

dition an die gegenüberliegende Bindung des Ringes ein. Im resultierenden Produkt **15** ist das delokalisierte π -System an den CpCo-Rest η^4 -gebunden.

15 steht damit in einer gewissen Beziehung zu **3**, obwohl in **3** nur zwei der vier Ring-C-Atome an das Ni-Atom gebunden sind.

Arbeitsvorschriften

5: 1.31 g (7.29 mmol) **1** werden unter Argon in 60 mL THF gelöst und bei -78°C mit 20 mL einer THF-Lösung von 0.799 g (7.29 mmol) **4** versetzt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 12 h vom THF befreit. Ausbeute: 1.84 g (7.07 mmol, 96.8%) rohes **5**. Umkristallisation aus Ether ergibt 1.4 g (5.38 mmol, 74%) **5**. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 6.38$ (s, 1H), 4.94 (dd, 1H), 4.50 (s, 5H), 1.76 (dd, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.00 (dd, 1H), 0.60 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 134.97, 127.61, 96.78, 81.86, 81.14, 53.18, 32.35, 30.92, 25.77, 23.04, 19.65$. MS: m/z 260 (M^+ , 100%). Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch ermittelt^[3].

7: 30 g (277 mmol) **1** und 0.46 g (2.53 mmol) **4** werden in 270 mL THF gelöst und im Autoklaven bei 60 bar Ethen 24 h auf 50°C erwärmt. THF wird bei 0.1 bar und 50°C abgezogen. Laut GC-Analyse enthält der Rückstand 7.82 g (57.8 mmol) **7** neben nicht umgesetztem **1** sowie 5.49 g (33.48 mmol) $\text{C}_{12}\text{-Koh}$ enwasserstofften. Der Umsatz an **1** beträgt 33%; das sind 33 Cycles. **7** wurde durch GC/MS-Kopplung, Hydrierung und MS (m/z 136, M^+ , 45%) charakterisiert.

8: 1.06 g (5.84 mmol) **2** werden in 50 mL Toluol unter Argon gelöst, mit 1.26 g (5.34 mmol) **4** in 20 mL Toluol versetzt und in einer abgeschmolzenen Ampulle 48 h auf 60°C erwärmt. Nach Entfernen des Toluols wird in Hexan aufgenommen und über Silicagel chromatographiert. Sublimation des von Hexan befreiten Eluats ergibt 0.76 g (3.51 mmol, 60%) **8**, das aus Pentan umkristallisiert wird ($F_p = 61^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 1.20$ (d, 6H), 1.22 (d, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 3.14 (sep, 2H), 4.84 (dq, 1H), 5.21 (dq, 1H), 6.98 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.6, 21.7, 24.4, 25.6, 26.4, 115.7, 123.9, 136.9, 138.5, 145.2, 146.1$. MS: m/z 216 (M^+ , 56%). Die Werte der C,H-Analyse stimmen mit den berechneten überein. Die Struktur von **8** wurde röntgenographisch eindeutig festgelegt^[3].

15: 171.7 mg (1.28 mmol) **14** und 231.7 mg (1.28 mmol) **4** werden unter Argon in 50 mL Benzol gelöst; das Reaktionsgefäß wird im Verlauf von 4 h bei Raumtemperatur mehrmals leicht evakuiert. Nach Entfernen des Benzols bleiben 270 mg rotbraunes Produkt zurück, das aus Ether bei -78°C goldbraune Kristalle bildet. Ausbeute 110 mg (0.42 mmol, 33%) **15**. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 1.81$ (s, 6H), 1.95 (s, 6H), 4.36 (d, 2H), 4.85 (s, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 23.6, 26.5, 63.4, 82.5, 117.8, 153.1$. Die NMR-Spektren von Rohprodukt und Kristallisat sind identisch. Die Struktur von **15** wurde röntgenographisch bestimmt^[3].

Eingegangen am 14. Dezember 1987,
veränderte Fassung am 14. Januar 1988 [Z 2537]

[1] I. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 97 (1985) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 496.

[2] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248.

[3] C. Krüger, G. Wilke et al., unveröffentlicht.

[4] M. Yalpani, unveröffentlicht.

[5] D. J. Pasto, D. K. Mitra, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1381.

4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden – ein Carben mit einem stabilen Triplett- und einem metastabilen Singulettzustand?*

Von Wolfram Sander*, Wolfgang Müller und Reiner Sustmann

Von entscheidender Bedeutung in der Carbenchemie ist die Geschwindigkeitskonstante der Singulett-Triplett-Um-

[*] Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

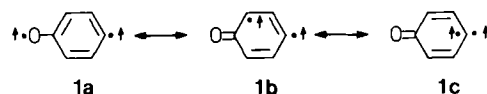
Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Chem. W. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Unterstützung dieser Arbeit und nützliche Diskussionen.

wandlung (k_{ST}), die in vielen Fällen die Produktverteilung steuert. Eine Untersuchung an Diphenylmethylen ergab einen extrem hohen Wert ($k_{ST} = 3.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) und zeigte, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Spinzuständen des Carbens in einem Zeitraum abläuft, der im Vergleich zu den meisten anderen Reaktionen kurz ist^[1].

Wir berichten nun über Erzeugung und Matrixisolierung von 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden **1**. Dieses Carben kann durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht vom stabilen Triplettzustand völlig reversibel in einen metastabilen Singulettzustand übergeführt werden. Die langsame thermische Rückumwandlung dieser metastabilen Verbindung zu **1** weist bei tiefen Temperaturen (9–60 K) einen ausgeprägten Effekt externer Schweratome auf.

Das Carben **1** wurde in festem Argon bei 9 K durch Bestrahlen von 4-Diazo-2,5-cyclohexadienon **3**^[2] mit sichtbarem Licht ($\lambda > 495 \text{ nm}$, 30 min) erzeugt. IR-, UV- und ESR-Spektren von **1** sind mit einer elektronischen Struktur in Einklang, die sich mit den Resonanzstrukturen **1a–c** beschreiben läßt^[3].



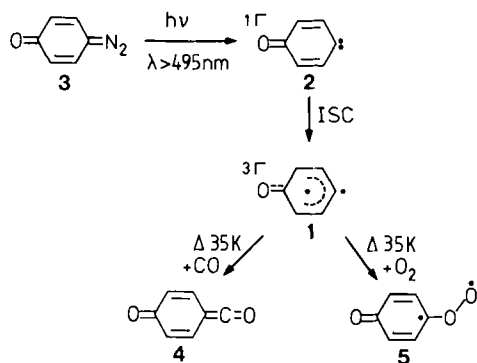
Im IR-Spektrum von **1** befindet sich die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbande bei 1496 cm^{-1} (Tabelle 1); dies weist darauf hin, daß die Bindungsordnung der CO-Bindung wesentlich kleiner als 2 ist. Im UV/VIS-Spektrum^[3] findet man im langwelligen Bereich eine für Triplettcarbene typische Absorptionsbande^[4] mittlerer Intensität [UV (Ar, 10 K): $\lambda = 508, 521, 535, 551, 566 \text{ nm}$]. Das ESR-Spektrum von **1** in Argon bei 23 K stimmt gut mit dem Spektrum überein, das von einer Pulverprobe bei 4 K erhalten wurde^[5].

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von **1**, $[\text{D}_4]\text{-1}$, **2** und $[\text{D}_4]\text{-2}$ in einer Argonmatrix bei 9 K.

1	$[\text{D}_4]\text{-1}$	2	$[\text{D}_4]\text{-2}$
1496 s	1487	1720 s	1718
1375 m	1298	1713 vs	1709
1362 w		1679 w	1652
1260 m		1663 w	
1076 m		1520 w	
937 w	929	1305 w	1157
819 s	706	1005 m	
		896 w	876
		892 w	826
		843 m	816
		799 m	766
		741 m	
		583 s	493

Das Carben **1** zeigt die für ein Triplettcarben typische Tieftemperaturchemie. Erwärmt man eine Matrix, die sowohl **1** als auch Kohlenmonoxid (1% in Ar) enthält, auf 35 K (Erweichungstemperatur der Argonmatrix), so entsteht ein Ketoketen, dem die Struktur **4** [IR (Ar, 10 K): $\bar{\nu} = 2110 \text{ s}, 1635 \text{ s}, 1158 \text{ m}, 851 \text{ m}, 707 \text{ m cm}^{-1}$] zugeordnet wird. In einer mit 1% O_2 dotierten Argonmatrix bildet sich unter den gleichen Bedingungen *p*-Benzochinon-*O*-oxid **5**^[3].

Belichtet man **1** mit der Wellenlänge seines langwelligen Übergangs ($543 \pm 10 \text{ nm}$ -Interferenzfilter, 500W-Quecksilberhochdrucklampe), so läßt sich eine neue Spezies **2** nachweisen (Tabelle 1, Abb. 1) (UV: $\lambda = 440$ (br), 337 nm). Nach mehrstündigem Bestrahlen hat sich **1** zu mehr als



90% in **2** umgewandelt; andere Produkte werden IR-spektroskopisch nicht beobachtet^[6].

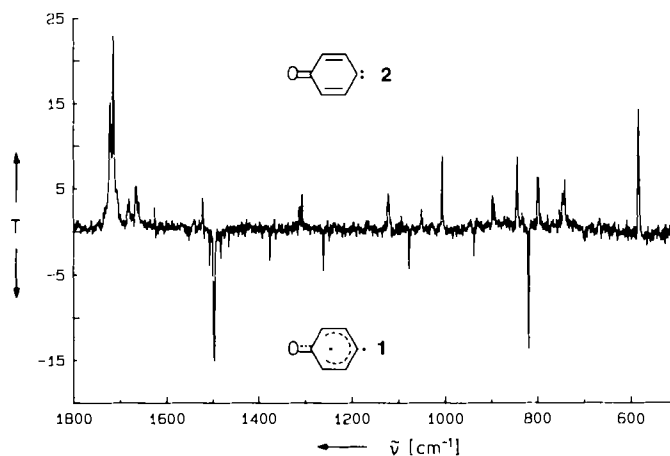


Abb. 1. Differenz-IR-Spektrum, das die Photochemie von **1** zeigt. Unten: Absorptionsbanden, die **1** zugeordnet werden und bei der Bestrahlung ($\lambda = 543 \pm 10\text{ nm}$) verschwinden. Oben: Absorptionsbanden, die **2** zugeordnet werden und bei der Bestrahlung entstehen.

Die Verbindung **2** ist unbeständig und lagert sich unter den folgenden Reaktionsbedingungen wieder in **1** (> 99%) um:

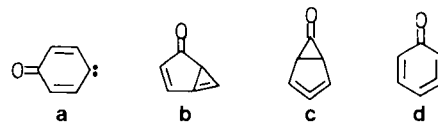
- Breitbandbestrahlung ($\lambda > 495\text{ nm}$ -Kantenfilter, einige min).
- IR-Bestrahlung (Nernststift, Herausfiltern des sichtbaren Lichtes durch ein Germaniumfilter). Die Abnahme von **2** und die Zunahme von **1** gehorchen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wenn eine IR-Quelle konstanter Intensität (IR-Spektrometer) verwendet wird. In Argon-, Krypton- und Xenonmatrices verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten wie 1:2,7:5,8.
- Dunkelreaktion. In Argon bei 9 K ist $t_{1/2} = 165 \pm 30\text{ h}$, in Xenon bei 9 K ist $t_{1/2} = 10 \pm 2\text{ h}$ ^[7].

Wurde Verbindung **1** im ESR-Spektrometer bestrahlt ($\lambda = 543 \pm 10\text{ nm}$, Ar, 23 K), so nahm die Signalintensität innerhalb von 70 min um ungefähr 60% ab, und es tauchten keine anderen Signale auf. Beim Stehen der Probe im Dunkeln nahm die Signalintensität in Einklang mit den Ergebnissen der IR-Experimente langsam wieder zu. Dieser Prozeß lief in einer Xenonmatrix schneller ab als in einer Argonmatrix. Durch Breitbandbestrahlung ($\lambda > 475\text{ nm}$, 1 min) wurde 92% der ursprünglichen ESR-Intensität wiederhergestellt.

Der ausgeprägte Effekt externer Schweratome sowohl bei der durch IR-Licht hervorgerufenen als auch bei der thermischen Umlagerung beweist, daß es sich beim ge-

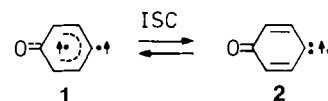
schwindigkeitsbestimmenden Schritt um ein spin-verbotenes Intersystem Crossing (ISC) handelt^[8].

Verbindung **2** ist eine Carbonylverbindung mit einem Singulettgrundzustand, der energetisch über dem Triplettgrundzustand von **1** liegt. Die wahrscheinlichsten Strukturen für **2** sind ein Singulettcarben **a**, Bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-on **b**, Bicyclo[3.1.0]hexa-2,3-dien-6-on **c** und Cyclohexa-2,3,5-trien-1-on **d**. Obwohl die Strukturen **b**–**d** nicht streng ausgeschlossen werden können, unterscheidet sich das IR-Spektrum von **2** (Tabelle 1, Abb. 1) doch von den Spektren, die für diese Verbindungen zu erwarten wären.



Das Cyclopropan **b** sollte eine Ringschwingung im Bereich von $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ aufweisen, die sich nach Deuterierung der olefinischen Positionen charakteristisch um 45 cm^{-1} verschieben sollte^[9], was nicht beobachtet wird (Tabelle 1). Für das Cyclopropanon **c** erwartet man eine $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung bei $\approx 1820\text{ cm}^{-1}$ ^[10] und für das Allen **d** eine Allenabsorptionsbande bei $1800\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$. Da zwischen $1750\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ keine IR-Banden zu finden sind, sind die Strukturen **c** und **d** unwahrscheinlich. Außerdem erfordert die Umlagerung von **b**, **c** oder **d** zu **1** den Bruch von C–C- oder C–H-Bindungen, und es gibt keinen Grund zu der Annahme, daß diese Prozesse mit einer solch niedrigen Aktivierungsbarriere ablaufen (kT beträgt bei 10 K nur 20 cal mol^{-1}).

Die extrem niedrige Geschwindigkeit der Intersystem-Crossing-Umwandlung von **2** in **1** ließe sich durch die unterschiedlichen Strukturen von **1** und **2** erklären. Während **1** am besten als Diradikal mit phenylartigem σ -System und phenoxyartigem π -System (einem Ringsystem mit Teilaromatizität) beschrieben wird, hat **2** eine Cyclohexadienonstruktur mit stärker lokalisierten Doppelbindungen.

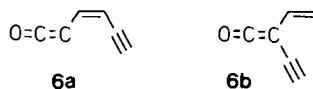


Deshalb erfordert das Intersystem Crossing eine große geometrische Veränderung des Moleküls, obwohl sich keine kovalenten Bindungen umlagern. Diese neue Art der Isomerie wurde zuerst von Dewar und Narayanaswami^[11] vorhergesagt und vor kurzem für Cycloheptatrienyliden^[12] postuliert. Sicherlich werden noch weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen nötig sein, um zu erkennen, welche Faktoren die Geschwindigkeit des Intersystem Crossing bei Carbenreaktionen bestimmen.

Eingegangen am 7. Dezember 1987 [Z 2527]

- [1] K. B. Eisenthal, N. J. Turro, E. V. Sitzmann, I. R. Gould, G. Hefferson, J. Langan, Y. Cha, *Tetrahedron* **41** (1985) 1543.
- [2] a) **3** wurde durch Behandlung von *p*-Hydroxybenzoldiazoniumchlorid mit Silberoxid erhalten: M. Puza, D. Doetschmann, *Synthesis* 1971, 481; b) das Edukt für die Synthese von $[\text{D}_4]\text{-3}$ wurde durch H/D-Austausch synthetisiert. Allgemeine Vorschrift: N. H. Werstiuk, T. Kadai, *Can. J. Chem.* **52** (1974) 2169.
- [3] Spektroskopische Daten von **1** und ausführliche Diskussion der Reaktion von **1** und O_2 : W. Sander, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [4] R. J. McMahon, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 683.
- [5] E. Wasserman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4203.
- [6] Beim Bestrahlen von **1** mit UV-Licht ($\lambda > 345\text{ nm}$) entsteht eine offenkettige Verbindung, die sowohl eine Keten- als auch eine endständige Acetylenfunktion enthält [**1r** (Ar, 10 K): $\tilde{\nu} = 3316\text{ m}, 2134\text{ s}, 1755\text{ m}, 1594$

m, 1423 m, 1383 w, 1067 w, 819 w, 648 m, 592 w, 580 w cm⁻¹). Für diese Verbindung kämen die Strukturen **6a** und **6b** in Frage; allerdings war bisher keine genaue Zuordnung möglich.

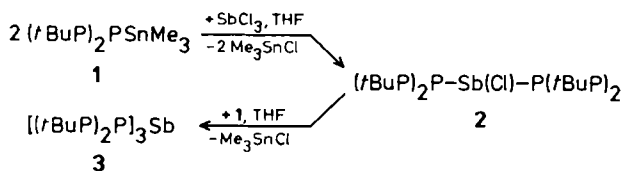


- [7] Die Geschwindigkeitskonstanten wurden IR-spektroskopisch gemessen. Sowohl die Abnahme von **2** als auch die Zunahme von **1** ließen sich anhand mehrerer Absorptionsbanden beobachten. Um die thermische Umwandlung zu messen, wurde der IR-Strahl nur kurz eingeschaltet. Wegen der IR-Photolyse enthalten die Geschwindigkeitskonstanten allerdings einen systematischen Fehler.
- [8] J. J. Fischer, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 583.
- [9] P. R. West, A. M. Mooring, R. J. McMahon, O. L. Chapman, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1316.
- [10] G. Socrates: *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, Chichester 1980, S. 62.
- [11] a) M. J. S. Dewar, K. Narayanaswami, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2422; b) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *ibid.* **107** (1985) 6111.
- [12] Cycloheptatrienyliden (Tripletcarben) und Cycloheptatetraen (Singulettcarben) wurden (aus unterschiedlichen Vorstufen) erzeugt und bei tiefen Temperaturen in einer Matrix charakterisiert. Anders als bei **1** und **2** wurde keine gegenseitige Umwandlung dieser Spezies beobachtet: a) R. J. McMahon, C. J. Abelt, O. L. Chapman, J. W. Johnson, C. L. Kreil, J.-P. LeRoux, A. M. Mooring, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2456; b) C. L. Janssen, H. F. Schaefer III, *ibid.* **109** (1987) 5030.

Tris(2,3-di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)stiban – eine Verbindung mit drei über ein Antimonatom verknüpften P₃-Ringgerüsten**

Von Marianne Baudler* und Loert de Riese-Meyer

Funktionalisierte Cyclotriphosphane (PR)₂PX (X = funktionelle Gruppe) sind Bausteine für die Synthese neuartiger Verbindungen mit P₃-Ringgerüsten. So konnten aus 1,2-Di-*tert*-butyl-3-trimethylstannyl-cyclotriphosphan **1**^[1] mit (tBuP)₂PCl (1:1) oder MePCl₂ (2:1) das 1,1'-Bicyclotriphosphan (tBuP)₂P–P(tBuP)₂^[2] bzw. das Bis(cyclotriphosphanyl)methylphosphan (tBuP)₂P–P(Me)–P(tBuP)₂^[3] gewonnen werden. Bei der Reaktion von **1** mit PCl₃ (3:1) entsteht jedoch unter partieller Ringumlagerung ein 1,2-Bis(cyclotriphosphanyl)cyclotetraphosphan [(tBuP)₂P]₂tBuP₄^[4]. Um drei P₃-Ringgerüste über ein Atom zu verknüpfen, ist offensichtlich ein größeres Zentralatom als Phosphor erforderlich. Wir berichten hier über die Kondensationsreaktion von **1** mit Antimon(III)-chlorid, die zu den neuen Phosphor-Antimon-Verbindungen Bis(2,3-di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)chlorstiban **2** und Tris(2,3-di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)stiban **3** führt.



1 bildet mit SbCl₃ auch beim Molverhältnis 1:1 (–78 °C) praktisch ausschließlich **2** als Gemisch der bei-

* Prof. Dr. M. Baudler, Dr. L. de Riese-Meyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

** Beiträge zur Chemie des Phosphors, 186. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 185. Mitteilung: M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestan, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **100** (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 280.

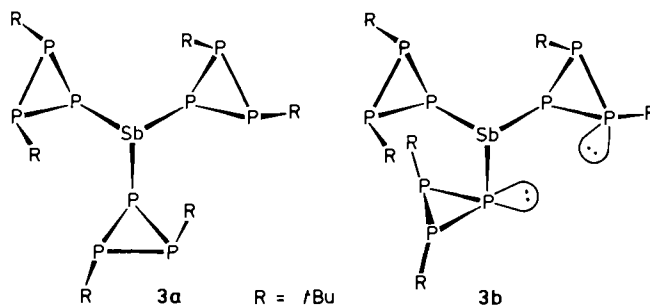
den Konfigurationsisomere **2a** und **2b** (Tabelle 1). Es wurden keinerlei Hinweise auf die Zwischenstufe (tBuP)₂P–SbCl₂ gefunden, die somit wesentlich reaktiver als SbCl₃ ist.

Tabelle 1. δ(³¹P)-Werte [a] und Zuordnung [b] zu den P-Atomen von **2a** und **2b** (jeweils in THF, –80 °C).

δ-Wert	Zuordnung	δ-Wert	Zuordnung
–83.3	P _A , P _{A'}	–73.8	P _A
–108.8	P _B , P _{B'}	–77.0	P _B
–177.5	P _C , P _{C'}	–104.0	P _C
		–112.1	P _D
		–177.2	P _E oder P _F
		–185.0	P _F oder P _E

[a] Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt. [b] Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen P-Atomen und die Konfiguration von **2a** und **2b** ergeben sich analog zu den entsprechenden Isomeren von (tBuP)₂P–P(Me)–P(tBuP)₂ [3].

Bei Erhöhung des Reaktantenverhältnisses auf 3:1 wird nahezu quantitativ **3** gebildet, das in den beiden Konfigurationsisomeren **3a** und **3b** (etwa 1:1) entsteht. Während das symmetrische Isomer **3a** aus dem Reaktionsgemisch ausfällt und bei tiefer Temperatur analysenrein isoliert werden konnte^[5], wurde das asymmetrische Isomer **3b** in der Lösung ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Hinweise auf eine gegenseitige Umwandlung der Diastereomere wurden innerhalb des Stabilitätsbereiches von **3** nicht beobachtet.



3a ist ein gelber Feststoff, der unterhalb von –30 °C unter Luft- und Lichtausschluß beständig ist. Bei höheren Temperaturen oder am Tageslicht finden Ringumlagerungs- und Disproportionierungsreaktionen statt, die im wesentlichen zum 1,1'-Bicyclotriphosphan^[2] sowie zu Phosphor-Antimon-Polycyclen und elementarem Antimon führen. Im Massenspektrum tritt die Signalgruppe für das M⁺-Ion (m/z 742–746) in der berechneten Isotopenverteilung auf.

Konstitutionsbeweisend für **3a,b** sind die ³¹P-NMR-Daten (Tabelle 2), für **3b** außerdem ein 2D-³¹P{¹H}-Spektrum (COSY 45)^[6]. Die chemischen Verschiebungen aller P-Atome liegen in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich^[7], wobei die an Antimon gebundenen Atome bei beiden Isomeren die größte Hochfeldverschiebung aufweisen. Die Anordnung der jeweils *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen der drei Ringe zueinander ergibt sich aus den Spinsystemen und den Grö-