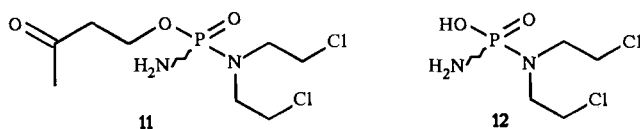


Gemisch der C-2'-Epimere. Die im Vergleich zur Bildung der Acetalglucoside aus Aldehyden niedrigere Ausbeute ist auf die geringere Reaktivität der Ketone zurückzuführen^[4]; als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion Trehalosen. Abspaltung der Silylgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) führt mit 94% Ausbeute zum Epimerengemisch der Alkohole **8b**, die durch Umsetzung mit [Bis(2-chlorethyl)-amidolphosphorsäuredichlorid **9**^[6] in Gegenwart von Triethylamin (CH₂Cl₂, 36 h, 20°C) und nachfolgende Reaktion mit NH₃(CH₂Cl₂, 1.5 h, 20°C) mit 74% Ausbeute via **10a** das Diamidophosphat **10b** ergeben. Die Abspaltung der Acetylgruppen zu **10c** gelingt durch Solvolyse mit Kaliumcarbonat in Methanol. **10c**^[7] wird als Gemisch von vier Stereoisomeren erhalten, da das Phosphoratom ein stereogenes Zentrum ist und die Phosphorylierung mit **9** erwartungsgemäß nicht stereoselektiv erfolgt. Es sei darauf hingewiesen, daß alle beschriebenen Verbindungen sehr säurelabil sind, so daß z. B. Chromatographie nur in Gegenwart von Triethylamin möglich ist.

Die Stereochemie von **10c** am anomeren Zentrum ergibt sich aus dem Dublett für 1-H bei $\delta = 4.53$ mit $J = 8$ Hz im ¹H-NMR-Spektrum^[8]. Die Konfiguration an C-2' läßt sich aus den ¹³C-NMR-Signalen für C-1' und C-3' bestimmen. Wir nehmen an, daß in Analogie zu der von uns in den NMR-Daten^[4] der Acetalglycoside von Aldehyden gefundenen Gesetzmäßigkeit im Spektrum des (2'R)-Epimers die Signale für C-1' bei tieferem und für C-3' bei höherem Feld als beim (2'S)-Isomer erscheinen.

Die Kinetik der säurekatalysierten Hydrolyse^[9] von **10c** wurde NMR-spektroskopisch gemessen. Als Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Deuterolyse bei pD = 6.10 in Phosphatpuffer (0.10 M, $I = 0.5$ M) bei 35°C erhielt man $k = 2.45 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Daraus ergibt sich für **10c** unter Annahme eines $k_{\text{De}}/k_{\text{He}}$ -Wertes von 1.5^[10] eine Halbwertszeit der Hydrolyse bei pH = 6.2 und 35°C von 15 h; dies entspricht in etwa dem angestrebten Wert. Bei der Spaltung von **10c** entsteht neben Glucose und Methanol das Diamidophosphat (Ketophosphamid) **11**^[11], das in der Zelle entweder durch Eliminierung oder Hydrolyse in den cytotoxischen Phosphamid-Lost **12** übergeht. Diese Verbindung ist auch der aktive Metabolit des klinisch verwendeten Cytostatikums Cyclophosphamid^[12].



Die cytocide Wirkung von **10c** in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde in vitro durch Einwirkung (24 h) auf Mammarcarcinomzellen (M1R) der Marshall-Ratte gemessen. Bei physiologischem extrazellulärem pH-Wert (pH_e = 7.4) und einer Konzentration von 10 µg mL⁻¹ wurde nahezu keine Toxizität festgestellt, während sich bei pH_e = 6.2 unter sonst gleichen Bedingungen die Überlebensrate der Krebszellen um den Faktor 5×10^4 verringerte. Zur Zeit wird unter Verwendung transplanter Tumoren untersucht, ob diese erstaunlich hohe Selektivität auch in vivo gefunden wird.

Eingegangen am 20. Februar 1990 [Z 3808]

CAS-Registry-Nummern:

5, 19126-95-5; **6**, 97250-25-4; **7**, 127619-80-1; **8a** (Isomer 1), 127619-78-7; **8a** (Isomer 2), 127619-83-4; **8b** (Isomer 1), 127619-79-8; **8b** (Isomer 2), 127619-84-5; **9**, 127-88-8; **10a** (Isomer 1), 127619-81-2; **10a** (Isomer 2), 127708-55-8; **10a** (Isomer 3), 127707-74-8; **10a** (Isomer 4), 127619-85-6; **10b** (Isomer 1), 127645-49-2; **10b** (Isomer 2), 127708-56-9; **10b** (Isomer 3), 127708-57-0; **10b** (Isomer 4), 127708-58-1; **10c** (Isomer 1), 127619-82-3; **10c** (Isomer 2), 127707-75-

9; **10c** (Isomer 3), 127707-76-0; **10c** (Isomer 4), 127707-77-1; **11**, 100993-83-7; **12**, 10159-53-2.

- [1] W. E. G. Müller: *Chemotherapie von Tumoren, Biochemische Grundlagen*, Verlag Chemie, Weinheim 1975; D. Schmähli (Hrsg.): *Maligne Tumoren*, Editio Cantor, Aulendorf 1981; W. Forth, D. Henschler, W. Rummel: *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, 5. Aufl., BI Wissenschaftsverlag, Mannheim 1987; E. Frei III, *Cancer Res.* 47 (1987) 3907.
- [2] L. F. Tietze in E. Borowski, D. Shugar (Hrsg.): *Molecular Aspects of Chemotherapy*, Pergamon Press, Oxford 1990; L. F. Tietze, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 728.
- [3] E. Jähde, M. F. Rajewsky, *Cancer Res.* 42 (1982) 1505; O. Warburg: *Über den Stoffwechsel der Tumoren*, Springer, Berlin 1926; A. C. Aisenberg: *The Glycolysis and Respiration of Tumors*, Academic Press, New York 1961; F. Schneider, *Naturwissenschaften* 68 (1981) 20; I. F. Tannock, D. Rotin, *Cancer Res.* 49 (1989) 4373; S. Osinsky, L. Bubnovskaja, T. Sergienko, *Anticancer Res.* 7 (1987) 199; M. von Ardenne, P. G. Reitnauer, *Acta Biol. Med. Ger.* 25 (1970) 483; J. A. Dickson, S. K. Calderwood, *JNCI, J. Natl. Cancer Inst.* 63 (1979) 1371.
- [4] [a] L. F. Tietze, R. Fischer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 969; [b] L. F. Tietze, R. Fischer, H.-J. Guder, *Synthesis* 1982, 946; [c] L. F. Tietze, R. Fischer, H.-J. Guder, M. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 847.
- [5] L. F. Tietze, M. Neumann, R. Fischer, T. Möllers, K.-H. Glüsenkamp, M. F. Rajewsky, E. Jähde, *Cancer Res.* 49 (1989) 4179.
- [6] O. M. Friedman, A. M. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 655.
- [7] **10c**: $R_f = 0.30$ (Dichlormethan/Petrolether/Ethanol 3:1:1). ¹H-NMR ([D₆]Aceton/D₂O): $\delta = 1.30, 1.32$ (2s, 3H; CH₃), 1.95–2.08 (m, 2H; 3'-H₂), 3.06–3.44 (m, 10H; 2CH₂N, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H₂), 3.19 (s, 3H; CH₃O), 3.56 (t, $J = 7$ Hz, 4H; 2 CH₂Cl), 3.83–4.04 (m, 2H; CH₂OP), 4.55 (d, $J = 8$ Hz, 1H; 1-H). ¹³C-NMR ([D₆]Aceton/D₂O): $\delta = 21.78, 21.82$ (CH₃, [2'S]), 23.47, 23.52 (CH₃, [2'R]), 37.40 (d, $^3J_{\text{POCC}} = 7.1$ Hz; C-3', [2'R]), 39.27 (d, $^3J_{\text{POCC}} = 7.9$ Hz; C-3', [2'S]), 42.41 (2 CH₂Cl), 48.20, 48.24 (2d, $^2J_{\text{PNC}} = 4.2, 4.7$ Hz; 2 CH₂N), 49.51 (CH₃O), 60.99, 61.06 (C-6), 62.15, 62.25, 62.48, 62.58, 62.99, 63.10 (CH₂OP), 69.91, 70.06, 73.46, 76.15 (C-2, C-3, C-4, C-5), 95.30 (C-1, [2'S]), 95.41 (C-1, [2'R]), 103.3 (C-2', R), 103.5 (C-2', S). Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch identifiziert, außerdem wurden korrekte Verbrennungsanalysen erhalten.
- [8] In den NMR-Spektren wird mit C-1 das anomere Zentrum der Pyranose und mit C-1' das Kohlenstoffatom der Methylgruppe des exocyclischen Acetals bezeichnet.
- [9] E. H. Cordes, H. G. Bull, *Chem. Rev.* 74 (1974) 582; M. M. Kreevoy, R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5590.
- [10] Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt $k_{\text{De}}/k_{\text{He}}$ wurde UV-spektroskopisch an 1-Methoxy-1-methylethyl- β -glucopyranosid bestimmt: L. F. Tietze, M. Lögers, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] M. Thomson, M. Colvin, *Cancer Res.* 34 (1974) 981; P. J. Cox, P. B. Farmer, M. Jarman, *Biochem. Pharmacol.* 24 (1975) 599; J. A. Montgomery, R. F. Struck, *Cancer Treat. Rep.* 60 (1976) 381.
- [12] N. E. Sladek, *Pharmacol. Ther.* 37 (1988) 301.

Heptasila[7]paracyclophan

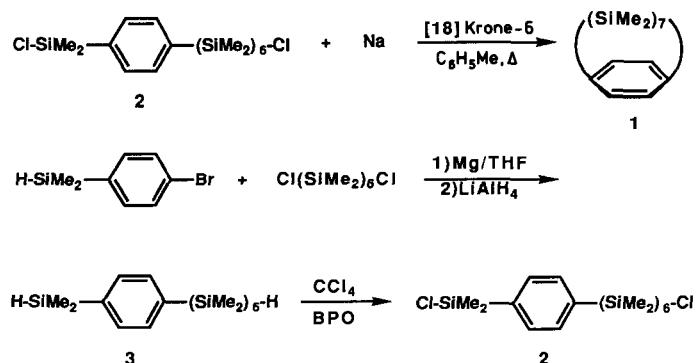
Von Wataru Ando,* Takeshi Tsumuraya und Yoshio Kabe

In den letzten Jahren galt den [n]Paracyclophanen mit einer kurzen Brücke aufgrund der ungewöhnlichen Eigenschaften, die aus der Krümmung des Benzolrings resultieren, beachtliches Interesse^[1–4]. Als bisher kleinstes isolierbares [n]Paracyclophan wurde 1974 das [6]-Isomer von Jones et al. hergestellt^[2]. Später gelang Bickelhaupt et al. die spektroskopische Charakterisierung von [5]Paracyclophan, das bei niedriger Temperatur in Lösung stabil, jedoch nicht isolierbar ist^[3], und vor kurzem wurde ein [4]Paracyclophan-system als reaktives Zwischenprodukt vorgeschlagen^[4]. Anders als [n]Paracyclophane mit Alkandiylbrücken, die recht gut untersucht wurden, sind [n]Paracyclophane mit Heterobrücken bisher unbekannt. Wir berichten hier über die Synthese der ersten Verbindung dieses Typs, Heptasila[7]paracyclophan **1**, und über deren Struktur im Kristall.

Die reduktive Kupplung von 1-Chlor-6-[4-(chlordimethylsilyl)phenyl]-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecamethylhexasi-

[*] Prof. Dr. W. Ando, Dr. T. Tsumuraya, Dr. Y. Kabe
Department of Chemistry, The University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

Ian **2**^[5] mit Natrium in siedendem Toluol in Gegenwart von [18]Krone-6 lieferte Heptasila[7]paracyclophan **1** in 1.2% Ausbeute. **2** ist aus 1-Brom-4-dimethylsilylbenzol über **3** zugänglich.



Verbindung **1** ist ein farbloser, kristalliner Feststoff [UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.63$)], der gegenüber atmosphärischem Sauerstoff und Feuchtigkeit stabil ist und unzersetzt schmilzt ($F_p = 88\text{--}88.5^\circ\text{C}$). [18]Krone-6 ist für die Bildung von **1** unerlässlich: In Abwesenheit hiervon erhält man nur Polymere^[6]. Die Spektraldaten sind mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang: Das hochaufgelöste Massenspektrum und die Isotopenverhältnisse im Molekül-Ion [m/z (relative Intensität in %)] 482(100), 483(57), 484(38), 485(16), 486(6), 487(2)] zeigen, daß das Molekül die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{Si}_7$ hat. Aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren ergibt sich die Anwesenheit einer zweifachen Symmetrieachse im Molekül: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.16$ (s, 6H), 0.02 (s, 12H), 0.13 (s, 12H), 0.41 (s, 12H), 7.45 (s, 4H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.13$ (q), -4.42 (q), -3.31 (q), -1.80 (q), 133.10 (d), 140.18 (s); ^{29}Si -NMR (18 MHz, CDCl_3): $\delta = -39.2$, -38.7 , -37.1 , -18.0 . Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die in Abbildung 1 gezeigte Molekülstruktur von **1** eindeutig^[7].

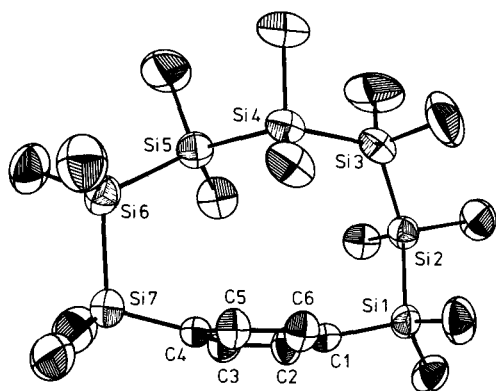
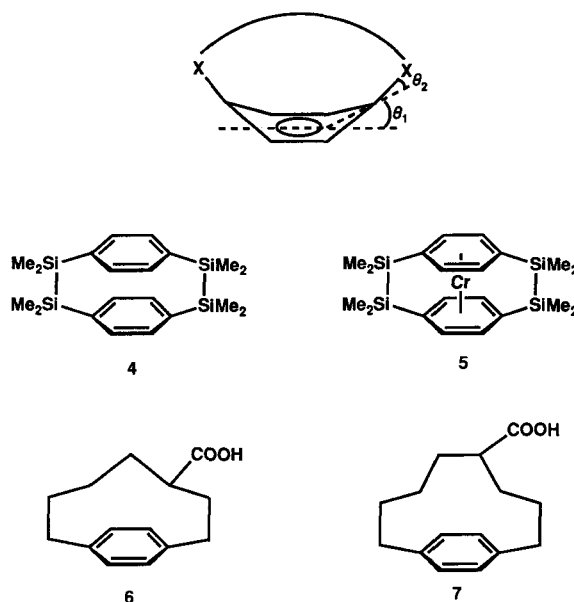


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Si2 2.376(4), Si2-Si3 2.350(5), Si3-Si4 2.336(5), Si4-Si5 2.350(5), Si5-Si6 2.371(4), Si6-Si7 2.338(5), C1-C2 1.40(1), C1-C6 1.41(1), C2-C3 1.41(1), C3-C4 1.39(1), C4-C5 1.40(1), C5-C6 1.40(1); C2-C1-C6 119.4(9), C1-C2-C3 119.7(9), C2-C3-C4 120.8(9), C3-C4-C5 118.8(9), C4-C5-C6 120.8(9), C1-C6-C5 119.9(9); weitere Daten siehe Text.

Infolge der unsymmetrischen Orientierung des zentralen Si-Atoms (Si4) hat das Molekül keine kristallographische Symmetrie. Während die Si-Si-Bindungslängen mit Werten zwischen 2.336(5) und 2.371(4) Å normal sind, gibt es interessante Wechsel in den Bindungswinkeln entlang der Polysilankette: Die Bindungswinkel von C1-Si1-Si2

($105.5(3)^\circ$) und C4-Si7-Si6 ($107.4(3)^\circ$) sind verengt, diejenigen von Si1-Si2-Si3 ($117.7(2)^\circ$), Si2-Si3-Si4 ($126.5(2)^\circ$), Si3-Si4-Si5 ($116.2(2)^\circ$), Si4-Si5-Si6 ($115.6(2)^\circ$) und Si5-Si6-Si7 ($113.7(2)^\circ$) gemessen an normalen Bindungswinkeln beträchtlich erweitert.

Der interessanteste Punkt in der Struktur von **1** ist die Aufhebung der Planarität des Benzolrings, die durch die Deformationswinkel θ_1 und θ_2 repräsentiert wird. Die Deformationswinkel von Verbindung **1** betragen 6.6° und 4.5° (θ_1) und 6.5° und 9.0° (θ_2); sie sind vergleichbar mit denen von Octamethyltetrasil[2,2]paracyclophan **4** ($\theta_1 = 4.3^\circ$, $\theta_2 = 15.0^\circ$)^[8] und dessen Chromkomplex **5** ($\theta_1 = 2.5$, 2.2° , $\theta_2 = 10.1$, 10.9°)^[9]. Diese θ -Werte sind kleiner als die des [7]Paracyclophanderivats **6** ($\theta_1 = 17^\circ$, $\theta_2 = 24^\circ$)^[10a] und die des [8]Paracyclophanderivats **7** ($\theta_1 = 9^\circ$, $\theta_2 = 15^\circ$)^[10b]. In **1** ist also der Benzolring geringer deformiert als im Analogon **6**, während andererseits eine Zunahme der Deformation der Polysilankette auffällt. Diese Beobachtungen einschließlich der Erweiterung der Si-Si-Si-Winkel sind am besten durch die gegenüber der Polymethylenkette erhöhte Flexibilität der Polysilankette zu erklären.



Zwei vielversprechende Aspekte bezüglich **1** sollten festgehalten werden: a) die Polysilankette könnte [n]Paracyclophane stabilisieren, und b) thermische oder photochemische Silandylabspaltung könnte niedrigere homologe [n]Paracyclophane ergeben.

Experimentelles

Zu einem Gemisch aus 101 mg (4.4 mmol) geschmolzenem Natrium und 618 mg (2.3 mmol) [18]Krone-6 in 20 mL siedendem Toluol wurde unter trockenem Argon eine Lösung von 1.11 g (2.0 mmol) **2** in 20 mL Toluol tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde an Kieselgel mit Hexan chromatographiert; nachfolgende Trennung durch präparative HPLC (Japan Analytical Ind. Co., Ltd. LC-08 mit JAIGEL-1H-Säule) ergab **1** in 1.2% Ausbeute als farblose Kristalle.

Eingegangen am 16. Januar 1990 [Z 3739]

CAS-Registry-Nummern:

1, 127472-87-1; **2**, 127472-88-2; **3**, 127472-89-3; $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$, 812-54-4; $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SiHMe}_2$, 1637-65-6.

[1] Neuere Übersicht: P. M. Rosenfeld, K. A. Choe in P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 1, Academic Press, New York 1983, Kap. 5.

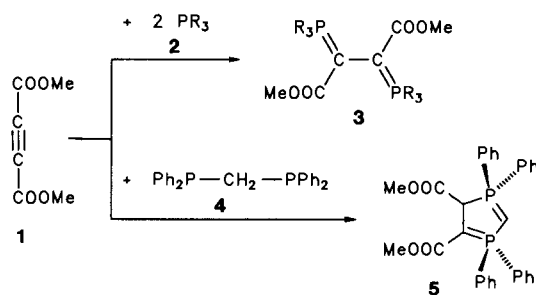
- [2] a) V. V. Kane, A. D. Wolf, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2643; b) S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones, Jr., J. W. von Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5815; c) H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe, C. Wolff, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 801; d) J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4144, zit. Lit.; e) Y. Tobe, K. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *Tetrahedron* 42 (1986) 1851; f) Y. Tobe, A. Nakayama, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2639; g) Y. Tobe, K. Ueda, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1136.
- [3] a) L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3716; b) Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* 1985, 1301; c) G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1095; d) *Tetrahedron* 43 (1987) 2955.
- [4] a) T. Tsuji, S. Nishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1189; b) *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2157; c) G. B. M. Kostermans, P. van Dansik, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4531; d) G. B. M. Kostermans, M. Bobeldijk, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2471; e) T. Tsuji, S. Nishida, *ibid.* 111 (1989) 368.
- [5] 2: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 0.12 (s, 6H), 0.14 (s, 6H), 0.20 (s, 6H), 0.22 (s, 6H), 0.40 (s, 6H), 0.50 (s, 6H), 0.68 (s, 6H), 7.40 (AB, J_{AB} = 6.0 Hz, $\Delta\nu_{AB}$ = 6.7 Hz, 4H); MS: m/z (%) 517 (0.6, $M^+ - \text{Cl}$), 383 (2, $\text{Si}_6\text{Me}_{12}\text{Cl}$), 325 (13, $\text{Si}_4\text{Me}_{10}\text{Cl}$), 267 (100, $\text{Si}_4\text{Me}_8\text{Cl}$), 209 (13, $\text{Si}_3\text{Me}_6\text{Cl}$). 3: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 0–0.5 (m, 4H), 3.70 (sept, J = 4 Hz, 1H), 4.40 (sept, J = 4 Hz, 1H), 7.35 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = –5.63(q), –5.34(q), –5.07(q), –4.51(q), –4.24(q), –3.61(q), –2.72(q), 133.41(d), 133.45(d), 137.54(s), 141.29(s); MS: m/z (%) 484 (4, M^+), 367 (5, $M^+ - 2 \text{ Me}_2\text{Si-H}$), 309 (10, $M^+ - 3 \text{ Me}_2\text{Si-H}$), 291 (41, $M^+ - 2 \text{ Me}_2\text{Si-C}_6\text{H}_4$), 233 (100, $M^+ - 3 \text{ Me}_2\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-H}$).
- [6] Die Addition von Kronenether erhöht die Reaktivität des Silyl-Anions, indem ein Kronenether- Na^+ -Komplex gebildet wird: A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* 101 (1989) 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 757; M. Fujino, H. Isaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 466.
- [7] Ein aus Ethanol erhaltener Einkristall mit den Maßen $0.5 \times 0.2 \times 0.2$ mm wurde für die Röntgenstrukturanalyse benutzt. Die Gitterkonstanten wurden durch die Kleinstquadratmethode bei einer Winklereinstellung von 25 Reflexen im Bereich von $11 < \theta < 13^\circ$ ermittelt. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung, ω -2 θ -Meßtechnik ($2\theta < 50^\circ$). Während der Datensammlung zeigten drei Standards, die jeweils im Abstand von 120 min gemessen wurden, einen Intensitätsverlust von insgesamt 18.4%. Eine lineare Zersetzungskorrektur wurde angewendet. 3158 unabhängige Reflexe, davon 2298 mit $I \geq 3.0\sigma(I)$. Alle Intensitätsdaten wurden hinsichtlich der Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert, jedoch nicht hinsichtlich der Absorption. Kristalldaten für 1: M_r = 483.19; orthorhombisch; P_{212121} ; a = 15.037(3), b = 9.029(3), c = 23.231(5) Å; V = 3154.3 Å³; Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.02 g cm^{–3}; $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 3.0 cm^{–1}. Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung mit der Vollmatrix-Kleinstquadratmethode. Die abschließenden Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome senkten den R - und den R_w -Wert auf 0.059 bzw. 0.072.
- [8] H. Sakurai, S. Hoshi, A. Kamiya, A. Hosomi, C. Kabuto, *Chem. Lett.* 1986, 1781.
- [9] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Mass, B. Baum, *Angew. Chem.* 100 (1988) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 684.
- [10] a) N. L. Allinger, T. J. Walter, M. G. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4588; b) M. G. Newton, T. J. Walter, N. L. Allinger, *ibid.* 95 (1973) 5652.

Synthese und Struktur eines 1 λ^5 ,4 λ^5 -Diphosphapentalens

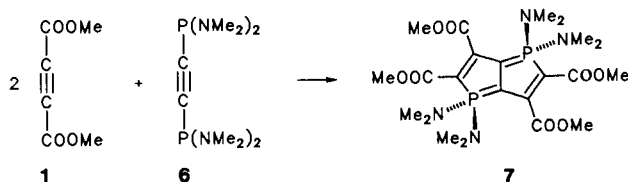
Von Jürgen Silberzahn, Hans Pritzkow und Hans Peter Latscha*

Moleküle, die aktivierte C-C-Mehrfachbindungen enthalten, reagieren mit trivalenten Phosphorverbindungen unter Knüpfung von P-C-Doppelbindungen zu Phosphoranen. So setzen sich Alkine wie Acetylendicarbonsäuredimethylester 1 mit tertiären Phosphoranen 2 im Molverhältnis 1:2 zu stabilen 1,2-Bis(triorganophosphoranyliden)alkanen wie 3 um. Mit Diphosphanoalkanen 4 bilden sich cyclische Diphosphorane 5^[1].

[*] Prof. Dr. H. P. Latscha, Dipl.-Chem. J. Silberzahn, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg



Wir erhielten nun bei der Umsetzung von 1 mit Acetylenbis(phosphonigsäurebis(dimethylamid)) 6^[2] im Verhältnis 2:1 leuchtend orangerote, hochschmelzende, luft- und hydrolysebeständige Kristalle des 1 λ^5 ,4 λ^5 -Diphosphapentalens 7.



Es handelt sich bei 7 um das erste Analogon zu Pentalen mit einem Phosphoratom in jedem Ring. Die gegenüber carbocyclischen Pentalenen^[3] außerordentliche Stabilität der Verbindung 7 führt dazu, daß im Massenspektrum der Molekülpeak (m/z 546) auch gleichzeitig der Basispeak ist. Der Grund für die Stabilität ist offensichtlich die Bildung von Ylid-Strukturen. Abbildung 1 zeigt die Struktur^[4] des planaren Ringsystems im Kristall mit einem Symmetriezentrum auf der C1-C1'-Achse.

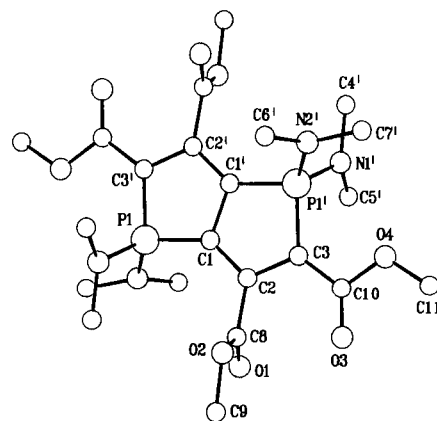


Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.379(2), C2-C3 1.423(2), C3-P1' 1.759(1), P1'-C1' 1.758(1), C1'-C1 1.466; C1-C2-C3 115.1(1), C2-C3-P1' 109.4(1), C3-P1'-C1' 93.5(1), P1-C1-C1' 108.7(1), C1'-C1-C2 111.8(1).

Cyclovoltammetrische Messungen deuten darauf hin, daß sich das 8 π -Elektronensystem von 7 in jeweils zwei reversiblen Schritten sowohl zum 6 π -Elektronensystem oxidieren als auch zum 10 π -Elektronensystem reduzieren läßt.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 5.8 g (41 mmol) 1 in 25 mL Benzol wird bei 10 °C eine Lösung von 5.3 g (20.3 mmol) 6 in 25 mL Benzol getropft. Anschließend wird