

- [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. Fujinani, 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**: $C_{17}H_{18}N_2O_3Pt \cdot 0.5 C_5H_{12}$, $M_r = 1059.02$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 28.793(7)$, $b = 11.823(3)$, $c = 12.473(2)$ Å, $\beta = 93.30(2)^\circ$, $V = 4239.0$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.66$ g cm⁻³, $F(000) = 2056$, $\text{MoK}\alpha$ -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*-Pentamolekül 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.

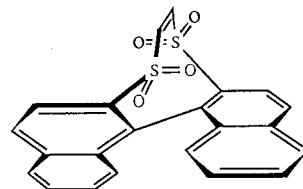
Ethylenbis(sulfonyl)-überbrücktes 1,1'-Binaphthalin, ein atropisomeres Dienophil für hochdiastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen

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

Die kürzlich entwickelten (*Z*)- und (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen als reaktive Äquivalente für Ethylen^[1] und Acetylen^[2] in Cycloadditionen^[3] erleichterten die Synthese einiger schwer zugänglicher Verbindungen^[1, 2] und machten andere Synthesen erst möglich^[4]. Wir berichten hier über Cycloadditionen mit der Titelverbindung **1**^[5], einer chiralen Variante der oben genannten Dienophile mit einer aufgrund der speziellen Struktur erhöhten Reaktivität^[6]. Verbindung **1** reagiert mit etlichen unsymmetrischen Dienen nahezu vollständig diastereoselektiv (ein einziges Additionsprodukt nach 200-MHz-¹H-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 Asymmetrie-zentrums – chiral^[7].

Zur Synthese von **1** setzt man racemisches^[8] oder optisch aktives^[9] Dinatrium-[1,1'-Binaphthalin]-2,2'-dithiolat mit (*Z*)-1,2-Dichlorethylen zum Disulfid **1**, S statt SO₂,

(Fp = 210 °C) um^[2], das zum Disulfon **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^[10] zugänglich sind, lassen sich in **1** überführen.

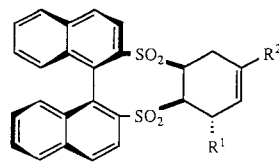


1

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 Binaphthylgruppe 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^[11].

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^[12]. 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^[13]. 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 ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Cyclische Diene ergaben *endo*-Produkte, wie aus den ¹H-NMR-Kopplungskonstanten gefolgert wurde (vgl. **2g, h**).



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

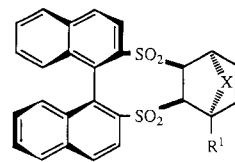
2b: $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$
(Fp = 250 °C)

2c: $R^1 = \text{OSiMe}_3$, $R^2 = \text{H}$
(Fp = 266–268 °C)

2d: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$
(Fp = 311–313 °C)

2e: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OSiMe}_3$
(Fp = 230 °C)

2f: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$



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

2h: $R^1 = \text{OMe}$, $X = -(\text{CH}_2)_-$
(Fp = 307 °C)

Das Addukt **2h** wurde mit Natriumamalgam in gepuffertem Methanol (NaH_2PO_4) reduziert, wobei das entsprechende bicyclische Dien entstand. Die Anwendbarkeit von **1** als Acetylenäquivalent in Cycloadditionen ist offensichtlich.

[*] 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 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; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}=\text{HOME}$, 59414-23-2; $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{HOME}$, 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. Bebhk, 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. Künzer, 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. Kugelmuk, 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'-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 sp^2 nach sp^3 . 1,4-Benzodithiin-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. Würzger, *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. Danishefsky, 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 Deuterochloroform 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 Reagentien 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**

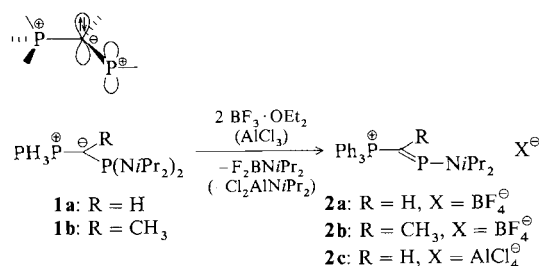
Von Hansjörg Grützmaker* und Hans Pritzkow

2-Phosphonio-substituierte 1-Phospha-1-alkene^[1,2] sind interessant, weil in ihnen formal ein Phosphonium- und ein

[*] Dr. H. Grützmaker, 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.

Phosphonium-Ion um die Elektronendichte am verbrückenden Kohlenstoffatom konkurrieren (Schema 1)^[3]. 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**^[4] durch Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder AlCl_3 in CH_2Cl_2 in Ausbeuten > 90% gewonnen werden. Die ^{31}P -NMR-Signale des niederkoordinierten Phosphoratoms in **2a** und **2b**, $\delta = 303.5$ bzw. 302.5, sind sowohl für Phosphonium-Ionen als auch für Phosphaalkene charakteristisch^[5]. Wie bei den von Karsch et al. beschriebenen 1-(2-Phosphaethenyl)-1-phosphoniaindanen^[1] sind die ^{13}C -NMR-Signale der verbrückenden Kohlenstoffatome – für Phosphaalkene untypisch – stark hochfeldverschoben (**2a**: $\delta = 88.40$, **2b**: $\delta = 104.29$).

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

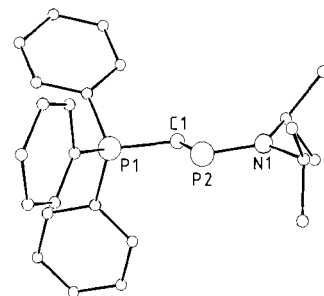


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-C1 1.788 (14), C1-P2 1.684 (14), P2-N1 1.617 (13); P1-C1-P2 115.5 (8), C1-P2-N1 105.3 (7).

den Bereich für $\text{P}^{\text{V}}\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen fällt, während die P2-C1-Bindung erheblich kürzer (1.68 Å) und typisch für Phosphaalkene^[7] ist. Die geringfügige Verlängerung gegenüber Bindungen in *P*-arylsubstituierten Phosphaalkenen^[8] ist der Konjugation des freien Elektronenpaares an N1 mit der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung zuzuschreiben. Dafür spricht gleichfalls die relativ kurze P2-N1-Bindung von 1.61 Å. UV/VIS-Spektren (in CH_3CN) von **2a** und **2b** zeigen neben den Banden der Phenylgruppen Banden für den $\text{C}=\text{P}-\pi-\pi^*$ -Übergang bei $\lambda = 307 \text{ nm}$ ($\epsilon = 0.61 \times 10^3 \text{ L}^{-1} \text{ mol cm}^{-1}$) 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^[9].

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