

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>.

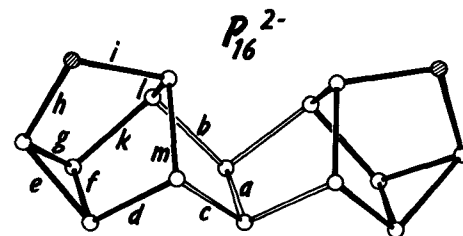


Abb. 1. Dianion in der Struktur von  $(Ph_4P)_2P_{16}$ . Die Bindungen der  $P_7$ -Einheiten sind hervorgehoben. Abstände P—P in pm ( $\sigma \leq 0.6$ ):  $a = 232.0$ ,  $b = 219.7$ ,  $c = 220.6$ ,  $d = 219.6$ ,  $e = 222.3$ ,  $f = 223.6$ ,  $g = 221.4$ ,  $h = 217.0$ ,  $i = 214.1$ ,  $k = 220.2$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

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

- [1] Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 28. Mitteilung. – 27. Mitteilung: H. G. von Schnering, G. Menge, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, Angew. Chem. 91, 755 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 679 (1979).
- [3] H. G. von Schnering, „Catenation of Phosphorus Atoms“ in A. L. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [4]  $[(C_6H_5)_3P]_2P_{16}$ , 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,  $U=0.06 \text{ Å}^2$ ;  $R=0.085$ .
- [5] W. Hönle, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978).

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

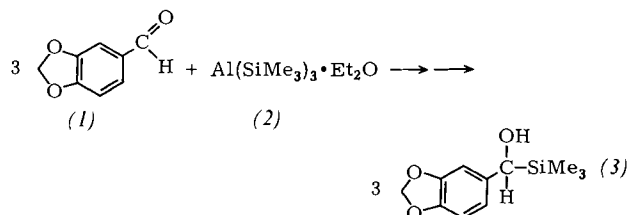
Von Lutz Rösch, Gerald Altnau und Wolfgang Helmut Otto<sup>[\*]</sup>

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.

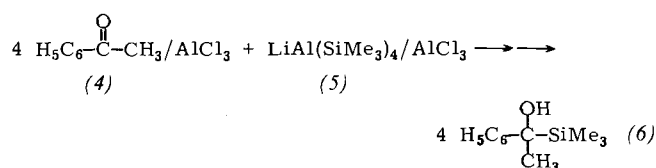
Umsetzungen mit anorganischen Reaktionspartnern zeigten, daß solche Si—Al-Verbindungen zur Übertragung von Trimethylsilylgruppen verwendet werden können<sup>[6]</sup>. Um zu testen, inwieweit sie sich auch zur nucleophilen Silylierung in der organischen Chemie eignen, wurde das Verhalten von etherkoordiniertem 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 (Benzoessäuremethylester) (8) untersucht. Da diese Silylierungen am einfachsten mit den Reduktionen durch  $LiAlH_4$  verglichen werden können, wurden die Umsetzungen analog zu diesen durchgeführt.

Die Reduktion von Aldehyden mit  $LiAlH_4$  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-

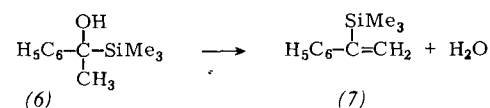
dioxybenzylalkohol den erwarteten 3,4-Methylenedioxy- $\alpha$ -(trimethylsilyl)benzylalkohol (3) in 48% Ausbeute isolieren. Führt man die Umsetzung mit etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium (2) durch, so zeigt das Dünnschichtchromatogramm nur ein Produkt: den gewünschten  $\alpha$ -Silylalkohol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



Ketone werden von  $LiAlH_4$  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  $LiAlH_4$  nicht möglich ist<sup>[9]</sup>. In solchen Fällen werden erfolgreich „gemischte Hydride“, beispielsweise ein Gemisch  $LiAlH_4/AlCl_3$ , verwendet<sup>[10]</sup>. Analog wurde (4) mit Aluminiumtrichlorid koordiniert und zu einem „gemischten Silyl“, einer etherischen Lösung von (5) und  $AlCl_3$  (1:1), getropft.

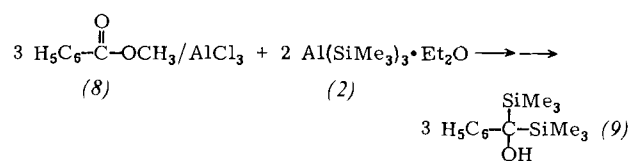


Unter diesen Bedingungen entsteht das gewünschte Endprodukt 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)ethanol (6). Diese Verbindung ist jedoch nicht sehr stabil und zersetzt sich quantitativ unter Wasserabspaltung zu  $\alpha$ -(Trimethylsilyl)styrol (7).



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)/ $AlCl_3$  mit (2) führt zum gleichen Ergebnis.

Carbonsäureester werden von  $LiAlH_4$  zu den primären Alkoholen reduziert. Benzoessäuremethylester (8) reagiert jedoch nicht mit (2) oder (5) oder mit (5) und  $AlCl_3$ . Setzt man dagegen  $AlCl_3$ -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 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 unterstützt.