

die *cis*-ständig zueinander in 2-Position eine Arylmethyl- und in 3-Position eine Hydroxygruppe tragen, in sehr guten Ausbeuten direkt zugänglich. Naturstoffe aus dieser Klasse sind als anti-fungale^[14] und antibiotische Wirkstoffe^[15] bekannt.

Untersuchungen zum Verständnis der hohen Regio- und Diastereoselektivitäten auf mechanistischer Grundlage sind im Gange. Bei der Frage nach der Regioselektivität kann man sich dabei auf analoge Untersuchungen^[2] stützen. Zur Erklärung der einfachen Diastereoselektivität liegt es nahe, die Vorzugskonformation eines mutmaßlichen 1,4-Triplett-Diradikals beim „intersystem crossing“ (ISC) heranzuziehen^[16]. Allerdings wird diese Betrachtungsweise dadurch erschwert, daß die Retrosplattung eines 1,4-Diradikals mit der Ringbildung konkurrieren kann. Möglicherweise erhalten wir durch temperaturabhängige Bestimmung der Selektivität einige Hinweise hierzu^[17]. In weiteren Studien untersuchen wir derzeit den Einfluß der Aldehydkomponente und die faciale Diastereoselektivität.

Experimentelles

In einem Quarzrohr wurden 1.5 mmol Benzaldehyd (159 mg, 152 µL) und 3.0 mmol 2 in 10 mL Acetonitril gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde die in Tabelle 1 angegebene Zeit *t* bestrahlt ($\lambda = 300$ nm; Lichtquelle: Rayonet RPR 3000). Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschicht- und gaschromatographisch verfolgt. Nach der Bestrahlung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Regioisomerenverhältnis im Rohprodukt wurde gaschromatographisch bestimmt und die einfache Diastereoselektivität (d.r.) ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Durch Säulenchromatographie (Flashchromatographie, Cyclohexan/Essigester-Gradient) wurde das überschüssige Enamid zurückgewonnen und das gewünschte Oxetan erhalten. Die Diastereomere 3a und 4a sowie 3b und 4b konnten vollständig getrennt werden.

Eingegangen am 24. November 1995 [Z 8593]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen • Enamine • Oxetane • Paternò-Büchi-Reaktionen • Photochemie

- [1] Neuere Übersichtsartikel zur Paternò-Büchi-Reaktion: a) J. Mattay, R. Conrad, R. Hoffmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E21c, 1995, S. 3133–3178; b) J. A. Porco, S. L. Schreiber in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. Trost), Pergamon, Oxford, 1991, S. 151–192; c) H. A. J. Carless in *Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: W. M. Horspool), Plenum, New York, 1984, S. 425–487; d) G. Jones, II in *Organic Photochemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: A. Padwa), Dekker, New York, 1981, S. 1–123.
- [2] N. Khan, T. H. Morris, E. H. Smith, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1991, 865–870. Hier finden sich auch Literaturhinweise auf weitere regioselektive Paternò-Büchi-Reaktionen von monosubstituierten Alkenen.
- [3] a) S. H. Schroeter, C. M. Orlando, Jr., *J. Org. Chem.* 1969, 34, 1181–1187; b) Y. Araki, J. I. Nagasawa, Y. Ishido, *Carbohydr. Res.* 1981, 91, 77–84.
- [4] Einige neuere Beispiele: H. Xianming, R. M. Kellogg, *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, 6, 1399–1408; P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, M. Pineschi, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7089–7092; M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, *ibid.* 1994, 35, 761–764.
- [5] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1554–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1531–1546, zit. Lit.
- [6] Übersichtsartikel: a) J. Gante, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1780–1802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1699–1720; b) B. Weidmann, *Chimia* 1991, 45, 367–376; c) J. R. Huff, *J. Med. Chem.* 1991, 34, 2305–2314.
- [7] a) H. Breederveld, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1960, 79, 401–407; b) O. Meth-Cohn, K. T. Westwood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 1173–1182.
- [8] R. S. Schulz, H. Hartmann, *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 303–309.
- [9] a) Aromatische Heterocyklen: D. R. Julian, G. D. Tringham, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1973, 13; T. Nakano, C. Rivas, C. Perez, J. M. Larrauri, *J. Heterocycl. Chem.* 1976, 13, 173–174; C. Rivas, R. A. Bolivar, *ibid.* 1976, 13, 1037–1040; T. Nakano, W. Rodriguez, S. Z. de Roche, J. M. Larrauri, C. Rivas, C. Perez, *ibid.* 1980, 17, 1777–1780; b) Dihydrooxazole: K.-H. Scholz, H.-G. Heine, W. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1467–1470; M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1023–1026; M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, R. Vaßen, *ibid.* 1988, 121, 971–976.
- [10] D. Döpp, H. R. Memarian, M. A. Fischer, A. M. J. van Eijk, C. A. G. O. Varma, *Chem. Ber.* 1992, 125, 983–984; D. Döpp, M.-A. Fischer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, 114, 498–503.
- [11] In den Gleichungen ist jeweils nur eines der beiden Enantiomere dargestellt.
- [12] G. A. Kraus, K. Neuschwander, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 4791–4792.

- [13] a) T. Bach, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 1855–1858; b) *Liebigs Ann.* 1995, 1045–1053.
- [14] (+)-Preussin: R. E. Schwartz, J. Liesch, O. Hensens, L. Zitano, S. Honeycutt, G. Garrity, R. A. Fromtling, J. Onishi, R. Monaghan, *J. Antibiot.* 1988, 41, 1774–1779.
- [15] (–)-Anisomycin: B. A. Sobin, F. W. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 4053.
- [16] Übersichtsartikel: A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 70–75.
- [17] Zur Ableitung von mechanistischen Details aus der temperaturabhängigen Diastereoselektivität bei der Paternò-Büchi-Reaktion siehe: H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. W. Plath, J. Runsink, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5367–5373.

[5 + 2]-Cycloaddition eines cyclischen N-Phosphino-1-azadiens: Synthese, Struktur und Reaktivität des ersten siebengliedrigen Iminophosphorans**

José Barluenga*, Miguel Tomás, Klaus Bieger, Santiago García-Granda und Rafael Santiago-García

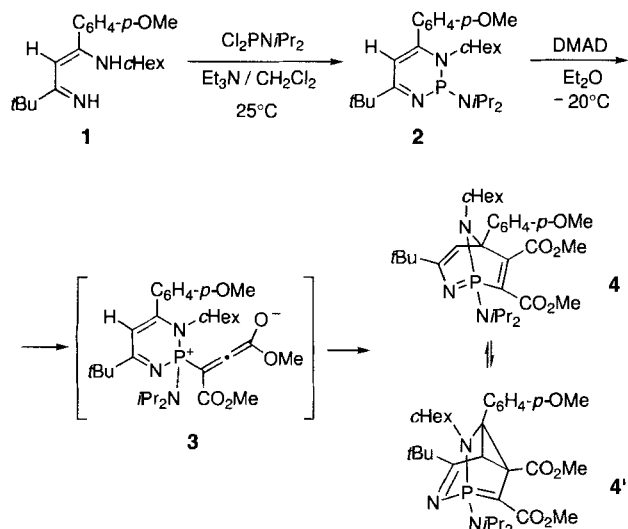
Trotz der Bedeutung siebengliedriger Carbocyclen ist die [5 + 2]-Cycloaddition erst wenig entwickelt^[1], und in den meisten Fällen sind kationische Pentadienyl-derivate beteiligt^[2]. Die Synthese siebengliedriger Heterocyclen durch 1,5-Dipolare Cycloadditionen ist unseres Wissens völlig unbekannt^[3]. Es wurde bisher nur von einer intramolekularen Abfangreaktion eines Vinylthiocarbonyl-S-sulfids (1,5-Dipol) mit einem Alken berichtet^[4]. Die besonderen chemischen Eigenschaften von Phosphor in Verbindungen führten uns dazu, α,β -ungesättigte, N-phosphinosubstituierte Imine (N-Phosphino-1-azadiene) als mögliche 1,5-Dipole zu untersuchen. Unsere Hoffnungen wurden durch die kürzlich gemachten Entdeckungen bestärkt, daß Phosphaimine^[5] und mehrere Phosphino-1,3-Dipole^[6] mit aktivierten Alkenen oder Alkinen als 1,3- bzw. 1,4-Dipole reagieren. Wir berichten hier, wie 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaphosphinin 2 in einer [5 + 2]-Cycloaddition mit Dimethylacetylendicarbonylat (DMAD) neue Phosphaheterocyclen bildet, sowie über die neuartige Struktur und Reaktivität dieser Produkte^[7].

2 kann quantitativ nach Literaturvorschrift^[8] durch Kondensation des 4-Amino-1-azadiens 1 mit Dichlor(diisopropylamino)phosphan erhalten werden (Schema 1). Wird 2 bei -20°C in Ether mit DMAD umgesetzt, so erhält man ein einziges Reaktionsprodukt (³¹P-NMR: $\delta = 48.2$). Die Substanz wurde als Bicyclo[3.2.1]-2,8-diaza-1-phospha-octa-1,3-trien 4 identifiziert und weist eine neuartige Iminophosphoranstruktur^[9] auf. Die bisher beipiellose 1,5-Dipolare Cycloaddition beginnt vermutlich mit einem nucleophilen Angriff des Phosphorzentrums am Acetylen, wobei das Intermediat 3 in einer 1,7-Elektrocyclisierung weiter zu 4 reagiert (Schema 1).

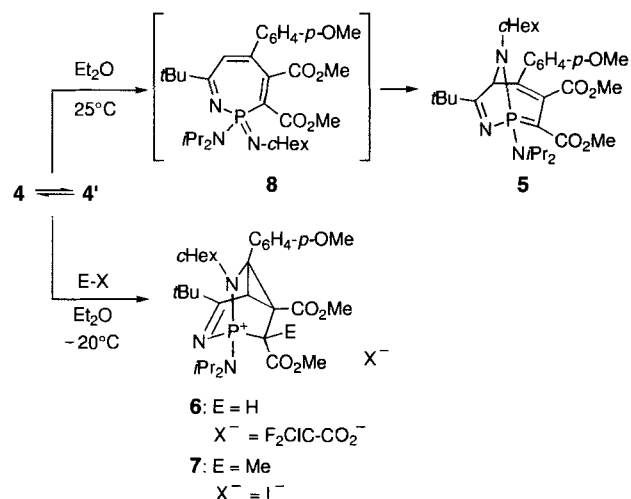
Um letzte Zweifel an der Struktur von 4 auszuräumen, wurde an einem bei -20°C aus Ether/Hexan erhaltenen Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[10]. Der

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. M. Tomás, Dr. K. Bieger
Instituto Universitario de Química Organometálica Enrique Moles
Unidad Asociada C. S. I. C.
Universidad de Oviedo
Julán Clavería 8, E-33071 Oviedo (Spanien)
Telefax: Int. + (348) 510 34 50
Dr. S. García-Granda, R. Santiago-García
Departamento de Química Física y Analítica

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICYT (Projekt PB92-1005) und von der Europäischen Gemeinschaft (Stipendium für K. B.; Vertrag Nr. ERBCHICT941732) unterstützt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden von S. G.-G. und R. S.-G. durchgeführt.



Schema 1. Synthese des Diazaphosphinins **2** und der phosphorhaltigen bi- und tricyclischen Verbindungen **4** bzw. **4'**.



Schema 2. Bildung des Phosphor-ylids **5** und der Phosphoniumsalze **6** und **7** aus **4** und **4'**.

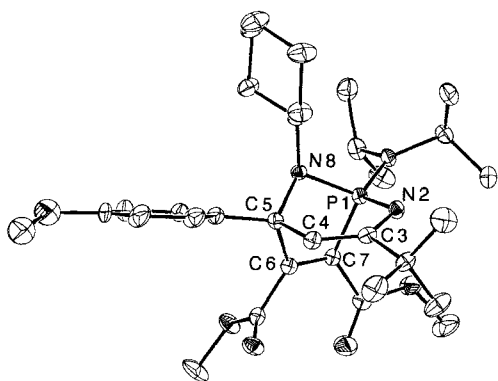


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-N2 159.7(3), P1-N8 167.8(3), P1-C7 177.2(3), N2-C3 138.7(4), C3-C4 136.6(5), C4-C5 153.2(4), C5-C6 153.5(4), C5-N8 150.1(4), C6-C7 135.1(4); C4-C5-C6 96.1(2), P1-C7-C6 104.6(1), P1-C7-CO 127.3(2), C6-C7-CO 122.0(3).

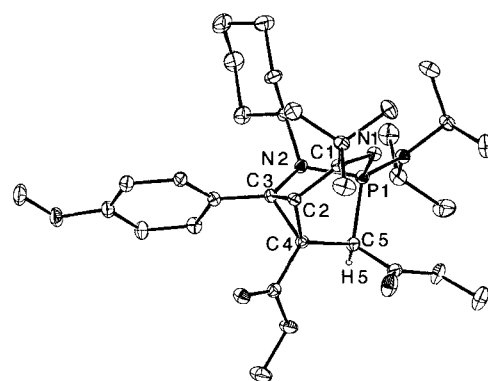


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-N1 163.9(6), P1-N2 165.8(6), P1-C5 180.9(7), N1-C1 130.8(8), C1-C2 147.6(9), C2-C3 157.4(9), C2-C4 153.4(9), N2-C3 146.3(8), C3-C4 151.7(9), C4-C5 151.3(9); C4-C2-C3 58.4(4), C4-C3-C2 59.5(4), C2-C4-C3 62.1(4).

C4-C6-Abstand (228.05 pm) ist signifikant verkürzt, und der C4-C5-C6-Winkel (96.1°) sowie die nichtplanare Anordnung an C7 (Winkelsumme: 353.9°) sprechen für ein Gleichgewicht zwischen den Valenzisomeren **4** und **4'** im Feststoff^[11].

Verbindung **4** ist thermisch labil und lagert sich den ^{31}P -NMR-Spektren zufolge bei Raumtemperatur in Lösung quantitativ in das Phosphor-ylid **5** (^{31}P -NMR: $\delta = 56.5$) um (Schema 2)^[12]. Wir haben die Reaktivität von **4** gegenüber Elektrophilen wie Chlordifluoressigsäure und Methyljodid getestet. Interessanterweise erfolgte die Reaktion (CH_2Cl_2 , -20°C) glatt an dem dem Phosphoratom benachbarten Kohlenstoffatom, wobei **6** ($\text{E} = \text{H}$) bzw. **7** ($\text{E} = \text{Me}$) gebildet wurden (Schema 2). Die Umwandlungen scheinen über das Valenzisomer **4'** zu verlaufen. Damit könnte die Bildung von **5** auch als Cyclopropan-spaltung von **4'** mit anschließender intramolekularer Michael-Addition des Intermediats **8** aufgefaßt werden^[13]. Die Abfangreaktionen am Ylidkohlenstoffatom von **4'** unter Bildung von **6** und **7** verlaufen stereoselektiv, was auch durch die sterische Hinderung der einen Molekülseite durch die Ester- und die *tert*-Butylgruppen erklärt werden kann. **6** kristallisierte gemeinsam mit einem Molekül Chlordifluoressigsäure, wie nach einer Einkristallstrukturanalyse festgestellt werden konnte (Abb. 2)^[10].

Wir berichteten von der ersten [5 + 2]-Heterocycloaddition einer neutralen Verbindung, nämlich eines phosphorhaltigen 1,5-Dipols, sowie den ungewöhnlichen Umlagerungen des dabei gebildeten bicyclischen Iminophosphorans. Die nach einer Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen und -winkel legen ein Gleichgewicht zwischen **4** und **4'** im Feststoff nach Art der Norcaradien-Cycloheptatrien-Umlagerung nahe. Außerdem ist bemerkenswert, daß alle hier angegebenen Umwandlungen zur Isolierung neuer und ungewöhnlicher Strukturen (**4**, **5**, **6**, **7**) in hohen Ausbeuten führten.

Experimentelles

Zu einer Lösung von Dichlor(diisopropylamino)phosphan (3.12 g, 15.4 mmol) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ (20 mL/5 mL) wurden bei 0°C langsam 4.85 g (15.4 mmol) Aminoaziden **1**^[14] gegeben. Nach sechsstündigem Rühren bei 20°C wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Amin im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Salze wurden abfiltriert und das Dihydrophosphinin **2** (^{31}P -NMR: $\delta = 57.9$) nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als gelbes Öl erhalten (6.40 g, 94%), das ohne Reinigung weiter umgesetzt werden konnte.

Zu einer gut gerührten Lösung von **2** (1.41 g, 3.2 mmol) in Ether (30 mL) ließ man bei -20°C eine Lösung von DMAD (0.45 g, 3.2 mmol) in 5 mL Ether tropfen. Die Mischung wurde 12 h bei -20°C gehalten. Dann wurden die Verbindungen **4**–**7** wie folgt synthetisiert: 1) Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Behandeln des Rückstands mit Hexan bei -20°C ergab **4** [1.5 g, 80%, ^{31}P -NMR: $\delta = 48.2$, Schmp. 106 – 109°C (Zers.)] als gelb-orangefarbene Kristalle. 2) Die Lösung wurde

einen Tag bei 20–25 °C gelagert, im Vakuum eingeeignet und der Rückstand aus Ether/Hexan kristallisiert, wobei **5** [1.4 g, 75%, ^{31}P -NMR: $\delta = 56.5$, Schmp. 134–136 °C (Zers.)] als gelber Feststoff anfiel. **3**) Die Reaktionslösung wurde 15 min bei –20 °C mit einem Überschuß an Difluorochloressigsäure bzw. Methyljodid gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisieren aus Ether ergab die Verbindungen **6**: $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ [1.8 g, 66%, ^{31}P -NMR: $\delta = 46.4$, Schmp. 115 °C (Zers.)] bzw. **7** [1.7 g, 73%, ^{31}P -NMR: $\delta = 48.5$, Schmp. 165–170 °C (Zers.)] als farblose Kristalle. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten (75 MHz):

4: ($[\text{D}_8]\text{THF}$, –30 °C) $\delta = 167.1$ (s, N–C=C), 166.1 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 18.0$ Hz, C=O), 165.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.0$ Hz, C=O), 161.9 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 137.5 (d, $^2J(\text{PC}) = 11.3$ Hz, PCC), 133.9 (s, C_{Ar}), 132.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.5$ Hz, CC_{Ar}), 131.0 (s, C_{Ar}), 115.9 (s, C_{Ar}), 114.0 (s, C_{Ar}), 96.5 (d, $^1J(\text{PC}) = 129.2$ Hz, PC), 84.6 (d, $^3J(\text{PC}) = 13.2$ Hz, CH), 67.2 (d, $^2J(\text{PC}) = 13.2$ Hz, CC_{Ar}), 56.6 (s, $\text{OCH}_3 + \text{NCH}$), 53.4 (s, OCH_3), 52.8 (s, OCH_3); 48.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.6$ Hz, NCH), 48.3 (s, NCH) 40.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 22.3$ Hz, CMe_3), 36.6 (s, CH_2), 33.3 (s, CH_2), 30.8 (s, $3 \times \text{CH}_3$), 29.3 (s, CH_2), 29.0 (s, CH_2), 27.7 (s, CH_2), 27.2 (s, CH_3), 25.7 (s, CH_3), 22.6 (s, CH_3), 22.1 (s, CH_3).

5: (CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 181.4$ (d, $^2J(\text{PC}) = 5.6$ Hz, C=N), 169.4 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 19.4$ Hz), 165.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.4$ Hz, C=O), 157.3 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 135.1 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.2$ Hz, CC_{Ar}), 131.7 (s, CC_{Ar}), 130.2 (s, C_{Ar}), 112.8 (s, C_{Ar}), 104.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.1$ Hz), 62.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 20.1$ Hz, NCH), 54.6 (s, OCH_3), 53.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.0$ Hz, CH), 52.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 148.4$ Hz, PC), 51.0 (s, OCH_3), 49.8 (s, OCH_3), 47.8 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 5.6$ Hz, NCH), 37.2 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 20.8$ Hz, CMe_3), 32.4 (d, 6.3 Hz, CH_2), 29.5 (s, CH_2), 28.1 (s, $3 \times \text{CH}_3$), 26.1 (s, CH_2), 26.0 (s, CH_2), 25.4 (s, CH_2), 22.7 (d, $^3J(\text{PC}) = 2.1$ Hz, $2 \times \text{CH}_3$), 22.6 (s, $2 \times \text{CH}_3$).

7: (CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 205.3$ (d, $^2J(\text{PC}) = 8.6$ Hz, C=N), 165.8 (s, C=O), 164.2 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.3$ Hz, CO), 160.1 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 132.4 (s, C_{Ar}), 130.2 (s, C_{Ar}), 120.4 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.6$ Hz, C_{Ar}), 114.5 (s, C_{Ar}), 113.1 (s, C_{Ar}), 57.8 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.2$ Hz, NCH), 56.1 (s, NCH), 55.0 (s, OCH_3), 53.2 (s, OCH_3), 53.0 (s, OCH_3), 49.7 (br., $2 \times \text{NCH}$), 43.9 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 19.6$ Hz, CMe_3), 40.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 72.8$ Hz, PC), 38.9 (s, PCC), 34.9 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 28.2$ Hz, CH), 32.6 (d, CH_2), 30.4 (d, CH_2), 26.9 (s, $3 \times \text{CH}_3$), 25.8 (s, CH_2), 25.4 (s, CH_2), 23.8 (s, CH_2), 23–20 (br., $4 \times \text{CH}_3$), 15.6 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.1$ Hz, PCCH_3).

Eingegangen am 31. Oktober 1995 [Z8518]

Stichworte: Cycloadditionen · Phosphorane · Phosphor-Ylide · Stickstoffverbindungen

- [1] a) P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4720; b) P. A. Wender, L. Siggel, J. M. Nuss in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 645.
- [2] a) P. A. Wender, J. L. Mascareñas, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6267; b) A. Rumbo, L. Castedo, A. Mourinho, J. L. Mascareñas, *ibid.* **1993**, *58*, 5585; c) T. A. Engler, M. A. Letavic, K. D. Combrink, F. Takusagawa, *ibid.* **1990**, *55*, 5810.
- [3] a) A. Padwa, T. Kumagi, A. D. Woolhouse, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2339; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 947.
- [4] a) T. Saito, M. Nagashima, T. Karakasa, S. Motoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 411.
- [5] a) A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 396; b) G. Venezani, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5927.
- [6] a) T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 314; b) J. Tejada, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7880; c) M. Granier, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1123; d) F. Castan, M. Granier, T. A. Straw, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1739.
- [7] Für aktuelle Veröffentlichungen zur Synthese komplexer Phosphaheterocyclen siehe z.B.: H. Heydt, U. Bergstrasser, R. Fässler, E. Fuchs, N. Kamel, T. Mackewitz, G. Michels, W. Rösch, M. Regitz, P. Mazerolles, C. Laurent, A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 652.
- [8] a) J. Barluenga, J. Jardún, F. Palacios, V. Gotor, *Synthesis* **1985**, 309; b) Siehe auch: R. Sonnenburg, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 627.
- [9] Einige Beispiele von vier- fünf- und sechsgliedrigen Iminophosphoranen sind bekannt. A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [10] Kristalldaten. **4**: $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$, $M_r = 585.72$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.126(6)$, $b = 20.451(4)$, $c = 10.311(2)$ Å, $\beta = 102.09(3)^\circ$, $V = 3325(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1170 \text{ Mg m}^{-3}$, MoK_α -Strahlung (Graphitkristall-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 0.124 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1264$, $T = 200(2)$ K. Konventionelles $R = 0.052$ und $wR2 = 0.133$ für 2783 beobachtete Reflexe und 466 Variablen. Der verfeinerte Term war $[\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0926P)^2]$ mit $s(F_o^2)$ aus der numerischen Statistik und $P = \text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2/3$. **6**: $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{F}_2\text{ClN}_3\text{O}_7\text{P} \cdot \text{C}_2\text{HF}_2\text{ClO}_2$, $M_r = 846.66$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.345(11)$, $b = 15.750(7)$, $c = 24.284(10)$ Å, $\beta = 92.47(6)^\circ$, $V = 4335(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.297 \text{ Mg m}^{-3}$.

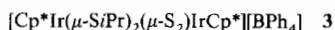
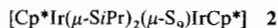
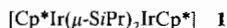
MoK_α -Strahlung (Graphitkristall-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 0.255 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1776$, $T = 293(2)$ K. Konventionelles $R = 0.085$ und $wR2 = 0.234$ für 2905 beobachtete Reflexe und 499 Variablen. Der verfeinerte Term war $[\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.1551P)^2]$ mit $s(F_o^2)$ aus der numerischen Statistik und $P = \text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2/3$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-9“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [11] Dieses Phänomen wurde an substituierten Semibullvalenen und Barbalanen beobachtet, bei denen Cope-Umlagerung stattfindet. In diesen Fällen liegt der nichtbindende Atomabstand normalerweise im Bereich von 220–230 pm. Siehe auch: a) L. M. Jackmann, A. Benesi, A. Mayer, H. Quast, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1512; b) H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 955; c) H. Quast, M. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann.* **1995**, 725.
- [12] Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch aufgeklärt. S. García-Granda, R. Santiago-García, noch unveröffentlicht.
- [13] Eine Sequenz von Retro-Michael-Reaktion/Michael-Addition kann die Bildung von **5** aus **4** ebenfalls erklären.
- [14] a) H. Hoberg, J. Barluenga, *Synthesis* **1970**, 142; b) G. Wittig, S. Fischer, M. Tanaka, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1075.

Bildung eines neuartigen μ -Nonasulfidoliganden und dessen Abbau zu einem μ -Disulfidoliganden in einem Diiridium-Komplex**

Masayuki Nishio, Hiroyuki Matsuzaka, Yasushi Mizobe und Masanobu Hidai*

Der Reaktivität von Komplexen mit zwei oder mehr Metallatomen in geringem Abstand gilt in letzter Zeit erhebliche Aufmerksamkeit, da durch Aktivierung und Umsetzung von Substraten an der Multimetalatomeinheit dieser Komplexe neuartige Reaktionen erschlossen werden können, die am Monometallzentrum nicht möglich sind. Wir haben gezeigt, daß Thiolato-verbrückte Dirutheniumkomplexe einzigartige Umsetzungen von unterschiedlichen Substraten, wie terminalen Alkinen und Hydrazinen, katalysieren^[1]. Diese Untersuchungen wurden auf die entsprechenden Thiolato-verbrückten Dirhodium- und Diiridiumkomplexe ausgedehnt. Dabei stellten wir fest, daß der Ir^{III}-Komplex **1**^[2] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit S_8 unter Bildung des zweikernigen Ir^{III}-Komplexes **2** reagiert, der einen neuartigen $\mu\text{-S}_9$ -Liganden enthält. Hier berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung von **2** sowie über dessen Reaktion mit NaBPh_4 zum paramagnetischen $\mu\text{-S}_2$ -Diiridiumkomplex **3**.



Die Umsetzung von **1** mit S_8 im Überschuß ($\text{S}/\text{Ir} \approx 5$) in Toluol bei Raumtemperatur lieferte einen orangefarbenen Nie-

[*] Prof. M. Hidai, M. Nishio, Dr. H. Matsuzaka, Dr. Y. Mizobe
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
Hongo, Tokio 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6945

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur sowie durch JSPS Research Fellowships for Young Scientists (M. N.) gefördert.