

Die erste Cycloaddition eines offenkettigen Phospha-alkens gelang unseres Wissens *Bickelhaupt* et al. mit der Umsetzung von *P*-Mesyl(diphenylmethylen)phosphan mit Mesylnitroxid als 1,3-Dipol^[8,9].

Wir berichten nunmehr erstmals über [2 + 4]-Cycloadditionen von *P*-Chlor(α-trimethylsilylbenzyliden)phosphan 1^[13] und dem daraus entstehenden Benzylidinphosphan (2-Phenylphosphaethin) 5 und α-Pyrone 2 und Cyclopentadienone 8.

Die α-Pyrone reagieren mit 1 in Gegenwart von KF/[18]Krone-6 bei 220 °C im Bombenrohr (unverdünnt oder in *o*-Dichlorbenzol) zu den λ³-Phosphorinen 3.

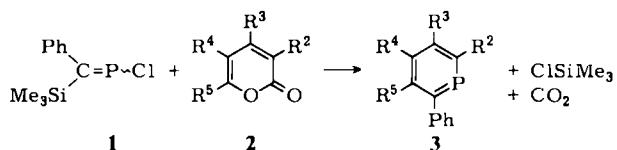
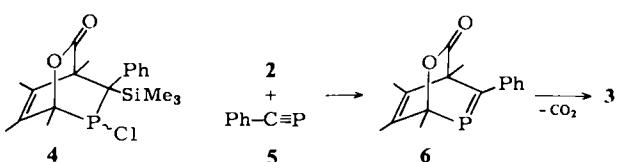


Tabelle 1. λ³-Phosphorine 3 aus Methylenphosphanen 1 (via 5) und α-Pyronen 2 (Molverhältnis 1:1) [22] (Auszug).

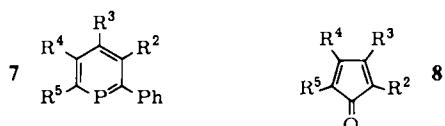
Verb.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
3a [21]	Ph	Ph	Ph	Ph	252–255	16
3b	H	Ph	Ph	Ph	172–175	9
3c [21]	H	Ph	H	Ph	130–132	14
3d [b]	H	Ph	Ph	H	164–165	16
3e	H	H	H	Ph	Öl	10

[a] Bezogen auf eingesetztes 2, von dem sich ein Teil zurückgewinnen lässt.
[b] ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.52 (d, H-2, ³J_{PH} = 38 Hz), 7.88 (d, H-5, ³J_{PH} = 6 Hz), 6.67–7.58 (m, C₆H₅).

Die Reaktionsbedingungen lassen annehmen, daß sich nicht die Diels-Alder-Cycloaddukte 4 bilden, sondern daß sich 1 zunächst in das kürzlich von *Appel* et al. ^[14] (durch Thermolyse von 1 bei 800 °C) synthetisierte, bis –50 °C stabile 5 umwandelt. 5 und 2 reagieren über die Cycloaddukte 6 zu 3. Isomere vom Typ 7 wurden nicht gefunden.



Mit dieser Methode wurden erstmals 2,3-disubstituierte, 2,4,5-trisubstituierte und 2,3,4,5-tetrasubstituierte λ³-Phosphorine 3 zugänglich (Tabelle 1).



Analog den α-Pyronen 2 reagieren die Cyclopentadienone 8 mit 5 unter Eliminierung von CO zu pentasubstituierten λ³-Phosphorinen (z. B. 3f, R² = R⁵ = C₂H₅, R³ = R⁴ = C₆H₅, Fp = 182–184 °C; 3g, R² = R⁵ = CH₃, R³ = R⁴ = C₆H₅, Fp = 179 °C).

Eingegangen am 28. September 1981,
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 85]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 881–892

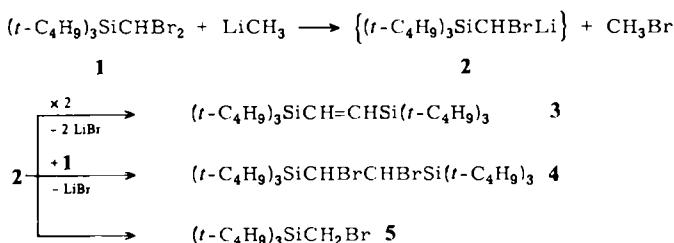
- [8] Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4886.
- [9] F. Bickelhaupt, persönliche Mitteilung.
- [13] R. Appel, W. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556.
- [14] R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 197.
- [21] F. Lieb, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
- [22] Unter Mitwirkung von G. Dorfmeister und I. Trötsch.

Sterisch überladene Ethane und Ethene aus Tri-*tert*-butylsilylmethyl-Carbenoiden**

Von *Manfred Weidenbruch** und *Hermann Flott*

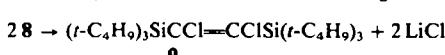
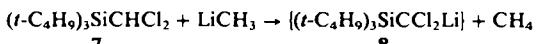
Ethane^[1] und Ethene^[2] mit sperrigen Substituenten eignen sich als Modelle zur Untersuchung ungewöhnlicher Bindungsverhältnisse, die sich beispielsweise in großen Atomabständen, aufgeweiteten Bindungswinkeln, unerwarteten Konformationen und Verdrillung der CC-Doppelbindung äußern können. Mit der Einwirkung von Methylolithium auf Tri-*tert*-butyl(dihalogenmethyl)silane haben wir einen einfachen Zugang zu 1,2-Disilyl-Derivaten dieser Verbindungsklassen gefunden.

So reagiert Tri-*tert*-butyl(dibrommethyl)silan 1^[3] mit Methylolithium über das Carbenoid 2 zu (*E*)-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)ethen 3; daneben entstehen 1,2-Dibrom-1,2-bis(tri-*tert*-butylsilyl)ethan 4 und (Brommethyl)tri-*tert*-butylsilan 5^[4].



Ein weiterer Weg zu 3 ist die partielle Lithiierung von 4 unter intramolekularer LiBr-Eliminierung. Erneute Einwirkung von Methylolithium auf 5 ergibt 1,2-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)ethan.

Anders als 1, das ausschließlich Br gegen Li austauscht, reagiert sein Dichlor-Analogon 7^[5] mit Methylolithium bevorzugt unter H/Li-Austausch über das Carbenoid 8 zu (*E*)-1,2-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)-1,2-dichloreten 9.



Die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) von 4 zeigt exemplarisch die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in den hergestellten sterisch überladenen Ethanen und Ethenen.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. H. Flott
Fachbereich Chemie der Universität
Ammerländer Heerstraße 67–99
D-2900 Oldenburg (Korrespondenzadresse)
und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-5100 Aachen

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: M. Weidenbruch, R. Rankers, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 29.

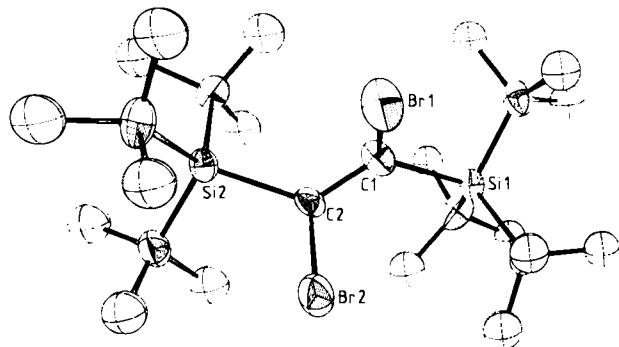


Fig. 1. Struktur von 4 im Kristall.

Wie andere hochverzweigte C_t—C_t-Kohlenwasserstoffe^[1] liegt **4** in der D,L-gauche-Form vor. Die Tri-tert-butylsilylgruppen haben in Einklang mit empirischen Kraftfeldrechnungen^[2] C₃-Lokalsymmetrie. Während die zentrale C1—C2-Bindung nur ca. 150 pm lang ist, sind die Bindungen C1—Si1 und C2—Si2 mit 196 bzw. 200 pm deutlich gegenüber dem Normalwert (187 pm) verlängert. Die Bindungswinkel Si1C1C2 und Si2C2C1 sind mit 128.6 bzw. 126.9° stärker aufgeweitet als in allen bisher bekannten hochverzweigten Kohlenwasserstoffen.

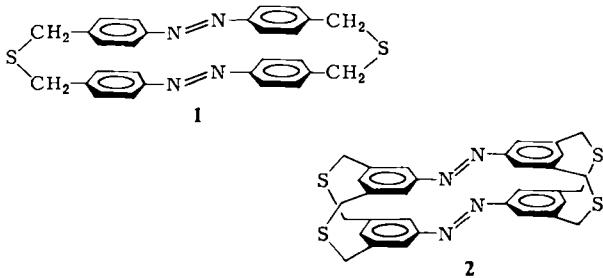
Eingegangen am 26. Juni 1981,
in veränderter Fassung am 2. März 1982 [Z 82]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 973–979

- [1] Ch. Rühardt, H. D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429; zit. Lit.
- [2] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*. Academic Press, New York 1978; T. T. Tidwell, *Tetrahedron* 34 (1978) 1855; D. Lenoir, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 762; zit. Lit.
- [3] M. Weidenbruch, W. Peter, C. Pierrard, *Angew. Chem.* 88 (1976) 26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 43; M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 9.
- [4] R. J. Wroczynski, L. D. Iroff, K. Mislow, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4236.
- [7] R. J. Wroczynski, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3980.

Phane des Azobenzols**

Von Dieter Gräf, Helmut Nitsch, Dieter Ufermann, Gisela Sawitzki, Helmut Patzelt und Hermann Rau*

Wir haben als erste Phane des Azobenzols 2,19-Dithia[3.3](4,4')-trans-diphenyldiazeno(2)phan **1** und 2,19,36,39-Tetrathia[3.3.3.3](3,3',5,5')-trans-diphenyldiazene-



[*] Prof. Dr. H. Rau, Dr. D. Gräf, Dr. H. Nitsch, Dr. G. Sawitzki, Dr. H. Patzelt, Dr. Ufermann
FG Physikalische Chemie, Institut für Chemie, Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

no(4)phan **2** hergestellt, um die Wechselwirkung der Elektronensysteme der Azobenzolophaneinheiten zu studieren und die trans-cis-Isomerisierung zu untersuchen. **1** und **2** sind potentielle Vorstufen von Molekülen mit Tetraazacyclobutaneinheit.

Cyclisierung von 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol mit Na₂S (Verdünnungsprinzip)^[1] ergab **1** als gelbes Pulver mit 40% Ausbeute (Rohprodukt 80%)^[2a]. Ebenso^[1] führte die alkalische Kondensation von 3,3',5,5'-Tetrakis(mercaptophenyl)azobenzol mit 3,3',5,5'-Tetrakis(brommethyl)azobenzol in hoher Verdünnung zu **2** (Rohausbeute 60%)^[2b].

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[3] hat **1** Punktsymmetrie und parallele trans-Azogruppen; die Benzolringe sind ca. 20° gegeneinander geneigt. Bindungslängen und -winkel ähneln denen des Azobenzols. Der Abstand der Azogruppen beträgt 386 pm, der der Schwerpunkte der Benzolringe 357 pm (nur wenig mehr als die „Dicke“ des aromatischen π-Systems^[4]).

Anders als bei 4,4'-Dimethylazobenzol **3** beobachtet man in den UV-Spektren von **1** und **2** (Fig. 1) eine Aufspaltung der π→π*-Bande bei zunehmender Blauverschie-

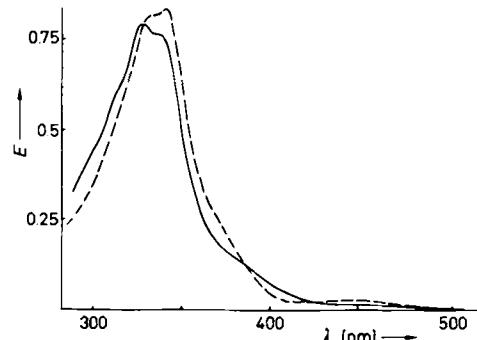


Fig. 1. Absorptionsspektren von **1** (---), $c = 1.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L in Benzol, und **2** (—), c nicht bekannt, in Toluol.

bung der intensiven kurzweligen Teilbande (0-0-Übergang in **3**: 360 nm; **1**: 344 nm; **2**: 339 nm) und Rotverschiebung der typischen schwachen Phan-Bande (**1**: ca. 380 nm; **2**: ca. 395 nm). Die Schwingungsstruktur der kurzweligen Teilbande ist charakteristisch für die Phane (Kriterium für die Isolierung) und als Folge der gegenüber einfachen Azobenzolen erhöhten Starrheit des Molekülgerüsts zu interpretieren. Die langwelligen n→π*-Banden bei 450 nm werden mit zunehmender Planarität der Azobenzoleinheiten in der Reihe **3**→**1**→**2** schwächer; Wechselwirkungen zwischen den n-Orbitalsystemen sind nicht sicher festzustellen.

1 und **2** werden durch Licht isomerisiert^[5]. Damit ist die Möglichkeit der trans-cis-Photoisomerisierung von Azobenzolen durch Veränderung des Bindungswinkels am Stickstoff experimentell nachgewiesen.

Bei der kinetischen Analyse von Bestrahlungsversuchen in den sehr verdünnten Lösungen haben wir einen Hinweis auf eine mögliche Tetraazacyclobutanbildung erhalten. Wir untersuchen derzeit die Bestrahlung von Pulvern (Analyse durch photoakustische Spektroskopie) und von Kristallen (Röntgen-Strukturanalyse).

Eingegangen am 18. Juni 1980,
in veränderter Fassung am 23. März 1982 [Z 91]