

3, 6, 7: a: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, b: $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
c: $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, d: $\text{R}=(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

Tabelle I. Addukte 6/7 und Carbonsäuren 3.

	6 : 7	6 + 7 [a]	6 [b]		3	
	Ausb. [%]	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D^{25}$ (c, CH ₃ OH)	Ausb. [%]	Konf.
a	80 : 20	96	43	136–137 (1.11)	84	R [c]
b	85 : 15	98	35	118–119 (0.98)	85	R
c	77 : 23	82	24	117–118 (0.97)	88	R
d	78 : 22	93	25	86–88 (2.49)	86	S [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 röhrt 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 farbloser 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, $[\alpha]_D^{25} + 17.9$ (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(fod)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 Überschüßdiastereomer 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.

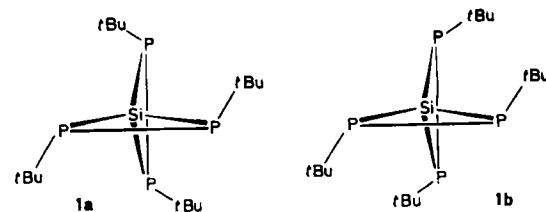
Eingegangen am 7. Juni 1983 [Z 412]

- [1] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1, zit. Lit.
- [2] Siehe [1], besonders S. 95f. – Mit Enolaten von α-Sulfinylestern (chiraler Substituent Y) lassen sich allerdings unter Verlust des chiralen Hilfsstoffes – 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 Amiden des N-Phenylglycin ist nicht geeignet, da 3 in saurem Milieu racemisiert; G. Helmchen, G. Nill, D. Flockezi, 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.

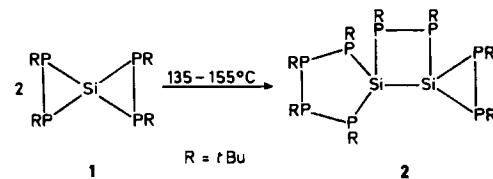
(tBuP)₃Si₂ – ein neues dispirocyclisches Silaphosphoran**

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

Bei der Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-tert-butylidiphosphid 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 Silaphosphoran 2 dimerisiert; beim Gemisch ist die Umlagerung 1b → 1a



vorgelagert. Als Nebenprodukte entstehen Tetra-tert-butyl-cyclotetraphosphoran^[2a], 1,2-Di-tert-butylidiphosphoran^[2b] und weitere nicht identifizierte Verbindungen. Anstelle der zu erwartenden Dispiro-Verbindung aus Dreiring, Sechsring, Dreiring wird unmittelbar 1,2,5,6,7,8,9,10-Octa-tert-butyl-1,2,5,6,7,8,9,10-octaphospho-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 Rotbraufärbung 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 $1^{[1a]}$.

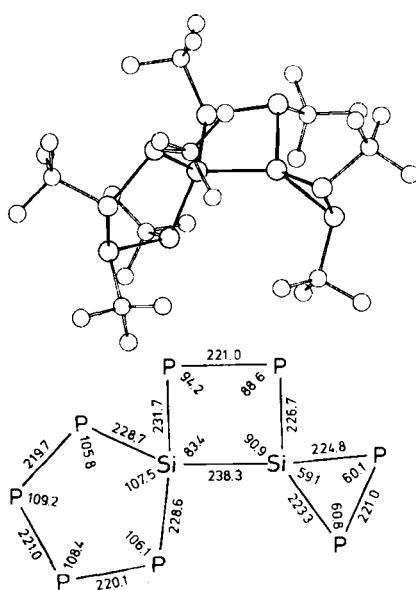


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall [5]; oben: ORTEP-Zeichnung; unten: P_8Si_2 -Gerüst mit Bindungslängen in pm ($\sigma \leq 0.2$ pm) und Ringinnenwinkel in Grad ($\sigma \leq 0.1^\circ$).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt das Vorliegen von 2 mit der aus Figur 1 ersichtlichen Konfiguration. Der stark verzerrte Vierring ist erwartungsgemäß gefaltet ($\langle\tau\rangle = 13.1^\circ$); der Fünfring hat die Konformation eines flachen verdreillten Briefumschlages (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]

- 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 C₁-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].**

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 [PcML]_n haben wir bereits mehrfach berichtet^[1]. In allen Fällen weisen die Polymere [PcML]_n eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit auf als die entsprechenden Monomeren PcML oder PcML₂. 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(pyz)-Polymers [PcFe(pyz)]_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].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt das Vorliegen von **2 mit der aus Figur 1 ersichtlichen Konfiguration. Der stark verzerrte Vierring ist erwartungsgemäß gefaltet ($|t|=13.1^\circ$); der Fünfring hat die Konformation eines flachen verdreillten 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]

[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, 4 mal mit je 2 mL Pentan gewaschen und 3 mal aus Toluol umkristallisiert (Waschen der letzten Fraktion mit wenig Pentan bei -78°C); Ausbeute 143 mg (5%) **2**, Reinheit > 99.9% (^{31}P , ^1H -NMR).

[4] $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR ([D₆]Toluol, gesättigt, 24°C, geschätzte Parameter nach Regeln 1. Ordnung aus 121.497 MHz-Spektrum): $\delta = 52.1$ (t, $^1J = -306$, -311 Hz), 37.9 (t, $^1J = -306$, -317 Hz), 15.9 (d, $^1J = -317$ Hz), 12.6 (d, $^1J = -311$ Hz) (Fünfring), -11.7 (d, $^1J = -206$ Hz), -30.7 (d, $^1J = -206$ Hz) (Vierring), -72.0 (d, $^1J = -146$ Hz), -102.9 (d, $^1J = -146$ Hz) (Dreiring). - $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR ([D₆]Toluol, gesättigt, 0.1 M Cr(acac)₃, 24°C): $\delta = 43.0$ (m, Vierring/Fünfring), -62.4 (m, Dreiring/Vierring). -

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

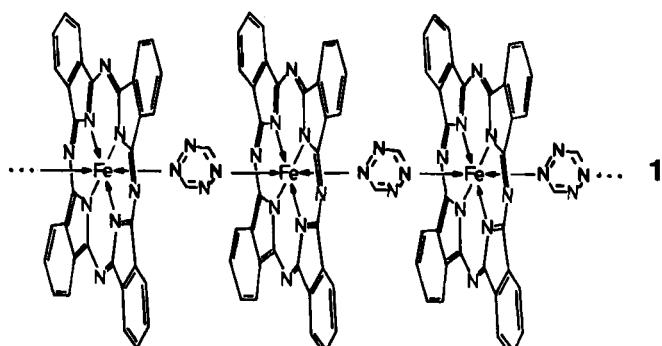
[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unterstützt.

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

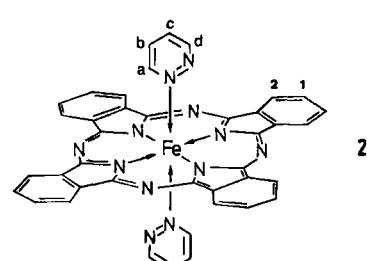
Von *Otto Schneider* und *Michael Hanack**

Über Synthese und Eigenschaften von eindimensional über π -Elektronen enthaltende Brückenliganden L polymerisierte Phthalocyaninato(Pc)-Metall-Verbindungen [PcML]_n haben wir bereits mehrfach berichtet^[1]. In allen Fällen weisen die Polymere [PcML]_n eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit auf als die entsprechenden Monomere PcML oder PcML₂. 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(pyz)-Polymers $[PcFe(pyz)]_n$ ^[1a,b] kann mit 1,2,4,5-Tetrazin (tz)^[2] als Brücklenligand 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 PcFe(pdz)_2 , 2 ist in CDCl_3 so weit löslich,



[*] 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.