

- [8] a) K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 33, 19 (1974); Rechnungen mit MNDO-optimierten Molekülgeometrien; b) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, J. S. Rzepa, *ibid.* 100, 3607 (1978); alle Rechnungen mit voller Geometrieoptimierung; c) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 48, 47 (1978).
- [9] Bei der Gasphasenpyrolyse von 1,3,2-Benzodioxathiol-2-oxid läßt sich zwischen 450 °C und 500 °C intermediär 1,2-Benzochinon beobachten: [5] und O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 383.
- [10] Substituierte Monothiobenzochinone wurden bisher zweimal erwähnt: [1] und O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 383.
- [11] R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1979, 59.
- [12] Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des FB Chemie der Universität Marburg und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Dr. Berger im gleichen Fachbereich aufgenommen.

## Neue phanartige Moleküle mit *p*-Benzochinon- und Oxahomobenzoleinheiten<sup>[\*\*]</sup>

Von Ihsan Erden, Peter Göllitz, Reinhard Näder und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Auf der Suche nach organischen Verbindungen mit elektrischer Leitfähigkeit<sup>[1]</sup> sind Moleküle mit intramolekularer Charge-Transfer-Wechselwirkung in den Brennpunkt des Interesses gerückt<sup>[2]</sup>. In den bekannten Synthesen phanartig verbrückter Donor-Acceptor-Komplexe wurden die funktionellen Gruppen häufig auf einer Vorstufe eingeführt. Wir beschreiben hier eine dreistufige Synthese des [2.2]Paracyclophandien-monochinons (5) durch Funktionalisierung des Kohlenwasserstoffs (1)<sup>[3]</sup>. Die entscheidende Zwischenstufe, das Endoperoxid (2), diente auch als Ausgangsmaterial für verbrückte Oxahomobenzole wie (8) und (9), die sich ebenfalls als Modellverbindungen zum Studium intramolekularer Wechselwirkungen eignen.

In Anbetracht der Befunde, daß Cyclophane mit ausreichend deformierten Benzolringen Singulett-Sauerstoff<sup>[4a]</sup> oder andere Dienophile<sup>[4]</sup> addieren, wurde das bequem zugängliche [2.2]Paracyclophandien (1)<sup>[3]</sup> bei 30–40 °C photo-oxygeniert (CHCl<sub>3</sub>-Lösung, Tetraphenylporphyrin (TPP), Na-Dampflampe). Nach 16 h war (1) vollständig umgesetzt<sup>[5]</sup>; (2) wurde durch Chromatographie an Silicagel mit 74% Ausbeute rein isoliert. Tabelle 1 enthält <sup>1</sup>H-NMR-Daten aller neuen Verbindungen.

(2) ist bei Raumtemperatur beständig, spaltet sich jedoch oberhalb 100 °C zurück zu (1). Die Umsetzung von (2) mit Kaliumhydroxid in Methanol<sup>[4a]</sup> ergab mit 65% isolierter Ausbeute das Ketol (3), das mit frisch hergestelltem Mangan-dioxyd in Chloroform zum Chinon (5) oxidiert wurde (Ausbeute 90%).

Mit katalytischen Mengen Cobalt-*meso*-tetraphenylporphyrin (Co-TPP) lagert sich das Endoperoxid (2) in Dichlormethan schon bei –10 °C innerhalb weniger Minuten vollständig in das Bisepoxid (4) um<sup>[6]</sup>. (4) konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden (siehe Tabelle 1), doch verläuft bei ihm die vom Dioxa-bis-σ-homobenzol bekannte<sup>[7]</sup> Isomerisierung zum Dioxocin (6) bereits bei Raumtemperatur relativ rasch (τ<sub>1/2</sub> (20 °C) ≈ 80 min), so daß durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur nur reines (6) erhalten wurde.

(2) ließ sich mit *p*-Nitroperoxybenzoesäure in Dichlormethan in Gegenwart von Natriumcarbonat glatt zu einem

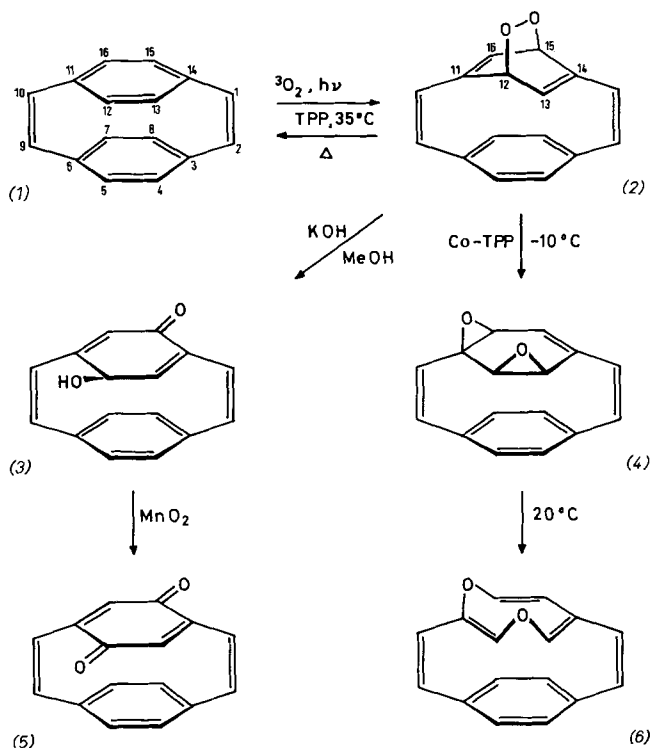


Tabelle 1. 270 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Verbindungen (δ<sub>TMS</sub>, Kopplungskonstanten in Hz). Alle neuen Verbindungen außer (4) und (7) wurden auch durch IR-Spektren und Elementaranalysen charakterisiert.

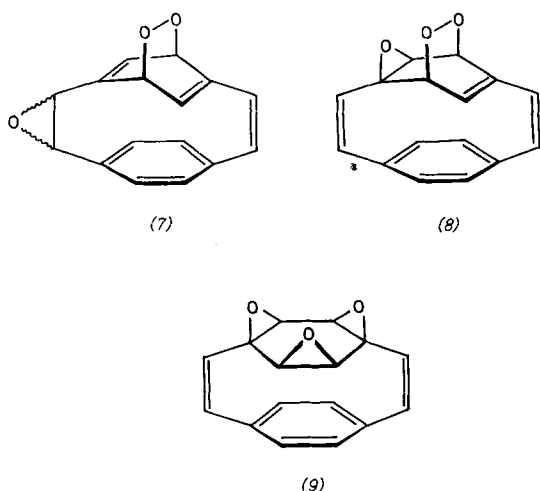
(1)	(CDCl <sub>3</sub> ): 6.50 (s, 4(5,7,8,12,13,15,16)-H); 7.19 (s, 1(2,9,10)-H)
(2)	(CDCl <sub>3</sub> ): 4.78 (dd, 12(15)-H, <sup>3</sup> J=6.2, <sup>4</sup> J=2.0); 5.93 (ddd, 13(16)-H, <sup>3</sup> J=6.2, <sup>4</sup> J <sub>1</sub> =2.0, <sup>4</sup> J <sub>2</sub> =2.0); 6.28 (dd, 1(10)-H, <sup>3</sup> J=10.3, <sup>4</sup> J=2.0); 6.95 (2 d, 4(5,7,8)-H); 7.07 (d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.3)
(3)	(CDCl <sub>3</sub> ): 4.01 (d, 12-H, <sup>3</sup> J=5.8); 5.36 (br. s, 16-H); 5.99 (dd, 13-H, <sup>3</sup> J=5.8); 6.48 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=10.8); 6.75 (dd, 2-H, <sup>3</sup> J=10.8); 6.78–7.30 (m, 4(5,7,8,9)-H); 7.16 (dd, 10-H, <sup>3</sup> J=9.9)
(4)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): 2.83 (dd, 12-H, <sup>3</sup> J=3.2, <sup>4</sup> J=1.6); 3.01 (d, 16-H, <sup>3</sup> J=5.0); 3.14 (dd, 13-H, <sup>3</sup> J=3.2, <sup>4</sup> J=0.9); 5.27 (d, 15-H, <sup>3</sup> J=5.0); 6.19 (d, 10-H, <sup>3</sup> J=10.1); 6.63 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=10.1, <sup>4</sup> J=1.6); 6.89–7.11 (m, 4(5,7,8)-H); 7.19, 7.26 (2 d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.1)
(5)	(CDCl <sub>3</sub> ): 6.19 (d, 13(16)-H); 7.00 (dd, 1(10)-H, <sup>3</sup> J=10.8); 7.24 (br. s, 4(5,7,8)-H); 7.65 (d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.8)
(6)	(CDCl <sub>3</sub> ): 4.02 (d, 15-H, <sup>3</sup> J=8.5); 5.70 (d, 12-H, <sup>4</sup> J=1.5); 5.79 (d, 16-H, <sup>3</sup> J=8.5); 5.90 (d, 13-H, <sup>4</sup> J=1.5); 6.03 (dd, 10-H (oder 1-H), <sup>3</sup> J=9.8, <sup>4</sup> J=1.6); 6.59 (dd, 1-H (oder 10-H), <sup>3</sup> J=9.8, <sup>4</sup> J=1.0); 6.90–7.10 (m, 4(5,7,8)-H); 7.21 (d, 2-H (oder 9-H), <sup>3</sup> J=9.8); 7.32 (d, 9-H (oder 2-H), <sup>3</sup> J=9.8)
(7)	(CDCl <sub>3</sub> ): 3.67 (dd, 10-H, <sup>3</sup> J=3.8, <sup>4</sup> J=1.5); 4.46 (d, 9-H, <sup>3</sup> J=3.8); 4.66 (ddd, 12(15)-H); 5.56 (ddd, 16-H); 6.13 (ddd, 13-H); 6.28 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=10.0, <sup>4</sup> J=2.0); 6.81–7.26 (m, 2(4,5,7,8)-H)
(8)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): 3.54 (d, 16-H, <sup>3</sup> J=3.4); 4.18 (ddd, 12-H, <sup>3</sup> J=7.0, <sup>4</sup> J <sub>1</sub> =1.2, <sup>4</sup> J <sub>2</sub> =1.2); 4.44 (m, 15-H); 5.58 (ddd, 13-H, <sup>3</sup> J=7.0, <sup>4</sup> J <sub>1</sub> =1.9, <sup>4</sup> J <sub>2</sub> =1.9); 5.87 (d, 10-H, <sup>3</sup> J=10.6); 6.16 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=9.8, <sup>4</sup> J=1.9); 6.90–7.37 (m, 2(4,5,7,8,9)-H)
(9)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): 2.79, 2.80 (2 s, 12(13,15,16)-H); 6.11 (d, 1(10)-H, <sup>3</sup> J=10.0); 7.07, 7.19 (2 d, 4(5,7,8)-H); 7.29 (d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.0)

Gemisch von (7) und (8) (Verhältnis 1:9 nach <sup>1</sup>H-NMR) epoxidieren. Die Behandlung des Hauptproduktes (8) mit Co-TPP bei Raumtemperatur führte praktisch quantitativ zum phanartig verbrückten *cis*-Benzoltrioxyd, dem *cis*-Trioxa-tris-σ-homobenzeno-[2.2]paracyclophan-1,9-dien (9). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 1) des in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslichen Produkts (9) weist erwartungsgemäß nur sechs Signale auf. (9) ist wie das unverbrückte *cis*-Benzoltrioxyd<sup>[8]</sup> bis 150 °C beständig, schmilzt jedoch nicht ohne Zersetzung und zerfällt auch beim Versuch der chromatographischen Reinigung auf Silicagel.

Das UV-Spektrum von (5) mit Maxima bei 275, 295 und 340 (sh) nm ist in der Gesamterscheinung ähnlich dem des

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. I. Erden, Dr. P. Göllitz, Dr. R. Näder  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



bereits bekannten Chinons vom [2.2]Paracyclophan<sup>[9]</sup>. Das verbrückte Dioxocin (6) zeigt im UV-Spektrum eine Absorption bei 276 nm mit einem langwelligen Ausläufer bis  $\approx 390$  nm.

Eingegangen am 28. November 1980 [Z 781]

- [1] E. P. Goodings, Chem. Rev. 5, 95 (1976); J. B. Torrance, Acc. Chem. Res. 12, 79 (1979); vgl. M. Hanack, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 132 (1980).
- [2] a) H. A. Staab, J. Ippen, C. Tao-pen, C. Krieger, B. Starker, Angew. Chem. 92, 49 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 66 (1980); J. Ippen, C. Tao-pen, B. Starker, D. Schweitzer, H. A. Staab, ibid. 92, 51 (1980) bzw. 19, 67 (1980); b) K. Yamamura, T. Nakazawa, I. Murata, ibid. 92, 565 (1980) bzw. 19, 543 (1980); T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo, I. Murata, ibid. 92, 566 (1980) bzw. 19, 545 (1980); c) H. Tatsumitsu, B. Natsume, M. Yoshida, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1978, 3459, zit. Lit.; d) H. A. Staab, G. H. Knaus, ibid. 1979, 4261, zit. Lit.
- [3] a) K. C. Dewhirst, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 80, 3115 (1958); b) R. Näder, Dissertation, Universität Göttingen 1978.
- [4] a) R. Gray, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 101, 2128 (1979); b) A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, Angew. Chem. 92, 388 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 389 (1980).
- [5] [2.2]Paracyclophan reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht mit Singulett-sauerstoff.
- [6] J. D. Boyd, C. S. Forte, D. K. Imakawa, J. Am. Chem. Soc. 102, 3641 (1980).
- [7] H.-J. Altenbach, E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 937 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach, E. Schmidbauer, ibid. 85, 862 (1973) bzw. 12, 838 (1973).
- [8] R. Schwesinger, H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach, C.-D. Sommerfeld, ibid. 84, 986 (1972) bzw. 11, 939 (1972); R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, Chem. Ber. 112, 3318 (1979).
- [9] D. J. Cram, A. C. Day, J. Org. Chem. 31, 1227 (1966).

## Bis(tetraphenylphosphonium)-hexadecaphosphid, ein Salz mit dem neuen polycyclischen Anion $P_{16}^{2-}$ <sup>[1]</sup>

Von Hans Georg von Schnering, Victor Manriquez und Wolfgang Höhle<sup>[\*]</sup>

Kürzlich haben wir gezeigt<sup>[2]</sup>, daß sich bei der Reaktion der Salze  $Na_3P_7$ ,  $Na_3P_{11}$  und  $Rb_3As_7$  mit Chlortrimethylsilan in überraschend großer Ausbeute die Molekülverbindungen  $P_7R_3$ ,  $P_{11}R_3$  bzw.  $As_7R_3$  bilden ( $R = SiMe_3$ ). Im Massenspektrum von  $P_{11}R_3$  und von  $P_7R_3$  tritt neben einer Folge von Fragmenten, die sich um  $P_2$ - oder  $P_4$ -Einheiten unterscheiden, auch in geringem Anteil  $P_{16}R_{1/2}^+$  auf. Es ist

uns jetzt gelungen, das dieser Spezies entsprechende Anion  $P_{16}^{2-}$  durch Umsetzung mit Salzen großer Kationen abzufangen.

$(Ph_4P)_2P_{16}$ : 3.16 g ( $\approx 11$  mmol)  $Na_3P_7$ <sup>[3]</sup> werden in 500 ml Tetrahydrofuran (THF), das vorher mit K/Benzophenon von  $O_2$  befreit wurde, suspendiert. Zur gelben Suspension läßt man bei 220 K eine Suspension von 12.43 g ( $\approx 33$  mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid in 100 ml THF unter Rühren langsam eintropfen. Nach Erwärmen auf 298 K wird ca. 20 h weitergerührt. Aus dem roten Filtrat kristallisieren bei 273 K innerhalb einer Woche rote Stäbchen (Länge  $\approx 0.4$  mm). Später scheiden sich auch gelbe, amorphe „höhere Phosphane“ ab. Die roten Kristalle von  $(Ph_4P)_2P_{16}$  können jedoch leicht mechanisch von den Nebenprodukten getrennt werden.

Das Hexadecaphosphid ist bemerkenswert stabil, verglichen mit Salzen wie  $Na_3P_7$ ,  $Na_3P_{11}$  und deren Derivaten. In wasserfreien Lösungsmitteln praktisch unlöslich, hydrolysiert die Kristalle an der Luft erst im Verlauf von zwei Tagen unter Braunfärbung. In  $H_2O$ /Ethanol-Gemischen entfärben sie sich innerhalb von Minuten, behalten dabei aber ihre Morphologie. Der für solche Reaktionen typische Phosphangeruch bleibt hier aus. Das Massenspektrum (QMS) zeigt bis 570 K nur die Fragmente des Kations und von  $P_4$ . In Gegenwart von  $Me_3SiCl$  tritt das Fragment  $P_{16}R_{1/2}^+$  ( $m/z=642$ ) auf.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> ergab ein überraschendes Resultat: Die Verbindung enthält nicht die aufgrund der Synthese zunächst erwarteten Anionen  $P_7^{3-}$ , sondern das neue polycyclische Hexadecaphosphor-Dianion  $P_{16}^{2-}$  (Abb. 1). Sein Gerüst mit der Symmetrie  $mm2$  wird aus zwei  $P_7$ -Einheiten gebildet, die über eine gemeinsame  $P_2$ -Hantel verknüpft sind; man kann es auch als Kombination einer  $P_7$ -Einheit mit einer  $P_9$ -Einheit beschreiben. Die Bindungslängen weisen einige Besonderheiten auf: Der  $\dot{P}P$ -Abstand  $a$  ist mit 232 pm sehr lang. Hier wirkt sich die Spannung aus, die durch die  $3m$ -Symmetrie der Nortricyclen-Einheiten und die  $\Psi$ -tetraedrische Konfiguration der direkt an die  $P_2$ -Hantel gebundenen Brückenkopfatom hervorgerufen wird. Die kürzesten Abstände ( $h$  und  $i$ ) sind an den beiden zweibindigen Atomen  $P^{1-}$  anzutreffen. Die Höhe der Nortricyclen-Teilgerüste liegt mit 312 pm gerade zwischen der in  $P_7^{3-}$  und der im neutralen  $P_7R_3$ <sup>[5]</sup>.

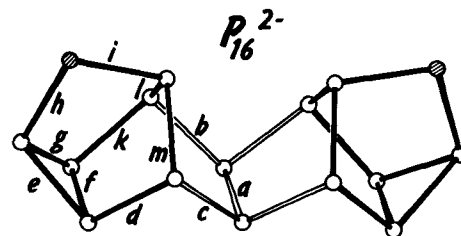


Abb. 1. Dianion in der Struktur von  $(Ph_4P)_2P_{16}$ . Die Bindungen der  $P_7$ -Einheiten sind hervorgehoben. Abstände  $P-P$  in pm ( $\sigma \leq 0.6$ ):  $a=232.0$ ,  $b=219.7$ ,  $c=220.6$ ,  $d=219.6$ ,  $e=222.3$ ,  $f=223.6$ ,  $g=221.4$ ,  $h=217.0$ ,  $i=214.1$ ,  $k=220.2$ ,  $l=220.4$ ,  $m=219.7$ .

Die langsame Kristallisation des schwerlöslichen Salzes spricht für eine langsame Bildung des  $P_{16}$ -Systems. Hierfür kommen einige Disproportionierungsreaktionen in Frage, die z. B. mit  $P_7^{3-} \rightarrow P_3^{3-} + P_4$  starten und dann aus  $2P_7^{3-}$  und  $P_4$  direkt oder über  $P_9^{3-}$  als Zwischenstufe zu  $P_{16}^{2-}$  und  $P_2^{4-}$  führen. Das  $P_9$ -Fragment des Dianions ist isomer mit dem Gerüst des früher diskutierten Prismanderivats  $P_9R_3$ <sup>[2]</sup>, in das es auf einfachem Wege durch zweimalige 1,2-Bindungsverschiebung überführt werden kann.

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dipl.-Chem. V. Manriquez, Dr. W. Höhle  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80