

Atome auf derselben Seite des Rings liegen, und zwar auf der konvexen Seite, während die Substituenten in Paracyclophanen aus dem gleichen Grund zur konkaven Seite geneigt sind<sup>[8]</sup>. Ausnahmen von dieser Regel findet man offenbar nur, wenn sterische Faktoren einer solchen Anordnung entgegenwirken, wie beim Phosphoratom im Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphinsäurechlorid<sup>[7]</sup>.

Die Verbiegung des Benzolrings äußert sich notwendigerweise in einer Anpassung der Bindungswinkel im Ring, besonders an C-6, C-10 und C-11. Dagegen sind die Bindungslängen im Benzolring zu unserer Überraschung völlig normal (Mittelwert:  $1.393 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ). Aufgrund dieses Kriteriums muß man folgern, daß die Aromatizität des Rings weitgehend intakt ist. Diese Hypothese wird durch die Ringstromeffekte in den NMR-Spektren gestützt<sup>[20]</sup>. Mit dem postulierten Cyclohexatriencharakter, der zur Erklärung der hohen Diels-Alder-Reaktivität erwogen wurde<sup>[2d, 3]</sup>, sind diese Befunde nicht vereinbar. Offenbar ist die Destabilisierung des aromatischen Rings, die sich in der chemischen Reaktivität wie auch im UV-Spektrum<sup>[2b, e]</sup> äußert, nicht durch (teilweise) Bindungsfixierung verursacht.

Die Pentamethylenbrücke besteht aus  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen und ist daher weniger steif als der aromatische Ring. Daher zeigen sich die Spannungseffekte sowohl in Bindungslängen als auch in Bindungswinkeln. Der Trend ist ähnlich wie bei den kurzkettigen [n]Paracyclophanen<sup>[1]</sup>. Bemerkenswert ist der kleine Winkel am Benzylkohlenstoffatom ( $\text{C}10-\text{C}1-\text{C}2 = 104.7^\circ$ ); die Winkel an den anderen Brückennatomen (ca.  $122^\circ$ ) und die CC-Bindungslängen ( $1.56-1.57 \text{ \AA}$ ) sind etwas größer als im [6]Paracyclophan<sup>[1b]</sup>.

Schließlich möchten wir darauf hinweisen, daß die MNDO-Berechnungen<sup>[2f]</sup> die Struktur von **1** recht gut vorhergesagt haben, auch wenn sie im Detail (z. B.  $\alpha_1=32$ ,  $\alpha_2=9$ ,  $\beta_1=41^\circ$ ) nicht perfekt waren.

Eingegangen am 7. November 1983 [Z 615]

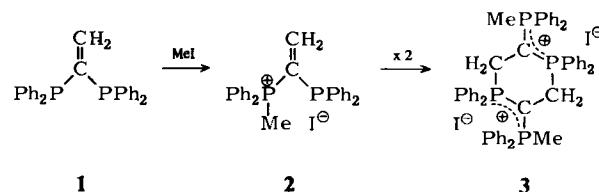
- [1] a) Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1376, zit. Lit.; b) C. Krieger, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 707, zit. Lit.
- [2] a) S. Hirano, H. Hara, T. Hiayama, S. Fujita, H. Nozaki, *Tetrahedron* **31** (1975) 2219; b) J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4667; c) P. Grice, C. B. Reese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 424; d) L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **94** (1982) 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 298; e) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1817; f) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, W. P. Cofino, K. Lammeritsma, *ibid.* **24** (1983) 1821.
- [3] A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **92** (1980) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 389.
- [4] In der nichtbenzoïden Reihe wurde ein [4]Metatroponophan beschrieben: Y. Fujise, T. Shiokawa, Y. Mazaki, Y. Fukazawa, M. Fujii, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1601.
- [5] Kristalldaten für **1**: Pbnm;  $a = 9.399(2)$ ,  $b = 11.832(3)$ ,  $c = 9.176(2) \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ; Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $Cu_K\alpha$ , Graphitmonochromator; 864 beobachtete Reflexe ( $I > 2.5 \sigma(I)$ ), keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und durch block-diagonale Kleinste-Quadrat-Berechnungen (anisotrop für C und Cl, isotrop für H) bis  $R = 0.031$  verfeinert. Es wurde ein Gewichtsschema  $w = 1/(6.1 + F_0 + 0.01 F_0^2)$  verwendet und eine Extinktionskorrektur ausgeführt. Die anomale Streuung des Chlors wurde berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 IEW (England) angefordert werden.
- [6] a) F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **84** (1972) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 73, zit. Lit.; b) H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata, T. Umemoto, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 615, zit. Lit.
- [7] M. Yoshifushi, I. Shima, N. Imamoto, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **22** (1982) 3057, zit. Lit.
- [8] a) H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* **28** (1972) 1733; b) M. G. Newton, T. J. Walter, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5652.

## Unerwartete Folgereaktion der einfachen $\text{CH}_3\text{I}$ -Quaternisierung von Vinylidenbis(diphenylphosphan)<sup>\*\*</sup>

Von Hubert Schmidbaur\*, Rudolf Herr und Jürgen Riede

Vinylidenbis(diphenylphosphan) **1** ist der Prototyp geminaler Bis(phosphino)olefine. Seine NMR-Daten<sup>[1a]</sup> und die Kristallstrukturuntersuchung<sup>[2, 3]</sup> haben zwar Fragen nach der Konformation und den Strukturdetails weitgehend geklärt, doch ist das Reaktionsverhalten (mit Ausnahme der Chalkogenierung<sup>[11]</sup>) bisher praktisch unbekannt. Einige Umsetzungen von **1** verlaufen in unerwarteter Weise. So fanden wir, daß selbst die einfache Phosphoniumsalzbildung mit Alkylhalogenid zu einer Folgereaktion führt, die als „Ylid-Bildung ohne Base“ ein bemerkenswertes Kuriosum ist<sup>[4]</sup>.

Die Reaktion von **1** mit Methyliodid (Überschuß) in Tetrahydrofuran ergibt bei  $20^\circ\text{C}$  in 30 min mit mehr als 75% Ausbeute die monoquartäre Verbindung **2**,  $F_p = 128^\circ\text{C}$ , die durch Elementaranalyse und NMR-Spektren leicht charakterisierbar ist<sup>[5]</sup>. Aus Lösungen dieses Primärprodukts in Methanol scheiden sich bei  $20^\circ\text{C}$  während weniger Stunden Kristalle einer neuen Verbindung ab, die überraschenderweise als das Kopf-Schwanz-[3+3]-Cycloadditionsprodukt **3** identifiziert wurde (Ausbeute > 60%,  $F_p = 255^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte Elementaranalyse). Insbesondere das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum läßt erkennen, daß die beiden P-Atome jeder Molekülhälfte des „Dimers“ nahezu chemisch gleichwertig geworden sind, was die Formulierung als doppeltes Semiylid-Quartärsalz nahelegt. Das Spektrum kann als AA'BB'-Spinsystem mit  $\delta(\text{A}) = 20.17$ ,  $\delta(\text{B}) = 22.70$ ;  $J(\text{AA}') = -5.0$ ,  $J(\text{AB}) = 39.9$ ,  $J(\text{AB}') = 23.9$ ,  $J(\text{BB}') = 11.9 \text{ Hz}$  simuliert werden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3** erscheint das Signal der ylidischen C-Atome als Doppeldublett bei  $\delta = -3.02$  ( $J(\text{PC}) = 110.35$ ,  $J(\text{PB}) = 113.28 \text{ Hz}$ )<sup>[5]</sup>.



Im FD-Massenspektrum von **3** tritt die Linie des Dikations bei  $m/z 411$  auf, aber auch die des Monokations (an das noch ein Iodidion gebunden ist) bei  $m/z 949$ . Bei anderen 1,3-Diquartärsalzen wurde ein analoges Verhalten beobachtet<sup>[6]</sup>. Entsprechend deutet auch die elektrische Leitfähigkeit in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  nur partielle Dissoziation von **3** an:  $\Lambda_M = 6.45 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von **3**<sup>[7]</sup> zeigt, hat der offenbar durch doppelten intermolekularen nucleophilen Angriff zweier nicht quaternisierter P-Atome auf die endständigen C-Atome der olefinischen Doppelbindung entstandene sechsgliedrige Ring zentrosymmetrische Sessel-Konformation (Abb. 1). Die in **1** nur  $132.7(6) \text{ pm}$  lange  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung<sup>[3]</sup> ist in **3** zur  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung mit  $151.3(13)$

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. R. Herr, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl für die FD-Massenspektren, Dr. A. Schier, Dr. C. E. Zybill und Dipl.-Chem. S. Schnatterer für die NMR-Spektren.

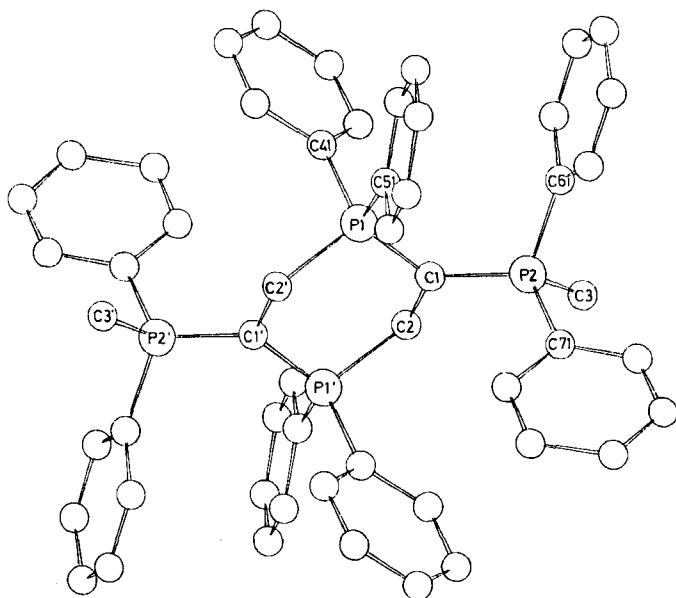


Abb. 1. Struktur des Dikations im Kristall der Verbindung 3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: P1–C1 171.0(8), P2–C1 173.1(8), C1–C2 151.3(13), P2–C3 178.8(11), P1–C2' 182.0(8), P1–C41 178.9(8), P1–C51 178.9(10), P2–C61 180.6(9), P2–C71 179.8(9); P1–C1–P2 125.8(5), P1–C1–C2 116.8(6), P2–C1–C2 117.1(6), C1–P1–C2' 108.3(4), P1–C2'–C1' 113.8(6), C1–P2–C3 109.1(4).

pm geworden. Bei einem Valenzwinkel P1–C1–P2 von  $125.8^{\circ}$  beträgt die Winkelsumme am Brücken-C-Atom zwischen den Phosphoratomen  $359.7^{\circ}$ , und C1 liegt somit in der Ebene P1P2C2. Diese Anordnung ist typisch für Semiylid-Quartärsalze  $[R_3P\cdots CR\cdots PR_3]^{\oplus}X^{\ominus}$  mit  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen. Auch die kurzen Abstände P1–C1 und P2–C1 von 171.0 bzw. 173.1 pm weisen auf den ylidischen Doppelbindungscharakter hin (die Vergleichsabstände in 1 betragen 182.9(4) und 183.8(4) pm). Die geringe Differenz zwischen P1–C1 und P2–C1 in 3 zeigt, daß der Valenzausgleich im Sinne des formulierten mesomeren Systems nahezu vollständig ist. Der damit verbundene Energiegewinn sollte eine der Triebkräfte für die überraschende Dimerisierung von 2 zu 3 unter doppelter Ylidierung sein.

Die Iodid-Ionen haben im Kristall von 3 keine direkten Kontakte mit Vorzugspositionen an den Dikationen. Im Kristall vorhandene Methanolmoleküle sind leicht fehlgeordnet, aber ebenfalls ohne Kation- oder Anionkontakte. 2 dimerisiert auch mit anderen Gegenionen ( $Br^{\ominus}$ ,  $SO_3F^{\ominus}$ ) und in anderen Solventien ( $CH_2Cl_2$ ). Bei rascher Methylierung mit  $FSO_3CH_3$ , im Überschuß entsteht aus 1 ein Bis(phosphonium)salz mit noch stärker aktivierter C=C-Doppelbindung.

Über in weiterem Sinne verwandte Fälle der Reaktion von Phosphanen mit aktivierten C–C-Bindungen wurde schon berichtet<sup>[4,8]</sup>.

Eingegangen am 7. November 1983 [Z 616]

[1] a) I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1915; b) Das Dioxid ( $F_p = 204^{\circ}C$ ) und das Disulfid ( $F_p = 184^{\circ}C$ ) entstehen aus 1 bei der Umsetzung mit NO bzw. elementarem Schwefel. Das Diselenid ist vorbeschrieben [1a].

[2] H. Schmidbaur, *Abstr. Int. Conf. Phosphorus Chem.*, Nice 5. 9. 1983, Nr. 15.

[3] H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* 117 (1984), im Druck.

[4] Vgl. H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, IV. Aufl., Bd. E1, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.

[5] 2:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta(CH_3) = 2.1$  (d, 3 H,  $^2J(PH) = 15.0$  Hz),  $\delta(CH_2) = 5.43$  bis 6.50 (ABXY, 2 H),  $\delta(C_6H_5) = 6.64$  bis 7.50 (m, 20 H);

$^{31}P$ -NMR:  $\delta(PPh_2) = -6.12$  (d),  $\delta(PPh_2Me) = 11.07$  (d,  $^2J(PP) = 47.3$  Hz). – 3:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta(CH_3) = 2.02$  (d, 6 H,  $^2J(PH) = 11.0$  Hz),  $\delta(CH_2) = 4.0$  bis 4.63 (m, 4 H,  $^{31}P$  liefert Singulettsignale),  $\delta(C_6H_5) = 7.3$  bis 8.03 (m, 40 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta(CH_2) = 25.40$  bis 28.97 (m),  $\delta(CH_3) = 13.43$  (dd,  $^2J(PC) = 57.62$ ,  $^3J(PC) = 4.8$  Hz),  $\delta(C_6H_5) = 120.8$  bis 133.65 (m).

[6] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahlra, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1428.

[7] Farblose, monokline Kristalle aus Methanol,  $a = 1354.9(4)$ ,  $b = 1961.0(5)$ ,  $c = 1160.2(3)$  pm,  $\beta = 116.77(2)^{\circ}$ ,  $V = 2752 \cdot 10^6$  pm $^3$ , Raumgruppe P2 $/c$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{Diffr.}} = 1.38$  g cm $^{-3}$ . Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan (1.1 bis 29.3 min $^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} \leq 48^{\circ}$ , linearer Absorptionskoeffizient  $13.1$  cm $^{-1}$ ). Von 4319 gesammelten Reflexen verblieben nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 3335 (77.2%,  $I > 1.96\sigma(I)$ ). Schweratome nach der Patterson-Methode, alle Nicht-H-Atome anisotrop mit voller Matrix verfeinert. H-Atome teilweise gefunden, teilweise nach idealer Geometrie berechnet (279 Variable, 3311 Reflexe),  $R_1 = 6.4$ ,  $R_2 = 7.3\%$ . Das  $CH_3OH$ -Molekül ist unscharf und fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50689, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] H. Hoffmann, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1331; S. Trippett, *Chem. Commun.* 1966, 468.

### 3-Trimethylsilylacrylsäure als Acetylen-Äquivalent in Diels-Alder-Reaktionen; Olefine durch anodische Decarboxylierung-Desilylierung\*\*

Von Dieter Hermeling und Hans J. Schäfer\*

Zur Herstellung von 1,4-Cyclohexadienen durch [4+2]-Cycloaddition sind Äquivalente für Acetylen mit höherer Dienophilie und geringerer Druckempfindlichkeit erwünscht. Als besonders nützlich erwiesen sich (E)-1-Benzolsulfonyl-2-trimethylsilyl-ethylen<sup>[1]</sup> und Maleinsäure-anhydrid. Die Maleinsäure-Cycloaddukte werden am günstigsten anodisch zu den Olefinen bisdecarboxyliert<sup>[2]</sup>. Allerdings beschränken niedrige Ausbeuten und Elektrodenpassivierung häufig den Anwendungsbereich und den Maßstab der Elektrolyse. Wir haben nun die Verwendung

Tabelle 1. Diels-Alder-Reaktionen [a] mit 1, 2 und 3.

Dien [b]	Dienophil	T [°C]	t [h]	Addukte [c]	Ausb. [%]
Cyclopentadien (10)	1	20	24	4a, b (5:2)	78
Isopren (10)	1	90	24	5a, b (1:1)	73
Cyclopentadien (10)	2	60	12	6	75
Isopren (10)	2	120	18	7a, b (1:1)	66
2,3-Dimethylbutadien (10)	2	120	18	8	70
2-Phenyl-1,3-butadien (3)	3	20	24	9 [d]	89
1,3-Cyclohexadien (1.5)	3	60	24	10a, b (8:2) [d]	80
1-Vinyl-1-cyclohexen (2.5)	3	60	18	11 [d]	83

[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Dien und Dienophil wurden ohne Lösungsmittel umgesetzt. Die Addukte 4, 5, 7, 8 wurden mit 2 N NaOH extrahiert, nachdem man saure Verunreinigungen mit  $NaHCO_3$  ( $Na_2CO_3$  für 7 und 8) abgetrennt hatte. 9–11 ließen sich mit NaOH nicht extrahieren; sie wurden nach der Hydrolyse durch Säulenfiltration ( $CH_2Cl_2/EtOAc$  5:1 bis 25:1) gereinigt. Reinigung von 6: Extraktion mit wäßrigem  $Na_2CO_3$ , Umkristallisation aus  $MeOH/H_2O$ . [b] Angabe in Klammern: mol Dien pro mol Dienophil. [c] Angabe in Klammern: Isomerenverhältnis. [d] Nach Hydrolyse.

[\*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. D. Hermeling  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléansring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Anodische Oxidation, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 30. Mitteilung: G. Schlegel, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.*, im Druck.