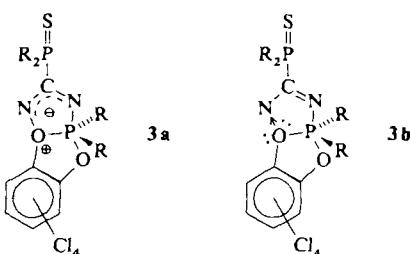


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall: Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N1 1.743(3), P1-O1 1.741(3), P1-O2 1.729(3), P1-N3 1.657(3), P1-N4 1.658(3), C1-N1 1.332(4), C1-N2 1.290(5), C1-P2 1.854(4), N2-O2 1.394(4), O1-C2 1.349(4), O2-C7 1.378(5), C2-C7 1.387(6); O1-P1-N1 167.7(1), O2-P1-N1 82.9(1), O2-P1-O1 85.0(1), N3-P1-N1 92.8(1), N3-P1-O1 95.3(1), N3-P1-O2 123.3(1), N4-P1-N1 94.9(1), N4-P1-O1 90.8(1), N4-P1-O2 125.8(1), N4-P1-N3 110.9(1), N2-C1-N1 118.3(3), P2-C1-N1 119.2(2), P2-C1-N2 122.4(2), C1-N1-P1 114.0(2), O2-N2-C1 105.4(2), C2-O1-P1 115.2(2), N2-O2-P1 118.9(2), C7-O2-P1 117.8(2), C7-O2-N2 123.3(2).

und an das Stickstoffatom N2 (O2-N2 = 1.394(4) Å) gebunden ist. Das Kohlenstoffatom C1 ist ebenfalls planar umgeben, die Abstände C1-N1 und C1-N2 (1.332(4) bzw. 1.290(5) Å) liegen zwischen denen einer C-N-Einfach- und einer C-N-Doppelbindung. P1 ist das Zentrum einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide mit üblichen P-O- und P-N-Bindungslängen. Die P1-O1-C2-C7-O2- und P1-O2-N2-C1-N1-Fragmente sind nahezu planar (maximale Abweichung von den besten Ebenen ± 0.055 bzw. ± 0.043 Å). Daher läßt sich **3** am besten als **3a**, aber auch als (durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom stabilisiertes) Imidoylnitren **3b** beschreiben. Die Stabilisierung von Nitrenen durch Koordination an Stickstoff-Donoren ist gut bekannt^[12], für Sauerstoff-Donoren wurde sie bisher jedoch nur postuliert^[13].



Bei der Umsetzung von **1a** mit TCBQ wird bei -50°C NMR-spektroskopisch ein Intermediat beobachtet, das sich bei -45°C in **3** umlagert. Die Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 58.5$ und 2.6, $J_{\text{pp}} = 13.0$ Hz), die im Einklang mit einem $\sigma^4\lambda^5$ - und einem $\sigma^5\lambda^5$ -konfigurierten Phosphoratom sind, und im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 151.1$, dd, $J_{\text{pc}} = 191.6$, 24.4 Hz) deuten auf das Isodiazirin **6** hin^[14]; dies soll durch weitere Untersuchungen zweifelsfrei belegt werden.

Somit reagiert das Nitrilimin **1a** mit TCBQ vermutlich zunächst zum Nitrilimin **4**, welches sich in das Imidoylnitren **3**, möglicherweise über ein spektroskopisch beobachtbares Isodiazirin **6**, umlagert.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Eine Lösung von Tetrachlor-o-benzochinon (0.15 g, 0.61 mmol) in Chloroform (1.5 mL) wurde bei -78°C zu einer Lösung des Nitrilimins **1a** (0.3 g,

0.56 mmol) in Chloroform (1.5 mL) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kristallisierte **3** (0.37 g, 84%) langsam aus.

Eingegangen am 9. Februar 1990 [Z 3788]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 113533-22-5; **3**, 127104-08-9; **3** · CHCl_3 , 127104-09-0; **o**-TCBQ, 2435-53-2.

[1] a) J. B. Moffat in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Diazonium and the Diazo groups*, Wiley, London 1977; b) B. T. Hart, *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 461.

[2] J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.* 52 (1979) 275.

[3] Zusammenfassungen über Nitrilimine: a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 742; b) P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa (Hrsg.): *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley Interscience, New York 1984.

[4] a) S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 502; b) N. H. Troubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2093.

[5] C. Wentrup, *Adv. Heterocycl. Chem.* 28 (1981) 231.

[6] a) W. Lwowski in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley, London 1971; b) T. L. Gilchrist, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 1871.

[7] M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London 1986.

[8] a) D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7806; b) D. Poppinger, L. Radom, *ibid.* 100 (1978) 3674.

[9] a) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663; b) M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1350.

[10] Ausgewählte spektroskopische Daten: **3**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (d, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, CH_3), 1.32 (d, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 12H; CH_3), 1.37 (d, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 12H; CH_3), 3.68 (sept d, $J(\text{HH}) = 6.8$, $J(\text{PH}) = 21.9$ Hz, 4H; CH), 4.00 (sept d, $J(\text{HH}) = 6.7$, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, 4H; CH); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 22.60$, 22.64, 22.85, 22.87, 23.67, 23.72, 23.79, 23.86 (s; CH_3), 46.86 (d, $J(\text{PC}) = 4.9$ Hz; CH), 47.31 (d, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz; CH), 113.79 (d, $J(\text{PC}) = 5.4$ Hz; OCC), 113.96 (s; OCC), 123.23 (s; OCCC), 123.92 (s; OCCC), 126.07 (d, $J(\text{PC}) = 32.79$ Hz; OC), 140.36 (s; OC), 154.30 (dd, $J(\text{PC}) = 183.3$, 6.1 Hz; $\text{C}=\text{N}$). - **7**: ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 218 K): $\delta = 23.61$ (m; CH_3), 47.37 (m; CH), 125.22 (d, $J(\text{PC}) = 6.0$ Hz; OCC), 126.48, 126.97, 128.13 (s; OCC , OCCC), 138.07 (d, $J(\text{PC}) = 5.1$ Hz; OC), 147.49 (d, $J(\text{PC}) = 3.4$ Hz; OC), 151.06 (dd, $J(\text{PC}) = 191.6$, 24.4 Hz; $\text{C}=\text{N}$).

[11] Strukturdaten für **3**: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CHCl}_3$, monoklin, $a = 13.376(11)$, $b = 13.811(12)$, $c = 24.179(18)$ Å, $\beta = 98.86(6)^{\circ}$, $V = 4413.5$ Å 3 , Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, 8130 unabhängige Reflexe, davon 4282 „beobachtete“ mit $I > 2\sigma(I)$ (Vierkreisdiffraktometer, Mo K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$, empirische Absorptionskorrektur). $R = 0.060$; $R_w = 0.074$ (alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, das stark fehlgeordnete CHCl_3 als zwei starre CCl_3 -Gruppen, H-Atome in berechneten Lagen, Methylgruppen als starre Gruppen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerkundung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54569, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[12] P. A. S. Smith in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, London 1984.

[13] L. Horner, A. Christmann, A. Gross, *Chem. Ber.* 96 (1963) 399.

[14] Die Synthese und Struktur eines einem Isodiazirin entsprechenden Phosphor-Derivates wurde kürzlich mitgeteilt: E. Niecke, R. Streubel, M. Neger, D. Stalke, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1673.

Ein erster Schritt in Richtung auf die Phosphor-Analoga von Polythiophenen

Von *Marc-Olivier Bevierre, François Mercier, Louis Ricard und François Mathey**

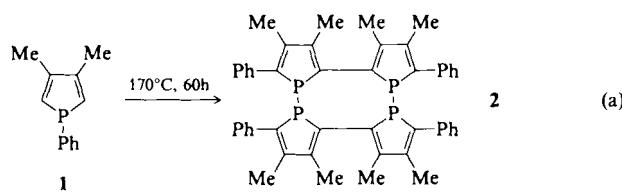
Die elektrische Leitfähigkeit von Polythiophenen war in den letzten Jahren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen^[1]. Unlängst wurde gezeigt, daß eine hohe Ladungsträ-

[*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. M.-O. Bevierre, Dr. F. Mercier, Dr. L. Ricard
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
DCPH, CNRS-Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

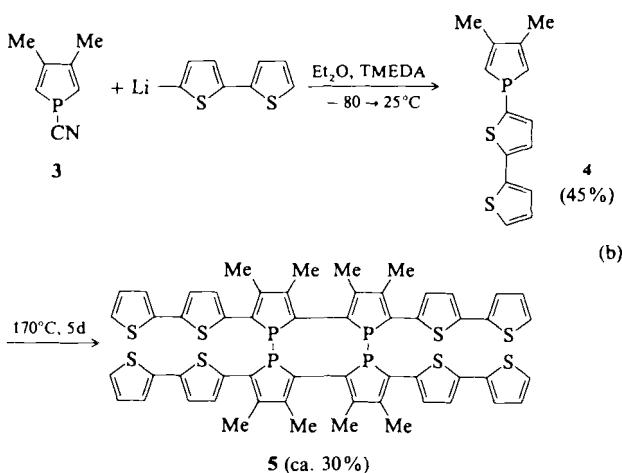
ger-Mobilität auch mit wohldefinierten Thiophen-Oligomeren wie α -Sexithienyl erzielt werden kann^[2]. Da Phospholyl-Anionen mit Thiophenen streng isoelektronisch sind und nach theoretischen^[3], NMR-spektroskopischen^[4] sowie Strukturuntersuchungen^[5] einen hohen Grad an elektronischer Delokalisierung zeigen, war der Gedanke, in einer Polythiophen-Kette Thiophen- durch Phospholyl-Ringe zu ersetzen, sehr reizvoll. Bekanntlich ist die Koordinationsfähigkeit des Heteroatoms gegenüber Übergangsmetallen beim Phospholyl-Ring deutlich besser als beim Thiophen-Ring^[6], so daß ein Polyphospholyl-Leiter oder -Halbleiter vielleicht die Möglichkeit böte, die katalytischen, Redox-, magnetischen Eigenschaften usw. koordinierter Metallzentren durch Anlegen von elektrischem Strom zu ändern.

Um solche Möglichkeiten zu untersuchen, muß zunächst ein einfacher Zugang zu Polyphospholyl-Ketten gefunden werden. Die klassischen Wege für die Synthese von Polythiophen-Ketten, z. B. die oxidative Kupplung von 2-Lithio-Derivaten^[7] oder die reduktive Kupplung von 2-Brom-Derivaten^[8], können nicht auf die Phosphor-Analoga übertragen werden, da die benötigten 2-Lithio- bzw. 2-Brom-Derivate unbekannt sind^[9] und Phosphor in dreiwertigen Verbindungen sehr oxidationsempfindlich ist. Wir berichten nun über die direkte Synthese einer gemischten sechsgliedrigen Kette aus vier Thiophen- und zwei Phospholyl-Einheiten.

Vor einigen Jahren haben wir bereits gezeigt^[10], daß längeres Erhitzen von 3,4-Dimethyl-1-phenylphosphol 1 in Substanz letztlich zum Tetramer 2 führt [Gl. (a)].

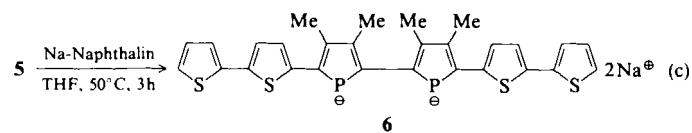


Da angenommen wird, daß die H- und Ph-Wanderungen bei einer derartigen Umlagerung über konzertierte [1,5]-sigmatrope Verschiebungen verlaufen^[11], überlegten wir uns, daß bei Ersatz des Phenyl-Substituenten am Phosphor durch einen α -Thienyl-Substituenten dessen α -Anbindung bei der thermischen Umwandlung erhalten bliebe, so daß man die gewünschten Thienyl- α -phospholyl-Verknüpfungen bekäme. Zunächst stellten wir aus dem leicht zugänglichen 1-Cyan-3,4-dimethylphosphol 3^[12] das Bithienyl-substituierte Phosphol 4 her^[13], das bei längerem Erhitzen in Substanz die gleiche Umlagerung eingeht wie das Phosphol 1 [Gl. (b)]^[14]. Das schlecht lösliche schwarzrote Tetramer 5^[15]

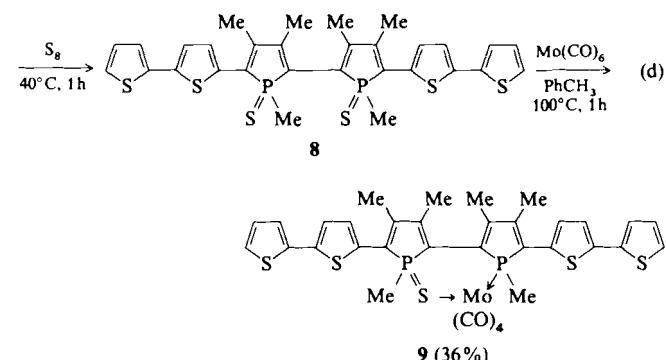
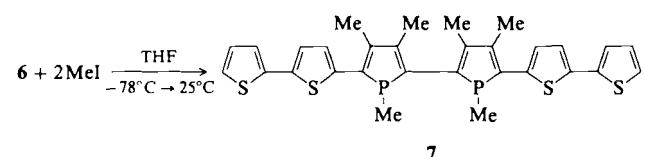


konnte bei 120°C aus 1,3,5-Trichlorbenzol sehr langsam umkristallisiert werden^[16].

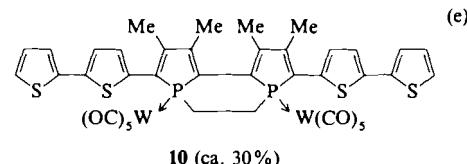
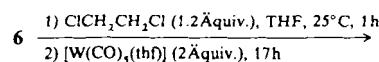
5 ist ein gutes Ausgangsmaterial für die Synthese des Dianions 6, das mit α -Sexithienyl isoelektronisch ist [Gl. (c)].



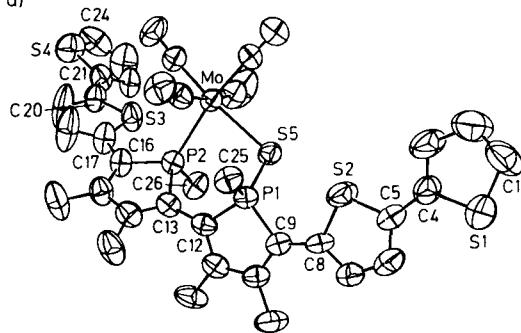
Die Spaltung der P-P-Bindungen von 5 verläuft nach ^{31}P -NMR-Analysen quantitativ. Das ^{31}P -NMR-Signal von 6 ($\delta = +65$) liegt in dem für ein Phospholyl-Anion normalen Bereich^[4]. Zusätzlich wurde 6 durch Methylierung zu 7 charakterisiert. Das Biphosphol 7 ($\delta^{(31)\text{P}} = +7.5$) ist oxidationsempfindlich und ergab bei Umsetzung mit Schwefel 8 als Gemisch zweier Diastereoisomere^[17] [Gl. (d), Ausbeute an 8 bezogen auf 5 ca. 50%].



Um die aus sechs Einheiten bestehende Kette durch Röntgenbeugung eindeutig zu charakterisieren, stellten wir den Molybdän-Komplex 9 [Gl. (d)] und den Wolfram-Komplex 10 [Gl. (e)] her.



Von beiden Komplexen wurde jeweils nur ein Isomer erhalten^[18, 19], und sie ergaben gute Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung^[20, 21] (Abb. 1). In 9 sind die Thiophen-Ringe planar und haben normale Bindungslängen und -winkel. Der Phosphol-Ring mit P1 ist ebenfalls planar, während der mit P2 wie erwartet^[9] gefaltet ist: P2 liegt $0.115(2)$ Å außerhalb der mittleren Ebene durch C13-C16. Die erste Hälfte der Kette (die Ringe mit S1, S2 und P1) ist quasiplanar. Die Winkel zwischen den Ringen sind



b)

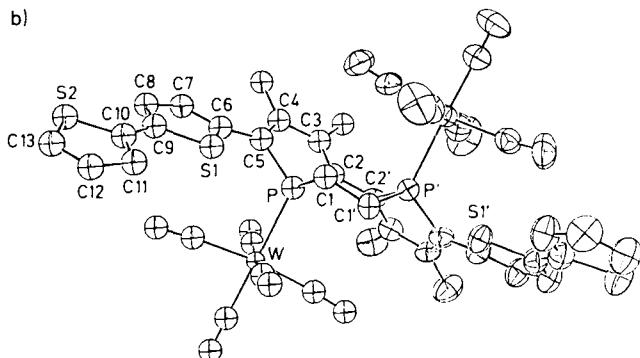


Abb. 1. Strukturen von **9** (a) und **10** (b) im Kristall. Die Ellipsoide umhüllen 50% der Elektronendichte. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **9**: (Mo-S5 2.632(2), Mo-P2 2.525(2), S5-P1 1.980(3), S1-C1 1.73(1), S1-C4 1.676(8), S2-C5 1.701(8), S2-C8 1.740(7), S3-C17 1.695(8), S3-C20 1.702(8), S4-C21 1.692(9), S4-C24 1.73(1), P1-C9 1.810(7), P1-C12 1.773(8), P1-C25 1.795(8), P2-C13 1.800(8), P2-C16 1.798(8), P2-C26 1.814(8), C4-C5 1.43(1), C8-C9 1.42(1), C12-C13 1.43(1), C16-C17 1.46(1), C20-C21 1.47(1); S5-Mo-P2 84.52(7), Mo-S5-P1 106.2(1), C1-S1-C4 92.3(5), S1-C4-C5 121.1(7), C4-C5-S2 121.7(7), C5-S2-C8 95.1(4), S2-C8-C9 120.6(6), C8-C9-P1 122.6(6), C9-P1-C12 95.3(4), P1-C12-C13 124.4(6), C12-C13-P2 121.7(6), C13-P2-C16 92.2(4), P2-C16-C17 123.4(7), C16-C17-S3 121.5(6), C17-S3-C20 93.9(4), S3-C20-C21 121.1(7), C20-C21-S4 120.7(7), C21-S4-C24 90.6(6). – **10**: W-P 2.495(2), S1-C6 1.732(8), S1-C9 1.735(7), S2-C10 1.699(7), S2-C13 1.695(9), P-C1 1.856(6), P-C2 1.798(6), P-C5 1.807(7), C1-C1' 1.529(12), C2-C2' 1.442(12), C2-C3 1.349(8), C3-C4 1.487(10), C4-C5 1.353(10), C5-C6 1.453(12), C6-C7 1.387(10), C7-C8 1.395(10), C8-C9 1.348(10), C9-C10 1.453(11), C10-C11 1.396(12), C11-C12 1.410(12), C12-C13 1.307(13); W-P-C1 118.3(2), W-P-C2 114.9(2), W-P-C5 118.2(2), C1-P-C2 101.2(2), C1-P-C5 107.8(3), C2-P-C5 92.1(3), P-C1-C1' 111.9(4), P-C2-C2' 116.9(3), P-C5-C6 121.0(5), C5-C6-S1 118.7(5), C6-S1-C9 93.6(4), S1-C9-C10 119.6(6), C9-C10-S2 120.1(6), C10-S2-C13 91.2(4).

(4.81 ± 3.15) bzw. (2.57 ± 4.72). Die andere Hälfte der Kette ist stärker gefaltet: (15.25 ± 1.26) bzw. (154.75 ± 0.71). Der Winkel zwischen den beiden Phosphol-Ringen beträgt (55.6 ± 0.3). Die C-C-Bindungen sind zwischen den Ringen der ersten Kettenhälfte mit 1.42(1) und 1.43(1) \AA kürzer als zwischen denen der zweiten Hälfte (1.46(1) und 1.47(1) \AA). Diese Befunde deuten alle auf eine stärkere Delokalisierung in der ersten als in der zweiten Kettenhälfte hin.

Im Komplex **10** sind die vier Thiophen-Ringe planar, während die Phosphoratome 0.15 \AA außerhalb der mittleren Ebenen der zugehörigen Dien-Einheiten liegen. Die Winkel zwischen den Thiophen-, den Thiophen- und Phosphol- und den Phosphol-Ringen betragen (6.35 ± 1.63), (24.34 ± 0.46) bzw. (66.26 ± 0.14). Die C-C-Bindungen zwischen den Ringen sind mit 1.44–1.45 \AA fast identisch und ähnlich lang wie die in α -Terthiienyl^[22].

Der Vergleich der Strukturen von **9** und **10** hebt die Flexibilität der aus sechs Einheiten bestehenden Kette und die Empfindlichkeit der Elektronendelokalisierung innerhalb der Kette gegenüber der Art der Substitution an den Phosphoratomen hervor. Gegenwärtig untersuchen wir die Elektrochemie dieser neuartigen konjugierten Oligomere.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. **4**: **3** wurde *in situ* aus 40 g (210 mmol) **1** hergestellt [12]. *n*-Butyllithium (95 mL, 1.6 M in Hexan) wurde bei Raumtemperatur zu 2,2'-Bithienyl (25 g, 150 mmol) und wasserfreiem TMEDA (22.7 mL) in 150 mL wasserfreiem Et₂O getropft. Das Gemisch wurde 3 h gerührt und dann bei -80°C zur Lösung von **3** getropft. Die Temperatur wurde auf 25°C erhöht. Nach Hydrolyse, Neutralisation, Extraktion mit Et₂O, Trocknung und Eindampfen wurde das Rohprodukt mit Hexan an Silicagel chromatographiert. Ausbeute 45%. **4** konnte bei 6°C aus Hexan umkristallisiert werden.

5: Umkristallisiertes Phosphol **4** (6 g, 22 mmol) wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen. Das Rohr wurde 5 d auf 170°C erhitzt. **5** schied sich dabei langsam in Form reiner schwarzroter Kristalle aus dem Reaktionsgemisch ab. Diese Kristalle wurden mit Dichlormethan gewaschen. Ausbeute ca. 30%.

6: Zunächst wurden Natrium (0.08 g, 3.5 mmol) und Naphthalin (0.46 g, 3.5 mmol) in THF (10 mL) umgesetzt. Dann wurde **5** (1 g, 0.9 mmol) bei Raumtemperatur ohne irgendwelche Vorsichtsmaßnahmen zu der dunkelgrünen Lösung gegeben. Nach 3 h Röhren bei $T = 50^\circ\text{C}$ war die Reaktion beendet. Reines **6** konnte auch durch Spaltung von **5** mit Natrium in Diglyme bei 120°C erhalten werden.

8: Zur Lösung des Dianions **6**, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, wurden bei -80°C 0.23 mL (3.7 mmol) Methyliodid gegeben. Die Temperatur wurde auf 25°C erhöht. Dann wurde der Reaktionsmischung Schwefel (0.2 g, 6.2 mmol) zugesetzt. Nach 1 h bei 40°C wurde die Lösung filtriert, das THF abgezogen und das Naphthalin absublimiert. Der Rückstand wurde mit Hexan/CH₂Cl₂ 30/70 als Eluens an Silicagel chromatographiert. Das so erhaltene Produkt (0.5 g, 43%) konnte aus Hexan/CH₂Cl₂ 20/80 umkristallisiert werden.

9: Das Disulfid **8** (0.64 g, 1 mmol, Hauptisomer) und Mo(CO)₆ (0.53 g, 2 mmol) wurden in Toluol (20 mL) 1 h auf 100°C erhitzt. Nach Filtration und Eindampfen wurde der organische Rückstand an Silicagel chromatographiert. Zunächst wurde als Eluens Hexan/CH₂Cl₂ 50/50 verwendet, um Verunreinigungen zu entfernen, dann wurde **9** mit reinem CH₂Cl₂ eluiert (0.3 g, 36%).

10: Zur Lösung des Dianions **6**, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, wurden bei -80°C 0.17 mL (2.2 mmol) 1,2-Dichlorethan in 2 mL THF getropft. Die Temperatur wurde auf 25°C erhöht. Dann wurde das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von [W(CO)₅(thf)], die durch 1 h UV-Bestrahlung von 1 g (2.8 mmol) [W(CO)₆] in 100 mL THF (125 W-Mitteldruck-Quecksilberlampe) erhalten wurde, gegeben. Nachdem ca. 12 h gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde filtriert und mit Hexan/CH₂Cl₂ 80/20 als Eluens an Silicagel chromatographiert. Das so erhaltene Produkt konnte bei Raumtemperatur aus Toluol/Hexan 80/20 umkristallisiert werden.

Eingegangen am 31. Januar,
ergänzte Fassung am 13. März 1990 [Z 3770]

- [1] Siehe beispielsweise F. Galluzzi, M. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 95; S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films* **111** (1984) 93; M. Kaneko, M. Yamada, T. Kenmoshi, E. Tsuschnida, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **23** (1985) 629; H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, A. J. Heeger, H. Kroemer, *Synth. Met.* **22** (1987) 63; J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 581.
- [2] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, *Synth. Met.* **28** (1989) C 705; D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, F. Garnier, *ibid.* **28** (1989) C 723; D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, J. Roncali, F. Garnier, *ibid.* **28** (1989) C 729; D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, F. Garnier, *Chemtronics* **3** (1988) 176; G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, *Solid State Commun.* **70** (1989) 385.
- [3] G. Kaufmann, F. Mathey, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **4** (1974) 231; C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 725; N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **2** (1983) 1008.
- [4] L. D. Quin, W. L. Orton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 401; C. Charron, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5025.
- [5] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1367.
- [6] S. Holand, F. Mathey, *Polyhedron* **5** (1986) 1413.
- [7] J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles* **20** (1983) 1937.
- [8] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. J. Yamamoto, *Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **18** (1980) 9; K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, *Tetrahedron* **38** (1982) 3347.
- [9] F. Mathey, *Chem. Rev.* **88** (1988) 429.
- [10] F. Mathey, F. Mercier, F. Nief, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2077.
- [11] Eine allgemeine Diskussion dieser [1,5]-sigmatropen Verschiebungen findet sich in [9].
- [12] S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **7** (1988) 1796.
- [13] **4**: $F_p = 69^\circ\text{C}$. ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = -25.2$; ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.79$ (d, $^4J(\text{H},\text{P}) = 3.3$ Hz, 6 H, Me), 6.37 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 38.9$ Hz, 2 H, =CH-P), 6.56–7.20 (m, 5 H, Bithienyl); ¹³C NMR (C₆D₆; Auswahl): $\delta = 17.45$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.5$ Hz, Me), 149.44 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.6$ Hz, Me-C); MS(EI, 70 eV): m/z 276 (M^+ , 100%). Korrekte C,H-Analyse.
- [14] Neben **5** liefert die thermische Umlagerung von **4** weitere Verbindungen

mit niedrigeren Molmassen und höheren Löslichkeiten. Zur Diskussion einer ähnlichen Umlagerung [siehe Gl. (a)] und zu den Strukturen der postulierten Intermediates siehe [9].

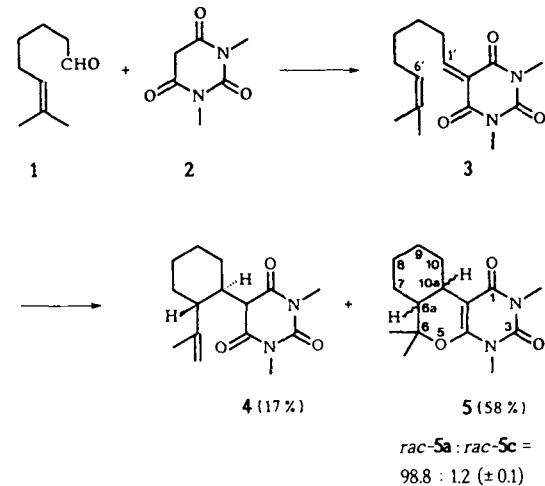
- [15] 5: Fp > 350 °C. ^{31}P -NMR ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$): $\delta = -2.1$. Korrekte C,H-Analyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{P}_4\text{S}_8$.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von 5: Aufgrund der niedrigen Löslichkeit wurden die Kristalle in einem 100 K-Temperaturgradienten mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$ als Lösungsmittel gezüchtet. Datensammlung bei $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Struktur wurde unter Verwendung des von Enraf-Nonius gelieferten SDP-Pakets gelöst und verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P1$; $a = 11.463(2)$, $b = 16.528(2)$, $c = 27.185(3) \text{\AA}$, $\alpha = 91.96(1)$, $\beta = 101.91(1)$, $\gamma = 89.90(1)^\circ$; $V = 5036.64(2.3) \text{\AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$; Cu_Ka -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{\AA}$), Graphit-Monochromator; $\mu = 47.7 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 2272$. Insgesamt wurden 12 233 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 130.0^\circ$ gemessen, von denen 7319 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$); es blieben 4914 für die Lösung und Verfeinerung. Die Kristalle waren von mittlerer Qualität, und für die Datensammlung mußte eine Abtastweite von 1.3° gewählt werden. Da überdies die Beugungsintensität relativ rasch abnahm, wurde eine Abtastzeit von 2 min verwendet, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, was eine Lösung für 90 der 136 unabhängigen schweren Atome ergab. Obwohl der allgemeine Bau des Moleküls gut ersichtlich ist, konnte die Struktur noch nicht bis zu einem für eine vollständige Veröffentlichung ausreichenden Grad verfeinert werden. Drei Gründe erschweren die Verfeinerung: die starke mittlere Wärmebewegung der Moleküle, die hohen Korrelationskoeffizienten zwischen den Atomen der beiden Moleküle, die aus dem Vorliegen einer pseudo-Spiegellebene in [001/2] resultieren, und der Mangel an Daten mit ungernadem I (10 % der Gesamtmenge der beobachteten Daten), der durch diese spezielle Packung verursacht wird. Es wurde ein Nicht-Poisson-Wichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.08 angewendet. Bis jetzt wurden als isotrope Faktoren $R = 0.156$, $R_w = 0.200$, GOF = 3.79 ermittelt.
- [17] 8 (Hauptisomer): ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +48.9$; ^1H -NMR (CDCl_3 ; Auswahl): $\delta = 2.04$ (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 15.4 \text{ Hz}$, 6H, Me-P), 2.06 (s, 6H, Me-C), 2.35 (s, 6H, Me-C); ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; Auswahl): $\delta = 15.86$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 12.6 \text{ Hz}$, Me-C), 16.81 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 12.6 \text{ Hz}$, Me-C), 21.10 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 50.3 \text{ Hz}$, Me-P); MS (EI, 70 eV): m/z 642 (M^+ , 100%), 610 ($M^+ - \text{S}$, 87%), 565 (88%). Korrekte C,H-Analyse.
- [18] 9: ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +53.1$, $+47.4$ ($^1J(\text{P},\text{P}) = 7.3 \text{ Hz}$); MS (70 eV): m/z 786 ($M^+ - \text{S}$, 2%), 702 ($M^+ - \text{S} - 3\text{CO}$, 3%), 578 ($M^+ - \text{S} - 4\text{CO} - \text{Mo}$, 100%); IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2018 \text{ s}$, 1915 sh, 1900 vs, 1860 s. Korrekte C,H-Analyse.
- [19] 10: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +30.5$ ($^1J(\text{P},\text{P}) = 183 \text{ Hz}$); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.94$ (d, $^4J(\text{H},\text{P}) = 1.7 \text{ Hz}$, 6H, Me), 1.99 (s, 6H, Me), 2.34–2.73 (m, 4H, CH_2), 6.64–7.08 (m, 10H, Thiophen).
- [20] a) Röntgenstrukturanalyse von 9: Kristalle wurden durch langsames Ein dampfen aus einer Dichlormethan-Lösung erhalten. Datensammlung bei $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Struktur wurde unter Verwendung des von Enraf-Nonius gelieferten SDP-Pakets gelöst und verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$; $a = 30.001(3)$, $b = 11.322(1)$, $c = 26.54(3) \text{\AA}$, $\beta = 128.01(1)^\circ$; $V = 7104.59(3.10) \text{\AA}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber}} = 1.531 \text{ g cm}^{-3}$; Mo_Ka -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{\AA}$), Graphit-Monochromator; $\mu = 7.7 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 3328$. Insgesamt wurden 6228 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$ gemessen, von denen 3469 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$); es blieben 2759 für die Lösung und Verfeinerung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, was eine Lösung für 20 Atome ergab. Die Wasserstoffatome wurden in den letzten Stufen der least-squares-Verfeinerung als feste Beiträge einbezogen, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Es wurde ein Nicht-Poisson-Wichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.08 angewendet. Konvergenz bei $R = 0.046$, $R_w = 0.063$, GOF = 1.21. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] Röntgenstrukturanalyse von 10: Die Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus einer Toluol-Pentan-Lösung gezüchtet. Datensammlung bei $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pbcn$, $a = 17.547(1)$, $b = 8.404(1)$, $c = 29.125(3) \text{\AA}$; $V = 4294.87(1.2) \text{\AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.877 \text{ g cm}^{-3}$; Mo_Ka -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{\AA}$), Graphit-Monochromator; $\mu = 57.3 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 2352$. Insgesamt wurden 6240 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$ gemessen, von denen 3336 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$); es blieben 2904 für die Lösung und Verfeinerung. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst, was eine Lösung für die Wolfram- und Phosphoratom ergab. Die Wasserstoffatome wurden in den letzten Stufen der least-squares-Verfeinerung als feste Beiträge einbezogen, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Es wurde ein Nicht-Poisson-Wichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.07 angewendet. Konvergenz bei $R = 0.035$, $R_w = 0.047$, GOF = 1.07 [20 b].
- [22] F. Van Bolhuis, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, E. G. J. Staring, *Synth. Met.* 30 (1989) 381.

Intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen: Einfluß von Substituenten an der Kette zwischen Dien- und Dienophil-Teil auf die Diastereoselektivität **

Von Lutz F. Tietze*, Siegbert Brand, Thomas Brumby und Jens Fennen

Der Aufbau von Carbo- und Heterocyclen durch intramolekulare Cyclisierungsreaktionen wie die intramolekulare Diels-Alder- und En-Reaktion findet allgemeine Anwendung^[1]. Von großem Interesse ist hierbei der Einfluß von Substituenten an der Dien- und Dienophil-Teil verknüpften Kette bei der Bildung neuer stereogener Zentren. Entscheidend für die Diastereoselektivität derartiger Reaktionen ist die Energiedifferenz der konformeren Übergangstrukturen, die zu den diastereomeren Produkten führen. Während der Einfluß von Substituenten auf die Konformation von Molekülen im Grundzustand insbesondere bei Cyclohexan sehr gut untersucht ist^[2], gibt es bisher kaum entsprechende Energiebetrachtungen für Übergangstrukturen, obwohl bereits viele intramolekulare Cyclisierungen von Substraten mit Substituenten an der Kette bekannt sind^[3]. Unser Ziel ist, aus der exakten Analyse der Produktzusammensetzung intra-molekularer pericyclischer, radikalischer und ionischer Cyclisierungen die Geometrie von Übergangstrukturen abzuleiten und daraus den Einfluß von Substituenten an der Kette möglichst quantitativ zu bestimmen.

In dieser Arbeit wird der Einfluß einer Methylgruppe an den verschiedenen Positionen einer C_4 -Kette auf die Stereochemie der intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen^[4] untersucht. Als Modell wurde die Alkylen- α,α' -dioxo-Verbindung 3 verwendet, die durch Kondensation von 7-Methyl-6-octenal 1 mit *N,N*-Dimethylbar-



5, 7, 9, 11, 13	6a-H	10a-H
a	α	β (<i>trans</i>)
b	β	α (<i>trans</i>)
c	α	α (<i>cis</i>)
d	β	β (<i>cis</i>)

[*] Prof. Dr. L. F. Tietze, S. Brand, T. Brumby, J. Fennen
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 29. Mitteilung: L. F. Tietze, U. Beifuß, M. Lökö, M. Rischer, A. Göhrt, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 102 (1990) 545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 527.