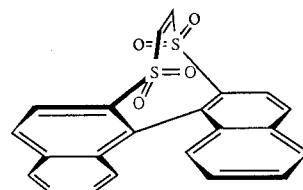


- [1] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1987) 135.  
[2] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 215; Übersicht: A. Behr, *Angew. Chem. 100* (1988) 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 661.  
[3] B. M. Trost, S. R. Angle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6123.  
[4] H. Kisch, R. Millini, I.-J. Wang, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1090.  
[5] R. J. De Pasquale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 157.  
[6] T. Fujinari, T. Suzuki, M. Kamiya, S. Fukuzawa, S. Sakai, *Chem. Lett.* 1985, 199.  
[7] R. Schlodder, J. A. Ibers, M. Lenarda, M. Graziani, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6893.  
[8] Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, W. E. Billups, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4775.  
[9] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 507.  
[10] D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3704; M. Farmer, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1384.  
[11] G. Ferguson, P. K. Monaghan, M. Parvez, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 4 (1985) 1669.  
[12] K.-T. Aye, D. Colpitts, G. Ferguson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 7 (1988) 1454.  
[13] Kristallstrukturdaten von **2b**:  $C_{17}H_{18}N_2O_3Pt \cdot 0.5C_5H_{12}$ ,  $M_r = 1059.02$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 28.793(7)$ ,  $b = 11.823(3)$ ,  $c = 12.473(2)$  Å,  $\beta = 93.30(2)$ °,  $V = 4239.0$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.66$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 2056$ , MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 67.1$  cm $^{-1}$ . Die Intensitäten wurden bei 23 °C gemessen (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer); Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit der Schweratommethode. Ein schwach gebundenes *n*-Pentanmolekül wurde gefunden (Besetzung 0.5); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; Wasserstoffatome als starre Gruppen;  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.063$  für 2451 Reflexe mit  $I \geq 3 \sigma(I)$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

(Fp = 210 °C) um<sup>[2]</sup>, das zum Disulfid **1** (Fp = 320 °C) oxidiert wird. Auch optisch aktive [1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithioether, die durch kinetisch kontrollierte enantioselektive Oxidationen mit modifizierten Sharpless-Reagentien<sup>[10]</sup> zugänglich sind, lassen sich in **1** überführen.

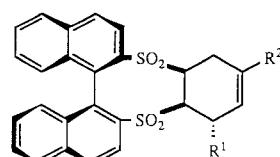


1

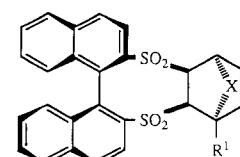
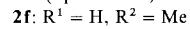
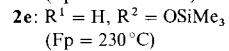
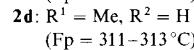
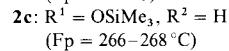
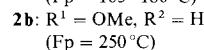
Wird bei Raumtemperatur im NMR-Rohr eine Lösung des Dienophils **1** in Deuteriochloroform mit 1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien versetzt, so verschwinden die NMR-Signale der Edukte, und die Signale eines einzigen Diastereomers entstehen. Bei Zugabe von Ether fällt nahezu quantitativ kristallines **2a** aus. Die wiedergegebene Ausrichtung der Substituenten relativ zur Binaphthalylgruppe wurde durch NMR-Daten, NOE-Experimente sowie durch Korrelation mit den spektroskopischen Daten von **2d** (siehe unten) bestimmt, dessen räumliche Struktur aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist. Ungewöhnlicherweise ist die Methoxygruppe *trans* zu den beiden Sulfonylgruppen angeordnet, so daß ein *exo*-Übergangszustand vermutet werden muß<sup>[11]</sup>.

Im starren Dienophil **1** befinden sich zwei der vier Sauerstoffatome in der Doppelbindungsebene, während die anderen beiden parallel zueinander, aber entgegengesetzt orientiert angeordnet sind (vgl. Strukturformel von **1**). Diese Geometrie dürfte für die Diastereoselektivität der Cycloaddition entscheidend sein.

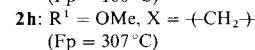
Um den Substituenteneinfluß in Abhängigkeit von der Position im Dien zu untersuchen, wurden Reaktionen mit mehreren 1- und 2-substituierten Dienen durchgeführt<sup>[12]</sup>. Bei Reaktionen mit den 1-substituierten offenkettigen und cyclischen Dienen wurde ausschließlich ein Diastereomer gebildet (vgl. **2b-d**), auch wenn der Verlauf wie bei (*E*)-1,3-Pentadien nur durch eine Methylgruppe gesteuert wurde<sup>[13]</sup>. Von den 2-substituierten Dienen lieferte 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien ein einziges Stereoisomer (**2e**), während mit Isopren eine 8:2-Mischung der Additionsprodukte (vgl. **2f** als überwiegendes Isomer) entstand. Die Position des Substituenten wurde jeweils  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. Cyclische Diene ergaben *endo*-Produkte, wie aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten gefolgt wurde (vgl. **2g,h**).



**2a:**  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $R^2 = \text{OSiMe}_3$   
(Fp = 185–186 °C)



**2g:**  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $X = \text{O}$   
(Fp = 180 °C)



## Ethylenbis(sulfonyl)-überbrücktes 1,1'-Binaphthalin, ein atropisomeres Dienophil für hochdiastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen

Von Sergio Cossu, Giovanna Delogu, Ottorino De Lucchi\*, Davide Fabbri und Giulia Licini

Die kürzlich entwickelten (*Z*)- und (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylene als reaktive Äquivalente für Ethylen<sup>[1]</sup> und Acetylen<sup>[2]</sup> in Cycloadditionen<sup>[3]</sup> erleichterten die Synthese einiger schwer zugänglicher Verbindungen entscheidend<sup>[1,2]</sup> und machten andere Synthesen erst möglich<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über Cycloadditionen mit der Titelverbindung **1**<sup>[5]</sup>, einer chiralen Variante der oben genannten Dienophile mit einer aufgrund der speziellen Struktur erhöhten Reaktivität<sup>[6]</sup>. Verbindung **1** reagiert mit etlichen unsymmetrischen Dienen nahezu vollständig diastereoselektiv (ein einziges Additionsprodukt nach 200-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren) und ist das erste speziell für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen entwickelte Acetylenäquivalent. Dieses schwefelhaltige atropisomere Dienophil mit  $C_2$ -Symmetrie ist aufgrund seiner Molekülgeometrie – nicht aufgrund eines Asymmetrienzentrums – chiral<sup>[7]</sup>.

Zur Synthese von **1** setzt man racemisches<sup>[8]</sup> oder optisch aktives<sup>[9]</sup> Dinatrium-[1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithiolat mit (*Z*)-1,2-Dichlorethylen zum Disulfid **1**, S statt SO<sub>2</sub>,

[\*] Prof. Dr. O. De Lucchi, Dipl.-Chem. S. Cossu, Dr. D. Fabbri  
Dipartimento di Chimica dell'Università  
via Vienna 2, I-07100 Sassari (Italien)

Dr. G. Delogu  
Istituto C.N.R. per l'Applicazione delle Tecniche Chimiche Avanzate  
ai Problemi Agrobiologici  
via Vienna 2, I-07100 Sassari (Italien)

Dr. G. Licini  
Dipartimento di Chimica Organica dell'Università  
via Marzolo 1, I-35131 Padova (Italien)

Das Addukt **2h** wurde mit Natriumamalgam in gepuffertem Methanol (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) reduziert, wobei das entsprechende bicyclische Dien entstand. Die Anwendbarkeit von **1** als Acetylenäquivalent in Cycloadditionen ist offensichtlich.

Das hier beschriebene Dienophil ist nur ein Beispiel für chirale Synthesebausteine, die aus [1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithiol zugänglich sind und deren Diastereoselektivität durch Atropisomerie bewirkt wird.

Eingegangen am 20. Dezember 1988 [Z 3092]

CAS-Registry-Nummern:

- 1**, 120546-24-9; **2a**, 120546-17-0; **2b**, 120546-18-1; **2c**, 120546-19-2; **2d**, 120546-20-5; **2e**, 120546-21-6; **2f**, 120546-22-7; **2g**, 120546-23-8; **2h**, 120577-40-4;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}=\text{CHOME}$ , 59414-23-2;  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOME}$ , 3036-66-6;  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOSiMe}_3$ , 6651-43-0;  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ , 2004-70-8;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ , 38053-91-7;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ , 78-79-5; 2-Methoxyfuran, 25414-22-6; 1-Methoxy-1,3-cyclohexadiene, 2161-90-2.

[1] O. De Lucchi, L. Pasquato, *Gazz. Chim. Ital.* 114 (1984) 349.

- [2] O. De Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 596; O. De Lucchi, V. Lucchini, M. Zamai, G. Modena, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2487; U. Azzena, S. Cossu, O. De Lucchi, G. Melloni, *Synth. Commun.* 18 (1988) 351; S. Mirsadeghi, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4340; A. Padwa, J. R. Gasdaska, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1104; A. C. Brown, L. A. Carpinio, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1749; I. V. Kazimirchik, K. A. Lukin, I. L. Taranyuk, G. F. Bebikh, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* 21 (1985) 313 [*Chem. Abstr.* 103 (1985) 536 735v].
- [3] O. De Lucchi, G. Modena, *Tetrahedron* 40 (1984) 2585; O. De Lucchi, L. Pasquato, *ibid.*, im Druck.
- [4] L. A. Paquette, H. Küner, K. E. Green, O. De Lucchi, G. Licini, L. Pasquato, G. Valle, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3453; L. A. Paquette, T. M. Kravetz, P. Charumilind, *Tetrahedron* 42 (1986) 1789; T. M. Kravetz, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6400; L. A. Paquette, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3250; L. A. Paquette, M. Kugelchuk, M. L. McLaughlin, *ibid.* 52 (1987) 4732.
- [5] IUPAC-Name von **1**: Dinaphtho[2,1-e:1',2'-g][1,4]dithiocin-S,S,S',S'-tetraoxid.

[6] Kontrollexperimente bestätigen die gegenüber Bis(phenylsulfonyl)ethylenen erhöhte Reaktivität von **1**. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die abnehmende sterische Spannung an den dienophilen Kohlenstoffatomen bei der Umhybridisierung von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$ . 1,4-Benzodithiin-S,S,S',S'-tetraoxid, das mit **1** strukturell verwandt ist, reagiert ebenfalls schneller: E. Wenkert, C. A. Broka, *Finn. Chem. Lett.* 1984, 126; J. Nakayama, Y. Nakamura, M. Hoshino, *Heterocycles* 23 (1985) 1119.

[7] G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4, Springer, Berlin 1986, S. 261; L. A. Paquette in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 455; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876; *Tetrahedron* 43 (1987) 1969; H. Würziger, *Kontakte (Darmstadt)* 1984, Nr. 2, S. 3.

[8] D. J. Cram, R. C. Helgeson, K. Koga, E. P. Kyba, K. Madan, L. R. Sousa, M. G. Siegel, P. Moreau, G. W. Gokel, J. M. Timko, G. D. Y. Sogah, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2758.

[9] W. L. F. Armarego, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 1957, 13.

[10] O. De Lucchi, F. Di Furia, G. Licini, G. Modena, unveröffentlicht.

[11] S. Danishesky, T. Kitahara, C.-F. Yan, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6996.

[12] Alle Reaktionen wurden zur Bestimmung der Diastereoselektivität direkt im NMR-Rohr in Deuteriochloroform durchgeführt sowie präparativ in Dichlormethan. Man hielt 24–48 h bei Raumtemperatur (Ausnahme: Isopren in Chloroform unter Rückfluß); Ausbeuten jeweils > 90%. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Die Reaktionen sind bemerkenswert unproblematisch: Oft fällt schon beim Mischen der Reagenzien reines kristallines Addukt aus.

[13] Die stereochemische Zuordnung erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse, durchgeführt von Dr. G. Valle (Centro Studi Biopolimeri del C.N.R., via Marzolo 1, I-35131 Padova, Italien).

## Ein neuer Weg zu Phosphaalkenen\*\*

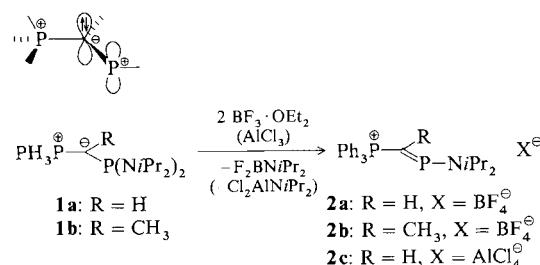
Von Hansjörg Grützmacher\* und Hans Pritzkow

2-Phosphonio-substituierte 1-Phospha-1-alkene<sup>[1, 2]</sup> sind interessant, weil in ihnen formal ein Phosphonium- und ein

[\*] Dr. H. Grützmacher, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. G. dankt Prof. Dr. W. Sundermeyer für finanzielle Unterstützung.

Phosphenium-Ion um die Elektronendichte am verbrückenden Kohlenstoffatom konkurrieren (Schema 1)<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über eine gezielte Synthese dieser Verbindungen.



Schema 1.

Die Phosphonio-substituierten Phosphaalkene **2a–c** können aus den leicht zugänglichen Phosphinomethyltriphenylphosphoranen **1a, b**<sup>[4]</sup> durch Reaktion mit zwei Äquivalenten  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  oder  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Ausbeuten > 90% gewonnen werden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des niederkordinierten Phosphoratoms in **2a** und **2b**,  $\delta = 303.5$  bzw. 302.5, sind sowohl für Phosphenium-Ionen als auch für Phosphaalkene charakteristisch<sup>[5]</sup>. Wie bei den von Karsch et al. beschriebenen 1-(2-Phosphaethenyl)-1-phosphonia-indanen<sup>[1]</sup> sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der verbrückenden Kohlenstoffatome – für Phosphaalkene untypisch – stark hochfeldverschoben (**2a**:  $\delta = 88.40$ , **2b**:  $\delta = 104.29$ ).

Eine Röntgenstrukturuntersuchung an **2a**<sup>[6]</sup> (Abb. 1) ergab, daß die P1-C1-Bindung mit einer Länge von 1.79 Å in

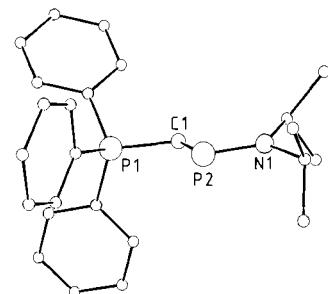


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-C1 1.788 (14), C1-P2 1.684 (14), P2-N1 1.617 (13); P1-C1-P2 115.5 (8), C1-P2-N1 105.3 (7).

den Bereich für  $\text{P}^V-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen fällt, während die P2-C1-Bindung erheblich kürzer (1.68 Å) und typisch für Phosphaalkene<sup>[7]</sup> ist. Die geringfügige Verlängerung gegenüber Bindungen in *P*-arylstituierten Phosphaalkenen<sup>[8]</sup> ist der Konjugation des freien Elektronenpaares an N1 mit der P=C-Bindung zuzuschreiben. Dafür spricht gleichfalls die relativ kurze P2-N1-Bindung von 1.61 Å. UV/VIS-Spektren (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) von **2a** und **2b** zeigen neben den Banden der Phenylgruppen Banden für den  $\text{C}=\text{P}-\pi-\pi^*$ -Übergang bei  $\lambda = 307$  nm ( $\epsilon = 0.61 \times 10^3 \text{ L}^{-1} \text{ mol cm}^{-1}$ ) bzw. 316 nm ( $2.4 \times 10^3 \text{ L}^{-1} \text{ mol cm}^{-1}$ ). Die von Gudat und Niecke synthetisierten und UV/VIS-spektroskopisch untersuchten Phosphaalkene mit coplanaren Aminosubstituenten am Phosphor werden im gleichen Wellenlängenbereich angeregt, z. B.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{NiPr}_2$  bei 307 nm und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{NMe}_2$  bei 317 nm<sup>[9]</sup>.

Der Versuch, das *P*-alkylstiftuierte Derivat **4** herzustellen, mißlang (Schema 2) – statt dessen wurde quantitativ das Kopf-Schwanz-Dimer **5** erhalten, das NMR-spektrosko-