

Si(CH₃)₃-Gruppe in (3) 500mal schneller hydrolysiert wird als die Si(CH₃)₃-Gruppe an C-3. Ursache dafür dürfte das Zusammenspiel sterischer und elektronischer Einflüsse des *ortho*-ständigen Si(CH₃)₃-Substituenten (ca. 40fache Beschleunigung^[1]) mit der vom viergliedrigen Ring erzeugten Spannung (ca. 10fache Verlangsamung an C-3^[6]) sein.

Der große Reaktivitätsunterschied läßt sich synthetisch nutzen: Bromierung von (3) mit Brom/Pyridin (Molverhältnis 2:1) führt quantitativ zum 4-Brom-3-(trimethylsilyl)benzocyclobuten^[5], dessen Umsetzung mit Iod-monochlorid die Verbindung (9) ergibt. Mit *n*-Butyllithium erzeugt man daraus 1,2-Dihydrocyclobuta[*c*]benz-in (4), das mit Furan abgefangen werden kann. Das farblose Addukt (10)^[5] (Fp=80 bis 81°C) entsteht so mit 59% Ausbeute. Dimere von (4) haben wir bisher nicht gefunden.

Eingegangen am 1. Februar 1977 [Z 690]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 62107-89-5 / (4): 62107-90-8 / (5): 1578-34-3 / (6): 1066-54-2 / (9): 62107-91-9 / (10): 62107-92-0 / Furan: 110-00-9.

- [1] W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 5600 (1975); R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, im Druck.
- [2] R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 98, 3579 (1976); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 88, 63 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 53 (1976).
- [3] Mit 29% Ausbeute dargestellt aus 1,5-Hexadienylmagnesium-bromid und Trimethylsilyl-chlorid; Kp=38 bis 42°C/0.5 Torr.
- [4] L. Brandsma: Preparative Acetylene Chemistry. Elsevier, New York 1971.
- [5] Die Strukturen aller neuen Verbindungen entsprechen ihren analytischen und/oder spektroskopischen Daten.
- [6] A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. B 1969, 12; C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, ibid. B 1969, 15.

Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen von α -Dicarbonylsystemen und π - oder Walsh-Orbitalen^[**]

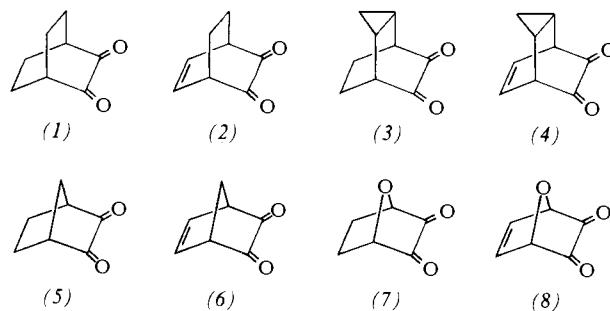
Von Rolf Gleiter, Richard Bartetzko, Peter Hofmann und Hans-Dieter Scharf^[*]

Die Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen n_1 und n_2 in 1,2-Dicarbonylsystemen wird durch den „Through-bond“-Mechanismus erklärt^[1]. Anhand der Photoelektronen(PE)-Spektren von Glyoxal, Biacetyl und Campherchinon konnte gezeigt werden^[2], daß der Energieunterschied $\Delta(n) = |\epsilon(n_+) - \epsilon(n_-)|$ zwischen den Linearkombinationen $n_+ = (n_1 + n_2)/\sqrt{2}$ und $n_- = (n_1 - n_2)/\sqrt{2}$ nahezu unabhängig ist von Alkylsubstituenten sowie vom Diederwinkel zwischen den Carbonylgruppen; man findet für $\Delta(n)$ Werte zwischen 1.6 und 2.0 eV.

Überraschend ist nun, daß sich die Energiedifferenz $\Delta(n)$ sehr stark durch Doppelbindungen oder Dreiringe beeinflussen läßt, die durch zwei σ -Bindungen vom C₂O₂-Teil getrennt sind. Anhand der PE-Spektren der bicyclischen α -Diketone (1)–(8)^[3] soll dies gezeigt werden.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Ing. R. Bartetzko
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt
Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Prof. Dr. H.-D. Scharf
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



In Tabelle 1 sind die gemessenen ersten PE-Banden der Verbindungen (1)–(8) angegeben. Gemeinsam ist ein nahezu

Tabelle 1. Vergleich der gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale ($I_{v,j}$) und der Orbitalenergien (ϵ_j) von (1)–(8); alle Werte in eV.

Verb.	Bande	$I_{v,j}$	Δn	Zuordnung	MINDO/3	Δn
(1)	1	9.0	1.5	$a_1(n_-)$	– 9.12 (a_1)	1.3
	2	10.5		$b_1(n_-)$	– 10.40 (b_1)	
	3	11.2		$a_2(\sigma)$	– 10.84 (a_2)	
(2)	1	8.9	1.9	$a'(n_+)$	– 8.82 (a')	1.6
	2	10.5		$a'(\pi)$	– 10.12 (a')	
	3	10.8		$a''(n_-)$	– 10.48 (a'')	
	4	11.55		$a''(\sigma)$	– 11.00 (a'')	
(3)	1	8.9	2.6	$a'(n_+)$	– 8.82 (a')	2.93
	2	10.3		$a''(\text{Walsh})$	– 10.06 (a'')	
	3	10.7		$a'(\text{Walsh})$	– 10.22 (a')	
	4	11.5		$a''(n_-)$	– 11.75 (a'')	
(4)	1	8.7	3.1	$a'(n_+)$	– 8.69 (a')	3.07
	2	10.3		$a'(\pi)$	– 9.82 (a')	
	3	10.5		$a''(\text{Walsh})$	– 10.12 (a'')	
	4	10.9		$a'(\text{Walsh})$	– 10.68 (a')	
	5	11.8		$a''(n_-)$	– 11.76 (a'')	
(5)	1	9.0	1.5	$a'(n_+)$	– 8.99 (a')	1.5
	2	10.5		$a''(n_-)$	– 10.55 (a'')	
	3	11.2		$a''(\sigma)$	– 11.29 (a'')	
(6)	1	8.7	2.4	$a'(n_+)$	– 8.67 (a')	2.1
	2	10.6		$a'(\pi)$	– 10.28 (a')	
	3	11.1		$a''(n_-)$	– 10.78 (a'')	
	4	12.1		$a''(\sigma)$	– 11.52 (a'')	
(7)	1	9.2	2.3	$a'(n_+)$	– 9.57 (a')	1.1
	2	11.5		$a''(n_-)$	– 10.73 (a'')	
	3	11.7		$a'(2p)$	– 11.29 (a')	
(8)	1	8.9	2.8	$a'(n_+)$	– 8.69 (a')	2.2
	2	10.8		$a'(\pi)$	– 10.65 (a')	
	3	11.7		$a''(n_-)$	– 10.95 (a'')	
	4	12.0		$a'(2p)$	– 11.57 (a')	

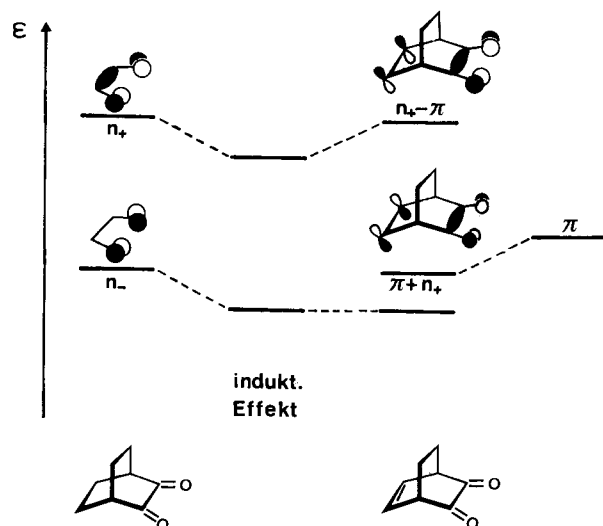


Abb. 1. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm für die Orbitale n_+ und n_- der C₂O₂-Gruppe und für das π -Orbital in (2).

konstantes erstes Ionisationspotential (8.7–9.2 eV) und ein großer Energieunterschied zwischen erster und zweiter Bande. Die Zuordnung basiert auf der Gültigkeit des Koopmans-Theorems ($-\epsilon_j = I_{v,j}$)^[4]. Beide angewandten Rechenmethoden (MINDO/3^[5] und EH^[6]) sagen die gleiche Orbitalsequenz voraus.

Diese Befunde lassen sich einfach deuten, wenn man für die Orbitalsequenz des C₂O₂-Teils n₊ oberhalb n₋ und wenn man eine starke Wechselwirkung zwischen π- oder Walsh-Orbitalen und n₊ und/oder n₋ annimmt. In Abbildung 1 ist die Orbitalsequenz in (2) als Resultat eines induktiven Effekts der Doppelbindung auf n₊ und n₋ und einer homokonjugativen Wechselwirkung zwischen π- und C₂O₂-Teil erklärt.

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 687]

CAS-Registry-Nummern:

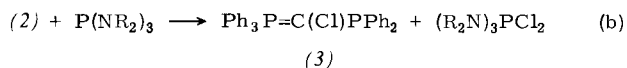
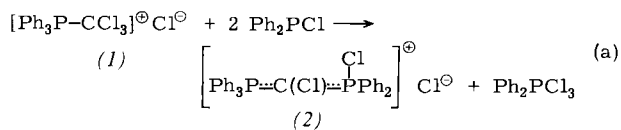
(1): 4216-89-1 / (2): 1754-68-1 / (3): 59952-16-8 / (4): 59896-73-0 / (5): 6236-71-1 / (6): 17994-26-2 / (7): 59896-74-1 / (8): 55058-68-9.

- [1] J. R. Swenson, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 53, 2331 (1970); R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 4, 1 (1971); R. Gleiter, *Angew. Chem.* 86, 770 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 696 (1974).
 [2] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Horning, *Angew. Chem.* 83, 405 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 401 (1971).
 [3] H. D. Scharf, P. Friedrich, A. Linckens, *Synthesis* 1976, 256.
 [4] T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* 1, 104 (1933).
 [5] R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1285 (1975).
 [6] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36, 2179 (1962); 37, 2872 (1962).

Synthese eines stabilisierten 1λ⁵,3λ⁵-Diphosphacyclobutadiens^[1]

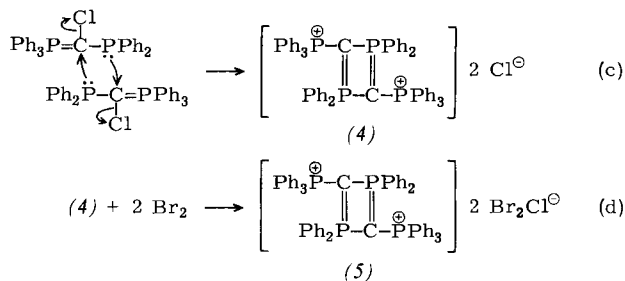
Von Rolf Appel, Fritz Knoll und Horst-Dieter Wihler^[*]

(Trichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (1) ist nicht nur das erste faßbare Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Triphenylphosphan mit Tetrachlormethan^[2], es ist auch eine nunmehr leicht zugängliche Ausgangsverbindung für die Synthese bisher nur vermuteter oder schwierig herzustellender Phosphor-Kohlenstoff-Ylide^[3]. Wir haben jetzt aus (1) und Chlordiphenylphosphan das Chlor(triphenylphosphorandiy)methyl-chlordiphenylphosphoniumchlorid (2) erhalten, das sich mit Trimorpholinophosphan oder Tris(dimethylamino)phosphan zum gelben Ylid (3) dechlorieren läßt.

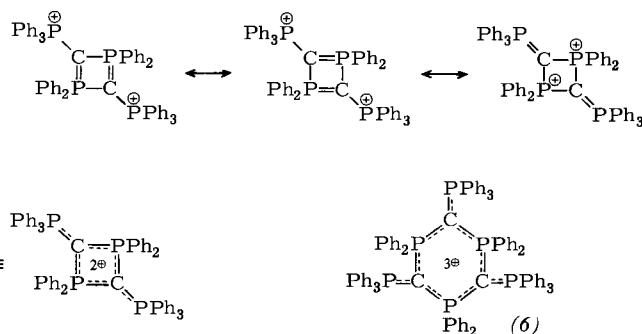


Das Ylid (3) ist thermisch nicht stabil. Beim Erwärmen – oder bereits bei der ohne Kühlung durchgeführten Umsetzung (b) – findet eine unter Dimerisierung verlaufende 1,3-Cyclosubstitution zum 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)-1λ⁵,3λ⁵-diphosphacyclobutadien-dichlorid (4) statt, das bei 385°C schmilzt, sich in siedendem Wasser ohne Zersetzung löst und keine Ylidreaktionen mehr zeigt. Mit Brom

reagiert (4) zu einem leuchtend gelben Feststoff, Fp = 365°C, bei dem es sich um das Polyhalogenid (5) handelt. Dies wird durch das ³¹P-NMR-Spektrum des Kations und durch die Umsetzung von (5) mit Cyclohexen bewiesen, bei der man (4) zurück erhält.



Die ungewöhnliche Stabilität des Kations und seine trotz doppelter Ladung kaum feststellbare polarisierende Wirkung auf das Gegenion Br₂Cl[−]^[4] lassen auf eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladungen unter Einbeziehung der exocyclischen P-Atome schließen.



Unseres Wissens liegt in (4) und (5) das erste viergliedrige PC-Ringsystem mit teilweise ringinternen Doppelbindungen vor. Bei den ungeladenen Ringsystemen der Cyclophosphazene ist der Vierring noch unbekannt. Wir nehmen an, daß im Falle von (4) die positiven Ladungen dadurch zur Stabilisierung beitragen, daß sie π-Elektronendichte partiell aus dem Ring in die externen P–C-Bindungen abziehen.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von (4) treten bei δ = 14.4 und 33.64 ppm zwei Triplets [*J*(P_aP_b) = 7.35 Hz] auf, was auf eine symmetrische Struktur hinweist, bei der jedes P-Atom von zwei gleichen, von ihm verschiedenen P-Atomen umgeben sein muß. Eine Entscheidung zwischen dem Strukturvorschlag (4) und der von vornherein nicht auszuschließenden Sechsringstruktur (6) konnte jedoch erst anhand der ¹³C-NMR-Spektroskopie und der Feld-Desorptions-Massenspektroskopie getroffen werden. – Im ¹³C-NMR-Spektrum (CD₃OD, TMS int.) ist das Signal des Ring-C-Atoms (δ = 18.29 ppm) in zwölf Linien aufgespalten (¹J_{CP} = 111.69, ¹J_{CP} = 76.17, ³J_{CP} = 15.4 Hz), was mit dem Vierring, nicht aber mit dem Sechsring übereinstimmt; für (6) erwartet man ein 36-Linienspektrum. Zugunsten des Vierrings liefert auch das FD-Massenspektrum^[5] wichtige Hinweise. Das Signal m/e = 459 entspricht dem Dikation von (4), es könnte aber auch dem dreifach geladenen Kation (6) zugeordnet werden. Dagegen spricht, daß die oberste Masselinie bei m/e = 917, d. h. für [K²⁺ – H⁺]⁺ registriert wird, und im Bereich m/e = 1000–1500 keine Ionen auftreten. Eine weitere Linie bei m/e = 841 rührt von dem um eine Phenylgruppe ärmeren Kation [K²⁺ – Ph⁺]⁺ her.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll, Dipl.-Chem. H.-D. Wihler
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn