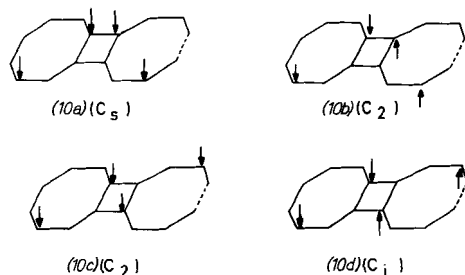


Im Gegensatz zu (1) setzt sich das Gemisch der Dimere spontan mit dem sehr reaktiven Dienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (7) um. Dabei erhält man in 20proz. Ausbeute ein von dem Cyclobutadien (4) abgeleitetes Bisaddukt (10). Es bieten sich zwei Erklärungen an: Entweder reagiert bevorzugt der Tricyclus (4) über das Monoaddukt (8) zu (10) und verschiebt dadurch das Gleichgewicht (4) \rightleftharpoons (5), oder (5) selbst bildet durch selektive Addition an der Achtringseite das Monoaddukt (9), das sich in einem electrocyclischen Ringschluß in (8) und durch eine zweite Cycloaddition in (10) umwandelt. Die Konstitution von (10) wurde mit homonuclearen Doppelresonanzexperimenten aufgeklärt. Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) sind neben dem Signal für fünf aromatische Protonen ($\delta=7.5$) ein Dublett für H_h (6.9, $^3J=6.8$ Hz), ein Multipllett für H_a und H_b (6.0), ein Multipllett für H_g (5.2) und ein breiter Absorptionsbereich für H_c , H_d , H_e und H_f ($1.9 \leq \delta \leq 2.6$) zu finden. Eliminiert man alle Kopplungen mit den gesättigten Protonen H_{c-f} , dann bleibt ein AB-System für $\text{H}_{a,b}$ und ein AX-System für $\text{H}_{g,h}$ übrig. Die möglichen Strukturen von (10) werden erhalten, wenn auf die in der Formel (10) angegebene Molekülhälfte eine der folgenden Symmetrioperationen angewendet wird: (10a): Spiegelung an einer Symmetrieebene σ senkrecht zur Ebene des entstehenden Vierrings. (10b): Drehung um eine C_2 -Achse in der Vierringebene. (10c): Drehung um eine C_2 -Achse, die senkrecht zur Vierringebene steht. (10d): Inversion i am Mittelpunkt des entstehenden Vierrings.

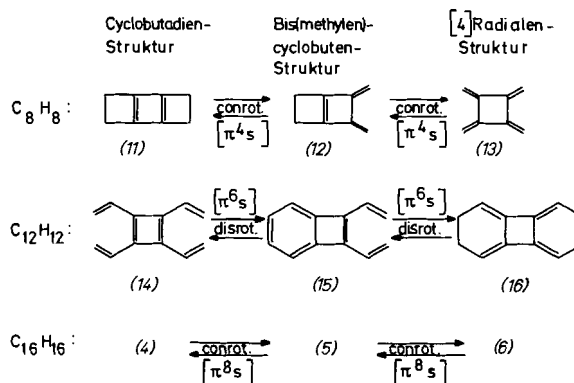
Die doppelte Diels-Alder-Reaktion könnte prinzipiell zu vier Addukten führen. Dabei spielt es keine Rolle, ob der direkte Weg (4) \rightarrow (8) \rightarrow (10) oder der Umweg (4) \rightarrow (5) \rightarrow (9) \rightarrow (8) \rightarrow (10) beschritten wird. Schema 1 verdeutlicht die möglichen Angriffe des Dienophils (7) und



Schema 1.

die Zugehörigkeit der Addukte zu verschiedenen Punktgruppen.

Valenzisomerisierungen zwischen Cyclobutadien-, Bis(methylen)cyclobuten- und [4]Radialen-Systemen sind neben dem hier beschriebenen $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ -System mit 2 \cdot 8 π - oder σ -Elektronen auch bei $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ - und C_8H_8 -Systemen denkbar (Schema 2). Der angegebene sterische Ablauf bezieht sich jeweils auf die thermisch erlaubte Synchronreaktion. Bei photochemischen Reaktionen sind die Verhältnisse umgekehrt.



Schema 2.

In der $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Reihe erscheint die experimentelle Überprüfung der Hypothesen einfacher als bei C_8H_8 ^[6]. Wir hoffen, mit dieser Arbeit einen Anstoß zu geben, electrocyclische Reaktionen an Vierringen mit vier π -Zentren zu untersuchen.

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 864]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 68344-46-7 / (4): 79084-09-6 / (5): 79084-10-9 / (7): 4233-33-4 / (10): 79084-11-0.

- [1] a) G. Wittig, U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963); b) A. Krebs, D. Byrd, Justus Liebig's Ann. Chem. 707, 66 (1967).
- [2] H. Meyer, T. Echter, H. Petersen, Angew. Chem. 90, 997 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 942 (1978).
- [3] Für die Aufnahme der 400-MHz-Spektren danken wir Dr. U. Siehl.
- [4] A. J. Jones, P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 85, 260 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 241 (1973).
- [5] a) W. Ziegenbein, Chem. Ber. 98, 1427 (1965); b) R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, J. Am. Chem. Soc. 89, 7130 (1967); Tetrahedron Lett. 1969, 1461; A. Dahmen, R. Huisgen, ibid. 1969, 1465.
- [6] Das Tetrakis(methylen)cyclobutan (13) (G. W. Griffin, L. I. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 84, 3398 (1962)) und das Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en (K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, P. Warner, ibid. 93, 246 (1971)) als Grundgerüst von (12) sind bekannt. Zu der tricyclischen Verbindung (11) vgl. E. Kloster-Jensen, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975).

Me₃C—P(Cl)—SiMe₃, das erste P-halogenierte Silylphosphan^[**]

Von Rolf Appel und Wilfried Paulen^[*]

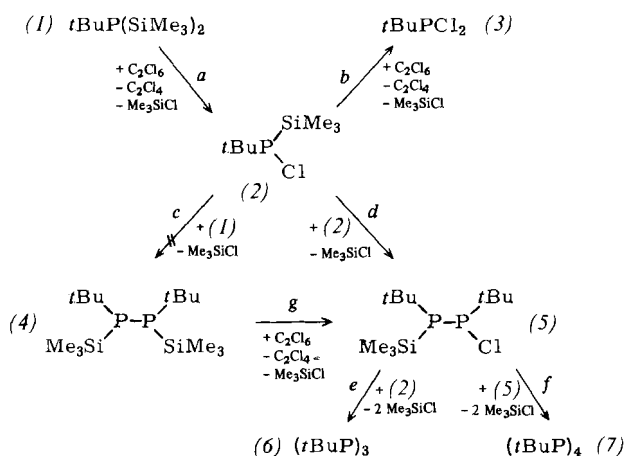
Professor Hans-Dieter Beckey zum 60. Geburtstag gewidmet

Versuche, ein P-Halogen-P-silylphosphan zu erzeugen, verliefen bisher erfolglos^[1]; es wurde immer Halogensilan abgespalten.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. W. Paulen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 29. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 28. Mitteilung: R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett., im Druck.

Um dennoch zu einem Synthesebaustein mit diesem Strukturmerkmal zu gelangen, haben wir *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan (1) mit der stöchiometrischen Menge Hexachlorethan^[2] umgesetzt. Das gewünschte Produkt (2) entsteht dabei in Lösung als instabile Zwischenverbindung nahezu quantitativ.



Erwartungsgemäß läßt sich mit C_2Cl_6 im Überschuß auch die zweite Silylfunktion gegen Chlor austauschen (Schritt b). Anders als im Falle des Phenyl-Derivats^[3] konnte eine intermolekulare Kondensation (Schritt c) von (2) und noch vorhandenem Edukt (1) unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Die Bildung der P—P-Bindung in (4) wird hier durch die sterische Überfüllung der Komponenten (1) und (2) kinetisch unterdrückt.

(2) wird durch Elementaranalyse, Molekulargewicht (MS) sowie $^{31}P\{^1H\}$ -, $^{13}C\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Befunde^[4] eindeutig als *tert*-Butylchlor(trimethylsilyl)phosphan charakterisiert.

Als zusätzlicher Strukturbeweis kann die Kondensation (Schritt d) gewertet werden. Schon bei Raumtemperatur reagiert (2) in Toluol unter Me_3SiCl -Abspaltung langsam zum ebenfalls neuen, unsymmetrischen Diphosphan (5), das mit vorhandenem (2) zum Cyclotriphosphan (6)^[5] oder alternativ mit sich selbst zum Cyclotetraphosphan (7)^[6] cyclisiert (Schritt e bzw. f). Die Zersetzung von (2) zu seinen thermodynamisch stabilen Endprodukten (6) und (7) zeigt eine charakteristische Lösungsmittelabhängigkeit: Ein polares Medium beschleunigt die Cyclophosphan-Bildung und bedingt gleichzeitig eine Tieffeldverschiebung des $^{31}P\{^1H\}$ -Signals von (2).

Das Diphosphan (5) konnte als reaktive Zwischenstufe bisher noch nicht isoliert werden. Seine ^{31}P -spektroskopische Identifizierung in Lösung (signifikantes AB-Spektrum^[7]) wird durch eine zu Schritt a analoge unabhängige Synthese aus (4) und Hexachlorethan gestützt (Schritt g).

Zugleich *P*-silylierte und *P*-halogenierte Phosphane bieten sich als Edukte für die Gasphasenpyrolyse an, ein Verfahren, mit dem sich die hier diskutierte intermolekulare Kondensation möglicherweise verhindern ließe. So könnte (2) durch 1,1-Eliminierung ein Phosphandiyl^[8] und (5) durch 1,2-Eliminierung ein Phosphor-Analogon einer Azoverbindung bilden^[10].

Arbeitsvorschrift

Zu 21.8 g (93 mmol) (1)^[9] in 30 mL Toluol wird unter Eiskühlung und Rühren langsam eine Lösung von 22.0 g (93 mmol) C_2Cl_6 in Toluol getropft. Anschließend rührt man 30 min bei Raumtemperatur. Die Toluol-Lösung ent-

hält (2) in praktisch quantitativer Ausbeute. Nach destillativer Reinigung verbleiben 3.7 g (20% Ausbeute) (2), $K_p = 28^\circ C/0.05$ Torr, Vorlage $-78^\circ C$ (Halbwertszeit von flüssigem (2) bei $34^\circ C$: 13 min, $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt).

Eingegangen am 16. März 1981 [Z 867]

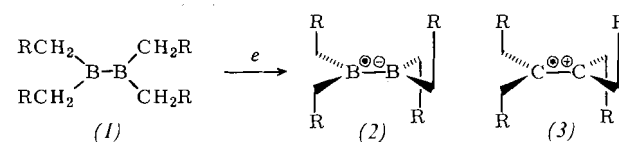
- [1] M. Baudler, A. Zarkadas, Chem. Ber. 104, 3519 (1971); M. Baudler, H. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, ibid. 106, 3962 (1973); E. A. V. Ebsworth, C. Glidewell, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A 1969, 352.
- [2] R. Appel, K. Geisler, H.-F. Schöler, Chem. Ber. 110, 376 (1977).
- [3] H.-F. Schöler, Dissertation, Universität Bonn 1977.
- [4] (2): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol/ C_6D_6 , 32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = 94.7$ [s]; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 22.6 MHz, TMS int.): $\delta = -1.24$ [d, $^3J(PSiC) = 11.2$ Hz, $SiCH_3$], 28.17 [d, $^2J(PCC) = 16.6$ Hz, CCH_3], 33.8 [d, $J(PC) = 34$ Hz, PC]; 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz, TMS int.): $\delta = 0.2$ [d, $^3J(PSiCH) = 2.7$ Hz, $SiCH_3$], 1.15 [d, $^3J(PCC) = 13.5$ Hz, CCH_3].
- [5] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B 31, 1305 (1976).
- [6] K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1320 (1966).
- [7] (5): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol/ C_6D_6 , 32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = -47.2$ [d, $J(PP) = 358.5$ Hz, PSi], 145.1 [d, $J(PP) = 358.5$ Hz, PCl].
- [8] U. Schmidt, Angew. Chem. 87, 535 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 523 (1975).
- [9] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978).
- [10] Erste stabile Verbindung dieses Typs: M. Yoshifuji, J. Shina, N. Inamoto, vorgetragen auf der Int. Conf. on Phosphorus Chem., Durham 1981.

Eine Bor-Bor-Einelektronen- π -Bindung^[**]

Von Hartmut Klusik und Armin Berndt^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit der zentralen Einelektronen- π -Bindung des von Tetraneopentylidiboran(4) (1a) abgeleiteten Radikalanions (2a) stellen wir die einfachste B—B- π -Bindung vor^[1-4].



(a), $R = C(CH_3)_3$; (b), $R = C(CD_3)_3$

(1a), das aus Tetramethoxydiboran(4) und Neopentyl-lithium erhältlich ist, läßt sich zu einem beständigen Radikal reduzieren. Das ESR-Spektrum des Radikals aus (1b), in dem alle 36 H-Atome der *tert*-Butylgruppen durch D-Atome ersetzt sind, zeigt Abbildung 1. Es läßt sich rekonstruieren mit Kopplungskonstanten von 3.80 und 4.65 G für je vier äquivalente Protonen und 0.8 G für zwei äquivalente ^{11}B -Atome^[5]. Die Zuordnung der großen Kopplungskonstanten zu den Methylenprotonen ist durch deren Ersatz durch D-Atome experimentell bewiesen. Das ESR-Spektrum des Radikals aus (1a) läßt wegen der zusätzlichen Aufspaltung durch die *tert*-Butylprotonen ($a^H = 0.13$ G) weder die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen noch die für den Strukturbeweis essentielle Aufspaltung durch zwei äquivalente Boratome erkennen.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. H. Klusik
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG unterstützt.