

3, 6, 7: **a:** $R = C_6H_5$, **b:** $R = C(CH_3)_3$,
c: $R = CH(CH_3)_2$, **d:** $R = (CH_2)_2CH_3$

Tabelle 1. Addukte 6/7 und Carbonsäuren 3.

	6 : 7	6 + 7 [a]	Ausb.	6 [b]	[α] _D ²⁵	Ausb.	3
		[%]	[%]	[°C]	(c, CH ₃ OH)	[%]	Konf.
a	80 : 20	96	43	136–137	–21.35 (1.11)	84	<i>R</i> [c]
b	85 : 15	98	35	118–119	–44.47 (0.98)	85	<i>R</i>
c	77 : 23	82	24	117–118	–51.03 (0.97)	88	<i>R</i>
d	78 : 22	93	25	86–88	–65.13 (2.49)	86	<i>S</i> [d]

[a] Rohadduktgemisch. [b] Nach Umkristallisation, Ausb. bezogen auf **4a**, nicht optimiert. [c] Arbeitsvorschrift für (*R*)-**3a**: Eine bei 0°C unter N₂ gerührte Lösung von 1.8 g (10.0 mmol) **4a** in 60 mL 1,2-Dimethoxyethan wird mit 30 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 15 h bei 0°C gerührt. Nach Abkühlen auf –78°C und Zugabe von 1.0 mL (10.0 mmol) Benzaldehyd rührt man noch 30 min bei –78°C und gießt die Mischung in gesättigte NH₄Cl-Lösung. Mehrmaliges Extrahieren mit CHCl₃, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels liefern 2.74 g farblores Rohgemisch **6a/7a**, das beim Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ 1.22 g **6a** ergibt. – 1.22 g (4.30 mmol) **6a**, 60 mL Methanol, 30 mL Wasser und 2.4 g (43 mmol) KOH werden 15 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Methanol ab, wäscht mit CHCl₃, bringt mit verd. Salzsäure auf pH 2 und extrahiert mit Ether. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 0.60 g **3a**, farblose Kristalle, Fp = 116–118°C, [α]_D²⁵ + 17.9 (c = 2.33, Ethanol) (116–118°C bzw. +18.2° (c = 4.95, Ethanol) (nach D. S. Noyce, C. A. Lane, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1635). Die Enantiomerenreinheit des Methylesters von **3a** (mit Diazomethan erhalten) ist größer als 97% (¹H-NMR in Gegenwart von Eu(tfc)₃). [d] Änderung der Konfigurationsbezeichnung, da *n*-Propyl – anders als die Gruppen R in **3a-c** – einen niedrigeren Rang als CH₂COOH hat.

Darüber hinaus ermöglicht dieses Verfahren die Gewinnung enantiomerenreiner β-Hydroxycarbonsäuren **3a-d**: Aus den spontan kristallisierenden Rohaddukten **6/7** kann das jeweilige Überschußdiastereomer durch einmaliges Umkristallisieren isomerenrein erhalten werden; alkalische Hydrolyse führt zur Carbonsäure **3** mit optischen Reinheiten von mehr als 97%. Dabei wird der chirale Hilfsstoff **4b** freigesetzt, aus dem durch Umwandlung in die Diacetylverbindung **4c**, gefolgt von Esterhydrolyse, wieder **4a** erzeugt werden kann^[5]. Im übrigen ist **4b** durch Reduktion von α-Phenylglycin leicht zugänglich. Da beide optische Antipoden dieser Aminosäure im Handel sind, können enantiomerenreine β-Hydroxycarbonsäuren wahlweise in der gewünschten Konfiguration synthetisiert werden.

Die absolute Konfiguration von **3b** haben wir durch Umwandlung in (*R*)-2,2-Dimethyl-3-hydroxypentan bewiesen.

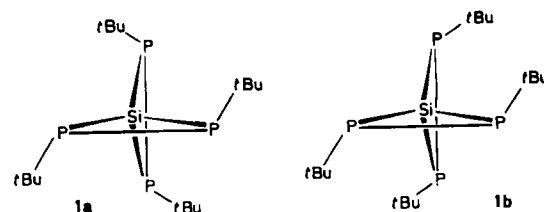
Eingegangen am 7. Juni 1983 [Z 412]

- [1] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **13** (1982) 1, zit. Lit.
- [2] Siehe [1], besonders S. 95 f. – Mit Enolaten von α-Sulfinylestern (chiraler Substituent Y) lassen sich – allerdings unter Verlust des chiralen Hilfsstoffs – die Produkte **3** mit hohen Enantiomerenüberschüssen gewinnen: C. Mioskowski, G. Solladié, *Tetrahedron* **36** (1980) 227.
- [3] Die von Helmchen et al. beschriebene saure Hydrolyse von Amidinen des *N*-Phenylglycinols ist nicht geeignet, da **3** in saurem Milieu racemisiert; G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem.* **91** (1979) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 63.
- [4] Bei der Umsetzung von **5** mit Acetophenon wird ein Diastereomerenverhältnis von 81 : 19 erzielt.
- [5] M. Kuna, G. Ovakimian, P. A. Levene, *J. Biol. Chem.* **137** (1941) 337.

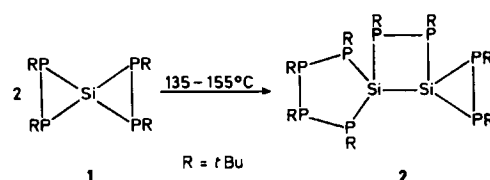
(*t*BuP)₂Si₂ – ein neues dispirocyclisches Silaphosphan**

Von Marianne Baudler*, Thomas Pontzen, Ulrike Schings, Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Bei der Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid mit Siliciumtetrachlorid entsteht das Tetraphosphasilaspiro[2.2]pentan **1** als Gemisch aus **1a** und **1b**, die getrennt isolierbar sind^[1]. Bei Raumtemperatur lagert sich **1b** langsam in das sterisch günstigere Isomer **1a** um.



Wir haben nun gefunden, daß **1a** oder auch **1a,b** in der Schmelze nahezu quantitativ zum neuen Silaphosphan **2** dimerisiert; beim Gemisch ist die Umlagerung **1b** → **1a**



vorgelagert. Als Nebenprodukte entstehen Tetra-*tert*-butyl-cyclotetraphosphan^[2a], 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan^[2b] und weitere nicht identifizierte Verbindungen. Anstelle der zu erwartenden Dispiro-Verbindung aus Dreiring, Sechseck, Dreiring wird unmittelbar 1,2,5,6,7,8,9,10-Octa-*tert*-butyl-1,2,5,6,7,8,9,10-octaphospha-3,4-disila-dispiro-[2.0.4.2]decan **2** gebildet. Das carbocyclische Analogon ist bisher nicht bekannt.

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. T. Pontzen, U. Schings, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 133. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 132. Mitteilung: M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

Die zitronengelben prismatischen Kristalle von $2^{[3]}$ (Zersetzung bei 265°C unter Rotbraunfärbung und Zusammensintern) sind nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich, werden jedoch in Lösung (Toluol, Tetrahydrofuran) rasch hydrolytisch angegriffen. Ihre Zusammensetzung ist durch korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum (Feldionisation, 200°C), in dem nur M^{+} (m/z 760–762) auftritt, gesichert. Die Konstitution ergibt sich aus den NMR-Daten, vor allem den ^{31}P -NMR-Parametern^[4]. Das Molekül hat demnach C_1 -Symmetrie, und die Phosphoratome bilden zwei Zweierbrücken und eine Viererbrücke, die Teile von Dreiring-, Vierring- und Fünfring-Strukturelementen sind. Die Hochfeldlage des ^{29}Si -NMR-Signals für das Siliciumatom im Dreiring ist ähnlich der in $1^{[1a]}$.

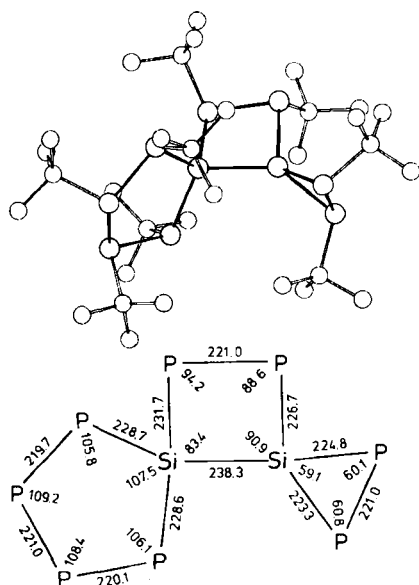


Fig. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall [5]; oben: ORTEP-Zeichnung; unten: P_3Si_2 -Gerüst mit Bindungslängen in pm ($\sigma \leq 0.2$ pm) und Ringinnenwinkeln in Grad ($\sigma \leq 0.1^\circ$).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt das Vorliegen von 2 mit der aus Figur 1 ersichtlichen Konfiguration. Der stark verzerrte Vierring ist erwartungsgemäß gefaltet ($\tau_1 = 13.1^\circ$); der Fünfring hat die Konformation eines flachen verdrehten Briefumschlags (Folge der Torsionswinkel ab Si: 4.6, -13.9, 18.4, -14.8, 6.2°). Auffallend sind die ungleichen Si-P-Bindungslängen im Vierring, die vor allem auf die unterschiedliche Größe der Substituenten an den beiden Siliciumatomen zurückzuführen sein dürften.

Eingegangen am 13. Juni 1983 [Z 419]

¹³C{¹H, ³¹P}-NMR ([D₆]Toluol, gesättigt, 24°C): δ = 36.52, 36.41, 36.27, 34.22, 32.92, 32.52, 32.30, 31.94 (jeweils s, 1C, PC), 34.94, 33.57, 32.97, 32.90, 32.01, 31.68 (jeweils s, 3C, PCC), 31.35 (s, 6C, PCC). – [¹H]³¹P-NMR ([D₆]Benzol, 50proz., 24°C): δ = 1.75, 1.74, 1.64, 1.56, 1.50, 1.45, 1.38, 1.33 (jeweils s, 9H, rBu).

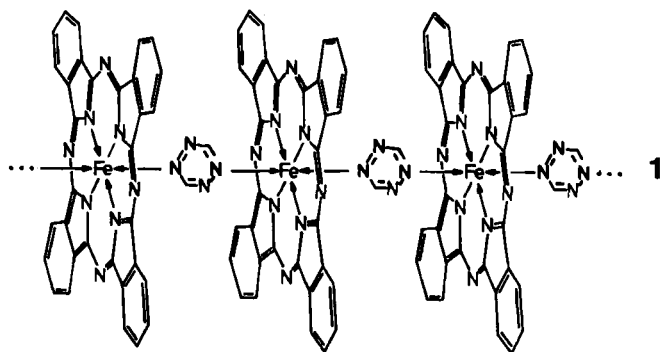
[5] Monoklin, $C2/c$, $a=3529.6(10)$, $b=1444.2(3)$, $c=1850.1(6)$ pm, $\beta=105.37(2)^\circ$, $Z=8$, 6716 Reflexe, davon 3863 mit $I \geq 1.96 \cdot \sigma(I)$, $R=0.047$, $R_w=0.044$ (anisotrop, geometrisch fixierte H-Lagen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe: M. Fehér, K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.

**Polymeres, elektrisch leitfähiges
Phthalocyaninato(μ -s-tetrazin)eisen****

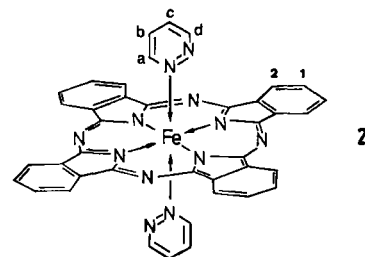
Von *Otto Schneider* und *Michael Hanack**

Über Synthese und Eigenschaften von eindimensional über π -Elektronen enthaltende Brückenliganden L polymerisierte Phthalocyaninato(Pc)-Metall-Verbindungen $[\text{PcML}]_n$ haben wir bereits mehrfach berichtet^[1]. In allen Fällen weisen die Polymere $[\text{PcML}]_n$ eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit auf als die entsprechenden Monomere PcML oder PcML_2 . Durch systematische Variation der drei Komponenten des Polymers (Makrocyclus, Zentralmetallatom, Brückenligand) sollten sich deren Einflüsse auf die spezifische Leitfähigkeit σ bestimmen lassen.

Analog zur Synthese des Pyrazin(py_z)-Polymers [PcFe(py_z)]_n^[1a, b] kann mit 1,2,4,5-Tetrazin (tz)^[2] als Brückenligand das polymere [PcFe(tz)]_n 1 als blaues, unlösliches Pulver hergestellt werden. Das Produkt 1 wurde durch Elementaranalyse sowie simultane TG/DTA- und IR-Messungen charakterisiert^[3].



Mit Pyridazin (pdz) als Ligand ist hingegen aus sterischen Gründen keine Polymerbildung möglich. Der monomere Komplex $\text{PcFe}(\text{pdz})_2$ 2 ist in CDCl_3 so weit löslich,



[1] a) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 27; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.

[2] a) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1320; b) M. Baudler, C. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1739.

[3] **Arbeitsvorschrift:** 2.74 g (7.2 mmol) **1a**, **b** wird 1 h bei 135–140 °C und dann 20 min bei 155 °C thermolysiert. Nach dem Abkühlen nimmt man den hell-orangefarbenen Feststoff in 10 mL *n*-Pentan auf, wobei 2 entweder als zitronengelbes Kristallpulver zurückbleibt oder nach Einengen der übersättigten Lösung auf 5 mL ausfällt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, 4mal mit je 2 mL Pentan gewaschen und 3mal aus Toluol umkristallisiert (Waschen der letzten Fraktion mit wenig Pentan bei –78 °C); Ausbeute 143 mg (5%). **Reinheit** > 99.9% (³¹P-, ¹H-NMR).

[4] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2Toluol , gesättigt, 24°C , geschätzte Parameter nach Regeln 1. Ordnung aus 121.497 MHz-Spektrum): $\delta = 52.1$ (t, $^1\text{J} = -306$, -311 Hz, 37.9 (t, $^1\text{J} = -306$, -317 Hz), 15.9 (d, $^1\text{J} = -317$ Hz), 12.6 (d, $^1\text{J} = -311$ Hz) (Fünfring), -11.7 (d, $^1\text{J} = -206$ Hz), -30.7 (d, $^1\text{J} = -206$ Hz) (Vierling), -72.0 (d, $^1\text{J} = -146$ Hz), -102.9 (d, $^1\text{J} = -146$ Hz) (Dreiring). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2Toluol , gesättigt, 0.1M $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 24°C): $\delta = 43.0$ (m, Vierling/Fünfring), -62.4 (m, Dreiring/Vierling). -

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. O. Schneider
Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unterstützt.