imagawa, N. Sueda, M. Kawanisi, *Tetrahedron* 30 (1974) 2227; T. Imagawa, T. Nakagawa, M. Kawanisi, K. Sisido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 1506; Y. Nakahara, T. Tatsuno, *Chem. Pharm. Bull.* 28 (1980) 1981; G. A. Kraus, K. Frazier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4820; G. A. Kraus, B. Roth, *ibid.* 45 (1980) 4825; J. D. White, T. Matsui, J. A. Thomas, *ibid.* 46 (1981) 3376; T. Matsui, T. Inoue, M. Nakayama, J. D. White, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 647; B. A. Brown, E. W. Colvin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1514; M. Nakayama, J. Kuramoto, T. Matsui, J. D. White, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 3051; T. Matsui, S. Kitajima, M. Nakayama, *ibid.* 61 (1988) 316.
- [3] Siehe auch J. Staunton, *Compr. Org. Chem.* 1979, 629; J. Fried in R. C. Elderfield (Hrsg.): *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York 1950, Kapitel 7; L. F. Cavalieri, *Chem. Rev.* 41 (1947) 525.
- [4] B. M. Trost, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1.
- [5] B. M. Trost, P. R. Seoane, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 615.
- [6] B. M. Trost, T. N. Nanninga, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1293; B. M. Trost, P. Renaut, *ibid.* 104 (1982) 6668.
- [7] Die Verbindungen wurden durch ihre spektroskopischen Daten und hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert (siehe Tabelle 1).
- [8] Neuere Übersichten: K. Buzogany, V. Cucu, *Farmacia (Bucharest)* 31 (1983) 129; L. F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 828; D. Sainty, F. Bailleul, P. Delaveau, H. Jacquemin, *J. Nat. Prod.* 44 (1981) 576; L. J. El-Naggar, J. L. Beal, *ibid.* 43 (1980) 649.
- [9] Vgl. R. K. Dieter, J. R. Fishpugh, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3823; *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2031.
- [10] Es wurde käufliches 4-Methoxy-6-methyl-2-pyron eingesetzt.
- [11] Vgl. B. M. Trost, M. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3687.
- [12] Vgl. B. M. Trost, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3483.
- [13] Eine neue Cycloadditionsmethode zur Darstellung siebengliedriger Ringe aus Cyclopropanonketalen und Pyronen findet sich in [1d] und bei D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6695, 6713. Für andere Cycloadditionsmethoden siehe R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 61; H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 1; *ibid.* 85 (1973) 877 bzw. 12 (1973) 819.
- [14] Die 2-Pyrone wurden durch klassische Synthese der  $\beta$ -Ethoxy- $\alpha,\beta$ -enone, Addition des Lithiumsalzes von Ethylacetat und anschließende Cyclisierung mit 1–2proz. Schwefelsäure in Essigsäure hergestellt. Für neuere synthetische Arbeiten siehe [9] und H. Stetter, H. J. Kogelnik, *Synthesis* 1986, 140.

## Synthese, Struktur und Reaktivität von Diphosphenen mit *cis*-Konfiguration

Von Edgar Niecke\*, Berthold Kramer und Martin Nieger

Im Gegensatz zum Diazensystem (E=N), bei dem je nach Substituenten sowohl die *trans*- I als auch die *cis*-Form II thermodynamisch begünstigt sein kann<sup>[1]</sup>, waren stabile<sup>[2]</sup> *cis*-konfigurierte Diphosphene II (E = P) bisher

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. B. Kramer, M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1