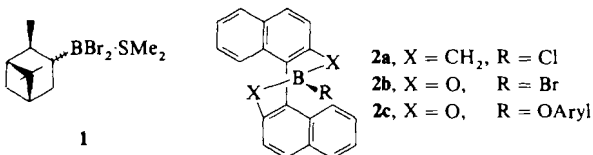


- [1] Ausgewählte Literatur: a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 91; b) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5732; c) F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 1, 2, Wiley, New York 1985; d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245.
- [2] G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4561.
- [3] a) N. Steinrück, H. Schwarz, *Organometallics* 8 (1989) 759; b) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *ibid.* 7 (1988) 898.
- [4] Für $M^{\oplus} = Fe^{\oplus}, Cr^{\oplus}$ wurden vorläufige Resultate in einem anderen Zusammenhang bereits beschrieben: a) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 362; b) C. Schulze, H. Schwarz, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2368; c) [3 b].
- [5] Mn^{\oplus} wird nicht in die Diskussion einbezogen, da es im Gegensatz zu den übrigen Metallen Austauschprozesse zwischen C2 und C3 induziert (Tabelle 1), die der C_2H_4 -Abspaltung vorgelagert sind. Als Folge hiervon lassen sich keine verlässlichen Isotopeneffekte angeben. Siehe auch a) C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 67; b) [3 b].
- [6] Die 4-Octin- M^{\oplus} -Komplexe wurden in der Ionenquelle eines VG-Instruments-ZAB-HF-3F-Massenspektrometers durch Reaktion von 4-Octin mit M^{\oplus} erzeugt; letztere entstanden entweder durch 100 eV-Elektronenstoßionisation (EI) einer geeigneten Organometallverbindung oder durch Fast Atom Bombardment (FAB) eines Metallsalzes. Die Komplexe $1-M^{\oplus}$ wurden auf 8 keV beschleunigt und mit Hilfe von $B(1)E$ (B magnetisches, E elektrisches Feld) massenselektiert (wobei eine Auflösung verwendet wurde, die sicherstellte, daß isobare Ionen getrennt wurden). Unimolekulare Dissoziationen der im feldfreien Bereich zwischen E und $B(2)$ zerfallenden metastabilen Ionen von $1-M^{\oplus}$ wurden durch Scannen von $B(2)$ registriert. Spektrenakkumulation erbrachte eine so signifikante Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, daß die Messung der Isotopomeren-Verteilung (Tabelle 1) mit einem Fehler von weniger als $\pm 3\%$ behaftet ist. Für eine vollständige Beschreibung des Instruments siehe a) [3, 5a]; b) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; c) C. Schulze, *Dissertation*, D83, Technische Universität Berlin 1989.
- [7] Die Beschreibung von 3 als ein Metalloacyclopropan-Derivat ist natürlich willkürlich; das Ion könnte auch als η^2 -Olefin-Komplex vorliegen.
- [8] a) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 61 (1961) 265; weitere Beispiele von Isotopeneffekten bei β -H-Übertragungen in metallorganischen Systemen: b) [3, 6b]; c) D. S. Bomse, R. L. Woodin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5503.
- [9] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2326.
- [10] Da in die experimentellen Daten zwei Faktoren eingehen, mußte eine Dekonvolution durchgeführt werden, deren Details in [6b] beschrieben sind.
- [11] $D^{\oplus}(M^{\oplus}-H)$ -Daten: P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 315.

Eine Borat-Propellerverbindung als chiraler Katalysator einer asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktion

Von Dieter Kaufmann* und Roland Boese

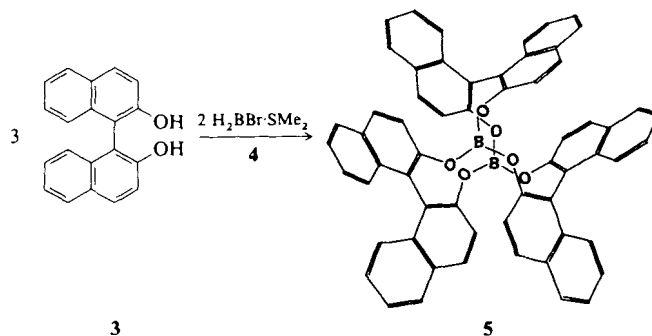
Zur Katalyse von asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktionen^[1] sind von uns bereits optisch aktive Halogen-(organo)borane wie 1, die sich von natürlich vorkommenden Terpenen ableiten, eingesetzt worden^[2]. Auch den axial-



chiralen Boran-Katalysator 2a mit 1,1'-Binaphthyl-Teilstruktur konnten wir siebenstufig synthetisieren^[3].

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Kaufmann
 Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung
 D-5090 Leverkusen
 Dr. R. Boese
 Institut für Anorganische Chemie
 der Universität-Gesamthochschule Essen
 Universitätsstraße 3–5, D-4300 Essen 1

Beim Versuch, durch Umsetzung des einstufig erhältlichen (*S*)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthols^[4] (–)-3 mit Monobromboran-Dimethylsulfid^[5] 4 das Dioxaborepin 2b herzustellen, entstand dagegen ausschließlich ein kristallines Produkt mit der Masse 874, dessen Bildung nur durch Reaktion von 3 und 4 im Molverhältnis 3:2 unter Abspaltung von Wasserstoff und Bromwasserstoff erklärt werden kann. Kelly et al.^[6] postulierten, ohne spektroskopische Beweise vorlegen zu können, die intermediäre Bildung eines *B*-aryloxysubstituierten Dioxaborepins vom Strukturtyp 2c bei der Umsetzung von Juglon mit Boran-Tetrahydrofuran und (*S*)-3,3'-Diphenyl-1,1'-bi-2-naphthol (1:1:1).



Eine Röntgenstrukturanalyse^[7] von Kristallen, die durch Umsetzung von (*R,S*)-3 mit 4 erhalten worden waren, ergab zu unserer Überraschung, daß sich ausschließlich ein C_3 -symmetrisches, tetradecacyclisches Diborat 5 (Abb. 1) und

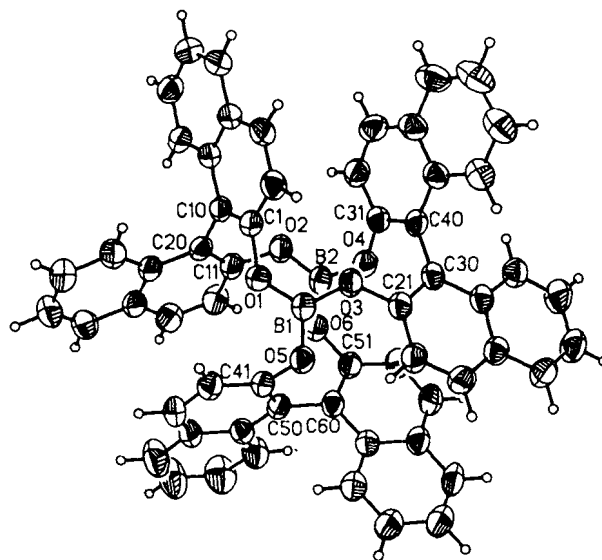
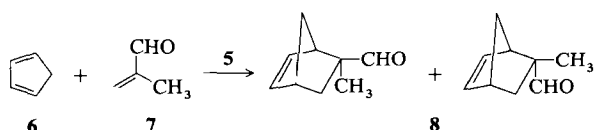


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall [7]. Mittelwerte wichtiger Abstände [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen der B-O- und B-C-Bindungen maximal 0.004 Å, der C-C-Bindungen maximal 0.006 Å): B-O 1.358, O-C 1.392, C-C-Verknüpfung der Naphthylgruppen (z. B. C10-C20) 1.495, C(O)-C(verknüpft) (z. B. C1-C10) 1.367; C(O)-C(nicht verknüpft) 1.406, C-C (zentrale Bindung der Naphthylgruppen) 1.419, B...B 3.397; O-B-O 120.0, B-O-C 124.9, O-C-C(verknüpft) (z. B. O1-C1-C10) 116.8, Torsionswinkel C(O)-C(verknüpft)-C(verknüpft)-C(O) (z. B. C1-C10-C20-C11) 80.

kein 2b gebildet hatte. In der Elementarzelle liegen beide Enantiomere vor. Die Bildung von Propellerverbindungen, bei denen axial chirale 1,1'-Binaphthylgruppen die Flügel bilden, war unseres Wissens bisher noch nicht bekannt.

Da bereits ein Acyloxyboran-Katalysator^[8] und ein lediglich borataktiviertes Dienophil^[6] erfolgreich in asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt worden waren, haben wir die katalytische Eignung von (+)- und (-)-**5** für die Reaktion von Cyclopentadien **6** mit Methacrolein **7** bei -78 °C untersucht. Während die Cycloaddition unkatalysiert selbst bei 20 °C erst nach 42 h 15% Umsatz erbrachte (*exo*-**8**/*endo*-**8** 86/14), konnte bei Durchführung der Reaktion in Dichlormethan bei -78 °C in Gegenwart von 3 Mol-% (-)-**5** das Cycloaddukt (+)-**8** mit 85% Ausbeute isoliert werden. Die *exo*-Selektivität^[9] ist mit 97.4% ebenso ausgezeichnet wie die Enantioselektivität mit 90%



ee. Durch Einsatz von (+)-**5** ist analog auch der (-)-*exo*-Aldehyd **8** synthetisch zugänglich.

Da der Katalysator aus zwei käuflichen^[10] Reagentien einstufig hergestellt wird, eröffnet diese asymmetrisch induzierte Cycloaddition einen ausgesprochen einfachen Syntheseweg. Soll der Katalysator nicht mehrfach verwendet werden, kann er mit Natriumhydrogencarbonatlösung bei Raumtemperatur gespalten werden; das optisch aktive **3** läßt sich fast quantitativ ohne Racemisierung zurückgewinnen.

Über den Mechanismus der Katalyse kann zur Zeit nur spekuliert werden. Wahrscheinlich wird zuerst die Carbonylgruppe des Methacroleins an einem Boratom komplexiert, was zu einer Verzerrung des Propellermoleküls führen könnte. Die nachfolgende Cycloaddition könnte dann in der Einflußsphäre der Binaphthyleinheiten ablaufen.

Experimentelles

(-)-**5**: Zu einer Lösung von 286.3 mg (1.0 mmol) (S)-(-)-**3** in 25 mL trockenem Dichlormethan werden bei -20 °C unter Stickstoff 154.9 mg (1.0 mmol) **4** per Spritze getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, destilliert alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und trocknet den Rückstand bei 50 °C/0.01 Torr. Ausbeute 282.8 mg (97%) (-)-**5**, *mp* > 350 °C. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *J* in Hz): δ = 6.64 und 6.68 (AB-System, ³*J* = 8.8, 4 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.3, 2 H), 7.22 (ddd, ³*J* = 8.3, 6.7, ⁴*J* = 1.3, 2 H), 7.47 (ddd, ³*J* = 8.1, 6.7, ⁴*J* = 1.1, 2 H), 7.74 (d, ³*J* = 8.1, 2 H) (Anzahl H bezogen auf eine Binaphthyleinheit).

(+)-*exo*-**8**: Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 282.6 mg (0.32 mmol) (-)-**5** in 25 mL trockenem Dichlormethan wurde unter Stickstoff tropfenweise zuerst mit 736 mg (10.5 mmol) Methacrolein und nach 15 min mit 661 mg (10.0 mmol) Cyclopentadien per Spritze versetzt. Man hielt 2 d bei dieser Temperatur, ließ dann langsam auf 0 °C erwärmen, schüttelte zweimal mit je 10 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung aus, destillierte alles Leichtflüchtige im schwachen Vakuum bei Raumtemperatur und darauf das Produkt bei 50 °C/0.01 Torr ab. Ausbeute 1.16 g (85%) eines Gemisches aus 97.4% (+)-*exo*- und 2.6% *endo*-**8** (GC, ¹H-NMR). Der Enantiomerenüberschuß des *exo*-Produktes wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nach Zugabe des Verschiebungsreagens Eu(hfc)₃ durch Integration der Aldehydprotonen-Resonanzen zu 90% bestimmt.

Eingegangen am 23. Dezember 1988 [Z 3103]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Dichlormethan enthalten: *P*1, *a* = 9.3537(10), *b* = 14.4558(13), *c* = 19.1677(19) Å, α = 111.931(7), β = 91.371(8), γ = 100.487(8)°, *V* = 2352.2(4) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.335 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator); Scanbereich 3° ≤ 2θ ≤ 50°; Gesamtzahl der Reflexe: 8272, beobachtete Reflexe: 5749 (*F*_o ≥ 4σ(*F*)), *R* = 0.0526, *R*_w = 0.0612. Nicolet-R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Daten berechnet mit SHELXTL-PLUS auf MicroVAX II. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320095, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1483.

[9] Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6548.

[10] Fa. Aldrich.

5-Methyl-1,1,3,3-tetraphenyl-1λ⁵,3λ⁵-diphosphabenzol**

Von Hubert Schmidbaur*, Christos Paschalidis,
Oliver Steigelmann und Gerhard Müller

Phosphabenzole (Phosphinine) mit λ⁵-P-Atomen haben seit ihrer ersten Synthese^[1,2] großes Interesse auf sich gezogen. Dabei hat sich insbesondere die Chemie der Monophosphabenzole zu einem bedeutsamen Teilgebiet der Heterocyclenchemie entwickelt^[3,4]. Über Polyphosphabenzole ist hingegen wenig bekannt. Märkl erhielt zwar schon 1963 erste Hinweise auf 1λ⁵,3λ⁵-Diphosphabenzole, die detaillierte Charakterisierung blieb aber zunächst noch aus^[5]. Erst kürzlich konnten Fluck et al. ein weiteres 1,3-Diphosphinin mit allerdings recht speziellem Substitutionsmuster synthetisieren und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^[6]. 1λ⁵,4λ⁵-Diphosphinine wurden erstmals 1970 und 1972 beschrieben^[7,8], blieben aber eine wenig bearbeitete Substanzklasse. 1,3,5-Triphosphabenzole schließlich sind ebenfalls erst in jüngster Zeit erhalten worden, wobei jeweils noch mindestens ein λ³-P-Atom im Molekül enthalten ist^[9].

Im Anschluß an Untersuchungen über offenkettige und cyclische Doppelylide („Carbodiphosphorane“)^[10,11] sowie Phosphoniopropenide^[12,13] berichten wir nun über eine einfache und ergiebige Synthese der Titelverbindung **4**, die viele neue präparative Möglichkeiten eröffnet.

Das durch cyclisierende doppelte Quaternisierung von 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen **1**^[12] mit Dihalogennmethanen zugängliche Dikation von **2** liefert für den Fall *X* = I bei der Behandlung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium oder Triethylethylidenphosphoran (als Umylidierungs-Reagens) zunächst das „Semiylid-Quartärsalz“ **3**. Mit einem weiteren Äquivalent Base entsteht überraschenderweise nicht das konjugierte (**5**) oder cumulierte Doppelylid (**5'**), sondern direkt und in hohen Ausbeuten die Titelverbindung **4** (neben LiI bzw. Et₄PI), obwohl zahlreiche Analoga von **5** und **5'** mit gesättigtem Ringsystem schon früher charakterisiert werden konnten^[10,11].

Im Zuge der Reaktion kommt es offenbar zu einer Protonenverschiebung von einer *endo*- zur *exocyclischen* Methylengruppe. Auf diese Weise entsteht eine Methallyl-Anion-Einheit [CHC(Me)CH][⊖], die mit den P-Atomen der

[1] K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 836.

[2] G. Bir, D. Kaufmann, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 777.

[3] U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 277.

[4] F. Toda, K. Tanaka, L. Nassimbeni, M. Niven, *Chem. Lett.* **1988**, 1371.

[5] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2938.

[6] T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3510.

[7] Röntgenstrukturanalyse von **5** bei Raumtemperatur, Kristallzucht bei 0 °C aus Pentan/Dichlormethan (2/1); in der Elementarzelle war ein Molekül

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. C. Paschalidis,

Dipl.-Chem. O. Steigelmann^[+], Priv.-Doz. Dr. G. Müller^[+]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für den kristallographischen Datensatz.