

Methylgruppe *trans* verknüpft und der Formiatrest äquatorial angeordnet, während der Formiatrest in **10b** die axiale Position einnimmt. **10c** und **10d** sind die *cis*-verknüpften Diastereomere mit äquatorialer bzw. axialer Anordnung des Formiatrestes. Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Verknüpfung beträgt 2.6:1 und ist somit deutlich höher als bei vergleichbaren Cyclisierungen mit Diastereomerenverhältnissen von 1:1<sup>[13]</sup> und 1.5:1<sup>[14]</sup>. Die Diastereoselektivität des Ringschlusses über *N*-Acyliminium-Ionen lässt sich drastisch steigern, wenn die Doppelbindung endständig substituiert ist<sup>[13, 14]</sup>.

Die Konfigurationen der Produkte wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und NOE-Messungen bestimmt. Alle Verbindungen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen charakterisiert. Der Austausch der Methoxygruppe durch andere Nucleophile und die Erzeugung interessanter Aminoalkohole werden augenblicklich intensiv untersucht.

Eingegangen am 8. Mai.  
ergänzte Fassung am 30. Juni 1989 [Z 3329]

- [1] T. Iwasaki, H. Horikawa, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 826.
- [2] H. Horikawa, T. Iwasaki, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 191; T. Iwasaki, H. Horikawa, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2419.
- [3] P. Renaud, D. Seebach, *Synthesis* 1986, 424.
- [4] P. Renaud, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1704.
- [5] a) P. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem.* 98 (1986) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 843. b) D. Seebach, R. Charczuk, C. Gerber, P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 401.
- [6] D. Seebach, G. Stucky, P. Renaud, *Chimia* 42 (1988) 176.
- [7] a) D. Ben-Ishai, J. Altmann, Z. Bernstein, N. Peled, *Tetrahedron* 34 (1978) 67; b) D. Ben-Ishai, I. Sataty, N. Peled, R. Goldshar, *ibid.* 43 (1987) 439.
- [8] T. Shono, *Tetrahedron* 40 (1984) 811; T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, K. Uchida, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2590; T. Shono, Y. Matsumura, O. Onomura, M. Sato, *ibid.* 53 (1988) 4118; K. Irie, K. Aoe, T. Tanaka, S. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 633.
- [9] W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 41 (1985) 4367; W. N. Speckamp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 100 (1981) 345.
- [10] K. D. Ginkel, P. Brungs, E. Steckhan, *Tetrahedron* 45 (1989) 1691.
- [11] S. Kano, Y. Yuasa, S. Shibuya, *Heterocycles* 26 (1987) 373; S. Kano, Y. Yuasa, T. Yokomatsu, S. Shibuya, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3865.
- [12] M. S. Hadley, F. D. King, R. T. Martin, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 91.
- [13] S. Kano, T. Yokomatsu, Y. Yuasa, S. Shibuya, *Heterocycles* 24 (1986) 621.
- [14] B. P. Wijnberg, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1987.

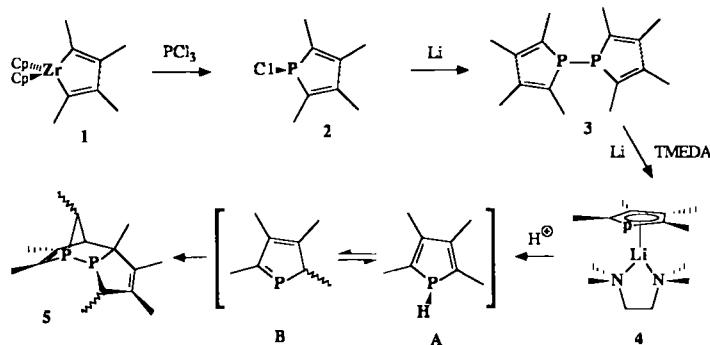
## Synthese und Kristallstruktur eines Phospholyanions \*\*

Von Trevor Douglas und Klaus H. Theopold\*

Phosphole sind derzeit ein aktuelles Arbeitsgebiet in der Heterocyclenchemie<sup>[1]</sup>. Die bekannten Synthesemethoden für diese Fünfringe sind aber meist auf Derivate mit Aryl- oder Alkylsubstituenten am Phosphor beschränkt und liefern häufig nur geringe Ausbeuten. Wir berichten hier über einfache Verfahren zur Herstellung eines Chlorphosphols und eines Phospholyanions in hoher Ausbeute sowie über die erste Kristallstrukturanalyse eines Phospholyanions.

Die Synthese mehrerer Heterocyclen durch Übertragung des organischen Liganden der leicht herstellbaren Zirconacyclopentadiene auf Hauptgruppenelectrophile wurde vor kurzem von Fagan et al. beschrieben<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt ge-

fundet, daß  $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{Me}_4$  **1** mit  $\text{PCl}_3$  zum permethylierten Chlorphosphol **2** reagiert (Schema 1), einem flüchtigen gelben Öl, das durch Sublimation bei  $0^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 85% isolierbar ist<sup>[3]</sup>. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich langsam, aber bei  $-20^\circ\text{C}$  kann es über Monate ohne Zersetzung gelagert werden.



Schema 1.

Das übliche Verfahren zur Herstellung von Phospholyanionen besteht darin, 1-Phenylphosphole zu spalten. Dabei entsteht jedoch Phenyllithium, welches bei weiteren Umsetzungen des Phospholyanions stören kann<sup>[1]</sup>. Mehrere Methoden zur selektiven Entfernung des Phenyllithiums sind entwickelt worden<sup>[4]</sup>. Demgegenüber liefert die Reduktion des Chlorphosphols **2** mit Lithium im Überschuss [in THF bei Raumtemperatur, Überschuss an Tetramethylethylenediamin (TMEDA)] nebenproduktfrei  $\text{Li}(\text{tmEDA})\text{PC}_4\text{Me}_4$  **4**, das nach der Kristallisation aus Ether in Form farbloser Nadeln in 80% Ausbeute isolierbar ist<sup>[5]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Struktur dieses Salzes im Kristall<sup>[6]</sup>.

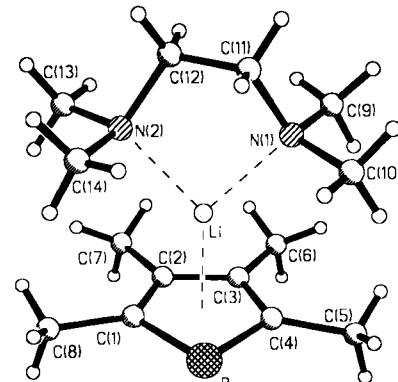


Abbildung 1. Struktur von  $\text{Li}(\text{tmEDA})\text{PC}_4\text{Me}_4$  im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: P-C(1) 1.750(5), P-C(4) 1.752(4), C(1)-C(2) 1.396(5), C(2)-C(3) 1.424(7), C(3)-C(4) 1.396(7), P-Li 2.531(7), C(1)-Li 2.373(8), C(2)-Li 2.373(8), C(3)-Li 2.398(8), C(4)-Li 2.425(8), N(1)-Li 2.136(9), N(2)-Li 2.127(8), C(1)-P-C(4) 90.5(2), P-C(1)-C(2) 112.2(4), C(1)-C(2)-C(3) 112.6(4), C(2)-C(3)-C(4) 112.2(4), C(3)-C(4)-P 112.4(4), N(1)-Li-N(2) 85.2(3).

Der Kristall besteht aus Monomeren, und der Heterocyclus ist an das Lithiumatom  $\eta^5$ -koordiniert. Die Koordinationssphäre des Alkalimetalls enthält außerdem den Chelatliganden tmEDA. Die Brückenkohlenstoffatome C(11) und C(12) des Diamins weisen große Thermalellipsoide auf – wahrscheinlich ein Hinweis auf eine Fehlordnung –, aber die in Abbildung 1 gezeigte Konfiguration ist vorherrschend. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb des Heterocyclus [C(1)-C(2) 1.396, C(2)-C(3) 1.424, C(3)-C(4) 1.396 Å] sind sehr ähnlich, was auf einen hohen Delokalisationsgrad hinweist. Zudem sind die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen [P-C(1) 1.750, P-C(4) 1.752 Å] deutlich

[\*] Prof. Dr. K. H. Theopold, T. Douglas

Department of Chemistry, Baker Laboratory, Cornell University  
Ithaca, NY 14853 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch AKZO Corporate Research America Inc. und die New York State Science and Technology Foundation gefördert.

kürzer als P-C-Einfachbindungen (ca. 1.83 Å), sie haben also partiellen Doppelbindungscharakter. Diese strukturellen Parameter sind direkte Beweise für die Aromatizität des Phospholylanions, die auch in theoretischen Arbeiten gefunden wurde<sup>[17]</sup>. Rechnungen haben auch eine erhebliche negative Ladungsdichte am Phosphoratom vorausgesagt, und ein Vergleich des Lithium-Phosphor-Abstandes von 2.531 Å und der Lithium-Kohlenstoff-Abstände (gemittelt: 2.39 Å) mit den betreffenden Summen der Atomradien (Li-P 2.29, Li-C 2.00 Å) legt in der Tat eine Verschiebung des Lithiums zum Phosphoratom nahe. Ein Vergleich mit der röntgenkristallographisch charakterisierten Übergangsmetallverbindung  $(PC_4Me_4)_2ZrCl_2$  ergab keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Bindungsabständen und -winkeln des heterocyclischen Anions in beiden Strukturen<sup>[18]</sup>.

Wurde **2** in Abwesenheit von TMEDA in THF reduziert, so konnte donorfreies  $LiPC_4Me_4$  als farbloser Feststoff isoliert werden<sup>[9]</sup>. Auch mit Kalium ließ sich **2** reduzieren, und nach Zugabe von 1.0 Äquivalenten [18]Krone-6 erhielt man das Salz  $K([18]Krone-6)PC_4Me_4$  in Form farbloser Kristalle in 89 % Ausbeute<sup>[10]</sup>. Die Reduktion von **2** mit Lithium in  $[D_8]THF$  wurde  $^1H$ - sowie  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei eine Zwischenstufe entdeckt wurde, die isoliert und als 1,1'-Biphospholyl **3** identifiziert werden konnte<sup>[11]</sup>. Dieses Dimer ist vermutlich das Produkt einer schnellen Reaktion des Phospholylanions mit noch unumgesetzten Chlorphosphol. NMR-Signale von  $LiPC_4Me_4$  wurden nicht beobachtet, bevor das Chlorphosphol völlig umgesetzt war. In einem gesonderten Experiment wurde  $LiPC_4Me_4$  mit **2** zur Reaktion gebracht. Selbst bei  $-78^{\circ}C$  war diese Reaktion zu schnell, um NMR-spektroskopisch verfolgt zu werden; es entstand **3**.

Protonierung des Phospholylanions mit  $NH_4BF_4$  oder  $HBF_4$  lieferte eine neue Verbindung mit einem ziemlich komplizierten  $^1H$ -NMR-Spektrum. Gemäß den spektroskopischen Daten handelt es sich um das Produkt **5**<sup>[12]</sup> einer Diels-Alder-Reaktion des 2H-Phosphols **B**, welches im Gleichgewicht mit dem 1H-Phosphol **A** vorliegt. Diese Reaktionsweise ist wohldokumentiert<sup>[13]</sup>.

Zirconacyclopentadiene wie **1** sind mit vielfältigen Ringsubstituenten leicht zugänglich<sup>[14]</sup>. Das hier beschriebene Verfahren bietet daher einen bequemen Zugang zur Phospholchemie. Insbesondere die Möglichkeit, reine Phospholylanionen herzustellen, sollte die Verwendung solcher Nucleophile in weiteren Reaktionen fördern. Derzeit benutzen wir **4** zur Synthese anderer metallorganischer Derivate, und wir untersuchen die Anwendbarkeit des Verfahrens auf andere Elemente der 15. Gruppe.

### Experimentelles

NMR: Bruker-WM-300-Spektrometer (300 MHz für  $^1H$ , 75.47 für  $^{13}C$  und 121.49 für  $^{31}P$ ). Chemische Verschiebungen sind relativ zu TMS angegeben ( $^1H$  und  $^{13}C$ ).  $^{31}P$ -Verschiebungen relativ zu externem  $PCl_3$  ( $\delta = 219$ ). MS: Kratos MS 890. IR: Mattson Alpha Centauri FT-IR. Diffraktometer: Nicolet R3<sub>m</sub>/V. Fp unkorrigiert.

**2**: 13.5 g (46.2 mmol)  $Cp_2ZrCl_2$  in THF wurden bei  $-78^{\circ}C$  mit 46.2 mL einer 2.0 M Lösung von *n*-Butyllithium (92.4 mmol) reduziert. Nach Zugabe von 5.0 g (92.4 mmol) 2-Butin wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und 16 h gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Zirconacyclus **1** bei  $-30^{\circ}C$  aus Pentan kristallisiert (94 % Ausbeute). Zu einer Lösung von 3.2 g (9.7 mmol) **1** in Pentan wurden 1.3 g (9.7 mmol)  $PCl_3$  gegeben (sofortiger Farbwechsel von Tiefrot nach Gelb). Die Reaktionsmischung wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei  $0^{\circ}C$  im Vakuum sublimiert. Man erhielt **2** als luftempfindliches gelbes Öl in 85 % Ausbeute.

**4**: Eine Lithiumdispersion wurde im Überschuss zu einer Lösung von 300 mg (0.17 mmol) **2** in THF mit einem Überschuss an TMEDA gegeben und die Mischung 1 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Phospholylanion wurde bei  $-30^{\circ}C$  aus Ether kristallisiert und in Form farbloser Nadeln isoliert (80 % Ausbeute).

Eingegangen am 9. Mai 1989 [Z 3330]

- [1] Übersicht: F. Mathey, *Chem. Rev.* 88 (1988) 429.  
 [2] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2310.  
 [3] **2**:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.85$  (d,  $J(PH) = 9.9$  Hz; 6H), 1.42 (d,  $J(PH) = 5.2$  Hz; 6H);  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 11.67$  (d,  $J(PC) = 24.2$  Hz), 13.46(s), 136.04 (d,  $J(PC) = 19.6$  Hz), 144.95 (d,  $J(PC) = 9.7$  Hz);  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 80.69$  (s). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2998$  (s), 2911 (s), 2839 (s), 2723 (w), 1442 (s), 1373 (m), 1297 (m), 1067 (m), 782 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . MS für  $C_6C_2ClP$ : ber. 174.0365, gef. 174.0369; ( $M + 2$ )<sup>0</sup>: ber. 176.0336, gef. 176.0344. Über eine 1-Bromphosphol-Zwischenstufe wurde berichtet: C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 361.  
 [4] a) G. Müller, H. Bonnard, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur* 10 (1981) 175; b) R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* 119 (1986) 1; c) J.-M. Alcaraz, E. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur* 19 (1984) 45.  
 [5] **4**:  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 1.86$  (s; 6H), 2.06 (d,  $J(PH) = 10.3$  Hz; 6H), 2.09 (s, 12H), 2.21 (s, 4H);  $^{13}C$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 14.03$  (s), 16.29 (d,  $J(PC) = 29.4$  Hz), 45.15 (s), 56.12 (s), 125.17 (s), 135.09 (d,  $J(PC) = 33.2$  Hz);  $^{31}P$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 64.66$  (s). IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2720$  (w), 1289 (s), 1249 (w), 1184 (w), 1161 (m), 1130 (m), 1102 (w), 1067 (w), 1038 (s), 1018 (m), 946 (m), 892 (w), 789 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Fp = 101–104  $^{\circ}C$ . Korrekte Elementaranalyse.  
 [6] Farblose Kristalle aus Pentan, monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.927$  (2),  $b = 15.857$  (3),  $c = 12.704$  (2) Å,  $\beta = 108.870$  (14) $^{\circ}$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.072$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53940, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [7] a) G. Kaufmann, F. Mathey, *Phosphorus* 4 (1974) 231; b) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 725; c) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* 2 (1983) 1008.  
 [8] F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, F. Robert, *Organometallics* 7 (1988) 921.  
 [9]  $LiPC_4Me_4$ :  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 1.87$  (s; 6H), 2.07 (d,  $J(PH) = 10.2$  Hz; 6H);  $^{31}P$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 62.94$  (s). Diese Verbindung wurde bereits früher in situ hergestellt: C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5025 (siehe auch [8]).  
 [10]  $K([18]Krone-6)PC_4Me_4$ :  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.50$  (s; 6H), 2.87 (d,  $J(PH) = 10.6$  Hz; 6H), 3.13 (s; 24 H);  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 74.16$  (s). Fp = 210–212  $^{\circ}C$ .  
 [11] **3**:  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 1.74$  (t,  $J(PH) = 5$  Hz; 12H), 1.82 (s; 12H);  $^{13}C$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = 13.20$  (t,  $J(PC) = 11.3$  Hz), 13.78 (s), 134.17 (t,  $J(PC) = 3.3$  Hz), 142.63 (t,  $J(PC) = 5.6$  Hz);  $^{31}P$ -NMR ( $[D_8]THF$ ):  $\delta = -9.40$  (s). IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2717$  (w), 1598 (m), 1316 (m), 1260 (m), 1143 (s), 1067 (s), 1020 (s), 958 (m), 904 (m), 786 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Korrekte Elementaranalyse.  
 [12] **5**:  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 0.83$  (dd,  $J = 7.0$ , 15.4 Hz; 3H), 1.10 (dd,  $J = 7.4$ , 19.7 Hz; 3H), 1.19 (s; 3H), 1.43 (t,  $J = 0.9$  Hz; 3H), 1.45 (d,  $J = 18.7$  Hz; 3H), 1.54 (s; 3H), 1.65 (dd,  $J = 0.9$ , 2.0 Hz; 3H), 1.78 (dd,  $J = 0.9$ , 10.1 Hz; 3H), 1.85 (m; 1H), 2.05 (m; 1H);  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 12.77$  (dd,  $J(PC) = 9.2$ , 15.7 Hz), 13.19 (s), 14.29 (s), 14.82 (s), 17.02 (s), 17.78 (d,  $J(PC) = 26.6$  Hz), 21.73 (dd,  $J(PC) = 4.9$ , 31.4 Hz), 23.49 (d,  $J(PC) = 33.9$  Hz), 36.77 (d,  $J(PC) = 15.6$  Hz), 50.05 (dd,  $J(PC) = 5.1$ , 9.7 Hz), 61.85 (d,  $J(PC) = 24.2$  Hz), 68.42 (s), 135.69 (s), 136.35 (s), 146.95 (s);  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -26.90$  (d,  $J(PP) = 203$  Hz), 4.75 (d). IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2712$  (w), 1612 (m), 1304 (w), 1276 (w), 1202 (m), 1144 (m), 1123 (m), 1108 (w), 1086 (s), 1063 (s), 1025 (s), 987 (m), 758 (m), 738 (m), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . MS: 280 ( $M^{\oplus}$ , 1.6 %), 140 (100). Fp = 87–90  $^{\circ}C$ . Korrekte Elementaranalyse.  
 [13] C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6871. Beständige 2-Alkylphosphole wurden beschrieben: F. Zürmühlen, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) C1.  
 [14] a) E. Negishi, T. Takahashi, *Aldrichimica Acta* 18 (1985) 31; b) W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2788.

### Tetraphosphacyclobutadien als Komplexligand \*\*

Von Otto J. Scherer\*, Jürgen Vondung und Gottlieb Wolmershäuser

Von den zu den carbocyclischen  $(CH)_x$ - $\pi$ -Systemen,  $x = 3$ –6, isoelektronischen *cyclo-P<sub>x</sub>*-Molekülen<sup>[1]</sup> fehlte bislang *cyclo-P<sub>4</sub>*. Für die Phosphor-Analoga von Cyclobuta-

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. J. Vondung, Dr. G. Wolmershäuser [+] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern  
 [+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.