

Die Bestrahlung des Enolacetats **9a** (500W-Hg-Hochdrucklampe (Pyrexfilter), 4 h,  $-78^{\circ}\text{C}$ ) in einem 4:1-Gemisch von Dichlormethan/Cyclohexen führt zu **10a**, das sich jedoch für die Ringöffnung wenig eignet, da durch Eliminierung leicht Cyclobutenbildung eintritt. Das Benzylcarbonat **10b**, das aus **9b** nach Chromatographie mit 65% Ausbeute (30% zurückgewonnenes Edukt) erhältlich ist, kann hingegen hydrogenolytisch ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{C}$ ) quantitativ in den Alkohol **10c** überführt werden. Die Retroaldol-Spaltung zu **4** ist bemerkenswert langsam (15 h 0.5 N ethanolische  $\text{KOH}$ -Lösung). Nach Chromatographie an Silicagel, bei der größere Substanzerluste auftreten, erhält man mit 56% Ausbeute das einheitliche Diketon **4** ( $\text{Fp} = 129\text{--}130^{\circ}\text{C}$ , Petrolether).

Die Konfiguration an C-3 und C-8 konnte anhand der NMR-spektroskopischen Daten<sup>[9]</sup> beim stark gespannten Tricyclus **4** nicht zweifelsfrei bestimmt werden; dies gelang erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 13. Juli,  
ergänzt am 4. September 1984 [Z 924]

- [1] Übersicht: R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* **43** (1980) 425.
- [2] M. C. Wani, M. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2325.
- [3] Neuere Arbeiten zur Synthese: a) B. M. Trost, H. Hiemstra, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 886; b) K. Sakan, B. M. Craven, *ibid.* **105** (1983) 3732; c) Y. Ohtsuka, T. Oishi, *Heterocycles* **21** (1984) 371.
- [4] V. Senih, Dissertation, Université de Paris-Sud, Centre D'Orsay 1984.
- [5] K. J. Shea, P. D. Davis, *Angew. Chem.* **95** (1983) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 419; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 564.
- [6] P. A. Brown, P. R. Jenkins, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 253.
- [7] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 41.
- [8] Anwendungen in der Synthese: W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 135; A. M. Birch, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1913.
- [9] Nachträglich zugeordnete  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.8\text{--}4.2$  (Ketal-H, m), 3.71 ( $\text{H}_{\alpha-9}$ , t,  $J = 12.2$  Hz), 3.41 ( $\text{H}-3$ , t d,  $J = 5.0$  und 1.2 Hz), 2.98 ( $\text{H}_{\alpha-14}$ , ddd,  $J = 12.8$ , 4.8 und 1.8 Hz), 2.48 ( $\text{H}-11$ , d (breit),  $J = 7.5$  Hz), 2.32 ( $\text{H}_{\beta-12}$ , dd,  $J = 16.2$  und 7.8 Hz), 2.05–2.13 ( $\text{H}_{\beta-14}$ , H-1, H-8, m), 2.01 ( $\text{H}_{\alpha-12}$ , dd (breit),  $J = 16$  und 2 Hz), 1.97 ( $\text{H}_{\beta-9}$ , ddd,  $J = 12.4$ , 6.0 und 1.8 Hz), 1.75 (1 H, m), 1.67 (1 H, m), 1.1–1.5 (6 H, m), 1.31 (3 H, s), 1.45 (3 H, s).
- [10]  $4 = \text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ ,  $M_r = 320.4$ ;  $a = 6.737$ ,  $b = 9.971$ ,  $c = 14.114 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 69.37$ ,  $\beta = 83.98$ ,  $\gamma = 86.04^\circ$ ;  $V = 881.9 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Datensammlung: Siemens-AED2-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite  $1.2^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, 8080 gemessene Reflexe im Bereich  $3.1^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$ , 1723 symmetrieeinabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ , Strukturlösung mit direkten Methoden. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome,  $R = 0.0624$  für 208 freie Parameter,  $R_w = 0.0467$ ,  $W = 2.833/[\sigma^2(F)]$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51050, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Synthese eines stabilen Aminosilanols und eines Lithium-Aminosilanols mit Cubanstruktur\*\*

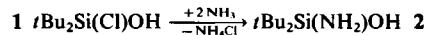
Von Onno Graalmann, Uwe Klingebiel\*, William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick

Während Chloralkohole  $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl})\text{OH}$  oder Aminoalkohole  $\text{R}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$  unseres Wissens noch unbekannt sind, gelang kürzlich durch Reaktion von Silandiolen mit  $\text{PCl}_5$

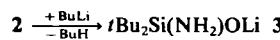
[\*] Prof. Dr. U. Klingebiel, O. Graalmann, Dr. W. Clegg, M. Haase, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

unter Bildung von  $\text{HCl}$  und  $\text{POCl}_3$  die Herstellung stabiler Chlorsilanole<sup>[1]</sup>, deren Existenz aufgrund der leichten  $\text{HCl}$ -Abspaltung als unwahrscheinlich galt<sup>[2]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese eines stabilen Aminosilanols **2**<sup>[3]</sup>, das in einfacher Reaktion aus Di-*tert*-butylchlorsilanol **1**<sup>[1]</sup> und Ammoniak entsteht.



Eine Kondensation unter inter- oder intramolekularer  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung wurde nicht beobachtet. **2** reagiert mit Butyllithium im Molverhältnis 1:1 unter Bildung eines Lithium-Aminosilanats **3**<sup>[4]</sup> und Butan.



Eine primäre Metallierung der Aminogruppe kann nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen werden. **3** ist wegen der voluminösen *tert*-Butylgruppen nur wenig hydrolyseempfindlich. Laut EI-Massenspektrum liegt **3** in der Gasphase tetramer vor. Im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **3** ist das Resonanzsignal gegenüber dem von **2** erwartungsgemäß hochfeldverschoben.

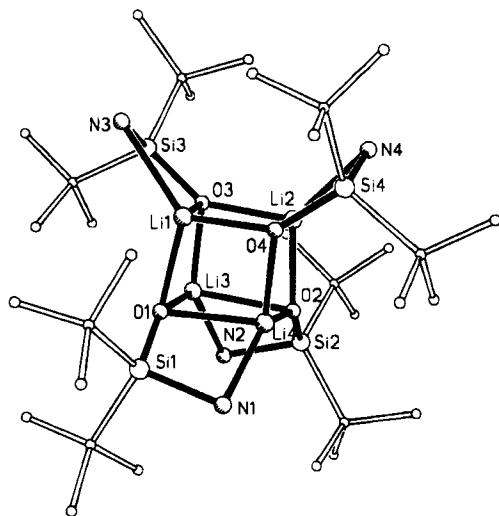


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**.

**3** ist im festen Zustand tetramer und hat näherungsweise Cubanstruktur<sup>[5–8]</sup>. Der verzerrte Würfel besteht aus sich durchdringenden  $\text{Li}_4$ - und  $\text{O}_4$ -Tetraedern (Abstände [pm]: Li-Li 255–262, O-O 291–312, Li-O 191–211, Winkel [ $^\circ$ ]: O-Li-O 93.6–101.5, Li-O-Li 78.6–85.6). Jedes Li-Atom erreicht seine übliche vierfache Koordination durch die Bildung einer Li-N-Bindung (220–230 pm) mit dem Stickstoff des Aminosilanats. Die besonders langen Si-N-Bindungen (178–180 pm), die angedeuteten Wasserstoffpositionen am Stickstoff<sup>[8]</sup> und die Hochfeldverschiebung der  $\text{NH}_2$ -Resonanzen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** gegenüber denen von **2** weisen auf tetraedrische Stickstoffkoordinations hin. Die im Festkörper durch Kristallstrukturuntersuchung gefundenen zwei Arten von *tert*-Butylgruppen werden in Lösung äquilibriert. Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Toluol bis  $-80^{\circ}\text{C}$  zeigen nur ein Resonanzsignal der *tert*-Butylgruppen. Daraus ist zu schließen, daß in Lösung keine tetramere Struktur vorliegt.

Eingegangen am 28. Juni,  
ergänzt am 31. August 1984 [Z 907]

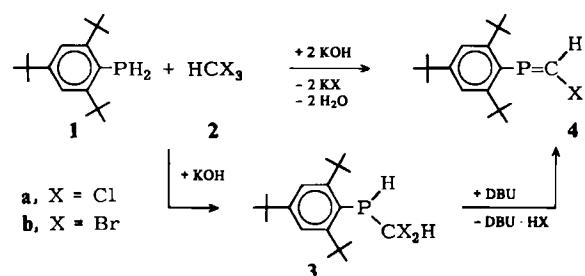
- [1] O. Graalmann, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
 [2] J. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London 1970.  
 [3] 2: Farbloser Feststoff; sublimiert bei 40°C/0.01 Torr; Fp=94°C; FI-MS: m/z 175 (M<sup>+</sup>); IR (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 3700 (OH), 3400, 3320 (NH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ=0.43 (NH<sub>2</sub>), 1.03 (tBu), 2.28 (OH); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ= -3.84.  
 [4] 3: Farbloser Feststoff; umkristallisiert aus n-Hexan; Fp=214°C; MS (70 eV): m/z 667 (13%, M<sup>+</sup> - tBu); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ=0.28 (NH<sub>2</sub>), 1.12 (tBu); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ=20.57 (SiC), 29.32 (SiCC); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ= -10.08.  
 [5] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 79.  
 [6] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.  
 [7] E. Weiss, K. Hoffmann, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1190.  
 [8] Kristallstrukturuntersuchung: Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 71.069 pm), Raumtemperatur, Abmessungen des Kristalls: 0.46–0.58–0.67 mm<sup>3</sup>, 6830 Reflexe 7<2θ<45°, davon 3243 symmetrieeinabhängige mit I>4σ(I), direkte Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Methylwasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (Abstand C–H 96 pm, Winkel H–C–H 109.5°, U(H)=1.2 U<sub>eq</sub>(C), U<sub>eq</sub>(C)=1/3 (Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors)). Die NH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Analyse andeutungsweise gefunden werden, wurden aber in der Verfeinerung vernachlässigt. Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z=16 (vier Tetramere in der Elementarzelle), a=1306.2(1), b=1950.4(2), c=1833.0(2) pm, β=94.67(2)°, μ(Mo<sub>Kα</sub>)=0.152 mm<sup>-1</sup>, R=0.076, R<sub>w</sub>=0.061 (w<sup>-1</sup>=(σ<sup>2</sup>F+0.0001F<sup>2</sup>)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51099, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Einfache Synthese von Phosphaalkenen durch phosphorane Isocyanid-Reaktion und atypische Kristallstruktur eines Tetracarbonylphosphaalkeneisen-Komplexes\*\*

Von Rolf Appel\*, Carl Casser, Michael Immenkappel und Falk Knoch

In den letzten Jahren wurde mehrfach über die Synthesemöglichkeiten von Phosphaalkenen berichtet<sup>[1]</sup>. In Anlehnung an die seit langem bekannte Isocyanidreaktion fanden wir nun eine weitere einfache Synthese von bisher nicht zugänglichen Phosphaalkenen, die am Kohlenstoff Wasserstoff- und Halogenatome tragen.

Das stabile 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan 1 reagiert mit Trihalogenmethan HCX<sub>3</sub> 2a,b in Gegenwart von Kaliumhydroxid glatt zu den Phosphaalkenen 4a,b. Bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion lassen sich die aus dem in situ erzeugten Dihalogencarben und 1 gebildeten Phosphane 3a,b eindeutig nachweisen. Zugabe

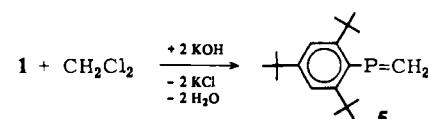


[\*] Prof. Dr. R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knoch  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1  
 [\*\*] Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 34. Mitteilung. – 33. Mitteilung: [2].

von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) überführt sie quantitativ in 4a,b.

Im Rohprodukt liegen 4a,b als Gemisch der *E/Z*-Isomere vor, von denen jeweils eines nach chromatographischer Reinigung aus Acetonitril/Toluol (2:1) isoliert werden konnte. Bei 4b handelt es sich nach spektroskopischen Befunden um das Isomer, welches bei der von uns kürzlich beschriebenen alternativen Synthese nur in geringer Konzentration anfiel<sup>[2]</sup>. Damit ist es erstmals gelungen, von einem Phosphaalken beide Isomere rein zu isolieren. NMR-Daten<sup>[3]</sup>, Elementaranalysen und hochauflöste Massenspektren stehen mit den Strukturen in Einklang. Versuche, aus 4a,b durch  $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoff das phosphoranaloge Isocyanid herzustellen, schlugen fehl.

Bei der analog durchgeführten Reaktion von 1 mit Dichlormethan entsteht Methylen(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan 5 als farblose Kristalle. 5 wurde bereits 1982 durch thermische Eliminierung von Chlortrimethylsilan erhalten<sup>[4]</sup>, konnte aber im Produktgemisch nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Phosphaalkene können an Übergangsmetallzentren koordiniert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von Tetracarbonyl[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]- $\alpha$ -trimethylsilylbenzyliden)phosphan)eisen(0) 6<sup>[2,5]</sup> zeigt eine ungewöhnliche, trigonal-bipyramidale Struktur mit dem  $\eta^1$ -gebundenen Phosphaalken-Liganden in der axialen Position.

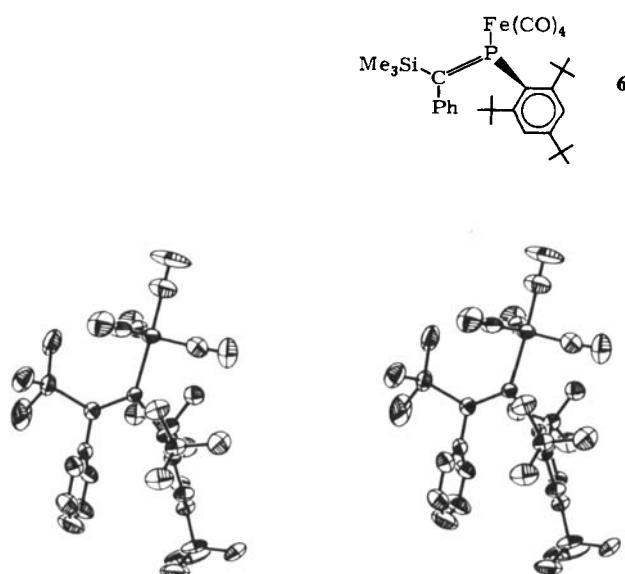


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 6 im Kristall [5].

Nach der Raumerfüllung sollte sich dieser Ligand wegen der größeren Bindungswinkel (120°) in äquatorialer und nicht in axialer (90°) Stellung befinden, wie das auch bei dem kürzlich beschriebenen Carbonyleisen-Komplex mit einem Phosphaalken-Liganden<sup>[6]</sup> und einer Tetracarbonyleisen-Verbindung mit dem sehr sperrigen Diphosphhen-Liganden<sup>[7]</sup> gefunden wurde.