

Vakuum und 3 h Röhren wird der Rückstand in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und chromatographiert. Eluieren mit dem gleichen Solvens liefert eine braune Fraktion, aus der nach Entfernen des Solvens **8** erhalten wird (0.15 g, 80%), das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether kristallisiert. – Die Umsetzung von 0.15 g (0.05 mmol) **8** in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.04 g (0.3 mmol)  $\text{PM}_2\text{Ph}$  ergibt nach 30 min **9** (0.15 g, 90%).

Eingegangen am 16. Januar 1989 [Z 3126]

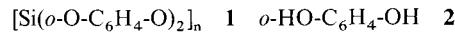
- [1] a) G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, I. Moore, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2091; b) S. J. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *ibid.* 1987, 2177.
- [2] S. J. Davies, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 785.
- [3] Die beiden C=W-Bindungen in den enantiomeren Verbindungen **1** mit drei Metallatomen stehen senkrecht aufeinander. Bei der Addition eines Pt(cod)-Fragments an eine dieser Bindungen bilden sich zwei Diastereomere von **2** [1]. Mit zunehmender Kettenlänge steigt auch die Anzahl der möglichen Diastereomere. Die siebenkernigen Metallverbindungen könnten maximal zehn Isomere bilden; dies wurde aus den Möglichkeiten abgeleitet, nach denen die kettenbildenden Dreiecke verknüpft werden können. Die NMR-Untersuchungen zeigen jedoch, daß – vermutlich aus sterischen Gründen – nicht alle denkbaren Isomere gebildet werden. Die chromatographische Trennung der Isomeren ist prinzipiell möglich, obwohl es in Lösung zu Reequilibrierungen kommt [1, 2].
- [4] a) G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 98 (1986) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 190; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2189.
- [5] Ausgewählte NMR-Daten (270 und 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $J$  in Hz): **5a**:  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ :  $\delta = 267.1, 263.8, 259.8$  ( $\mu_3\text{-C}$ ), 247.6, 244.2, 240.7, 236.9, 235.3, 227.1 (CO);  $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$  ( $^{195}\text{Pt}$ , 21.4 MHz):  $\delta = 1234, 946, 401, 311$  ( $J(\text{PtPt})$  1211–78). – **7**:  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ :  $\delta = 329.4, 328.9$  ( $\mu_2\text{-C}$ ), 275.9, 274.8, 273.7 ( $\mu_3\text{-C}$ );  $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ :  $\delta = 1284, 1181, 1073, 855$ . – **8**:  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ :  $\delta = 267.1, 266.2, 265.4, 262.6, 259.2$  ( $\mu_3\text{-C}$ ), 245.7, 244.6, 242.2, 240.2, 236.5, 235.0, 233.7 (CO), 227.9 (2 × CO), 226.4 (CO);  $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ :  $\delta = 1500, 1105, 959, 762, 339, 319$  ( $J(\text{PtPt})$  1377–351). – **9**:  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ :  $\delta = 266.8$  (d,  $\mu_3\text{-C}$ ,  $J(\text{PC}) = 55$ ), 266.1, 263.2 ( $\mu_3\text{-C}$ ), 261.3 (d,  $\mu_3\text{-C}$ ,  $J(\text{PC}) = 52$ ), 259.0 ( $\mu_3\text{-C}$ ), 247.8, 244.7 (CO), 241.8 (d, CO,  $J(\text{PC}) = 9$ ), 239.2 (d, CO,  $J(\text{PC}) = 9$ ), 238.0, 237.4, 234.5, 229.6, 223.4, 221.0 (CO);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -4.75$  (d,  $J(\text{PP}) = 5$ ,  $J(\text{PtP}) = 3755$ ), -5.12 (d,  $J(\text{PP}) = 7$ ,  $J(\text{PtP}) = 3876$ ), -7.45 (d,  $J(\text{PP}) = 5$ ,  $J(\text{PtP}) = 3188$ ), -8.25 (d,  $J(\text{PP}) = 5$ ,  $J(\text{PtP}) = 3150$  Hz).
- [6] Monoklin.  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 8$ ,  $a = 42.37(2)$ ,  $b = 12.262(8)$ ,  $c = 40.71(4)$  Å,  $\beta = 98.57(7)^\circ$ ,  $V = 20920(30)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.13$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 12320$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 117.7$  cm $^{-1}$ ;  $2\theta \leq 50^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega$ -2θ-Scans, 293 K); 18493 unabhängige Reflexe, davon 6160 mit  $F \geq 6 \sigma(F)$ ; Verfeinerung mit Direkten Methoden (Nicolet P3/mv).  $R_1 = 0.091$ ,  $R_2 = 0.092$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## **catena-Poly[bis- $\mu$ -(*o*-oxyphenylenoxy)silicium]: Die Kristallstruktur des Orthokieselsäureesters des Brenzcatechins\*\***

Von Wolfgang Hönle, Urszula Dettlaff-Weglíkowska, Leonhard Walz und Hans Georg von Schnering\*

Die überraschende Folgerung aus den Untersuchungen von Meyer und Nagorsen<sup>[1]</sup> zur Struktur der Titelverbindung **1**, nach der eine planar-quadratische  $\text{SiO}_4$ -Koordination vorliegt, hat zu stets wiederkehrenden Diskussionen geführt. Mit Recht hat Dunitz<sup>[2]</sup> darauf hingewiesen, daß die von Meyer und Nagorsen geführte Diskussion nicht stichhaltig ist, und er hat vermutet, daß die untersuchten Kristalle

nicht die der Verbindung **1** waren, sondern aus dem Hydrolyseprodukt Brenzcatechin **2** bestanden. Weder die Replik von Nagorsen und Meyer<sup>[3]</sup> noch theoretische Untersuchungen<sup>[4]</sup> konnten dieses Problem lösen. Gleichermaßen gilt für vielfältige Versuche, durch Strukturbestimmungen an ähnlichen Verbindungen zu einer Lösung zu kommen, denn stets bleibt die Unsicherheit bezüglich der Verbindung **1**.



Der Orthokieselsäureester **1** bildet sich aus  $\text{SiCl}_4$  und Brenzcatechin in Lösemitteln<sup>[5, 6]</sup> oder auch aus Brenzcatechin und  $\text{Si}/\text{Cu}$  unter  $\text{H}_2$  im Autoklaven<sup>[7]</sup>. Je nach Aufarbeitung entstehen transparente, bernsteingelbe Harze<sup>[5]</sup>, farbloses Glas<sup>[7]</sup> oder farbloses Pulver<sup>[6]</sup>. Offensichtlich gelang es nur Meyer und Nagorsen, Einkristalle von **1** zu erhalten, und genau diese Kristalle könnten aber auch Brenzcatechin gewesen sein. Damit ist die zu lösende Aufgabe klar definiert: 1) Es müssen Kristalle von **1** hergestellt werden, und es muß die Struktur bestimmt werden. 2) Es ist zu klären, ob diese Kristalle identisch mit denen von Meyer und Nagorsen sind oder nicht.

Die Ausgangsstanz zur Kristallzüchtung wurde wie beschrieben<sup>[6]</sup> hergestellt<sup>[8]</sup>. Unser so erhaltenes Produkt ist ein farbloses röntgenamorphes Pulver. Einkristalle von **1** bilden sich ohne Komplikationen und stets reproduzierbar durch Sublimation in unter Hochvakuum ( $p < 10^{-4}$  Pa) abgeschmolzenen, sorgfältig ausgeheizten Quarzampullen (Länge 15 cm, Durchmesser außen 1.3 cm) im Temperaturgefälle von 540 K nach 523 K innerhalb von vier Wochen. Die Sublimation kann auch bei niedrigeren Temperaturen (540 K nach 493 K) durchgeführt werden. Bei  $T < 423$  K scheidet sich jedoch glasartiges, röntgenamorphes Material ab. Die Kristalle sind farblose, transparente, zuweilen stark verwachsene derbe Stäbchen, die bei der geringsten mechanischen Beanspruchung abstetzig auffächern und dabei opak werden. Die Strukturbestimmung erfolgte an einem 3 mm langen Bruchstück, von dem lediglich ein ausgewählter glasklarer Bereich zur Intensitätsmessung benutzt wurde<sup>[9]</sup>. Wegen dieser ungünstigen Gegebenheiten ist die Strukturbestimmung (vgl. unten) etwas ungenauer als üblich.

Nach DTA-Untersuchungen in geschlossenen Quarzampullen verhalten sich Rohprodukt und ausgesuchte Kristalle beim ersten Aufheizen verschieden: Das amorphe Rohprodukt zeigt bei 450 K ( $\approx 180^\circ\text{C}$ ) einen breiten exothermen Effekt und schmilzt bei 538 K (unscharf). Die Kristalle schmelzen ohne diesen Effekt bei 543 K (scharf). Beim zweiten (und folgenden) Aufheizen zeigen beide Proben die exotherme Umwandlung vor Erreichen des Schmelzpunktes. Röntgenaufnahmen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, daß beim Abkühlen der geschmolzenen Probe stets röntgenamorphe Phasen entstehen, die dann beim Aufheizen auf 450 K kristallisieren (exothermer Effekt). Die kristalline Phase ist stets identisch mit der durch Sublimation gewonnenen. Es gibt keine Anzeichen für die Bildung einer zweiten (z. B. monomeren) Modifikation. Die thermogravimetrische Analyse im Hochvakuum ( $p < 10^{-4}$  Pa) zeigt das Einsetzen der Sublimation bereits bei 295 K und bei 430 K eine sprunghafte Zunahme dieses Vorgangs. Im Massenspektrum treten, wie bereits beschrieben<sup>[6]</sup>, nur der Molekülpunkt ( $m/z$  244) und die Peaks der Bruchstücke auf.

In der Kristallstruktur (Abb. 1) liegen eindimensional unendliche Polymere  $[\text{Si}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O})_4]_n$  mit tetraedrischer  $\text{SiO}_4$ -Koordination vor. Dabei sind die zweizähnigen *o*-Phenyldioxygruppen als Brückenliganden stets an jeweils zwei Si-Atome gebunden. Entlang der polymeren Stränge sind 1,3,6,8-Tetraoxa-2,7-disila-cyclodeca-4,9-diene (*trans,trans*-Konformation) 2,7-spiro-verknüpft. Der Diederwinkel am

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. W. Hönle, Dr. U. Dettlaff-Weglíkowska, Dr. L. Walz  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Wir danken Herrn Ing. grad. C. Mensing für die massenspektrometrischen Untersuchungen, Frau S. Lacher für die Sublimation und Herrn Ing. grad. J. Curda (alle Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für temperaturabhängige Pulverdiffraktometermessungen.

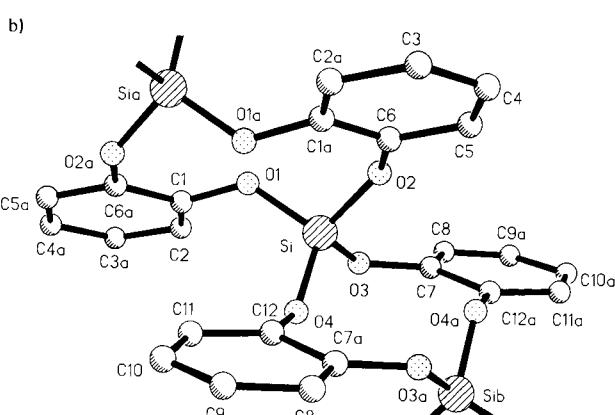
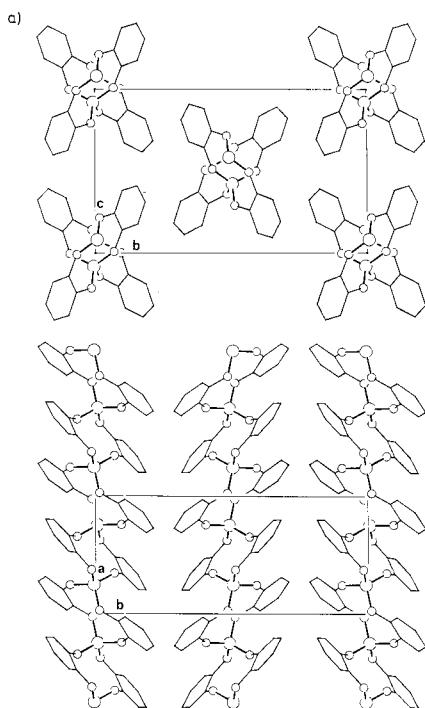


Abb. 1. a) Der Blick auf die Elementarzelle von **1** entlang [100] und [001] zeigt die Stabpackung der polymeren Stränge. b) Ausschnitt aus der Struktur von **1** mit der kristallographischen Benennung der Atome. Man beachte die *trans, trans*-Konformation der Hetero-cyclodecane und die Stellung der Si-Atome zu den Donorfunktionen der O-Atome. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Si-O2 160.2(7), Si-O4 160.2(8), Si-O3 160.7(8), Si-O1 160.8(8), O1-C1 138.3(14), O2-C6 138.6(13), O3-C7 137.2(15), O4-C12 135.6(12), C1-C2 138(3); O2-Si-O4 116.0(4), O2-Si-O3 108.8(4), O2-Si-O1 107.1(4), O4-Si-O3 104.7(4), O4-Si-O1 112.7(4), O3-Si-O1 107.1(4), C1-O1-Si 134.4(8), C6-O2-Si 134.4(7), C7-O3-Si 131.4(7), C12-O4-Si 135.6(8).

Spiro-Atom beträgt  $90.2^\circ$ . Die Stränge sind nach Art einer hexagonalen Stabpackung ( $a_{\text{hex}} = 938 \text{ pm}$ ,  $\gamma = 118.15^\circ \approx 120^\circ$ ) angeordnet, und sie werden in Übereinstimmung mit dem asbestartigen mechanischen Verhalten der Kristalle nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Die Bindungslängen  $d(\text{Si}-\text{O}) = 160.5 \text{ pm}$  sind an der unteren Grenze der bisher in analogen Verbindungen bestimmten Werte<sup>[10]</sup>. Die Bindungswinkel O—Si—O variieren relativ stark zwischen  $104.7$  und  $116.0^\circ$ , wobei die kleineren Winkel endocyclische sind. Die Bindungswinkel Si—O—C ändern sich kaum ( $131.4$ – $135.6^\circ$ ), und der Mittelwert  $134^\circ$  entspricht typischen Werten in Silikaten<sup>[10]</sup>. Ein interessantes Detail ergibt sich aus der Stellung der Si-Atome zu den Ringebenen der Liganden, die durch die Diederwinkel  $\delta$  zwischen den Ebenen der Phenylringe und den Ebenen  $E_i(\text{Si}—\text{O}_i—\text{C}_j)$

charakterisiert werden:  $\delta(E_1) = 68.5^\circ$ ,  $\delta(E_2) = 35.5^\circ$ ,  $\delta(E_3) = 39.4^\circ$ ,  $\delta(E_4) = 87.2^\circ$ . Die Donorfunktionen der O-Atome liegen also nicht in der Ringebene ( $\delta = 0^\circ$ ), wie üblicherweise in Chelaten. Die Neigung der Ebenen  $E_2$  und  $E_3$  zur Ringebene ist zwar vergleichbar derjenigen in z. B. „Tris(catecholamid)eisen“ (einem Eisenkomplex mit drei *N,N'*-Dimethyl-2,3-dihydroxyterephthalamid-Einheiten, die über die Methylgruppen an zwei Benzolringe gebunden sind)<sup>[12]</sup>, jedoch stehen die Ebenen  $E_1$  und  $E_4$  eher senkrecht zur Ringebene.

Zur Identität der früher untersuchten Kristalle<sup>[1, 3]</sup> bleiben noch Fragen offen, die eigentlich nur von den erwähnten Autoren beantwortet werden können. Auch bei unseren Experimenten entstanden anfangs kleine Anteile des Hydrolyseprodukts Brenzcatechin **2** ( $F_p \approx 381 \text{ K}$ ), und da Kristalle von **1** bei der Hydrolyse an der Luft schnell „unansehnlich“ werden, wäre man in diesem Fall geneigt, beigemengte Kristalle von **2** als die „schöneren“ auszusuchen. Allerdings weichen die von Meyer und Nagorsen angegebenen Gitterkonstanten außerhalb der üblichen Fehlergrenzen von den entsprechend transformierten Werten für Brenzcatechin<sup>[11]</sup> ab, so daß zu fragen ist, ob noch eine weitere Modifikation von **1** existiert, z. B. mit monomeren Einheiten. Das Zellvolumen würde passend sein ( $165.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  nach<sup>[11]</sup>, vgl.  $160.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für Verbindung **1**). Allerdings erhält man, ausgehend von den gefundenen Werten  $d(\text{Si}-\text{O}) = 162$ ,  $d(\text{O}-\text{C}) = 140 \text{ pm}$  und einem Winkel am Si-Atom von  $106^\circ$ , für den Winkel am O-Atom einen Wert von  $102^\circ$ . Das Monomer würde also erhebliche Spannung am Sauerstoffatom aufweisen, die durch die Bildung des Polymers aufgehoben wird. Solche Spannungen treten nicht auf, wenn das  $\text{SiO}_2$ -Fragment Teil eines Sechsringes ist, wie in Bis(1,8-naphthylendioxy)silan<sup>[13]</sup>, oder wenn am  $\text{SiO}_2\text{C}_2$ -Fünfring aliphatische C-Atome beteiligt sind<sup>[14]</sup>. Ein weiteres starkes Argument ergibt sich aus der Struktur der ersten Reaktionsstufe ( $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2$ ), die als Dimer kristallisiert<sup>[15]</sup>, das als Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **1** anzusehen ist.

Eingegangen am 27. Dezember 1988 [Z 3105]

- [1] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 551.
- [2] J. D. Dunietz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1033.
- [3] G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.
- [4] E. U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 553.
- [5] R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 266 (1951) 185.
- [6] H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2 (1972) 97.
- [7] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* 1962, 873.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** 1: Alle Operationen werden unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt. **2** wurde aus frisch destilliertem Chloroform umkristallisiert, anschließend im Ölumpenvakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Acetonitril (Merck-Schuchardt, p. a.) wurde 12 h mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluß erhitzt und direkt in den Reaktionskolben (500 mL) destilliert. Siliciumtetrachlorid (Aldrich) wurde wie geliefert eingesetzt. Alle weiteren Schritte der Synthese entsprechen der Vorschrift von Allcock et al. [6]. Analyse des Rohprodukts: Bestimmt wurden Si und O mit ICP 35000 C (Applied Research Laboratories) bzw. NOA 2003 (Leybold-Heraeus); % Si gef. 12.2 (ber. 11.5); % O gef. 26.0 (ber. 26.2). Probenmenge 20 mg bzw. 10 mg. Einkristalle wurden in einer Handschuhbox (MBraun GmbH;  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O} \leq 0.5 \text{ ppm}$ ) mit integriertem Mikroskop isoliert, die Fixierung in der Kapillare erfolgte mit ausgeheiztem Siliconfett.
- [9] **Röntgenstrukturanalyse von **1**:** Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 689.0(3)$ ,  $b = 1611.0(8)$ ,  $c = 965.1(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 94.54(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ , Vierkreisdiffraktometer Huber-Wiege 511 ( $\text{MoK}\alpha$ , Graphit-Monochromator, Szintillationszähler),  $\omega$ -Scan,  $2\theta \leq 60^\circ$ , starker Intensitätsabfall nach  $2\theta > 40^\circ$ , 1826 unabhängige Reflexe  $hkl$ , davon  $774 hkl$  mit  $F_0 > 6 \sigma(F_0)$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden mit SHELXS. Verfeinerungen (179 Parameter) mit voller Matrix, kleinste Fehlerquadrate, Protonen durch AFIX im SHELX lokalisiert, anisotropie (Protonen  $U = 0.0800 \text{ \AA}^2$  fixiert) Verfeinerung zu  $R(\text{aniso}) = 0.079$ ,  $R(w, \text{aniso}) = 0.082$ , Restelektronendichte in

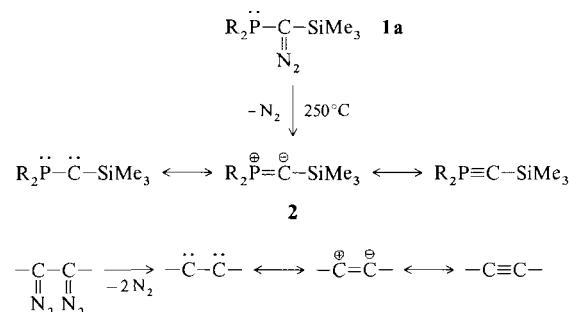
$\Delta F$ -Synthese  $0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53560, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] F. Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin 1985.
- [11] H. Wunderlich, D. Mootz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 1684.
- [12] T. J. McMurry, M. Wais Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7196.
- [13] J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm, J. I. Zuckerman, *Angew. Chem.* 95 (1983) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 501.
- [14] D. Schomburg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 65.
- [15] W. Höhle, U. Dettlaff-Weglowska, L. Walz, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

## [Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilylcarben: Ein stabiles nucleophiles Carben\*\*

Von Alain Igau, Antoine Bacciredo, Georges Trinquier und Guy Bertrand\*

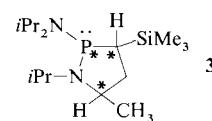
Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Thermolyse von [Bis(diisopropylamino)phosphino](trimethylsilyl)diazome than **1a**<sup>[1]</sup> unter Abspaltung von Stickstoff zur stabilen Verbindung **2** („1,1-Bis(diisopropylamino)-2-trimethylsilyl-1-phosphaacetylen“)<sup>[2]</sup> führt. Die NMR-Daten sowie die Reaktivität von **2** gegenüber Trimethylsilylchlorid, Dimethylsulfoxid und Trimethylsilylazid sind charakteristisch für eine Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindung (Schema 1).



Schema 1.  $\text{R} = (\text{iPr})_2\text{N}$ .

Bei  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Biscarbenen, die aus Bis-diazoderivaten **1b** hergestellt wurden, handelt es sich ebenfalls um stabile Verbindungen<sup>[3]</sup>. Aufgrund ihrer Reaktivität muß man sie jedoch eher als Alkine denn als stabile Biscarbene betrachten.

Das einzige Argument für den Carbencharakter von **2** war bisher die Bildung des Azaphospholidins **3** beim Erhitzen



[\*] Dr. G. Bertrand, A. Igau, Dr. A. Bacciredo  
Laboratoire des Organométalliques, U.A. 477, Université Paul Sabatier  
118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

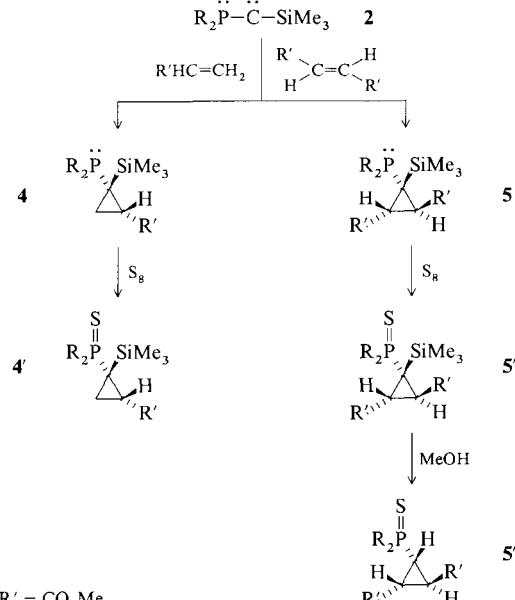
Dr. G. Trinquier  
Laboratoire de Physique Quantique, U.A. 505, Université Paul Sabatier  
118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS (GRECO basses coordonnées) gefördert.  
Wir danken Dr. J. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartigue-  
nave (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse), die uns  
Arbeitsmöglichkeiten einräumten, nachdem das Chemiegebäude der  
Université Paul Sabatier am 25. März 1987 zerstört worden war.

von **2** auf  $300^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup>. Diese Reaktion entspricht einer Insertion des Carbens in eine C-H-Bindung des Isopropylsubstituenten. Die Versuchsbedingungen und die Regioselektivität des Ringschlusses sind in Einklang mit dieser Vermutung.

Als Beweis für den Carbencharakter von **2** fanden wir nun die Bildung von Cyclopropanderivaten und Oxiranen sowie die [1 + 1]-Addition an Isocyanide.

Verbindung **2** reagiert nicht mit alkylsubstituierten Alkenen oder konjugierten Dienen<sup>[4]</sup>, addiert sich jedoch leicht an elektronenarme Olefine wie Acrylsäuremethylester und Fumarsäuredimethylester unter Bildung der Cyclopropanederivate **4** bzw. **5**<sup>[5]</sup>. Umsetzung mit Schwefel liefert die Verbindungen **4'** und **5'** in 95 bzw. 87% Ausbeute. In beiden Fällen erhält man nur ein Diastereomer. Die NMR-spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1) von **4**, **4'**, **5**, **5'** und **5''** (erhalten durch Methanolysen von **5'**) sprechen für einen *syn*-Angriff des Carbens **2**<sup>[6]</sup>. Dabei bleibt die Stereochemie der Doppelbindung erhalten (Schema 2). Verbindung **2** reagiert nicht mit Maleinsäuredimethylester. Bereits Moss et al. berichteten über die unterschiedliche Reaktivität von Methoxy(phenyl)carben gegenüber *cis*- und *trans*-Olefinen<sup>[7]</sup>. Die Produkte **4** und **5** können auch durch Bestrahlung ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ ) der Diazoverbindung **1a** bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen des entsprechenden Alkens erhalten werden.



Schema 2.  $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$ .

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen. Abkürzungen für Solventien: I = Acetonitril/Toluol, II = Pentan, III =  $\text{CDCl}_3$ , IV =  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  (32.438 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). IR (C = C = N).

Verb.	Fp [°C] [a]	Solv.	Säulenchromatogr.	$\delta(^3\text{P})$ Solv.	IR Solv.
			Hexan/ Ether	$R_F$	
<b>4</b>	168	I			78.4 III
<b>4'</b>	153	II			90.73 III
<b>5</b>	n.i.				86.3 III
<b>5'</b>	Öl		70/30	0.6	91.4 III
<b>5''</b>	107	II			70.92 III
<b>6</b>	n.i.				56.2 IV
<b>6'</b>	149–151	II	95/5	0.8	83.1 III
<b>7</b>	n.i.				56.2 IV
<b>7'</b>	125	II	95/5	0.55	82.3 III
<b>9</b>	n.i. [b]				23.69 und 23.76 IV
<b>9'</b>	157 [c]	I			14.5 IV
<b>9''</b>	n.i. [d]				13.0 IV
<b>10</b>	n.i.				50.3 IV
<b>10'</b>	95	II	97/3	0.8	72.5 III      2020 IV 2020 II

[a] n.i. = nicht isoliert. [b]  $Z/E = 1/1$ . [c]  $Z$  oder  $E$ . [d]  $Z$  oder  $E$ , 35% Ausbeute.