

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.

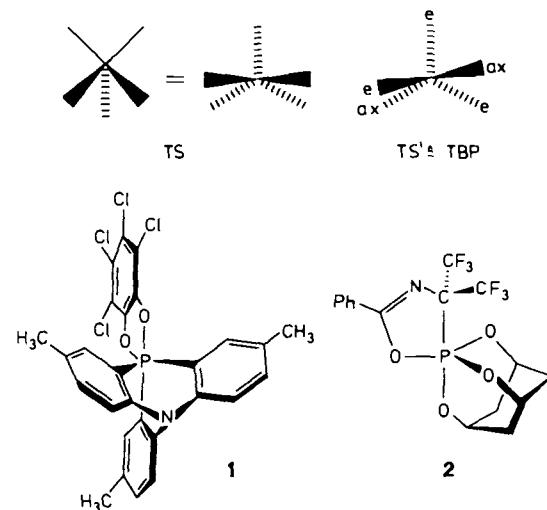
- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779–807; D. L. Boger, S. M. Weinreb: *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, CA, USA 1987; D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, 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: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (qm, J = 12 Hz, 1H, 10-H_{aa}), 1.0–1.5 (m, 4H, 6a-H, 7-H_{aa}, 8-H_{aa}, 9-H_{aa}), 1.15 (s, 3H, 6-CH_{3,eq}), 1.42 (s, 3H, 6-CH_{3,eq}), 1.65–1.9 (m, 3H, 7-H_{aa}, 8-H_{aa}), 2.19 (ddd, J = 11, 11, 3 Hz, 1H, 10a-H), 3.14 (dm, J = 13 Hz, 1H, 10-H_{eq}), 3.30 (s, 3H, n-CH₃), 3.31 (s, 3H, N-CH₃). – 7a: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (d, J = 6 Hz, 3H, 10-CH₃), 1.10 (s, 3H, 6-CH_{3,aa}), 1.04–1.19 (m, 1H), 1.30–1.49 (m, 2H), 1.44 (s, 3H, 6-CH_{3,eq}), 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-CH₃). – 9b: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.4–2.0 (m, 7H, 6a-H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H_{aa}), 0.95 (d, J = 6 Hz, 3H, 9-CH₃), 1.19 (s, 3H, 6-CH₃), 1.47 (s, 3H, 6-CH₃), 2.30 (dt, J = 3, 10 Hz, 1H, 10a-H), 3.18 (dq, J = 2–3, 12 Hz, 1H, 10-H_{eq}), 3.30 (s, 6H, N-CH₃). – 11a: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.66–0.90 (m, 1H, 10-H_{aa}), 0.96 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 8-CH₃), 0.90–1.30 (m, 2H, 7-H_{aa}, 9-H_{aa}), 1.17 (s, 3H, 6-CH_{3,aa}), 1.46 (s, 3H, 6-CH_{3,eq}), 1.34–1.60 (m, 2H, 6a-H, 8-H), 1.70–1.90 (m, 2H, 9-H_{aa}, 7-H_{aa}), 2.18 (td, J = 11.0, 3.0 Hz, 1H, 10a-H), 3.10–3.24 (m, 1H, 10-H_{eq}), 3.34 (s, 6H, N-CH₃). – 13b: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (td, J = 13.0, 11.0, 4.0 Hz, 1H, 10-H_{aa}), 1.05 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 7-CH₃), 1.18–1.35 (m, 2H), 1.21 (s, 3H, 6-CH_{3,aa}), 1.36–1.57 (m, 2H), 1.60 (s, 3H, 6-CH_{3,eq}), 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_{eq}), 3.31 (s, 6H, N-CH₃). – 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*₃-symmetrischen dreizähnigen mit einem *C*₂-symmetrischen zweizähnigen Liganden – hat das Phosphoran 1 keine ideale Turnstile-Geometrie TS^[1], sondern eine verzerrte trigonal-bipyramidal Struktur TS' ≈ TBP^[2]. Ähnliche Abweichungen vom Idealtyp TS sind auch für analog zusammengesetzte Phosphorane mit Adamantangerüst wie 2 bekannt^[3].



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^[4]. 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 PCl₃ zum Chlorarsan 7b reduziert wird^[5]. 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^[6]. 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.

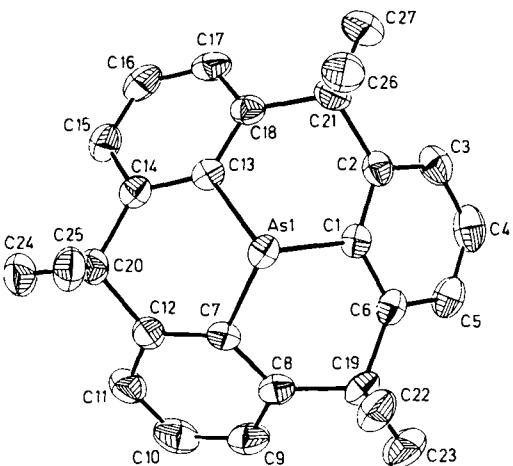
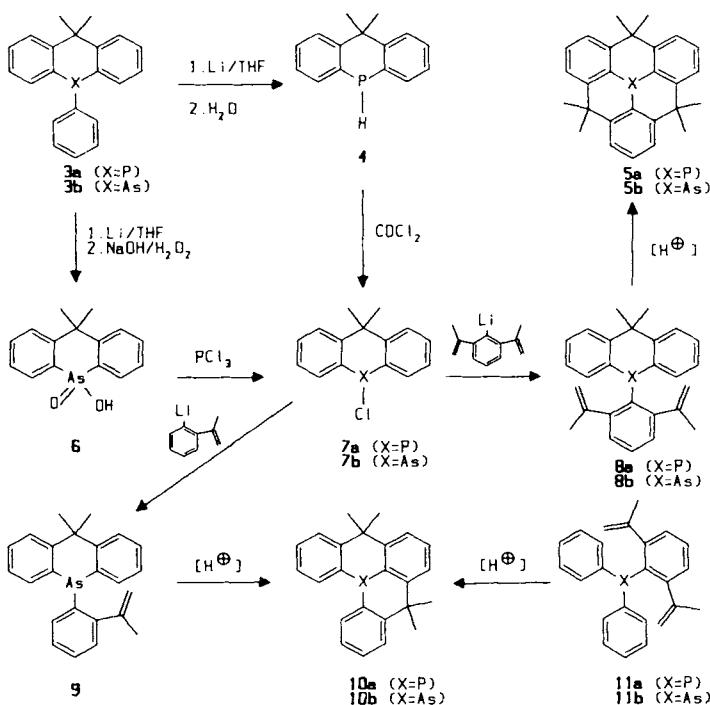


Abb. 1. Struktur von **5b** im Kristall (ohne H-Atome).

flexible Struktur sprechen, darüber hinaus aber keine weitergehenden Aussagen zulassen. Wir haben daher auch für **12** eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] durchgeführt, deren wichtigste Aussagen aus Tabelle 2 und Abbildung 2 hervorgehen. Danach hat sich auch hier im wesentlichen wie-

Isopropenylphenyllithium und **7b** zugänglich ist. Die strukturrelevanten NMR-Daten der neuen Verbindungen sowie deren Schmelzpunkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Schmelzpunkte, ^{31}P - und Methyl- 1H -NMR Signale ($CDCl_3$, δ -Werte rel. 85% H_3PO_4 bzw. TMS) der Verbindungen **3–10** und **12**.

	Fp [°C] [a]	^{31}P	Me_{eq}	Me_{ax}	$^5J(P,H)$ [b]
3a	134	–22.9	2.02	1.45	2.20 Hz
3b	140	–	2.07	1.49	–
4	[c]	–70.7	1.42	1.12	2.65 Hz
5a	287	–76.7	2.05	1.81	2.65 Hz
5b	311	–	2.05	1.89	–
6	286	–	1.30	–	–
7a	[d]	+63.4	1.70	1.45	[e]
7b	102	–	2.01	1.37	–
8a	133	–36.5	1.79	1.27	1.80 Hz
8b	125	–	2.00	1.29	–
9	141	–	2.07	1.48	–
10a	173	–54.6	2.05	1.61	2.60 Hz
10b	180	–	2.06	1.66	–
12	260	–63.3	2.08	1.78	–

[a] Sämtliche neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen: $\pm 0.3\%$. [b] Kopplung wird nur für die axialen Methylengruppen beobachtet [7]. [c] Kp = 140–150 °C/0.1 Torr. [d] Kp = 154 °C/0.1 Torr. [e] Signale sehr breit, daher keine $^5J(P,H)$ -Kopplung aufgelöst.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **5a, b** ergeben für Bindungsängen und -winkel nur geringfügige Abweichungen vom C_{3v} -Bautyp (Tabelle 2). Die Element-Aryl-Bindungen sind im Vergleich zu denen in Triphenylphosphoran (182.8 pm)^[18] und -arsan (195.7 pm)^[19] etwas verkürzt, die CPC- und CAsC-Bindungswinkel gegenüber denen in Triphenylphosphoran (103°) bzw. Triphenylarsan (100.1°) merklich verkleinert, was eine stärkere Pyramidalisierung der Zentralatome mit sich bringt. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **5b**^[10], die weitgehend mit der von **5a** übereinstimmt^[10].

Mit *o*-Chloranil in siedendem Benzol liefert **5a** unter Entfärbung das pentakoordinierte Phosphoran **12**. Dessen 1H -NMR-Spektrum zeigt selbst bei –60 °C nur zwei gleichintensive Methylsignale (Tabelle 1), die für eine in Lösung

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern) der neuen Verbindungen **5a, b** und **12**.

	5a ($X=P$)	5b ($X=As$)	12 ($X=P$)
X1-C1	181.0(2)	194.2(3)	180.3(3)
X1-C7	181.2(3)	194.2(3)	178.6(3)
X1-C13	181.5(2)	194.7(3)	175.4(4)
X1-O1	–	–	168.4(2)
X1-O2	–	–	192.1(2)
C1-X1-C7	98.0(1)	93.5(1)	97.8(1)
C1-X1-C13	98.2(1)	92.9(1)	100.2(1)
C7-X1-C13	97.5(1)	92.7(1)	105.5(2)
C7-X1-O1	–	–	136.6(1)
C13-X1-O1	–	–	116.5(1)
C1-X1-O1	–	–	86.0(1)
O1-X1-O2	–	–	83.3(1)
C1-X1-O2	–	–	167.2(1)
C7-X1-O2	–	–	85.2(1)
C13-X1-O2	–	–	90.8(1)

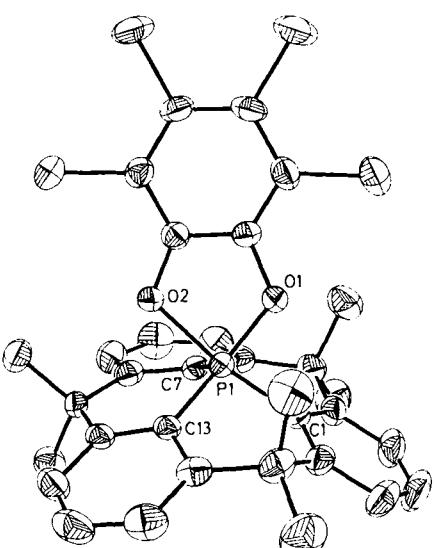


Abb. 2. Struktur von **12** im Kristall (ohne H-Atome).

der – wenn auch in stark verzerrter Form – das trigonal-bipyramidal Bauprinzip durchgesetzt, was sich insbesondere in einer sehr langen axialen (192.1 pm) neben einer normal langen äquatorialen P–O-Bindung (168.4 pm), des an sich symmetrischen zweizähnigen 1,2-Phenyldioxy-Liganden ausdrückt. Auch der dreizähnige Ligand zeigt trotz seiner großen Steifheit und inhärenten C_3 -Symmetrie eine klare Tendenz zur Bildung einer längeren axialen (180.3 pm) und zweier kürzerer äquatorialen (175.4 bzw. 178.6 pm) P–C-Bindungen, sowie eines größeren äq-äq- (105.5°) und zweier kleinerer äq-ax- CPC-Bindungswinkel (100.2 bzw. 97.8°).

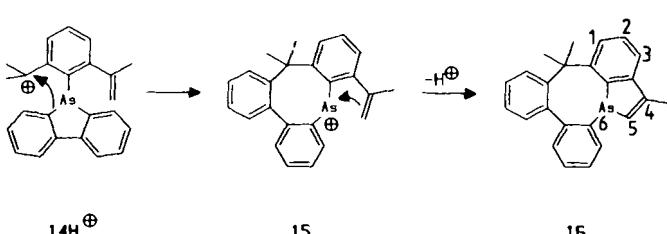
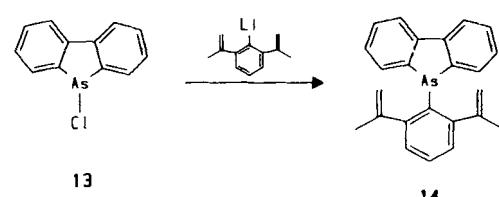
Bei Versuchen, analog der Cyclisierung von **8b** zu **5b** zu vergleichbaren Arsacyclen mit einer Null- oder einer Sauerstoff-Brücke zu kommen, stießen wir auf einen völlig anderen Reaktionstyp. Das aus 5-Chlordibenzarsol **13**^[11] und 2,6-Bis(isopropenyl)phenyllithium erhaltenen **14** liefert mit Methansulfonsäure in Eisessig ein Produkt, dessen ^1H -NMR-Spektrum drei Signale von Methylgruppen sowie ein Signal eines olefinischen Protons zeigt. Diese Daten (Tabelle 3) sind nur mit einem völlig unsymmetrischen Molekül vereinbar, in dem überdies eine Methylgruppe zu einer Olefinfunktion abgewandelt worden sein mußte.

Tabelle 3. Schmelzpunkte und strukturrelevante ^1H - und (in Klammern) ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte rel. TMS) der neuen Arsacycloleine **16**, **18**, **19** und **21**.

	Fp [$^\circ\text{C}$] [a]	Me _a	Me _b	Me _c	H _{olef.}
16	180	0.79 (36.59)	1.96 (33.10)	2.31 (18.73)	6.77
18	171	1.82 (33.98)	1.87 (32.11)	–	–
19	> 330	1.85 [b] (31.94)	–	–	–
21	135 (Zers.)	1.72 (34.53)	2.03 (30.87)	2.17 (18.79)	6.68

[a] Sämtliche neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen: $\pm 0.3\%$. [b] Zufällige Isochronie!

Ein unsymmetrisches Produkt entsteht, wenn der einleitende Angriff der protonierten Isopropenylgruppe von 14H^+ nicht, wie sonst üblich, an der *ortho*- sondern an der *ipso*-Position der Dibenzarsoleinheit stattfindet. Das resultierende und in ein achtgliedriges Ringsystem **15** eingebaute Arsanyliumzentrum kann dann das terminale C-Atom der zweiten Isopropenylgruppe angreifen, worauf die Bildung des neuartigen Heterocyclus **16** die Reaktionsfolge beschließt.



Endgültig beweisend hierfür ist die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10], die im wesentlichen eine nahezu planare Arsindoleinheit und einen zentralen Achtring in stark verzerrter Wannenkonformation zu erkennen gibt (Abb. 3). Bindungslängen und -winkel entsprechen weitgehend den Erwartungen für ein spannungsfreies Molekül^[12].

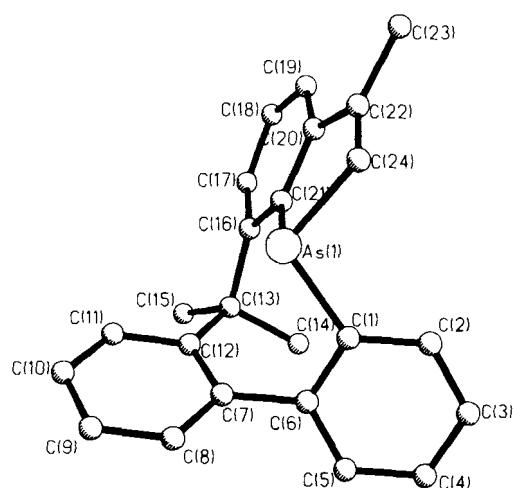
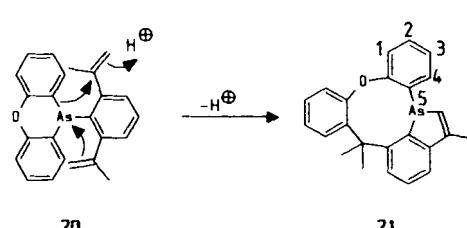
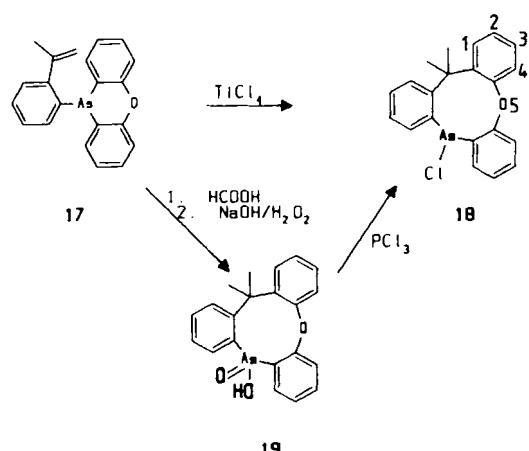


Abb. 3. Struktur von **16** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -Winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): As1-C1 195.2(2), As1-C21 194.6(2), As1-C24 191.8(4); C1-As1-C21 101.3(1), C1-As1-C24 105.1(1), C21-As1-C24 86.0(1).

Ein analoger *ipso*-Angriff einer aktivierten Isopropenylgruppe bei der Umsetzung von 10-(2-Isopropenylphenyl)-10*H*-phenoxarsin **17** mit TiCl_4 in Cyclohexan führt zum ringerweiterten Heterocyclus **18**. Dieser entsteht auch bei der PCl_3 -Reduktion^[15] des Oxiids **19**, das seinerseits bei der Ameisensäure-katalysierten Ringerweiterung von **17** (und oxidativer Aufarbeitung) erhalten wird. Schließlich kann man auch bei der Behandlung des aus 10-Chlor-10*H*-phenoxarsin^[13] und 2,6-Bis(isopropenyl)phenyllithium erhaltenen 10-[2,6-Bis(isopropenyl)phenyl]-10*H*-phenoxarsin-



sins **20** mit Ameisensäure ein Isomer isolieren, dessen spektroskopische Daten für den Heterocyclus **21** sprechen (Tabelle 3) und dessen Bildung man sich in gleicher Weise wie die von **16** als Folge einer Tandem-Ringerweiterung/Cyclisierung vorstellen kann.

Wir sind dabei zu prüfen, ob sich diese neuartige Ringerweiterung in Form einer 1,2-Phenylenmethylen-Einheit auch auf analoge Derivate anderer Hauptgruppenelemente (vor allem N, P, Sb, Si, C) übertragen lässt.

Eingegangen am 31. Januar 1990 [Z 3771/3772]

- [1] a) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem. 83* (1971) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10* (1971) 687; b) W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem. 73* (1978) 1; c) D. Hellwinkel, *ibid. 109* (1979) 1; d) P. Lemmen, R. Baumgartner, I. Ugi, F. Ramirez, *Chem. Scr. 28* (1988) 451.
- [2] D. Hellwinkel, W. Blaicher, W. Krapp, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber. 113* (1980) 1406.
- [3] H. L. Carell, H. M. Bermann, J. S. Ricci, W. S. Hamilton, F. Ramirez, J. F. Marecek, L. Kramer, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc. 97* (1975) 38.
- [4] Zu analogen Systemen mit Stickstoff- und Kohlenstoffzentren siehe: D. Hellwinkel, G. Aulrich, M. Melan, *Chem. Ber. 114* (1981) 86; D. Hellwinkel, M. Melan, *ibid. 107* (1974) 616.
- [5] S. Samann in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Bd XIII/8*, Thieme, Stuttgart 1978, S. 250.
- [6] **10a** wurde bereits von Chen et al. auf einem gänzlich anderen, weniger effektiven Weg erhalten: C. H. Chen, J. J. Doney, J. L. Fox, H. R. Russ, *J. Org. Chem. 50* (1985) 2914.
- [7] Gleiche Effekte wurden auch von Chen et al. beobachtet: Siehe [6] sowie dort zit. Lit.
- [8] J. J. Daly, *J. Chem. Soc. 1964*, 3799.
- [9] A. N. Sobolev, V. K. Belsky, N. Yu. Chernikova, F. Yu. Akhamadulina, *J. Organomet. Chem. 244* (1983) 129.
- [10] Kristallographische Daten: **5a**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.498(3)$, $b = 9.961(2)$, $c = 21.027(5)$ Å, $\beta = 102.83(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.052$, $R_w = 0.045$ für 3240 unabhängige beobachtete Reflexe. **5b**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 11.838(3)$, $b = 11.557(2)$, $c = 14.798(3)$ Å, $\beta = 90.13(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.04$, $R_w = 0.032$ für 3556 unabhängige beobachtete Reflexe. **12**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.918(7)$, $b = 28.32(1)$, $c = 11.036(5)$ Å, $\beta = 110.73(4)^\circ$, $Z \approx 4$, $R = 0.043$, $R_w = 0.037$ für 3561 unabhängige beobachtete Reflexe. **16**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.339(4)$, $b = 8.595(7)$, $c = 13.865(9)$, $\alpha = 99.90(6)$, $\beta = 99.80(5)$, $\gamma = 105.39(5)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.045$, $R_w = 0.04$ für 3937 unabhängige beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen-2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54475, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] J. A. Aeschlimann, N. D. Lees, N. P. McCleland, G. N. Nicklin, *J. Chem. Soc. 127* (1925) 66.
- [12] Vgl. A. Tschach, J. Heinicke: *Arsenoheterocyclen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1978.
- [13] V. I. Gavrilov, V. N. Khlebnikov, A. A. Komleva, B. D. Chernokalskii, *Zh. Obshch. Khim. 44* (1974) 2506; *Chem. Abstr. 82* (1975) 140 268 m.

Optisch aktive Deltacyclane und Deltacyclene durch enantioselektive Katalyse **

Von *Henri Brunner**, *Manfred Muschiol* und *Franz Prester*

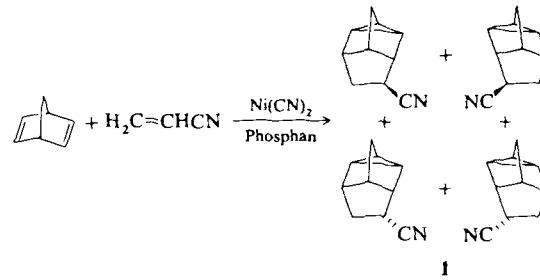
Norbornadien reagiert in Gegenwart von Katalysatoren mit Olefinen und Acetylenen unter Bildung von Deltacyclanen bzw. Deltacyclenen. Wir berichten hier, daß in diesen

[*] Prof. Dr. H. Brunner, M. Muschiol, Dipl.-Chem. F. Prester
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Asymmetrische Katalysen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 54. Mitteilung: H. Brunner, M. Muschiol, T. Wischert, J. Wiehl, *Tetrahedron Asymmetry 1* (1990) 159.

Reaktionen mit enantioselektiven Übergangsmetallkatalysatoren zum Teil außerordentlich hohe optische Induktionen erzielt werden können.

Für die Umsetzung von Norbornadien mit Acrylnitril zu **1** haben sich Phosphan-modifizierte Nickelcyanid-Katalysatoren bewährt¹¹. Die Reaktion von 3 mL Norbornadien mit 3 mL Acrylnitril und etwa 0.2 g Katalysator wird in einem Autoklaven 20 h bei 120 °C durchgeführt. Nach Abtrennung des Katalysators durch Filtration wird das Produkt **1** destilliert. Die Enantiomerenanalytik erfolgt nach der Verseifung der isomeren Nitrite **1** zu den Carbonsäuren und deren Überführung in die diastereomeren Menthylester, die sich gaschromatographisch auf einer 50-m-CP-Sil-88-Fame-Quarzkäpfilsäule trennen lassen¹². Mit $(PPh_3)_2Ni(CN)_2$ entsteht **1** in 70–80 % Ausbeute im Diastereomerenverhältnis 80:20. Zur enantioselektiven Steuerung wurden anstelle von PPh_3 die optisch aktiven Phosphane Diop¹³ und Norphos^{14, 5} eingesetzt. Während die chemische Ausbeute für Diop-haltige Katalysatoren bei einem Diastereomerenverhältnis von 60:40 quantitativ war, ging sie für Norphos-haltige Katalysatoren auf etwa 10 % zurück (Diastereomerenverhältnis 55:45). Die optischen Induktionen sind mit Norphos-haltigen Katalysatoren (12 und 15 % ee) etwas höher als mit Diop-haltigen Katalysatoren (4 und 3 % ee).



Im Gegensatz zur Reaktion mit Acrylnitril können bei der Umsetzung von Norbornadien mit Phenylacetylen keine Diastereomeren auftreten. Das Deltacyclen **2** besteht nur aus den beiden Enantiomeren. Für die Reaktion von Norbornadien mit Phenylacetylen sind in-situ-Katalysatoren aus $Co(acac)_3$, Diphos und Et_2AlCl eingesetzt worden^{16, 71}. Mit Norphos anstelle von Diphos läuft die Reaktion von ca. 1 mL Norbornadien mit 1 mL Phenylacetylen in THF bereits in 4 h bei 35 °C ab. Die Ausbeute an dem phenylsubstituierten Deltacyclen **2** ist quantitativ. Die optische Reinheit wurde gaschromatographisch an einer perpentylierten β -Cyclodextrin-Säule bestimmt¹⁸, auf der die Enantiomere von **2** basisliniengetrennt werden. Sie beträgt für Norphos-haltige Katalysatoren 98.4 % ee. (–)-**2** hat die kürzere, (+)-**2** die längere Retentionszeit. Bei Verwendung von (–)-Norphos entsteht überwiegend (–)-**2**. Dabei ist der Peak von (+)-**2** im Gaschromatogramm nach dem großen Peak von (–)-**2** nicht zu detektieren. (+)-Norphos-Katalysatoren ergeben überwiegend (+)-**2**. Im Gaschromatogramm dieser Proben erscheint der Peak des in geringer Menge vorhandenen (–)-**2** zuerst. Unter diesen Versuchsbedingungen läßt sich das Isomerenverhältnis von 0.8:99.2 entsprechend einer optischen Reinheit von 98.4 % ee bestimmen. Mit Diop-haltigen Kata-

