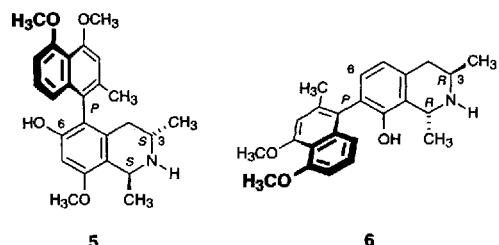


Schema 1. Oxidativer Abbau von Michellamin B 1. Reaktionsbedingungen:  
a)  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ , 1 h; b)  $\text{MeOH}$ ,  $\text{HCl}$ , 5 h; c)  $\text{MTPA-Cl}$ ,  $\text{NEt}_3$ , 1 h.

deutig als (*R*)-3-Aminobuttersäure 3 ( $t_{\text{R}} = 21.2$  min) und D-Alanin 4 ( $t_{\text{R}} = 15.6$  min) zugeordnet werden konnten, durch Koinjektion mit racemischen sowie enantiomerenreinen Standardproben.

Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes wurden auch die konfigurativ bekannten<sup>[10,11]</sup> Naphthylisoquinolin-Alkalioide Ancistrocladin 5 (1*S*,3*S*) und Dioncophyllin A 6 (1*R*,3*R*) den gleichen Abbaubedingungen unterworfen. Die



5

6

ausschließliche Bildung der Aminosäuren (*R*)-3 und D-4 in praktisch enantiomerenreiner Form (> 95:5) zeigt klar, daß beide Tetrahydroisoquinolin-Teile stereochemisch identisch sind. Dies schließt die obengenannten Stereoisomeren mit gleichen Konfigurationen an den Achsen, aber enantiomorphen Tetrahydroisoquinolin-Strukturen aus. Ferner widerlegt die Identifizierung beider Aminosäuren in ihrer (*R*)-konfigurierten Form klar das Stereoisomer 1a und zeigt damit eindeutig, daß Michellamin B die Stereostruktur 1b besitzt, d.h. mit (1*R*,3*R*,5*M*,1''*R*,5*S*'*P*)-Konfiguration. Und natürlich bestätigt dieses Ergebnis erneut und unabhängig die relativen *trans*-Konfigurationen in beiden heterocyclischen Systemen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse vervollständigen die Aufklärung der kompletten Struktur eines „dimeren“ Naphthylisoquinolin-Alkaloids. Danach ist Michellamin B 1b ein konstitutionell symmetrisches, aber heterochirales Kupplungsprodukt zweier zueinander atrop-diastereomerer Biaryl-Alkalioide. Diese beiden Naphthylisoquinolin-„Hälften“ sind formal weder charakteristische Ancistrocladaceae-artige Alkalioide (d.h. mit (*S*)-Konfiguration an C-3 und einer Sauerstoff-Funktion an C-6, wie z.B. in 2 und 5) noch typische Dioncophyllaceae-Alkalioide (d.h. mit (3*R*)-Konfiguration und ohne Sauerstoff-Funktion an C-6, wie in 6), sondern weitere „gemischte“ Ancistrocladaceae/Dioncophyllaceae-artige Hybride<sup>[17,12]</sup>, da sie mit ihrer (3*R*)-Konfiguration und einer Sauerstoff-Funktion an C-6 beide Eigenschaften miteinander verbinden.

Eingegangen am 20. März 1993 [Z 5941]

- [1] K. P. Manfredi, J. W. Blunt, J. H. Cardellina II, J. B. McMahon, L. L. Pannell, G. M. Cragg, M. R. Boyd, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 3402–3405.
- [2] Zur leichteren Vergleichbarkeit von Naphthylisoquinolin-Alkaloiden unterschiedlichen Kupplungstypen wird der Naphthalin-Teil, wie bereits früher eingeführt [13] und angewendet [1, 3, 4], so nummeriert, daß (im Gegensatz zu den IUPAC-Regeln) immer ein 2-Methyl-4,5-dioxy-Substitutionsmuster zugrunde gelegt wird, unabhängig von der Kupplungsposition.
- [3] G. Bringmann, R. Zagst, L. Aké Assi, *Planta Med.* **1991**, *57* (Suppl. 2), 96–97.
- [4] G. Bringmann, R. Zagst, H. Reuscher, L. Aké Assi, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 4011–4014.
- [5] G. Bringmann in *The Alkaloids*, Vol. 29 (Hrsg.: A. Brossi), Academic Press, New York, **1986**, S. 141–184.
- [6] G. Bringmann, T. Geuder, M. Rübenacker, R. Zagst, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 2067–2070.
- [7] G. Bringmann, F. Pokorny, M. Stäblein, L. Aké Assi, *Planta Med.* **1991**, *57* (Suppl. 2), 97.
- [8] G. Bringmann, F. Pokorny, M. Stäblein, M. Schäffer, L. Aké Assi, *Phytochemistry* **1993**, im Druck.
- [9] G. Bringmann, R. Weirich, D. Lisch, L. Aké Assi, *Planta Med.* **1992**, *58* (Suppl. 1), 703–704.
- [10] T. R. Govindachari, K. Nagarajan, P. C. Parthasarathy, T. G. Rajagopalan, H. K. Desai, G. Kartha, S. Lai Chen, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 1413–1417.
- [11] G. Bringmann, J. R. Jansen, H. Reuscher, M. Rübenacker, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 643–646.
- [12] G. Bringmann, R. Zagst, D. Lisch, L. Aké Assi, *Planta Med.* **1992**, *58* (Suppl. 1), 702–703.
- [13] G. Bringmann, M. Rübenacker, T. Geuder, L. Aké Assi, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3845–3847.

## Eine katalytische enantioselektive Michael-Addition eines Malonats an prochirale $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone\*\*

Von *Masahiko Yamaguchi\**, *Tai Shiraishi* und *Masahiro Hirama*

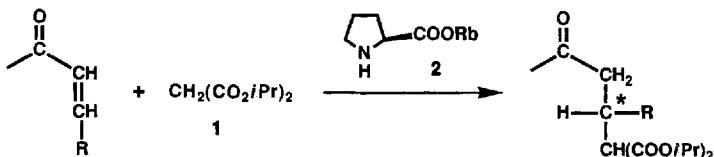
Auf dem Gebiet der katalytischen asymmetrischen Michael-Addition prochiraler Enolate an Aczeptoren sind in letzter Zeit Fortschritte erzielt worden, beispielsweise die enantioselektive Addition von Indan-1-on-2-carboxylat an Methylvinylketon<sup>[11]</sup>. Diese Reaktionen beruhen auf der Unterscheidung der beiden Seiten der enantiotopen Ebene des Michael-Donors durch chirale Katalysatoren. Dagegen waren bislang bei enantioselektiven Michael-Enolatadditionen an prochirale Aczeptoren nur wenige Erfolge zu verzeichnen, obwohl gerade diese Reaktion ein großes Potential zum Aufbau chiraler Kohlenstoffzentren hat<sup>[12]</sup>. Die herkömmlichen Methoden zeichnen sich durch eine hohe Substratspezifität aus; die erzielten Enantiomerenüberschüsse sind jedoch im allgemeinen nicht sehr hoch. Wir beschreiben hier die erste katalytische asymmetrische Michael-Addition eines einfachen Malonat-Ions an prochirale  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone mit Hilfe des leicht zugänglichen Rubidiumsalzes von L-Prolin 2<sup>[13]</sup>. Die erzielten optischen Ausbeuten sind für diesen Reaktionstyp bemerkenswert hoch, und die Methode kann mit einer ganzen Reihe von Aczeptoren durchgeführt werden, wobei Addukte mit vorhersagbarer absoluter Konfiguration erhalten werden.

Kürzlich<sup>[4]</sup> berichteten wir über die durch das Lithiumsalz von L-Prolin katalysierte Michael-Addition von Dimethyl-

[\*] Prof. Dr. M. Yamaguchi, T. Shiraishi, Prof. Dr. M. Hirama  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University  
Aoba, Sendai 980 (Japan)  
Telefax: Int. + 22/263-9207

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas Nr. 01649515).

malonat, die in Methanol racemische Gemische lieferte. Verwendet man dagegen Chloroform als Lösungsmittel, wurde eine deutliche asymmetrische Induktion beobachtet. Ferner zeigte das Rubidiumsalz **2**<sup>[5]</sup> im Vergleich zum entsprechenden Lithiumsalz eine bemerkenswert hohe katalytische Aktivität; die Verwendung von Malonsäurediisopropylester **1**<sup>[6]</sup> (Schema 1) führte zusätzlich zu höheren optischen Ausbeuten. Enantioselektivitäten bis zu 77% ee konnten mit 5 Mol-% Katalysator **2** erzielt werden (20 Mol-% **2** bei weniger reaktiven Substraten; vgl. Tabelle 1). Die Anwendbarkeit auf unterschiedliche Michael-Acceptoren, beispielsweise aliphatische und aromatische acyclische Enone, cyclische Enone sowie ungesättigte Aldehyde, ist ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich.



Schema 1. Die durch das Rubidiumsalz von L-Prolin **2** katalysierte asymmetrische Michael-Addition von Diisopropylmalonat **1** an prochirale Acceptor. Die Reaktion wird in CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eine Elementaranalyse<sup>[7]</sup> des verwendeten Katalysators **2** ergab, daß dieser Wasser enthält. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gegenwart von 4 Å-Molekularsieben beträchtlich herabgesetzt, während eine geringe Menge zugesetztes Wasser die Reaktion beschleunigt. Die Ausbeuten an Addukt waren gering, wenn 5–10 Mol-% Rubidiumsalz von *N*-Methyl-L-prolin und *N*-Benzyl-L-prolin oder L-Prolinol, L-Prolin, Pyrrolidin oder Triethylamin als Katalysator verwendet wurden. Demnach ist sowohl die sec-Amin- als auch die Metalcarboxylat-Gruppe von Verbindung **2** für die hohe katalytische Aktivität erforderlich. Da die Aktivitäten nicht mit den Basizitäten der verwendeten Amine korrelieren, beruht die Wirkung von **2** nicht allein auf der Basenfunktion, sondern beinhaltet zusätzlich eine gewisse Substrataktivierung.

Das Malonat **1** greift cyclische (*Z*)-Enone bevorzugt von der *Re*-Seite (Nr. 5, 6 in Tabelle 1) und acyclische (*E*)-Enone von der *Si*-Seite an (Nr. 1, 2, 4 und 8)<sup>[8]</sup>. Das bedeutet mit anderen Worten, daß der Angriff des Nucleophils immer auf der gleichen Seite der Enon-Ebene stattfindet und unabhän-

gig von der Konfiguration an der Doppelbindung ist (Abb. 1). Diese bevorzugte Angriffsrichtung ist auch in Reaktionen mit einem Nitroalkan beobachtet worden<sup>[9]</sup>. Die

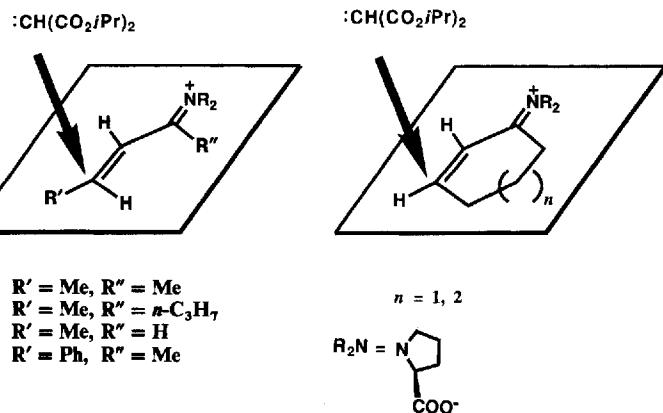


Abb. 1. Angriff des Malonat-Ions an einer postulierten Zwischenverbindung in der asymmetrischen Addition.

asymmetrische Induktion wird also eher durch die Unterscheidung der Seiten der enantiotopen Ebene des Acceptors hervorgerufen, als durch eine Erkennung der Unterschiede zwischen dessen jeweiligen β-Substituenten. Dadurch ist die Reaktion relativ unempfindlich gegenüber der Veränderung der Struktur von Acceptor und Donoren, woraus die breite Anwendbarkeit dieses asymmetrischen Prozesses resultieren könnte. Obwohl ähnliche Phänomene bei der diastereo-selektiven Michael-Addition an chirale, ungesättigte Amide<sup>[10]</sup> beschrieben wurden, sind uns für die Anwendung in katalytischen Prozessen keine Beispiele bekannt. Wir vermuten, daß die einschränkende Substratspezifität der konventionellen Reaktionen<sup>[2]</sup> zumindest teilweise auf die Verwendung von Methoden zur β-Substituentenerkennung zurückgeführt werden kann, die sehr empfindlich auf die Struktur von Acceptor und Donoren reagieren können.

Eine mögliche Erklärung für die beschriebene asymmetrische Induktion könnte die in nichtprotischen Lösungsmitteln stattfindende reversible Bildung eines Iminiumsalzes sein. In separaten Experimenten konnte gezeigt werden, daß Malonat mit hoher Reaktivität an ein ungesättigtes Iminiumsalz addiert. Wird das Iminiumsalz aus (*E*)-4-Phenyl-3-but-en-2-on und Pyrrolidin<sup>[11]</sup> in Gegenwart katalytischer

Tabelle 1. Katalytische asymmetrische Michael-Addition von **1** an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone.

Nr.	Aldhyd/Keton	t [h]	Ausb. [%] [a]	ee [%] [b]	[α] <sub>D</sub> [c]	Konfig.
1	( <i>E</i> )-CH <sub>3</sub> CH=CHCOCH <sub>3</sub>	21	71	76	+12.7°	S [d]
2	( <i>E</i> )-CH <sub>3</sub> CH=CHCO( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	46	73 [e]	74	+11.2°	S [f]
3	( <i>E</i> )-(n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )CH=CHCOCH <sub>3</sub>	7d	62	77	+8.0°	
4	( <i>E</i> )-PhCH=CHCOCH <sub>3</sub>	9d	79 [e]	53	+10.8°	S [d]
5	2-Cycloheptenon	59	91	59	+22.4°	R [d]
6	2-Cyclohexenon	46	87	49	+2.3°	R [d, g]
7	( <i>E</i> )-(n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )CH=CHCHO	17	58	41	+4.6°	
8	( <i>E</i> )-CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	3	63	35	+5.6°	S [f]

[a] Isolierte Ausbeuten. Die Strukturen der Addukte stimmen mit den <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Spektren überein; die Produkte ergeben auch korrekte Elementaranalysen. [b] Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse wurden die Addukte mit (2R,3R)-2,3-Butandiol zu den Ketalen umgesetzt, deren optische Reinheit dann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (400 und 600 MHz) bestimmt wurde. [c] Gemessen in Chloroform bei 22–26 °C, Konzentration c = 1.01–1.04. [d] Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurden die Addukte durch Decarboxylierung und Veresterung in bekannte Methylester überführt. Nr. 1: D. Enders, K. Papadopoulou, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 4967; Nr. 4: K. Tomioka, K. Yasuda, K. Koga, *ibid.* 1986, 27, 4611. Nr. 5: Wurde mit der in Fußnote [g] beschriebenen Verbindung verglichen. Nr. 6: G. H. Posner, M. Weitzberg, T. G. Hamill, E. Asirvatham, H. Cun-Heng, J. Clardy, *Tetrahedron* 1986, 42, 2919. [e] Es wurden 20 Mol-% **2** zugesetzt. [f] Das Produkt der Reaktion Nr. 8 wurde mit MeLi oder PrMgBr behandelt (THF, –78 °C) und oxidiert (Pyridiniumdichlorat oder Swern-Oxidation); dabei entstehen die Produkte von Nr. 1 bzw. 2. Alle drei Verbindungen haben die gleiche absolute Konfiguration. [g] Aus dem Addukt wurde durch Decarboxylierung und Veresterung Methyl-(*R*)-(+)-3-oxocyclohexanacetat synthetisiert und zur Ringerweiterung mit Diazomethan umgesetzt: T. J. Boer, H. J. Backer, *Org. Synth. Collect. Vol. 1963*, 4, 225. Nach Trennung der Regiosomere erhielt man Methyl-(*R*)-(+)-3-oxocycloheptanacetat,  $[\alpha]_D^{24} +21.4^\circ$  (c = 1.27, CHCl<sub>3</sub>).

Mengen Triethylamin mit Dimethylmalonat zur Reaktion gebracht, beobachtet man nach einigen Stunden bei 25 °C die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das 1,4-Addukt erhalten, das 1,2-Addukt konnte nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu beobachtet man unter den gleichen Bedingungen mit dem Enon selbst nahezu keine Reaktion.

### Experimentelles

Eine Mischung von **1** (1.30 mL, 6.72 mmol), 2-Cycloheptenon (0.50 mL, 4.48 mmol) und Katalysator **2** (46 mg, 0.22 mmol) wurde in 5 mL Chloroform bei 25 °C 59 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 N HCl beendet; nach Standardaufarbeitung erhielt man Diisopropyl-(+)-(3-oxocycloheptyl)malonat (1.21 g, 98%).

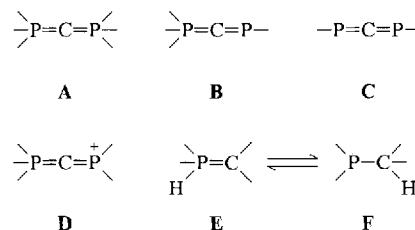
Eingegangen am 15. März 1993 [Z 5930]

- [1] Neuere Beispiele: G. Desimoni, P. Quadrelli, P. P. Righetti, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2927; H. Brunner, H. Zintl, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 841; E. W. Dehmlow, V. Knuifinck, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 283; H. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295.
- [2] Akzeptable Enantiomerenüberschüsse sind mit Chalcon und verwandten Verbindungen erzielt worden: A. Sera, K. Takagi, H. Katayama, H. Yamada, K. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1157; N. Iwasawa, T. Yura, T. Mukaiyama, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1197; A. Loupy, J. Sansoulet, A. Zaparucha, C. Merienne, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 333; C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, C. Boga, A. Fava, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 7. Ausnahmen: Die folgenden Arbeiten beschreiben jeweils die Reaktionen eines einzelnen Michael-Acceptors, bei denen mäßige Enantiomerenüberschüsse erzielt wurden; die Übertragbarkeit der Reaktionen auf andere Acceptoren wird nicht gezeigt: M. Takasu, H. Wakabayashi, K. Furuta, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6943; Y. Hayashi, K. Otaka, N. Saito, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2122.
- [3] Verwendung von Prolin in asymmetrischen, intramolekularen Aldolreaktionen: U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496; Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615. Verwendung von Prolin in asymmetrischen Michael-Additionen: R. B. Woodward, E. Logusch, K. P. Nambiar, K. Sakan, D. E. Ward, B.-W. Au-Yeung, P. Balaram, L. J. Browne, P. J. Card, C. H. Chen, R. B. Chênevert, A. Fliri, K. Frobel, H.-J. Gais, D. G. Garratt, K. Hayakawa, W. Heggie, D. P. Hesson, D. Hoppe, I. Hoppe, J. A. Hyatt, D. Ikeda, P. A. Jacobi, K. S. Kim, Y. Kobuke, K. Kojima, K. Krowicki, V. J. Lee, T. Leutert, S. Malchenko, J. Martens, R. S. Matthews, B. S. Ong, J. B. Press, T. V. Rajan Babu, G. Rousseau, H. M. Sauter, M. Suzuki, K. Tatsuta, L. M. Tolbert, E. A. Truesdale, I. Uchida, Y. Ueda, T. Ueyhara, A. T. Vasella, W. C. Vladuchick, P. A. Wade, R. M. Williams, H. N.-C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3210; A. P. Kozikowski, B. B. Mugrage, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2274. Die korrespondierenden Alkalimetallsalze sind jedoch nicht in der asymmetrischen Synthese verwendet worden.
- [4] M. Yamaguchi, N. Yokota, T. Minami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1088.
- [5] Um in Chloroform vernünftige Ausbeuten des optisch aktiven Michael-Adduktes zu erhalten, mußten 100 Mol-% des Lithiumsalzes eingesetzt werden. Bei Verwendung von 10 Mol-% des Natrium- oder Kaliumsalzes von Prolin wurden die Addukte in hohen chemischen, aber geringen optischen Ausbeuten erhalten.
- [6] Die Reaktion von Dimethylmalonat in Gegenwart von 10 Mol-% **2** ergab nach 15 h das (*R*)-Addukt in 88% Ausbeute, 40% ee. Der Di-*tert*-butylester ergab nach 63 h das (*R*)-Addukt in 39% Ausbeute, 65% ee.
- [7] Der Katalysator **2** kann leicht durch Umsetzung jeweils eines Äquiv. L-Prolin mit Rubidiumhydroxid-Monohydrat (Kanto Chemical Co.) in Methanol bei 25 °C nach 1–3 h Reaktionszeit erhalten werden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird **2** bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Fp. 269–271 °C (Zers.);  $[\alpha]_D^{23} = -61.2^\circ$  ( $c = 0.99$ , MeOH); korrekte Elementaranalyse für  $C_8H_{16}NO_2Rb \cdot 1/2H_2O$ .
- [8] Obwohl **1** von der *Re*-Seite von (*E*)-4-Phenyl-3-but-en-2-on (Nr. 4) angegriffen ist, dieser scheinbare Widerspruch lediglich eine Frage der Nomenklatur; die Richtung der asymmetrischen Induktion ist mit der der anderen acyclischen Michael-Acceptor identisch (Abb. 1).
- [9] Die Umsetzungen von 2-Cyclohexenon sowie (*E*)-3-Penten-2-on mit 2-Nitropropan in Gegenwart von 5 Mol-% **2** ergaben nach 24 h die Addukte nach dem gleichen Modus der asymmetrischen Induktion in 58% ee (61% Ausbeute) bzw. 69% ee (48% Ausbeute). Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [10] W. Oppolzer, H. J. Löher, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2808; W. Oppolzer, G. Poli, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4717.
- [11] Das Iminiumsalz wurde durch Umsetzung des Enons mit Pyrrolidin-perchlorat in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin in Methanol bei 25 °C hergestellt: N. J. Leonard, J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3021.

### Das „Phosphonioyl(phosphorandiyl)carben“ $[(iPr_2N)_2P(H)CP(NiPr_2)_2]^+$ als Quelle neuartiger Diphosphaallene mit Ylid-Struktur: die ersten Carbodiphosphorane mit H-substituiertem Phosphor \*\*

Von Michèle Soleilhavoup, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand\*

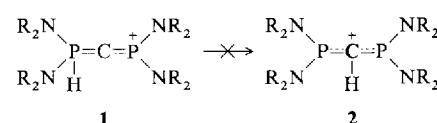
Wir haben die Reihe der bekannten Diphosphaallene, die entweder ylidische und/oder echte Doppelbindungen enthalten, also zu den Typen **A**<sup>[1]</sup> **B**<sup>[2]</sup> oder **C**<sup>[3]</sup> gehören, kürzlich um ein weiteres Glied, die Titelverbindung **1**, ergänzt, deren Struktur sich am besten durch Grenzformel **D**<sup>[4]</sup> wiedergeben läßt. Ylide des Typs **E**, die P-H-Bindungen enthalten, sind dagegen rar, und meistens stehen sie mit der Alkylphosphan-Struktur **F** im Gleichgewicht<sup>[5]</sup> (Schema 1). Wir be-



Schema 1.

richten nun über die Synthese und Umlagerung der ersten Carbodiphosphorane (Diphosphorandiylmethane) mit P-H-Bindungen sowie über die Deprotonierung des Phosphonioyl(phosphorandiyl)carbens **1**, die zu einem neuartigen Diphosphaallen des Typs  $\overset{+}{P}=\overset{\backslash}{C}=\overset{/}{P}$  führt, das als Intermediat auftritt.

**1** erwies sich überraschenderweise als stabil gegenüber einer möglichen Wanderung des Wasserstoffatoms zum zentralen Kohlenstoff, obwohl Ergebnisse von Berechnungen des Wasserstoff-Analogons von **1** (H statt iPr) voraussagten, daß Form **2** um 54 oder 70 kJ mol<sup>-1</sup> (SCF- bzw. MP2-Verfahren<sup>[6]</sup>) stabiler ist als Form **1** (Schema 2). Diese Beobach-



Schema 2. Gegenion  $CF_3SO_3^-$  (Tf), R = iPr.

tung war für uns nun Anlaß, **1** mit einem Nucleophil umzusetzen, in der Hoffnung, dabei ein Carbodiphosphoran mit einer P-H-Bindung zu erhalten. In der Tat reagierte **1**-Tf mit Natriumtetrafluoroborat zum gewünschten Carbodiphosphoran **3**. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Dublett (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 951.8 Hz) von Dubletts (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32.9 Hz) von Dubletts (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.0 Hz) von Quintetts (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17.8 Hz), zentriert bei δ = + 59.5, und ein Dublett (<sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 524.2 Hz) von Dubletts (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32.9 Hz) von Dubletts (<sup>3</sup>J<sub>PF</sub> = 15.3 Hz) von Quintetts (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.1 Hz), zentriert bei δ = 9.2, was ein

[\*] Dr. G. Bertrand, M. Soleilhavoup, Dr. A. Baceiredo  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33/5 33 00 3003

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Ahlrichs, Karlsruhe, für die Mitteilung unveröffentlichter Rechenergebnisse und Dr. Reed für anregende Diskussionen.