

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 langwelligeren 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. Tatemitsu, 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. Dewhurst, 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 Singuletsauerstoff.
- [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 Höhne<sup>[2]</sup>

Kürzlich haben wir gezeigt<sup>[2]</sup>, daß sich bei der Reaktion der Salze  $Na_3P_7$ ,  $Na_3P_{11}$  und  $Rb_3As$ , 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  $P_{16}R_2^+$  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, hydrolysieren 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  $P_{16}R_2^+$  ( $m/z=642$ ) 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 PP-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 Brückenkopfatome 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>.

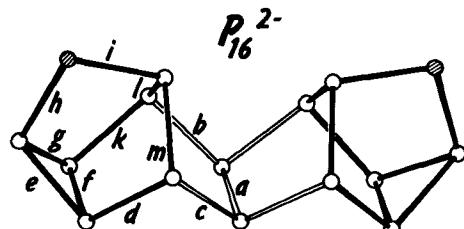


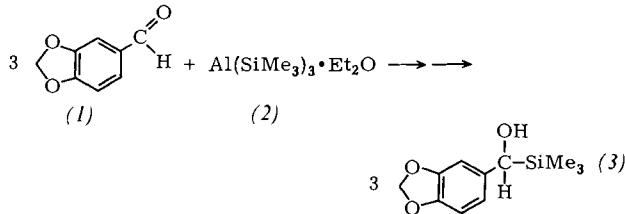
Abb. 1. Dianion in der Struktur von  $(Ph_4P)_2P_{16}$ . Die Bindungen der  $P_7$ -Einheiten sind hervorgehoben. Abstände P—P in pm ( $\sigma \leq 0.6$ ):  $a = 232.0$ ,  $b = 219.7$ ,  $c = 220.6$ ,  $d = 219.6$ ,  $e = 222.3$ ,  $f = 223.6$ ,  $g = 221.4$ ,  $h = 217.0$ ,  $i = 214.1$ ,  $k = 220.2$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

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  $P_7^{3-} \rightarrow P_7^{3-} + P_4$  starten und dann aus  $2P_7^{3-}$  und  $P_4$  direkt oder über  $P_9^{3-}$  als Zwischenstufe zu  $P_{16}^{2-}$  und  $P_4^{2-}$  führen. Das  $P_9$ -Fragment des Dianions ist isomer mit dem Gerüst des früher diskutierten Prismaderivats  $P_9R_3$ <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. Höhne  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

- [1] Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 28. Mitteilung. - 27. Mitteilung: *H. G. von Schnerring, G. Menge, Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
  - [2] *H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies, K. Peters*, Angew. Chem. 91, 755 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 679 (1979).
  - [3] *H. G. von Schnerring*, „Catenation of Phosphorus Atoms“ in *A. L. Rheinhold: Homotatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977.
  - [4]  $[(C_6H_5)_3P]^2P_6$ , Raumgruppe C2/c (Nr. 15),  $a = 2710.8(12)$ ,  $b = 1099.4(4)$ ,  $c = 2676.1(14)$  pm,  $\beta = 137.05(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.435 \text{ g cm}^{-3}$ ; Diffraktometerdaten, 2443 Reflexe  $hkl$ ,  $MoK\alpha$ -Strahlung,  $2\Theta \leq 40^\circ$ , starker Intensitätsabfall,  $\bar{U} = 0.06 \text{ \AA}^2$ ;  $R = 0.085$ .
  - [5] *W. Höhne, H. G. von Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, 171 (1978).

dioxybenzylalkohol den erwarteten 3,4-Methylendioxy- $\alpha$ -(trimethylsilyl)benzylalkohol (3) in 48% Ausbeute isolieren. Führt man die Umsetzung mit etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium (2) durch, so zeigt das Dünnschichtchromatogramm nur ein Produkt: den gewünschten  $\alpha$ -Silylalkohol (3), der sich ohne aufwendige Trennoperationen praktisch quantitativ isolieren lässt. Es werden alle drei Trimethylsilylgruppen von (2) übertragen.



## **Einfache nucleophile Silylierungsreaktionen an Carbonylfunktionen mit Trimethylsilylaluminium-Verbindungen<sup>[\*\*]</sup>**

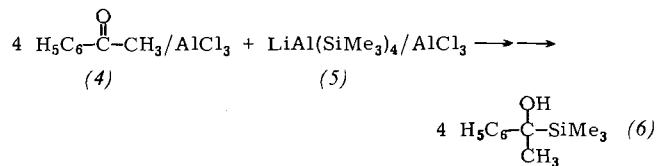
Von Lutz Rösch, Gerald Altnau und  
Wolfgang Helmut Otto<sup>[\*]</sup>

Silylierte organische Verbindungen sind wertvolle Reaktionspartner bei einer Vielzahl von Synthesen. Die Organo-silylgruppe kann hierbei sowohl die Funktion einer Schutzgruppe übernehmen als auch dazu dienen, die Umsetzung zu lenken. Weitaus am häufigsten wird die Trimethylsilylgruppe verwendet<sup>[1]</sup>. Während zu ihrer elektrophilen Übertragung viele wirkungsvolle Methoden existieren<sup>[2]</sup>, ist eine gezielte nucleophile Silylierung meist nur schwierig durchführbar. Die bisher zur Verfügung stehenden Reagentien – Lösungen von Trimethylsilylalkalimetall<sup>[3]</sup> oder Bis(trimethylsilyl)quecksilber<sup>[4]</sup> – sind schwer zugänglich und/oder nur kurzzeitig stabil; teilweise sind die Umsetzungen von Nebenreaktionen begleitet<sup>[5]</sup>. Im Gegensatz dazu sind Trimethylsilylaluminium-Verbindungen bequem, auch in größerer Menge, in Substanz herstellbar und unter Schutzgas bei Raumtemperatur lange Zeit zu lagern.

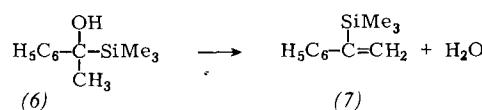
Umsetzungen mit anorganischen Reaktionspartnern zeigten, daß solche Si—Al-Verbindungen zur Übertragung von Trimethylsilylgruppen verwendet werden können<sup>[6]</sup>. Um zu testen, inwieweit sie sich auch zur nucleophilen Silylierung in der organischen Chemie eignen, wurde das Verhalten von etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium (2)<sup>[7]</sup> sowie von Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat (5)<sup>[8]</sup> gegenüber einem Aldehyd (Piperonal) (1), einem Keton (Acetophenon) (4) und einem Ester (Benzoesäuremethylester) (8) untersucht. Da diese Silylierungen am einfachsten mit den Reduktionen durch LiAlH<sub>4</sub> verglichen werden können, wurden die Umsetzungen analog zu diesen durchgeführt.

Die Reduktion von Aldehyden mit LiAlH<sub>4</sub> ergibt die primären Alkohole. Setzt man Piperonal (1) mit (5) in Diethylether um, so entsteht zunächst eine gelbe Lösung; nach Zersetzen mit Methanol/Salzsäure, säurefrei Waschen und Extrahieren erhält man ein grünes Öl. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt vier Produkte. Durch Säulenchromatographie kann man neben 6.7% (1), 5.8% 3,4-Methylen-dioxyphenyl-trimethylsilylketon und 1.9% 3,4-Methylen-

Ketone werden von LiAlH<sub>4</sub> in die sekundären Alkohole umgewandelt. Acetophenon (4) reagiert allerdings nicht mit (5). Dies ist nicht sehr erstaunlich, gehört doch (4) zu den schwer reduzierbaren Ketonen, bei denen eine einfache Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> nicht möglich ist<sup>[9]</sup>. In solchen Fällen werden erfolgreich „gemischte Hydride“, beispielsweise ein Gemisch LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub>, verwendet<sup>[10]</sup>. Analog wurde (4) mit Aluminiumtrichlorid koordiniert und zu einem „gemischten Silyl“, einer etherischen Lösung von (5) und AlCl<sub>3</sub> (1:1), getropft.

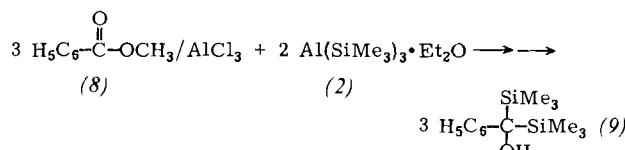


Unter diesen Bedingungen entsteht das gewünschte Endprodukt 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)ethanol (6). Diese Verbindung ist jedoch nicht sehr stabil und zersetzt sich quantitativ unter Wasserabspaltung zu  $\alpha$ -(Trimethylsilyl)styrol (7).



Das Vinylsilan (7) kann nach Trocknen mit Magnesiumsulfat praktisch quantitativ isoliert werden. Dies ist ein besonders einfacher Zugang zu (7). Die analoge Umsetzung von (4)/AlCl<sub>3</sub> mit (2) führt zum gleichen Ergebnis.

Carbonsäureester werden von LiAlH<sub>4</sub> zu den primären Alkoholen reduziert. Benzoesäuremethylester (8) reagiert jedoch nicht mit (2) oder (5) oder mit (5) und AlCl<sub>3</sub>. Setzt man dagegen AlCl<sub>3</sub>-koordiniertes (8) mit (2) in siedendem Diethylether um, so erhält man nach Aufarbeitung als einziges silyliertes Produkt den gewünschten  $\alpha,\alpha$ -Bis(trimethylsilyl)benzylalkohol (9) in 79% Ausbeute.



Diese exemplarischen Umsetzungen zeigen, daß Trimethylsilylaluminium-Verbindungen zur nucleophilen Silylierung von Carbonylfunktionen verwendet werden können.

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, Dr. G. Altnau  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 125, D-1000 Berlin 12

Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Dipl.-Ing. W. H. Otto  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter-  
stützt