

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

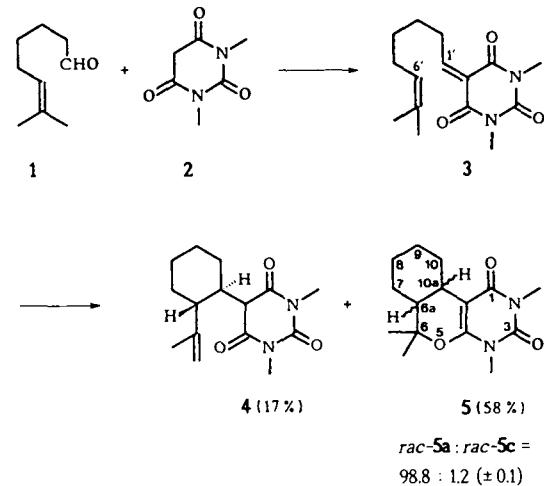
- [15] 5: Fp > 350 °C.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta = -2.1$ . Korrekte C,H-Analyse für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{P}_4\text{S}_8$ .
- [16] Röntgenstrukturanalyse von 5: Aufgrund der niedrigen Löslichkeit wurden die Kristalle in einem 100 K-Temperaturgradienten 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  $P1$ ;  $a = 11.463(2)$ ,  $b = 16.528(2)$ ,  $c = 27.185(3)$  Å,  $\alpha = 91.96(1)$ ,  $\beta = 101.91(1)$ ,  $\gamma = 89.90(1)^\circ$ ;  $V = 5036.64(2.3)$  Å $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.447$  g cm $^{-3}$ ;  $\text{Cu_Ka}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54184$  Å), Graphit-Monochromator;  $\mu = 47.7$  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  $1.3^\circ$  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):  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +48.9$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; Auswahl):  $\delta = 2.04$  (d,  $^2J(\text{H},\text{P}) = 15.4$  Hz, 6H, Me-P), 2.06 (s, 6H, Me-C), 2.35 (s, 6H, Me-C);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; Auswahl):  $\delta = 15.86$  (d,  $^3J(\text{C},\text{P}) = 12.6$  Hz, Me-C), 16.81 (d,  $^3J(\text{C},\text{P}) = 12.6$  Hz, Me-C), 21.10 (d,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 50.3$  Hz, Me-P); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  642 ( $M^+$ , 100%), 610 ( $M^+ - S$ , 87%), 565 (88%). Korrekte C,H-Analyse.
- [18] 9:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +53.1$ ,  $+47.4$  ( $^1J(\text{P},\text{P}) = 7.3$  Hz); MS (70 eV):  $m/z$  786 ( $M^+ - S$ , 2%), 702 ( $M^+ - S - 3\text{CO}$ , 3%), 578 ( $M^+ - S - 4\text{CO} - \text{Mo}$ , 100%); IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): ν(CO) = 2018 s, 1915 sh, 1900 vs, 1860 s. Korrekte C,H-Analyse.
- [19] 10:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = +30.5$  ( $^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 231.9$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.94$  (d,  $^4J(\text{H},\text{P}) = 1.7$  Hz, 6H, Me), 1.99 (s, 6H, Me), 2.34–2.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.64–7.08 (m, 10H, Thiophen).
- [20] a) Röntgenstrukturanalyse von 9: Kristalle wurden durch langsames Eindampfen 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  $C2/c$ ;  $a = 30.001(3)$ ,  $b = 11.322(1)$ ,  $c = 26.54(3)$  Å,  $\beta = 128.01(1)^\circ$ ;  $V = 7104.59(3.10)$  Å $^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.531$  g cm $^{-3}$ ;  $\text{Mo_Ka}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Graphit-Monochromator;  $\mu = 7.7$  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  $Pbcn$ ,  $a = 17.547(1)$ ,  $b = 8.404(1)$ ,  $c = 29.125(3)$  Å,  $V = 4294.87(1.2)$  Å $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.877$  g cm $^{-3}$ ;  $\text{Mo_Ka}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Graphit-Monochromator;  $\mu = 57.3$  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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>, gibt es bisher kaum entsprechende Energiebetrachtungen für Übergangstrukturen, obwohl bereits viele intramolekulare Cyclisierungen von Substraten mit Substituenten an der Kette bekannt sind<sup>[3]</sup>. 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  $\text{C}_4$ -Kette auf die Stereochemie der intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen<sup>[4]</sup> untersucht. Als Modell wurde die Alkylen- $\alpha,\alpha'$ -dioxo-Verbindung 3 verwendet, die durch Konensation von 7-Methyl-6-octenal 1 mit *N,N*-Dimethylbar-



5, 7, 9, 11, 13	6a-H	10a-H
a	$\alpha$	$\beta$ ( <i>trans</i> )
b	$\beta$	$\alpha$ ( <i>trans</i> )
c	$\alpha$	$\alpha$ ( <i>cis</i> )
d	$\beta$	$\beta$ ( <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.

bitursäure **2** in Gegenwart katalytischer Mengen Ethylen-diammoniumdiacetat zugänglich ist. Die intramolekulare Cycloaddition des in situ gebildeten **3** führt innerhalb von 2 h bei 20 °C zu einem 98.8:1.20-Gemisch der diasteromeren Cycloaddukte **rac-5a** und **rac-5c**<sup>[5]</sup>. Wir gehen von einer konzertierten Reaktion<sup>[6]</sup> aus, bei der das *cis*-anellierte Produkt über eine *exo-E-anti*- und das *cis*-anellierte Produkt über eine *endo-E-syn*- oder/und eine *exo-Z-syn*-Übergangsstruktur<sup>[7]</sup> gebildet werden. Zusätzlich werden 17% des En-Produktes **rac-4** erhalten, das mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zu **rac-5a** cyclisiert werden kann.

Die Tandem-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Reaktion des Aldehyds **6**<sup>[8]</sup> mit **2** liefert neben En-Produkten nur ein *trans*- und ein *cis*-Cycloaddukt **7a** bzw. **7d**, die isoliert und NMR-spektroskopisch identifiziert wurden<sup>[5]</sup>. Die induzierte Diastereoselektivität<sup>[9]</sup> für die Bildung von **7a** ist damit >99.5:0.5, während die nicht-induzierte Diastereoselektivität<sup>[9]</sup> mit 97.9:2.10 etwas niedriger liegt als bei der Synthese des unsubstituierten Systems **5**<sup>[10]</sup> (Tabelle 1). In der Übergangsstruktur zu **7a** nimmt die Methylgruppe an der Kette eine äquatoriale Lage ein; es sei hier darauf hingewiesen, daß nach Kraftfeldrechnungen<sup>[11]</sup> **7a** etwa 12.5 kJ mol<sup>-1</sup> weniger stabil ist als das nicht gefundene **7b** mit axialer Methylgruppe. Die geringere thermodynamische Stabilität von **7a** ist vermutlich auf eine starke Wechselwirkung der Methylgruppe mit einer der C=O-Gruppen zurückzuführen.

Umsetzung des Aldehyds **8** mit **2** ergibt alle vier möglichen Diastereomere **9a-d** mit **9b** als Hauptprodukt. Auch hier wurden alle Diastereomere durch präparative HPLC isoliert und NMR-spektroskopisch identifiziert<sup>[5]</sup>. Erstaunlich ist, daß eine hohe induzierte Diastereoselektivität bei der Bildung der *trans*-Cycloaddukte **9a** und **9b** und nahezu keine Selektivität bei der der *cis*-Verbindungen **9c** und **9d** gefunden wird. Die nicht-induzierte Diastereoselektivität entspricht dem für die Cycloaddition von **3** erhaltenen Wert. Ein ähnliches Ergebnis findet man auch bei der Umsetzung des Aldehyds **10** mit **2**. Allerdings konnten hier nur die *trans*-Produkte **11a** und **11b** spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[5]</sup>. Ein weiterer HPLC-Peak mit einer ähnlichen Retentionszeit wie **9c** wurde den *cis*-Produkten **11c** und/oder **11d** zugeordnet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Selektivitäten [%]/ $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ -Werte [kJ mol<sup>-1</sup>] der intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Alkylienenbarbituraten.

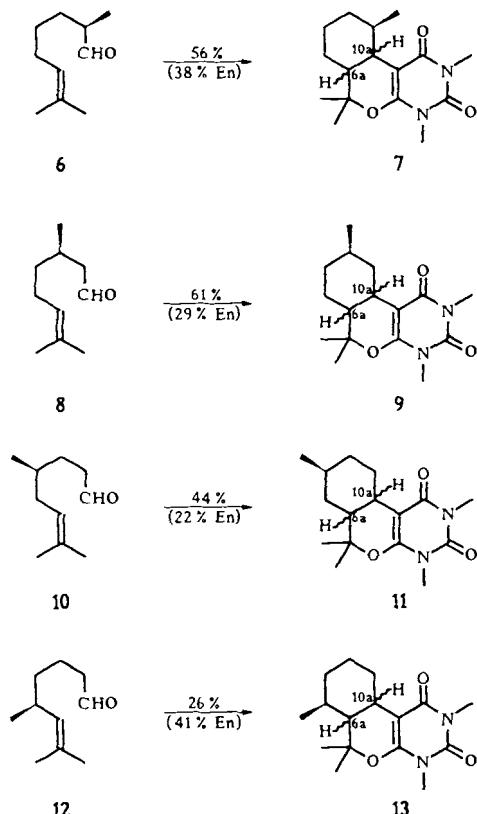
Produkt	a	b	c	d
7	97.9/0.0	<0.5/-	<0.5/-	2.10/9.12
9	3.60/8.12	95.2/0.0	0.5/13.0	0.7/12.1
11	94.1/0.0	4.7/7.37	1.2/10.8	
13	<0.5/-	98.3/0.0	0.9/11.7	0.8/12.1

Der Aldehyd **12** liefert mit hoher induzierter Diastereoselektivität (>99.5:0.5) das *trans*-Cycloaddukt **13b** als Hauptprodukt<sup>[5]</sup>. Zusätzlich traten zwei weitere Peaks im HPLC-Chromatogramm auf, die den *cis*-Produkten **13c** und **13d** zugeordnet wurden (Tabelle 1).

Die hohe nicht-induzierte Diastereoselektivität der Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von **3** und den methylsubstituierten Analoga ist überraschend, da die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion der all-Kohlenstoffverbindung 1,3,9-Decatrien etwa ein 1:1-Gemisch der beiden Cycloaddukte ergibt. Houk et al. haben für diese Reaktion eine nahezu symmetrische Übergangsstruktur angenommen und erhalten damit eine gute Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Ergebnissen<sup>[12]</sup>. Wir führen nun die hohe *trans*-Selektivität der Reaktionen von **3**, **6**, **8**, **10** und **12** auf das

Vorliegen nicht-symmetrischer Übergangsstrukturen zurück<sup>[13]</sup>.

Die nach Einführung von Substituenten an der Kette gefundene Seitendifferenzierung beruht grundsätzlich auf zwei Beiträgen, die gleichsinnig oder entgegengesetzt wirken können: 1. sterische Wechselwirkung der Substituenten mit der Dien- oder Dienophil-Komponente („sterischer Effekt“); 2. 1,3-diaxiale Wechselwirkungen der Substituenten an der Kette („konformativer Effekt“). So kann die hohe induzierte Diastereoselektivität bei der Umsetzung der Aldehyde **6** und **12** (Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Dien- bzw.



Dienophil-Komponente) auf sterische Wechselwirkungen der Methylgruppe mit dem Dien- bzw. Dienophil-Teil des Moleküls zurückgeführt werden, während bei den Aldehyden **8** und **10** (Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung zum Dien- bzw. Dienophil-Teil konformative Effekte dominant sind. Die Geminalsubstitution der Acceptor-Alken-Einheit führt infolge „partieller“ 1,3-Allylspannung<sup>[14]</sup> zu einer hohen konformativen Starrheit der Übergangsstrukturen ( $\text{sp}^2$ -Geminal-Effekt<sup>[15]</sup>). Bei der Bildung der *trans*-Produkte **9b** und **9a** sowie **11a** und **11b** können jeweils sesselförmige Übergangsstrukturen mit äquatorialer (**9b**, **11a**) bzw. axialer Methylgruppe (**9a**, **11b**) angenommen werden. Die berechneten  $\Delta G$ -Werte der Übergangsstrukturen zu **9b** und **9a** von 8.12 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. zu **11a** und **11b** von 7.37 kJ mol<sup>-1</sup> übersteigen den Wert, der als Energiedifferenz zwischen den Methylcyclohexan-Konformationen mit äquatorialer bzw. axialer Stellung der Methylgruppe gemessen wurde<sup>[21]</sup>. Es muß daher angenommen werden, daß in den Übergangsstrukturen zu **9a** und **11b** durch räumliche Annäherung der axialen Methylgruppe an das nach „innen“ gerichtete Wasserstoffatom an C-1' bzw. C-6' (Bezifferung wie in **3**) eine stärkere 1,3-diaxiale Wechselwirkung vorliegt.

Eingegangen am 29. Dezember 1989 [Z 3710]

1, 70512-12-8; 2, 769-42-6; 3, 127154-12-5; 4, 111998-21-1; 5a, 111998-23-3; 6, 127154-13-6; 7a, 127253-61-6; 7d, 127154-17-0; 8, 2385-77-5; 9a, 127252-86-2; 9b, 78394-08-8; 9c, 127252-87-3; 9d, 127252-88-4; 10, 127154-14-7; 11a, 127252-85-1; 11b, 127252-89-5; 11c, 127252-93-1; 11d, 127252-91-9; 12, 127154-15-8; 13b, 127154-16-9; 13c, 127252-92-0; 13d, 127252-90-8.

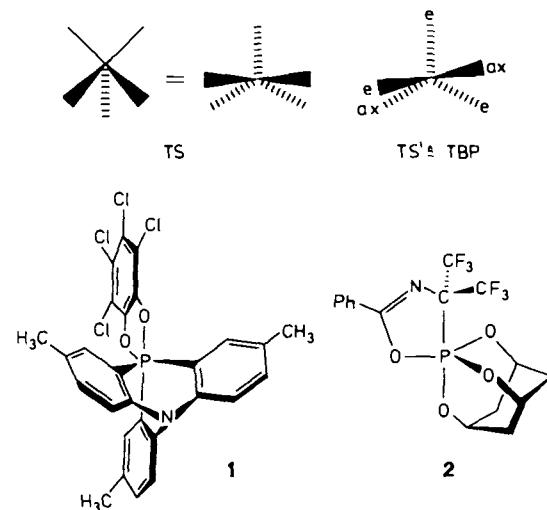
- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779–807; D. L. Boger, S. M. Weinreb: *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, CA, USA 1987; D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984; A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 183; E. Ciganek, *Org. React. (N. Y.)* 32 (1984) 1; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876.
- [2] J. A. Hirsch, *Top. Stereochem.* 1 (1967) 199; D. H. R. Barton, O. Hassel, *ibid.* 6 (1971) 1; W. Klyne, *Prog. Stereochem.* 1 (1954) 36.
- [3] D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 187.
- [4] Übersicht: L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134; L. F. Tietze, T. Brumby, M. Pretor, G. Remberg, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 810; L. F. Tietze, S. Brand, T. Pfeiffer, J. Antel, K. Harms, G. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 921.
- [5] Die Produkte wurden durch Röntgenstrukturanalyse und/oder NMR-spektroskopische Untersuchung der durch einfache Säulenchromatographie, durch präparative HPLC oder durch fraktionierende Kristallisation isolierten Reinsubstanzen identifiziert. – 5a: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (qm, J = 12 Hz, 1H, 10-H<sub>aa</sub>), 1.0–1.5 (m, 4H, 6a-H, 7-H<sub>aa</sub>, 8-H<sub>aa</sub>, 9-H<sub>aa</sub>), 1.15 (s, 3H, 6-CH<sub>3,eq</sub>), 1.42 (s, 3H, 6-CH<sub>3,eq</sub>), 1.65–1.9 (m, 3H, 7-H<sub>aa</sub>, 8-H<sub>aa</sub>), 2.19 (ddd, J = 11, 11, 3 Hz, 1H, 10a-H), 3.14 (dm, J = 13 Hz, 1H, 10-H<sub>eq</sub>), 3.30 (s, 3H, n-CH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). – 7a: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08 (d, J = 6 Hz, 3H, 10-CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 3H, 6-CH<sub>3,aa</sub>), 1.04–1.19 (m, 1H), 1.30–1.49 (m, 2H), 1.44 (s, 3H, 6-CH<sub>3,eq</sub>), 1.49–1.65 (m, 2H, 6a-H, 10-H), 1.71–1.94 (m, 3H), 2.18 (dd, J = 10.3, 9.0 Hz, 1H, 10a-H), 3.31 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>). – 9b: <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.4–2.0 (m, 7H, 6a-H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H<sub>aa</sub>), 0.95 (d, J = 6 Hz, 3H, 9-CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.30 (dt, J = 3, 10 Hz, 1H, 10a-H), 3.18 (dq, J = 2–3, 12 Hz, 1H, 10-H<sub>eq</sub>), 3.30 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>). – 11a: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.66–0.90 (m, 1H, 10-H<sub>aa</sub>), 0.96 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 8-CH<sub>3</sub>), 0.90–1.30 (m, 2H, 7-H<sub>aa</sub>, 9-H<sub>aa</sub>), 1.17 (s, 3H, 6-CH<sub>3,aa</sub>), 1.46 (s, 3H, 6-CH<sub>3,eq</sub>), 1.34–1.60 (m, 2H, 6a-H, 8-H), 1.70–1.90 (m, 2H, 9-H<sub>aa</sub>, 7-H<sub>aa</sub>), 2.18 (td, J = 11.0, 3.0 Hz, 1H, 10a-H), 3.10–3.24 (m, 1H, 10-H<sub>eq</sub>), 3.34 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>). – 13b: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (td, J = 13.0, 11.0, 4.0 Hz, 1H, 10-H<sub>aa</sub>), 1.05 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1.18–1.35 (m, 2H), 1.21 (s, 3H, 6-CH<sub>3,aa</sub>), 1.36–1.57 (m, 2H), 1.60 (s, 3H, 6-CH<sub>3,eq</sub>), 1.71–1.87 (m, 2H), 2.28 (ddd, J = 11.0, 10.0, 3.0 Hz, 1H, 10a-H), 3.11 (br., d, J = 13 Hz, 1H, 10-H<sub>eq</sub>), 3.31 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>). – 6, 8, 10 und 12 wurden als racemische Gemische eingesetzt, so daß die Produkte 7, 9, 11 bzw. 13 ebenfalls als racemische Gemische erhalten wurden. Die Synthese der Aldehyde 6, 10 und 12 wird an anderer Stelle beschrieben werden.
- [6] L. F. Tietze, M. Bratz, R. Machinek, G. v. Kiedrowski, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1638.
- [7] Zur Bezeichnung der Übergangsstrukturen: 1. *Endo/exo* bezeichnen die Stellung der Kette relativ zum Dien-Teil. Befindet sich die Kette unterhalb des Dien, handelt es sich um eine *endo*-Übergangsstruktur. 2. *E/Z* kennzeichnen die Konfiguration der C-C-Doppelbindung des Oxadien; der reagierenden C=O-Gruppe wird hierbei die höhere Priorität zugeordnet. 3. *Syn/anti* beziehen sich auf die relative Stellung der Wasserstoffatome, die sich im Produkt an den Verknüpfungsstellen der neuen Ringe befinden. Bei *ortho*-Addition entstehen aus *syn*-Übergangsstrukturen *cis*- und aus *anti*-Übergangsstrukturen *trans*-anellierte Produkte.
- [8] Die Aldehyde 6, 8, 10 und 12 wurden als racemische Gemische eingesetzt, so daß die Produkte 7, 9, 11 bzw. 13 ebenfalls als racemische Gemische erhalten wurden. Die Synthese der Aldehyde 6, 10 und 12 wird an anderer Stelle beschrieben werden.
- [9] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* 97, (1985) 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1042.
- [10] Die Diastereomeren-Verhältnisse wurden durch HPLC bestimmt. Hierzu wurden jeweils drei Umsetzungen unter identischen Bedingungen und jeweils drei HPLC-Messungen der Rohgemische durchgeführt. Die Standardabweichung war <0.5%.
- [11] L. F. Tietze, J. Fennen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondon, Y. D. Wu, F. K. Brown, D. C. Spellmayer, J. T. Metz, Y. Li, R. J. Loncharich, *Science (Washington)* 231 (1986) 1108.
- [13] L. F. Tietze, T. Brumby, S. Brand, M. Bratz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 499; L. F. Tietze, J. Fennen, E. Anders, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1371.
- [14] R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1841.
- [15] L. F. Tietze, U. Beifuß, M. Ruther, A. Rühlmann, J. Antel, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1186.

## Ringschluß- und Ringerweiterungsreaktionen bei verbrückten Triarylphosphanan und -arsanen mit *o*-Isopropenyl-Substituenten.

### Neue Kandidaten für die Turnstile-Geometrie \*\*

Von Dieter Hellwinkel\*, Andreas Wiel, Gerhard Sattler und Bernd Nuber

Trotz optimaler Voraussetzungen – Kombination eines *C*<sub>3</sub>-symmetrischen dreizähnigen mit einem *C*<sub>2</sub>-symmetrischen zweizähnigen Liganden – hat das Phosphoran 1 keine ideale Turnstile-Geometrie TS<sup>[1]</sup>, sondern eine verzerrte trigonal-bipyramidal Struktur TS' ≈ TBP<sup>[2]</sup>. Ähnliche Abweichungen vom Idealtyp TS sind auch für analog zusammengesetzte Phosphorane mit Adamantangerüst wie 2 bekannt<sup>[3]</sup>.



In der Hoffnung, mit einem extrem rigiden dreizähnigen Liganden eventuell doch noch den unverzerrten Turnstile-Typ TS realisieren zu können, haben wir nun, ausgehend von 5-Phenyl-10,10-dimethyl-5,10-dihydroacridophosphoran 3a, das durch Cyclisierung von (2-Isopropenylphenyl)diphenylphosphoran erhalten wurde, das dreifach Isopropyliden-verbrückte Triphenylphosphoran 5a synthetisiert<sup>[4]</sup>. Abspaltung der Phenylgruppe in 3a mit Li in THF und Umsetzung des nach Hydrolyse isolierbaren sekundären Phosphans 4 mit Phosgen liefern das Chlorphosphoran 7a, das mit 2,6-Bis(isopropenyl)phenyllithium zum tertiären Phosphoran 8a reagiert. Dieses kann säurekatalysiert in guten Ausbeuten zu 5a cyclisiert werden.

Das analoge Arsan 9b ist im wesentlichen nach dem gleichen Schema zugänglich. Abweichend hierzu wird das durch die Li-Spaltung erhaltene Lithiumarsenid oxidativ zur cyclischen Arsinsäure 6 aufgearbeitet, die dann mit PCl<sub>3</sub> zum Chlorarsan 7b reduziert wird<sup>[5]</sup>. Analog lassen sich auch die verbrückten Derivate 10a, b darstellen. Von den durch Umsetzung von Diphenylchlorarsan bzw. -phosphoran mit 2,6-Bis(isopropenyl)phenyllithium hergestellten Verbindungen 11a, b kann jedoch nur 11a säurekatalysiert zu 10a cyclisiert werden<sup>[6]</sup>. 10b hingegen ist durch Cyclisierung des einfach verbrückten Arsans 9 erhältlich, das seinerseits aus 2-

[\*] Prof. Dr. D. Hellwinkel, Dipl.-Chem. A. Wiel, Dr. G. Sattler, Dr. B. Nuber

Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.