

Die Bestrahlung des Enolacetats **9a** (500W-Hg-Hochdrucklampe (Pyrexfilter), 4 h, -78°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 (H_2 , Pd/C) quantitativ in den Alkohol **10c** überführt werden. Die Retroaldol-Spaltung zu **4** ist bemerkenswert langsam (15 h 0.5 N ethanolische KOH-Lösung). Nach Chromatographie an Silicagel, bei der größere Substanzverluste 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^[9] beim stark gespannten Tricyclus **4** nicht zweifelsfrei bestimmt werden; dies gelang erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[10].

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

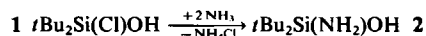
- [1] Übersicht: R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* **43** (1980) 425.
[2] M. C. Wani, M. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2325.
[3] Neuere Arbeiten zur Synthese: a) B. M. Trost, H. Hiemstra, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 886; b) K. Sakan, B. M. Craven, *ibid.* **105** (1983) 3732; c) Y. Ohtsuka, T. Oishi, *Heterocycles* **21** (1984) 371.
[4] V. Senilh, 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 ^1H -NMR-Daten (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.8\text{--}4.2$ (Ketal-H, m), 3.71 (H_α -9, t, $J = 12.2$ Hz), 3.41 (H-3, t d, $J = 5.0$ und 1.2 Hz), 2.98 (H_α -14, ddd, $J = 12.8$, 4.8 und 1.8 Hz), 2.48 (H-11, d (breit), $J = 7.5$ Hz), 2.32 (H_β -12, dd, $J = 16.2$ und 7.8 Hz), 2.05–2.13 (H_β -14, H-1, H-8, m), 2.01 (H_α -12, dd (breit), $J = 16$ und 2 Hz), 1.97 (H_β -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** = $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$, $M_r = 320.4$; $a = 6.737$, $b = 9.971$, $c = 14.114$ Å, $\alpha = 69.37$, $\beta = 83.98$, $\gamma = 86.04^{\circ}$; $V = 881.9$ Å³, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$. Datensammlung: Siemens-AED2-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite 1.2° , ω -Scan, 8080 gemessene Reflexe im Bereich $3.1^{\circ} < 2\theta < 50.0^{\circ}$, 1723 symmetrieunabhängige 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 Aminosilanol und eines Lithium-Aminosilanolats mit Cubanstruktur**

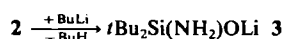
Von Onno Graalman, Uwe Klingebiel*, William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick

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 PCl_5

unter Bildung von HCl und POCl_3 die Herstellung stabiler Chlorsilanol^[1], deren Existenz aufgrund der leichten HCl -Abspaltung als unwahrscheinlich galt^[2]. Wir beschreiben nun die Synthese eines stabilen Aminosilanol^[3], das in einfacher Reaktion aus Di-*tert*-butylchlorsilanol **1**^[1] und Ammoniak entsteht.



Eine Kondensation unter inter- oder intramolekularer NH_3 - oder H_2O -Abspaltung wurde nicht beobachtet. **2** reagiert mit Butyllithium im Molverhältnis 1:1 unter Bildung eines Lithium-Aminosilanolats **3**^[4] und Butan.



Eine primäre Metallierung der Aminogruppe kann nach dem ^1H -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}Si -NMR-Spektrum von **3** ist das Resonanzsignal gegenüber dem von **2** erwartungsgemäß hochfeldverschoben.

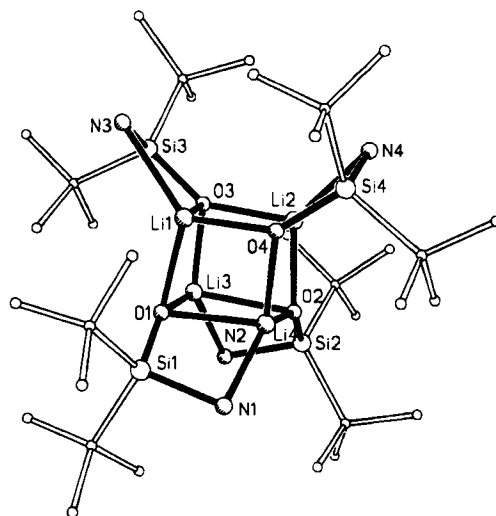


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**.

3 ist im festen Zustand tetramer und hat näherungsweise Cubanstruktur^[5–8]. Der verzerrte Würfel besteht aus sich durchdringenden Li_4 - und O_4 -Tetraedern (Abstände [pm]: Li-Li 255–262, O-O 291–312, Li-O 191–211, Winkel $[\text{O-Li-O}]$ 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 Aminosilanolats. Die besonders langen Si-N-Bindungen (178–180 pm), die angedeuteten Wasserstoffpositionen am Stickstoff^[6] und die Hochfeldverschiebung der NH_2 -Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum von **3** gegenüber denen von **2** weisen auf tetraedrische Stickstoffkoordination hin. Die im Festkörper durch Kristallstrukturuntersuchung gefundenen zwei Arten von *tert*-Butylgruppen werden in Lösung äquilibriert. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen in Toluol bis -80°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]

[*] Prof. Dr. U. Klingebiel, O. Graalman, 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.

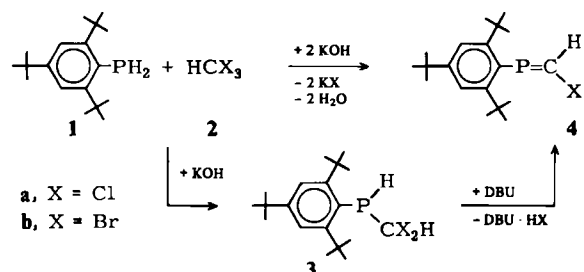
- [1] O. Graalmann, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
 [2] J. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London 1970.
 [3] 2: Farbloser Feststoff; sublimiert bei 40°C/0.01 Torr; Fp=94°C; FI-MS: m/z 175 (M^+); IR (Nujol [cm^{-1}]): 3700 (OH), 3400, 3320 (NH_2); ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =0.43 (NH_2), 1.03 ($t\text{Bu}$), 2.28 (OH); ^{29}Si -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =-3.84.
 [4] 3: Farbloser Feststoff; umkristallisiert aus *n*-Hexan; Fp=214°C; MS (70 eV): m/z 667 (13%, M^+ - $t\text{Bu}$); ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =0.28 (NH_2), 1.12 ($t\text{Bu}$); ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =20.57 (SiC), 29.32 (SiCC₃); ^{29}Si -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, 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. Grützner, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1190.
 [8] Kristallstrukturuntersuchung: Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ =71.069 pm), Raumtemperatur, Abmessungen des Kristalls: 0.46-0.58-0.67 mm^3 , 6830 Reflexe $7 < 2\theta < 45^\circ$, davon 3243 symmetrieunabhängige mit $I > 4\sigma(I)$, direkte Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Methylwasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (Abstand C-H 96 pm, Winkel H-C-H 109.5°, $U(\text{H})=1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, $U_{\text{eq}}(\text{C})=1/3$ (Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)). Die NH_2 -Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Analyse andeutungsweise gefunden werden, wurden aber in der Verfeinerung vernachlässigt. Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=16$ (vier Tetramere in der Elementarzelle), $a=1306.2(1)$, $b=1950.4(2)$, $c=1833.0(2)$ pm, $\beta=94.67(2)^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.152 \text{ mm}^{-1}$, $R=0.076$, $R_w=0.061$ ($w^{-1}=(\sigma^2 F + 0.0001 F^2)$). 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 Zeitschriftentitels angefordert werden.

Einfache Synthese von Phosphaalkenen durch phosphoranaloge Isocyanid-Reaktion und atypische Kristallstruktur eines Tetracarbonylphosphaalkeneisen-Komplexes**

Von Rolf Appel*, Carl Casser, Michael Immenkeppel und Falk Knoch

In den letzten Jahren wurde mehrfach über die Synthesemöglichkeiten von Phosphaalkenen berichtet^[1]. 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_3 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



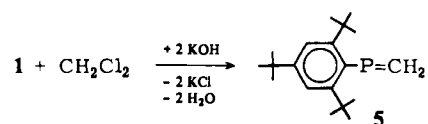
[*] Prof. Dr. R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 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^[2]. Damit ist es erstmals gelungen, von einem Phosphaalken beide Isomere rein zu isolieren. NMR-Daten^[3], Elementaranalysen und hochaufgelöste Massenspektren stehen mit den Strukturen in Einklang. Versuche, aus 4a,b durch α -Eliminierung von Halogenwasserstoff das phosphoranaloge Isocyanid herzustellen, schlugen fehl.

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



Phosphaalkene können an Übergangsmetallzentren koordiniert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von Tetracarbonyl[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]- α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan]eisen(o) 6^[2,5] zeigt eine ungewöhnliche, trigonal-bipyramidale Struktur mit dem η^1 -gebundenen Phosphaalken-Liganden in der axialen Position.

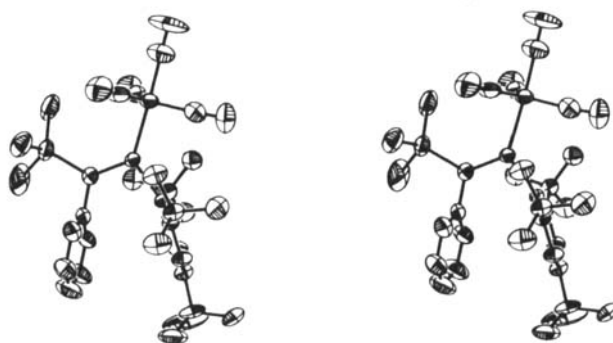
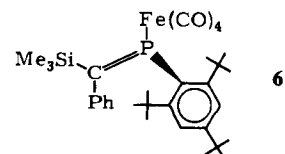


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 6 im Kristall [5].

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^[6] und einer Tetracarbonyleisen-Verbindung mit dem sehr sperrigen Diphosphen-Liganden^[7] gefunden wurde.