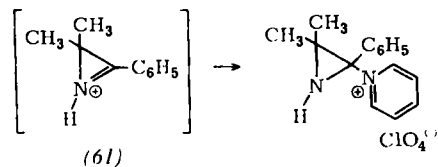


Durch geometrische Eigenschaften der Verbindungen verursachte Unklarheiten im Reaktionsgeschehen konnten durch Isotopenmarkierung aufgeklärt werden. Abbaureaktionen und Analyse der NMR- und Massenspektren der Abbauprodukte ergaben die in Schema 4 dargestellte Isotopenverteilung. Diese Ergebnisse zeigen, daß in beiden Fällen die N<sup>+</sup>-C-3-Bindung des Aziriniumringes gespalten wird.

Wie die Reaktion eines freien Azirins mit Pyridiniumperchlorat zeigt, ist die nucleophile Addition an die Doppelbindung eines 1-Aziriniumkations möglich [72], im Gegensatz zu dem Verhalten der Aziridiniumsalze. Mit Aniliniumperchlorat [109] und mit Perchlorsäure in Methanol [72] reagiert das zunächst gebildete Kation (61) jedoch nach Zugabe des nucleophilen Reagens

[109] N. J. Leonard, E. F. Muth u. V. Nair, J. org. Chemistry 33, 827 (1968).



unter Spaltung der 1,2-Bindung. Möglicherweise werden auch die in Gegenwart von Acylchloriden [110], Säureanhydriden [111] und Carbonsäuren [111] beobachteten Umlagerungen der 1-Azirine durch die Bildung von Aziriniumkationen eingeleitet.

Eingegangen am 9. Dezember 1968 [A 725]  
Übersetzt von Dr. H. Hopf, Karlsruhe

[110] F. W. Fowler u. A. Hassner, J. Amer. chem. Soc. 90, 2875 (1968).

[111] S. Sato, H. Kato u. M. Ohta, Bull. chem. Soc. Japan 40, 2938 (1967).

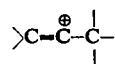
## Säurekatalysierte Cyclodimerisierungen über Vinylkationen als Zwischenstufen<sup>(1)</sup>

Von K. Griesbaum<sup>[\*]</sup>

*Die elektrophile Addition von Chlor- und Bromwasserstoff an Allen und von Bromwasserstoff an Methylacetylen bei -70 °C liefert neben den einfachen Markownikoff-Addukten cis- und trans-1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutan. Diese offenbar über Vinylkationen ablaufenden Cyclodimerisierungsreaktionen eröffneten neue kurze Wege für die Synthese von Cyclobutan-, Cyclobuten- und Bicyclobutanderivaten ausgehend von technisch leicht zugänglichen Substraten.*

### 1. Einleitung

Vinylkationen wurden lange Zeit als besonders energiereich und instabil angesehen. Diese noch in neueren Lehrbüchern vertretene Ansicht [2] ist wahrscheinlich auf die Trägheit von Vinylhalogeniden gegenüber Silbernitrat in alkoholischer Lösung zurückzuführen [3].



[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Griesbaum  
Carl Engler- und Hans Bunte-Institut  
für Mineralöl- und Kohleforschung der Universität  
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[1] Auszug aus der Habilitationsschrift von K. Griesbaum, Universität Karlsruhe 1968.

[2] Siehe z.B. R. L. Shriner, R. C. Fuson u. D. J. Curtin: The Systematic Identification of Organic Compounds. Wiley, New York 1956, 4. Aufl., S. 141.

[3] Als Test für die Existenz von Vinylkationen ist diese Reaktion unzureichend, da eine sehr starke Vinylchlorid-Bindung gelöst werden müßte. Die bevorzugte Protonierung von Allen an einem der Enden des kumulierten Systems durch Säuren könnte dagegen den umgekehrten Schluß nahelegen, daß nämlich Vinylkationen bevorzugt gebildet werden. Man kann sich deshalb nicht damit begnügen, nur einen Parameter zu betrachten, sondern es müssen sowohl die kinetischen als auch die thermodynamischen Faktoren berücksichtigt werden.

[4] a) C. A. Grob u. G. Czeh, Helv. chim. Acta 47, 194 (1964); L. L. Miller u. D. A. Kaufman, J. Amer. chem. Soc. 90, 7282

In den letzten Jahren wurden jedoch andere Wege beschritten, um die Existenz von Vinylkationen nachzuweisen. Obwohl es noch nicht gelungen ist, sie in Substanz oder mit Sicherheit spektroskopisch in Lösung zu erfassen, gibt es heute überzeugende Argumente dafür, daß sie bei vielen Reaktionen als Zwischenstufen auftreten. Beispiele für solche Reaktionen sind die Solvolyse von Arylvinyl-<sup>[4a]</sup> und Cyclopropylvinylhalogeniden<sup>[4b]</sup>, von Vinyltrifluormethansulfonaten<sup>[4c]</sup>, Homoallenyl<sup>[4d]</sup> und Homopropargyl-tosylaten und -bromsulfonaten<sup>[4e]</sup>, die Nitrosierung einiger Vinylamine<sup>[5]</sup> und vor allem einige elektrophile Additionen an Alkine<sup>[6-9]</sup> und an Allen<sup>[10]</sup>.

(1968); b) S. A. Sherrod u. R. G. Bergman, ibid. 91, 2115 (1969); M. Hanack u. T. Bässler, ibid. 91, 2117 (1969); c) P. J. Stang u. R. Summerville, ibid. 91, 4600 (1969); d) R. S. Bly u. S. U. Kook, ibid. 91, 3292, 3299 (1969); e) J. W. Wilson, ibid. 91, 3238 (1969).

[5] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier u. B. R. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 87, 863 (1965).

[6] R. W. Bott, C. Eaborn u. D. R. M. Walton, J. chem. Soc. (London) 1965, 384.

[7] D. S. Noyce, M. A. Matesich, O. P. Melvyn u. D. Schiavelli, J. Amer. chem. Soc. 87, 2295 (1965).

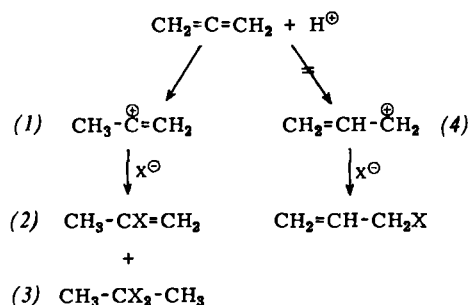
[8] R. C. Fahey u. D. J. Lee, J. Amer. chem. Soc. 88, 5555 (1966).

[9] R. E. Peterson u. J. E. Dudley, J. Amer. chem. Soc. 88, 4990 (1966).

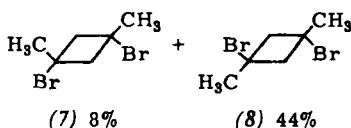
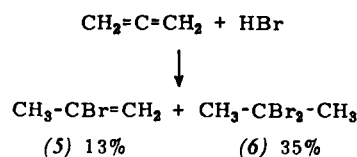
[10] Zusammenfassung dieser Reaktionen siehe K. Griesbaum, Angew. Chem. 78, 953 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 933 (1966).

## 2. Elektrophile Cyclodimerisierung von Allen und Methylacetylen mit Bromwasserstoff

Das Beispiel der Addition von Säuren an Allen ist ganz besonders geeignet, die Vorstellungen von der angeblichen Unbeständigkeit der Vinylkationen zu revidieren. Obwohl hier im Gegensatz zur Addition an Alkine zwei Reaktionswege – einer über das Vinylkation (1) und einer über das Alkylkation (4) [11] – offenstehen, verliefen alle bisher untersuchten elektrophilen Additionen von Verbindungen des Typs HX an Allen derart, daß intermediär ein Vinylkation (1) formuliert werden kann.

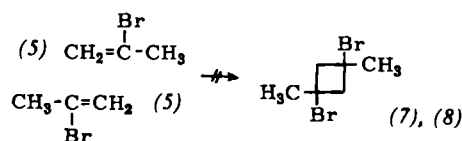


Während man lange Zeit angenommen hatte, daß bei diesen Additionen ausschließlich die einfachen Markownikoff-Addukte (2) und (3) entstehen, haben wir bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Allen bei  $-70^\circ\text{C}$  und im Dunkeln ein Adduktgemisch erhalten, das vier statt der erwarteten zwei Komponenten enthielt: Es waren dies die Markownikoff-Addukte 2-Brompropen (5) und 2,2-Dibrompropan (6) sowie die bis dahin unbekannten *cis*- und *trans*-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutane (7) und (8) [12].

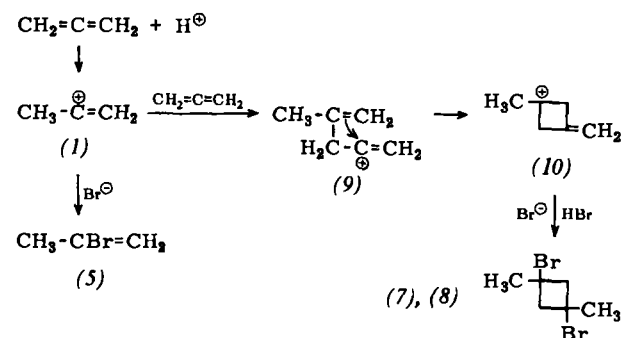


Eine radikalische Cyclodimerisierung zu (7) und (8) war wegen der Reaktionsbedingungen von vornherein unwahrscheinlich und konnte aufgrund eingehender Untersuchungen [13] auch ausgeschlossen werden. Eine zweite Möglichkeit war die radikalisch oder elektrophil induzierte Kopf-Schwanz-Cyclisierung des bei der radikalischen und der elektrophilen Addition von Brom-

wasserstoff an Allen entstehenden 2-Brompropens (5). Auch dieser Reaktionsweg konnte durch Modellversuche ausgeschlossen werden:



Wir nehmen daher an, daß es sich hier um den ersten Fall einer nur durch Säure bewirkten [14] Cyclodimerisierung über Vinylkationen handelt, die möglicherweise über folgende Stufen abläuft (Schema 1): In der ersten Stufe wird Allen an einem endständigen Kohlenstoffatom zum 2-Propenylkation (1) protoniert.



Schema 1

Das Kation (1) kann entweder mit dem Nucleophil  $\text{Br}^{\ominus}$  zum Markownikoff-Addukt (5) weiterreagieren oder ein weiteres Molekül Allen unter Bildung des neuen Vinylkations (9) alkylieren [15a]. Dieses Zwischenprodukt (9) cyclisiert seinerseits im Sinne des eingezeichneten Pfeils zum vermutlich stabileren tertiären Kation (10) [15b]. Das cyclische Dibromid (7), (8) wird schließlich durch Angriff von Bromid und Addition von Bromwasserstoff an (10) gebildet.

Um diesen Reaktionsverlauf experimentell zu stützen, müßte z. B. versucht werden, das dimere Vinylkation (9) durch Bildung eines acyclischen Adduktes wie (11) abzufangen.

Man kann sich nämlich vorstellen, daß die Reaktion nicht zu einem echten Zwischenprodukt der Form (9),

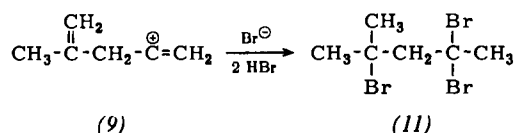
[14] Als diese Arbeiten ausgeführt wurden, kannten wir nur ein Beispiel einer Cyclodimerisierung über Vinylkationen, die bortrifluorid-katalysierte Cycloaddition von Chlor an 2-Butin unter Bildung von Dichlortetramethylcyclobuten: R. Criegee u. A. Moschel, Chem. Ber. 92, 2181 (1959). Inzwischen liegen weitere Beispiele für katalytische Cycloadditionen vor, die vermutlich über Vinylkationen zu viergliedrigen Ringen führen, z. B. die einstufige Synthese des Hexamethyl-Dewar-Benzols aus 2-Butin: W. Schäfer u. H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 518 (1967).

[15] Diese Reaktionsschritte haben Analoga in der Alkylkationenchemie: a) Konkurrenzreaktionen zwischen der Vereinigung eines intermediären Kations mit einem Nucleophil einerseits und der Alkylierung eines Olefins andererseits wurden für die Addition von Bromwasserstoff an Propen berichtet, die nicht nur zu 2-Brompropan, sondern auch zu Bromhexan führt: F. R. Mayo u. M. G. Savoy, J. Amer. chem. Soc. 69, 1348 (1947); b) über intramolekulare Cyclisierungsreaktionen von ungesättigten kationischen Zwischenprodukten mit dem positiven Zentrum in  $\beta$ -Stellung zur Doppel- oder Dreifachbindung wurde in letzter Zeit wiederholt berichtet: M. Hanack, I. Herterich u. V. Vöft, Tetrahedron Letters 1967, 3871; M. Hanack u. I. Häffner, ibid. 1964, 2191.

[11] Das Zwischenprodukt (4) ist – wenigstens im ersten Moment – kein resonanzstabilisiertes Allylkation, sondern wegen der senkrechten Anordnung der beiden Doppelbindungen im Allen ein primär:s Kation.

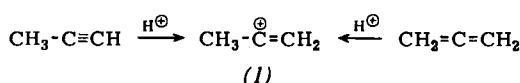
[12] K. Griesbaum, J. Amer. chem. Soc. 86, 2301 (1964).

[13] K. Griesbaum, A. A. Oswald u. D. N. Hall, J. org. Chemistry 29, 2404 (1964).



sondern über einen Übergangskomplex zwischen dem Vinylkation (1) und dem Allen direkt zum tertiären Kation (10) führt. Ungeklärt ist auch die Frage, ob das gefundene Isomerenverhältnis den stereochemischen Ablauf der Reaktion oder eine nachträgliche Isomerisierung widerspiegelt.

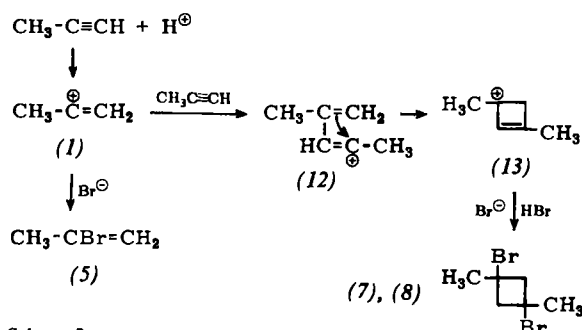
Trotz ihrer Unvollständigkeit erwiesen sich diese Vorstellungen als brauchbare Arbeitshypothese für die weitere Untersuchung dieser Cyclodimerisierungen. Als nächstes Substrat bot sich Methylacetylen an, dessen Protonierung das gleiche 2-Propenylkation (1) wie die Protonierung von Allen ergeben sollte:



Aufgrund früherer Berichte bestand nur wenig Aussicht auf eine Cyclodimerisierung von Methylacetylen mit Bromwasserstoff. Diese Reaktion war von *Kharasch* im Zusammenhang mit der Entdeckung der radikalischen Addition von Bromwasserstoff sehr eingehend bearbeitet worden. Bei der elektrophilen Reaktion wurden damals nur die einfachen Markownikoff-Addukte (5) und insbesondere (6) gefunden [16].

Beim Nacharbeiten dieser Reaktion mit modernen analytischen Methoden zeigte sich jedoch, daß auch Methylacetylen durch Bromwasserstoff teilweise cyclodimerisiert wird; bei  $-70^\circ\text{C}$  erhielten wir neben (5) und (6) etwa 9% des *cis*- (7) und 32% des *trans*-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutans (8) [17].

Ungeklärt ist bisher, ob die Cyclodimerisierung des Methylacetylens einen eigenen Weg einschlägt (Schema 2) oder ob sie über eine vorgelagerte säurekatalysierte Isomerisierung zu Allen nach Schema 1 abläuft. Diese Frage könnte wahrscheinlich durch Verwendung von Deuteriumbromid als Additionspartner geklärt werden: bei unterschiedlichem Ablauf der beiden Reaktionen müßte im Fall der Allen-Cyclodimerisierung jede Methylgruppe, im Fall der Methylacetylen-Cyclodimerisierung dagegen jede Methylengruppe der ent-



Schema 2

[16] M. S. Kharasch, J. G. McNab u. M. C. McNab, J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935).

[17] K. Griesbaum, Angew. Chem. 76, 782 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 697 (1964).

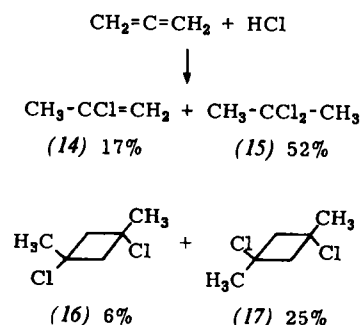
stehenden 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutane ein Deuteriumatom enthalten.

Unabhängig von diesen noch unbeantworteten Fragen nach dem Reaktionsablauf schuf die Cyclodimerisierung des Methylacetylens jedoch eine wesentlich bessere ökonomische Basis für die einstufige Synthese substituierter, reaktiver Cyclobutanverbindungen. Sowohl Allen als auch Methylacetylen sind in reiner Form noch recht teuer, während stabilisierte, d.h. zur Verminderung der Explosionsgefahr mit Propan und Propen versetzte Gemische von Allen und Methylacetylen bereits in großen Mengen als Schweißgas angeboten werden [18]. Außerdem kann man wahrscheinlich angereicherte Gemische dieser beiden Substrate beim Aufarbeiten der  $\text{C}_3$ -Ströme erhalten, die beim thermischen Kracken von Erdöl auftreten. Da die beiden Isomeren in solchen Gemischen oft im Verhältnis ihres thermodynamischen Gleichgewichtes vorliegen, in dem Methylacetylen stark überwiegt [19], ist es für die Gesamtausbeute bedeutsam, daß beide Substrate etwa dieselbe Menge an Cyclodimerisat liefern.

### 3. Grenzen und Möglichkeiten der elektrophilen Cyclodimerisierung über Vinylkationen

Nach der Übertragung der Cyclodimerisierung auf Methylacetylen haben wir geprüft, ob die Reaktion auch mit Chlor- und Jodwasserstoff gelingt.

Über die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Allen war berichtet worden, daß sie bei  $-78^\circ\text{C}$  nur in Gegenwart von Katalysatoren mit merklicher Geschwindigkeit abläuft und daß sie mit Wismuttrichlorid ausschließlich zu den beiden Markownikoff-Addukten (14) und (15) führt [20]. Im Gegensatz dazu erhielten wir sowohl bei der mit Wismuttrichlorid katalysierten als auch bei der wesentlich langsameren nichtkatalysierten Reaktion ein Gemisch aus vier Komponenten. Es waren dies die beiden einfachen Markownikoff-Addukte 2-Chlorpropen (14) und 2,2-Dichlorpropan (15) sowie die beiden Cyclodimerisierungsprodukte *cis*- (16) und *trans*-1,3-Dichlor-1,3-dimethylcyclobutan (17) [21]. Auch bei dieser Reaktion war der Anteil der Cyclodimerisierung wieder stark von der Reaktionstemperatur abhängig: Bei Raumtemperatur



[18] Solche Gemische, die ca. 60% Allen und Methylacetylen enthalten, werden von der Dow Chemical Company in den USA unter dem Handelsnamen MAPP-Gas angeboten. Siehe auch J. D. Hembree, R. W. Belfit, H. A. Reeves u. J. P. Baughman, Welding J. 42, 395 (1963).

[19] J. F. Cordes u. H. Günzler, Chem. Ber. 92, 1055 (1959).

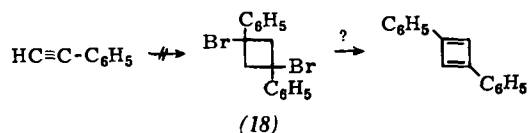
[20] T. L. Jacobs u. R. N. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 82, 6397 (1960).

[21] K. Griesbaum, W. Nägele u. G. G. Wanless, J. Amer. chem. Soc. 87, 3151 (1965).

entstanden nur ca. 2%, bei  $-70^{\circ}\text{C}$  bis zu 30% Cyclo-dimerisate. Da die Tieftemperaturreaktion mit HCl sogar in Gegenwart eines Katalysators wesentlich langsamer abläuft als die Reaktion von Allen mit HBr, ist die Hydrochlorierung weniger zur präparativen Darstellung von Cyclobutan-Derivaten als die Hydrobromierung geeignet.

In den Reaktionsprodukten des Jodwasserstoffs mit Allen und mit Methylacetylen konnten wir keine Cyclodimerisate feststellen<sup>[21]</sup>. Das ist durchaus zu erwarten, da das Jodidion ein besseres Nucleophil als das Bromid- oder Chloridion ist<sup>[22]</sup> und somit die Reaktion ausschließlich in Richtung der einfachen Markownikoff-Addukte dirigieren kann.

Die Reaktion des Phenylacetyls mit Bromwasserstoff erschien uns wegen des Cyclobutadienproblems interessant. Bei der Dehydrobromierung des zu erwartenden 1,3-Dibrom-1,3-diphenylcyclobutans (18) sollten – abgesehen von Ringspaltungsreaktionen – die Doppelbindungen in das Vierringsystem eingeführt werden können, da keine Ausweichreaktionen zu exocyclischen Doppelbindungen möglich sind.



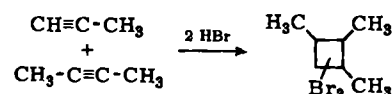
Die unter den üblichen Bedingungen der Cyclodimerisierung durchgeführten Additionen lieferten jedoch nur die normalen Markownikoff-Addukte; ob sterische Gründe oder die Natur des intermediären Benzyl-Vinylkations die Cyclisierung verhindern, ist unklar. Wenn z.B. die durch Resonanz erhöhte Stabilität des Vinylkations für das Ausbleiben der Reaktion verantwortlich ist, sollte man dies durch entsprechende *p*-Substitution beeinflussen können. Vielleicht ist auch die Cyclodimerisierung aus Gründen der Geometrie des Übergangszustandes an das Auftreten von nicht streng linearen Vinylkationen gebunden; für benzyli-sche Vinylkationen wurde jedoch ein strikt linearer Aufbau postuliert<sup>(81)</sup>.

Nicht oder nur begrenzt verwendbar für derartige Cyclodimerisierungen sind die höheren Allen-Kohlenwasserstoffe, da mit zunehmender Substitution durch Alkylgruppen bevorzugt Alkyl- statt Vinylkationen als Zwischenprodukte entstehen, so daß die höheren Allene am zentralen Kohlenstoffatom des kumulierten Systems protoniert werden<sup>[20]</sup>. Die Auswahl der Substrate wird deshalb mit Ausnahme des unsubstituierten Allens auf substituierte Acetylene beschränkt sein.

Eine mögliche Ausweitung der präparativen Anwendung der elektrophilen Cyclodimerisierungen deutete sich bei der Untersuchung der Methylacetylen-Bromwasserstoff-Reaktion an. Je nach Herkunft des Methylacetylens trat im Gaschromatogramm des Rohproduktes ein Signal auf, dessen Retentionszeit länger war als die der isomeren 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutane. Eine Untersuchung durch kombinierte Gaschromatographie und Flugzeit-Massenspektroskopie

[22] E. S. Gould: Mechanism and Structure in Organic Chemistry. Holt & Co., New York 1959, S. 260; Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1964, 2. Aufl.

zeigte, daß die dem Signal zugehörige Substanz das Molekülionentriplett ( $m/e = 254, 256, 258$ ) sowie das Bruchstückionendublett ( $P-Br : m/e = 177, 175$ ) eines Dibromides<sup>(23)</sup> hat. Außerdem wies das Massenspektrum auf eine Trimethylverbindung hin. Eine Analyse der für die jeweiligen Experimente verwendeten Methylacetylen-Chargen ergab, daß sie geringe Mengen an 2-Butin enthielten. Wir vermuten daher, daß es sich bei dem Nebenprodukt um eines der möglichen isomeren Dibrom-trimethylcyclobutane handelt, das möglicherweise durch eine Co-Cyclisierung von Methylacetylen und 2-Butin entstanden ist.

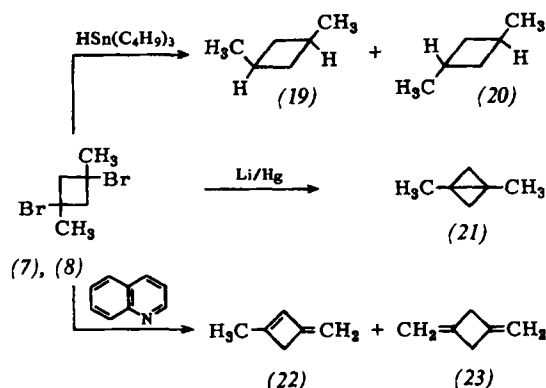


Der Einfluß von Katalysatoren auf die Cyclodimerisierung durch Säuren ist bisher wenig untersucht worden. Vorläufige eigene Versuche haben gezeigt, daß Bortrifluorid bei der Bromwasserstoff-Methylacetylen-Reaktion nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Selektivität der Cyclodimerisierung steigert. Die Resultate waren jedoch wegen teilweiser Verharzung des Reaktionsproduktes nicht eindeutig.

#### 4. Zur Chemie der 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutane<sup>[24]</sup>

Im Anschluß an die Synthese der 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutane (7), (8) haben wir einige Versuche durchgeführt, die den zunächst nur auf spektroskopischen Daten beruhenden Strukturbeweis durch Überführung dieser Verbindung in bekannte Cyclobutanverbindungen stützen sollten (Schema 3). Dabei hat sich gezeigt, daß 1,3-Dihalogenocyclobutane mit ihren tertiären Halogensubstituenten recht reaktionsfreudig und vermutlich vielseitig verwendbar sind.

Erhitzen des Dibromids mit einem Überschuß an Tributylstannan lieferte in 58-proz. Ausbeute ein Gemisch von *cis*-(19)<sup>[25]</sup> und *trans*-1,3-Dimethylcyclobutan (20)<sup>[25]</sup>. Dabei veränderte sich das *cis-trans*-Verhältnis von 10 : 90 im Aus-



### Schema 3

[23] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 299.

[24] Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden mit dem bei der Synthese anfallenden Gemisch aus ca. 10% *cis*- und 90% *trans*-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan durchgeführt.

[25] Erstmals dargestellt von F. F. Caserio, S. H. Parker, R. Piccolini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5507 (1958); siehe auch J. Coburn jr., Dissertation, Yale University 1963.

gangs-bromid zu 30 : 70 im Reduktionsprodukt. Das ist verständlich, wenn — wie für solche Reduktionen angenommen wird<sup>[26]</sup> — die Reaktion über radikalische Zwischenstufen verläuft.

Wird das Dibromid bei Raumtemperatur mit einer Suspension von 2% Lithiumamalgam in Dioxan gerührt, so entsteht in > 85-proz. Selektivität das bicyclische Enthalo-genierungsprodukt 1,3-Dimethyl-bicyclo[1.1.0]butan(21)<sup>[27,28]</sup>.

Durch Dehydrobromierung des Dibromids mit Chinolin<sup>[29]</sup> bei etwa 200 °C wurde in ca. 50-proz. Ausbeute ein Gemisch

[26] H. G. Kuivila, L. W. Menapace u. C. R. Warner, J. Amer. chem. Soc. 84, 3584 (1962).

[27] K. Griesbaum u. P. E. Butler, Angew. Chem. 79, 467 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 444 (1967).

[28] Erstmals dargestellt von W. von E. Doering u. J. F. Coburn jr., Tetrahedron Letters 1965, 991.

[29] K. Griesbaum, unveröffentlichte Versuche.

der beiden Diene 1-Methyl-3-methylencyclobuten(22)<sup>[25,30]</sup> und 1,3-Dimethylencyclobutan(23)<sup>[25]</sup> im Verhältnis 80 : 20 erhalten.

Diese vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß Cyclodimerisierungen zu reaktiven Cyclobutanderivaten nicht nur mechanistisches Interesse haben werden, sondern daß sie auch neue Wege für die Synthese von Verbindungen eröffnen können, die man bisher nur auf langen Umwegen<sup>[25]</sup> oder mit wesentlich geringeren Ausbeuten<sup>[28]</sup> und größerem Aufwand herstellen konnte.

Eingegangen am 23. Januar 1969 [A 726]

[30] Das NMR-Spektrum dieses konjugierten Diens ist ein interessantes Beispiel für ein Acht-Spin-System, in dem fünf nicht-äquivalente Protonen miteinander gekoppelt sind. Die Signale dieser Protonen konnten durch Spin-Entkopplungsversuche zugeordnet werden: P. E. Butler u. K. Griesbaum, J. org. Chemistry 33, 1956 (1968).

## Organogermyl-, Organostannyl- und Organoplumbyl-phosphine, -arsine, -stibine und -bismutine

Von H. Schumann<sup>[\*]</sup>

*Im folgenden werden Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der in der Überschrift genannten Verbindungen beschrieben, besonders im Hinblick auf eine mögliche Beteiligung von (p→d)<sub>π</sub>-Anteilen an der Bindung zwischen dem Element der IV. und dem der V. Hauptgruppe des Periodensystems.*

### 1. Einleitung

Ein nach wie vor aktuelles Problem aus dem Bereich der kovalenten anorganischen Verbindungen ist die Art der Bindung zwischen den Elementen Silicium und Sauerstoff. Die Erklärung der besonderen Stabilität dieser Bindung durch entscheidende Mitwirkung von (p→d)<sub>π</sub>-Doppelbindungsanteilen hat noch keine allgemeine Anerkennung gefunden. Ein tieferer Einblick in die Natur der Bindung sollte sich jedoch durch Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften derartiger kovalenter Silicium-Verbindungen mit den Eigenschaften analoger kovalenter Verbindungen der Siliciumhomologen Germanium, Zinn und Blei erhalten lassen. Dabei sollte der Schwerpunkt der Untersuchungen zum einen auf Zinn als Bindungspartner und zum anderen auf den homologen Elementen des Sauerstoffs und Stickstoffs liegen. Die wichtigsten Organometallverbindungen mit Germanium-, Zinn- und Blei-Schwefel-, -Selen- und -Tellur-Bindungen haben wir bereits früher zusammenfassend beschrieben<sup>[1]</sup>. Im folgenden soll nun über kovalente Verbindungen der genannten Elemente der IV. Haupt-

gruppe mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut berichtet werden. Diese Verbindungen waren bis vor wenigen Jahren unbekannt.

### 2. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphine

#### 2.1. Synthese

1962 kannte man lediglich zwei organometallsubstituierte Phosphine, nämlich das 1959 von Kuchen und Buchwald<sup>[2]</sup> dargestellte Triäthylstannyl-diphenylphosphin sowie das von Bruker et al.<sup>[3]</sup> 1960 beschriebene Tris(trimethylstannyl)phosphin.

In Anlehnung an die Reaktionen von Schwefel, Selen und Tellur mit Tetraorganostannanen<sup>[4-7]</sup> gelang es, aus Tetraphenylstannan und Phosphor im Einschlußrohr oberhalb 220 °C Organostannylphosphine unterschiedlichen Polymerisationsgrades zu synthetisieren.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

[3] A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborovskii, Doklady Akad. Nauk SSSR 135, 843 (1960).

[4] M. Schmidt, H. J. Dersin u. H. Schumann, Chem. Ber. 95, 1428 (1962).

[5] M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber. 96, 462 (1963).

[6] M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber. 96, 780 (1963).

[7] M. Schmidt u. H. Schumann, Z. Naturforsch. 19b, 74 (1964).

[\*] Doz. Dr. H. Schumann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. Schumann u. M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1049 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1007 (1965).