

beuten hoch, aber die Selektivitäten nur mäßig (Tabelle 1). In Gegenwart von HMPA nimmt das (*E/Z*)-Verhältnis leicht zu. Das Arsen-Ylid **2b** reagiert hingegen nur in Gegenwart von HMPA; die Ausbeuten sind hier etwas niedriger, doch dafür verläuft die Reaktion mit Piperonal sowie mit Hexanal hochstereoselektiv^[12].

Tabelle 1. Ausbeuten und (*E/Z*)-Selektivitäten der Umsetzung von **2a**, **b** mit Aldehyden in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur.

Ylid	Aldehyd	Lösungsm.	T [°C]	<i>E/Z</i>	4 [%]
2a	Hexanal	THF	−78	65/35	91
2a	Piperonal	THF	−78	75/25	73
2a	Hexanal	THF/HMPA [a]	−78	85/15	87
2b	Hexanal	THF	−78	—	—
2b	Hexanal	THF	−20	—	—
2b	Piperonal	THF/HMPA [a]	−78	100/0	65
2b	Hexanal	THF/HMPA [a]	−78	100/0	65

[a] 85/15 (v/v).

Wie schon früher bei Reaktionen semistabilsierter Arsen-Ylide festgestellt, tritt keine Epoxidierung ein^[13]. Außerdem ist erwähnenswert, daß die β -Hydroxyoxide, die bei der Reaktion entstehen, leichter als das normalerweise anfallende Triphenylphosphan- oder -arsanoxid aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Diese Untersuchungen machen deutlich, daß das Arsen-Ylid **2b** zur hochstereoselektiven Synthese der (*E*)-Styrolderivate **4** geeignet ist.

Experimentelles

1a/b: Ph_2PLi [9]/ Ph_2AsLi [10] (frisch aus Triphenylphosphan/-arsan durch Zugabe von Li in THF dargestellt) wurde mit Ethylenoxid bei 0 °C zur Reaktion gebracht. Nach Extraktion wurde das entsprechende Phosphan/Arsan durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Dichlormethan 5/95) gereinigt (Ausbeute 65%). (β -Hydroxyethyl)diphenylphosphan: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.50–7.39 (m, 10H, Ar-H), 3.79 (td, 2H, J = 7.0, 9.0 Hz; $\text{CH}_2\text{-P}$), 2.41 (t, 2H, J = 7.0 Hz; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.22 (s, 1H; OH). (β -Hydroxyethyl)diphenylarsan: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.51–7.33 (m, 10H; Ar-H), 3.85 (t, 2H, J = 7.5 Hz; $\text{CH}_2\text{-As}$), 2.36 (t, 2H, J = 7.5 Hz; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.20 (s, 1H; OH).

Benzylbromid (5.5 mmol) wurde zu einer Lösung des Phosphans/Arsans (5 mmol) in Acetonitril (20 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch ca. 12 h unter Argon zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff in Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von Ether erhielt man farblose Kristalle in 75%/65% Ausbeute für **1a** bzw. **1b**.

1a: Fp = 172–174 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.76–7.52 (m, 10H; Ar-H), 7.16–6.93 (m, 5H; Ar-H), 4.60 (d, 2H, J = 15 Hz; $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.90 (td, 2H, J = 5.5, 20.0 Hz; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.25 (td, 2H, J = 5.5, 12.0 Hz; $\text{CH}_2\text{-P}$).

1b: Fp = 146–148 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.66–7.48 (m, 10H; Ar-H), 7.12–7.02 (m, 5H; Ar-H), 4.72 (s, 2H; $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 4.05 (t, 2H, J = 6 Hz; CH_2OH), 3.48 (t, 2H, J = 6 Hz; $\text{CH}_2\text{-As}$).

Wittig-Olefinierung: Eine Suspension von **1b** (1 mmol) in THF (10 mL) und HMPA (1.5 mL) wurde bei −20 °C mit BuLi (2.2 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Die Mischung färbte sich sofort gelb, später tiefrot. Nach 1 h wurde die Mischung auf −78 °C abgekühlt und der Aldehyd (0.9 mmol), in THF (2 mL) gelöst, hinzugefügt. Darauf ließ man das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach extraktiver Aufarbeitung wurde der ölige Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt; das *E/Z*-Verhältnis der Produkte wurde gaschromatographisch ermittelt. – **1a** wurde entsprechend umgesetzt.

Eingegangen am 28. Mai 1990 [Z 3988]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 130014-32-3; **1b**, 130014-33-4; (*E*)-**4** (R = Pentyl), 10201-58-8; (*Z*)-**4** (R = Pentyl), 10201-59-9; (*E*)-**4** (R = 1,3-Benzodioxol-5-yl), 51003-16-8; (*Z*)-**4** (R = 1,3-Benzodioxol-5-yl), 130014-34-5; Ph_2PLi , 4541-02-0; Ph_2AsLi , 19061-48-4; PhCH_2Br , 100-39-0; (β -Hydroxyethyl)diphenylphosphan, 2360-04-5; (β -Hydroxyethyl)diphenylarsan, 4645-25-4; Ethylenoxid, 75-21-8; Hexanal, 66-25-1; Piperonal, 120-57-0.

[1] Ausgezeichneter Überblick: B. E. Marianoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* 89 (1989) 863.

- [2] a) M. Schlosser, B. Schaub, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5821; b) W. E. McEwen, J. V. Cooney, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 983; c) E. Vedejs, H. W. Fang, *ibid.* 49 (1984) 210; d) E. Vedejs, C. F. Marth, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3445; e) *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3948; f) S. Jeganathan, M. Tsukamoto, M. Schlosser, *Synthesis* 1990, 109.
- [3] a) B. E. Marianoff, A. B. Reitz, B. A. Emsviller, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 217; b) M. Schlosser, H. B. Tuong, B. Schaub, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 311; c) Carboxylat-Version: H. Daniel, M. Le Corre, *ibid.* 28 (1987) 1165.
- [4] Die Zunahme an (*E*)-Selektivität ist für Lithio-oxido-Ylide in [3] beschrieben. Unter besonderen Bedingungen – mit „Instant-Yliden“ – wird eine hohe (*Z*)-Selektivität beobachtet: B. Schaub, G. Blaser, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 307.
- [5] a) M. Schlosser, K. F. Christmann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 126; b) *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708 (1967) 1; c) M. Schlosser, D. Coffinet, *Synthesis* 1972, 575.
- [6] Bis(β -oxido)-Ylide können auf zwei Arten dargestellt werden: a) durch Metallierung von Betainen: [5], E. J. Corey, P. Ulrich, A. Venkateswarlu, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3229; b) aus α -Lithiomethyltriphenylphosphoranen: E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4724.
- [7] E. J. Corey, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 226.
- [8] Die stereospezifische (*E*)-Olefinierung von Aldehyden ist durch Verwendung benzyliischer Arsen-Ylide möglich: B. Boubia, C. Mioskowski, F. Bellamy, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5263.
- [9] D. Lloyd, I. Gosney, R. A. Ormiston, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 45; J. D. Hsi, M. Koreeda, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 3229.
- [10] H. J. Cristau, Y. Ribeill, *Synthesis* 1988, 911.
- [11] W. C. Still, V. J. Novack, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1283.
- [12] Aufgrund der hohen Basizität der Arsen-Ylide haben wir genau untersucht, ob die Endprodukte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen isomerisieren. Die Wittig-Reaktion von **2b** mit Hexanal wurde in Gegenwart von (*Z*)-1-(1,3-Dioxaindan-5-yl)-1-hepten (Reinheit > 99%) durchgeführt. Bei der GC-Analyse konnte keine Spur des (*E*)-Isomers entdeckt werden.
- [13] a) J. B. Ousset, C. Mioskowski, G. Solladié, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4419, zit. Lit.; b) *Synth. Commun.* 1983, 1193.

Eine 1-Silyl-1*H*-phosphiren/1,2-Dihydro-1,2-phosphasilet-Umlagerung – der entscheidende Schritt zur Synthese von Heterocyclen mit 2-Phospha-1,3-dien-Einheiten**

Von Steffen Haber, Roland Boese und Manfred Regitz*

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

1-Chlor-1*H*-phosphirene wie **1** sind durch [2 + 1]-Cycloadition von Chlorcarbenen (thermisch aus Chlordiazirinen erzeugt) an Phosphaalkine mit nachfolgender [1,3]-Chlorverschiebung gut zugänglich^[1]. Wir haben diese Reaktion genutzt, um über das Tris(trimethylsilyl)silyl-1*H*-phosphiren **3a** mit der bisher unbekannten photochemischen Umlagerung zum Dihydrophosphasilet **4a** in die Chemie von Heterocyclen mit 2-Phospha-1,3-dien-Einheiten zu gelangen, deren Synthesepotential noch zu erschließen ist.

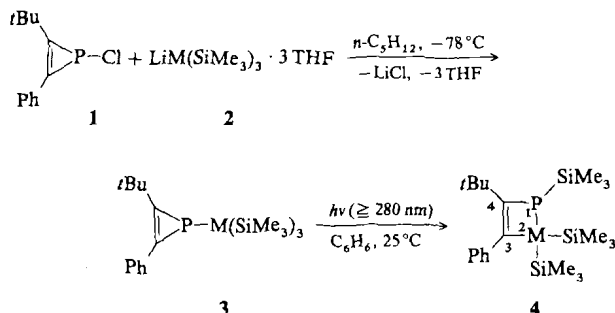
Ausgangspunkt der Reaktionsfolge ist das 1-Chlor-1*H*-phosphiren **1**^[1], das mit dem lithiierten Silan **2a**^[2] glatt unter nucleophiler Substitution zum 1-Silyl-1*H*-phosphiren **3a** reagiert. Bestrahlung von **3a** in Benzol liefert unter Ringerweiterung, ausgehend vom Phenyl-substituierten Kohlenstoffatom des Dreirings, und ($\text{Si} \rightarrow \text{P}$)-Silylverschiebung das Dihydrophosphasilet **4a**^[3]. Dihydrodiphosphete und Dihy-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. S. Haber
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 45. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 44. Mitteilung: M. Ehle, O. Wagner, U. Bergstäßer, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3429.

drometallaphosphete (**4**, RP bzw. Metallkomplexfragment statt $M(\text{SiMe}_3)_2$) mit ähnlichen Strukturen sind durch intermolekulare Einschleibungsreaktionen in 1H-Phosphirene hergestellt worden^[4]. Auch die bisher gleichfalls unbekannte 1-Germyl-1H-phosphiren/Dihydrophosphagermet-Umlagerung (**3b** → **4b**) läßt sich photochemisch realisieren^[5].



2a–4a: M = Si
2b–4b: M = Ge

Mit der Ringerweiterung **3a** → **4a** geht eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals einher (siehe Tabelle 1). Ferner weist das im Vergleich zu **3a** ebenfalls tieffeldverschobene

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **3–7** und **10a**.

3a: Hellgelbes Öl, $K_p = 150^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar [b]; ^1H -NMR: $\delta = 0.4$ (s, 27H, SiMe_3), 1.4 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 7.1–7.9 (m, 5H, Aren-H); ^{13}C -NMR: $\delta = 2.4$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 6.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 111.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 45.3$ Hz, =C-Ph), 130.9 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 56.2$ Hz, =C- $t\text{Bu}$); ^{31}P -NMR: $\delta = -205$
4a: Farblose Kristalle, $F_p = 75^\circ\text{C}$; ^1H -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = 0.2$ – 0.4 (breit, 18H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.45 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 4.0$ Hz, 9H, P-SiMe ₃), 1.10 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 7.0–7.2 (m, 5H, Aren-H); ^{13}C -NMR: $\delta = 0.1$, 1.2 (jeweils breit, Si-Si(CH_3) ₃), 2.0 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.3$ Hz, P-Si(CH_3) ₃), 31.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 149.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.3$ Hz, C3), 166.2 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 22.1$ Hz, C4); ^{31}P -NMR: $\delta = -130.7$
5: Hellgelbes, nicht destillierbares Öl; ^{13}C -NMR: $\delta = 0.35$, 1.4 (je s, Si(CH_3) ₃), 1.9 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 12.4$ Hz, Si(CH_3) ₃), 3.0 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.9$ Hz, Si(CH_3) ₃), 31.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 4.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 11.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 152.4 (dd, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.6$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 5.8$ Hz, C3), 168.9 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 23.7$, $^2J(\text{P},\text{C}) = 6.8$ Hz, C4), 211.2 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 96.4$ Hz, P=C); ^{31}P -NMR: $\delta = 459$, –38 (je d, je $^1J(\text{P},\text{P}) = 270.5$ Hz)
6: Hellgelbes Öl, $K_p = 200^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar [b]; ^1H -NMR: $\delta = 0.4$, 0.5, 0.6 (je s, je 9H, SiMe ₃), 1.2 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 3.6 (s, 3H, CO_2Me), 7.0–7.3 (m, 5H, Aren-H), 8.7 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 5.0$ Hz, 1H, CH-Olefin); ^{13}C -NMR: $\delta = -0.2$ (s, Si(CH_3) ₃), 0.5 (s, Si(CH_3) ₃), 1.0 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 8.8$ Hz, Si(CH_3) ₃), 31.3 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 4.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.1 (s, CO_2CH_3), 142.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 28.5$ Hz, =C-Ester), 151.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 20.1$ Hz, C3), 164.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 46.3$ Hz, $^1J(\text{C},\text{H}) = 154.0$ Hz, =C-H), 169.2 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 14.6$ Hz, CO_2CH_3), 169.7 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 17.0$ Hz, C4); ^{31}P -NMR: $\delta = -82$
7: Hellgelbes Öl, $K_p = 220^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar [b]; ^1H -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = 0.05$, 0.15, 0.40 (je s, je 9H, SiMe ₃), 1.10 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 7.0–7.4 (m, 15H, Aren-H); ^{13}C -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = 0.2$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 3.0$ Hz, Si(CH_3) ₃), 1.6 (s, Si(CH_3) ₃), 2.5 (s, Si(CH_3) ₃), 31.4 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 4.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 15.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 134.1 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 38.1$ Hz, =CPh ₂), 153.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 62.0$ Hz, =C-O-SiMe ₃), 153.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 20.4$ Hz, C3), 166.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 19.6$ Hz, C4); ^{31}P -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = -58$
10a: Farblose Kristalle, $F_p = 85^\circ\text{C}$; ^1H -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = 0.15$ (s, 18H, SiMe ₃), 1.15 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.3 (d, $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.0$ Hz, $t\text{Bu}$), 7.0–7.4 (m, 5H, Aren-H); ^{13}C -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = -0.62$ (s, Si(CH_3) ₃), 29.1 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 14.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.8 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 27.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.1 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 24.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.6, 127.9, 128.2, 145.1 (je s, Aren-C), 134.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 7.3$ Hz, C5), 161.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 58.2$ Hz, C6), 217.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 79.3$ Hz, C2); ^{31}P -NMR(CD_2Cl_2): $\delta = 91$
10b: Dunkelrote Kristalle, $F_p = 135^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 0.40$ (s, 18H, SiMe ₃), 1.5 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 4.2–4.5 (m, 7H, Cp-H), 5.1 (m, 2H, Cp-H), 7.1–7.4 (m, 5H, Aren-H); ^{31}P -NMR: $\delta = 92$

[a] 90 MHz- ^1H -, 100.64 MHz- ^{13}C - und 80.8 MHz- ^{31}P -NMR-Spektren in C_6D_6 (TMS(int.) oder 85proz. H_3PO_4 (ext.)). [b] Ofentemperatur bei Kugelrohrdestillation.

Resonanzsignal des C-Atoms an der $t\text{Bu}$ -Gruppe (C4) in **4a** nur noch eine $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung von 22.1 Hz auf, was auch für 1,2-Dihydro-1,2-diphosphete beobachtet wurde^[6]. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die (Si → P)-Silylverschiebung durch die Aufspaltung des SiMe_3 -Signals ($^3J(\text{P},\text{H}) = 4$ Hz) zu erkennen^[7]. Diese Befunde gelten auch für **4b**^[5]. Die spektroskopischen Beobachtungen werden durch die Kristallstrukturanalyse von **4a** bestätigt^[8].

Der 1,2-Dihydro-1,2-phosphasilet-Ring ist nahezu eben, wie die Torsionswinkel (siehe Legende zu Abb. 1) zeigen. Es fällt auf, daß die exocyclische P-Si-Bindung mit 2.259(1) Å signifikant kürzer ist als die P-Si-Bindung im Ring (2.283(1) Å).

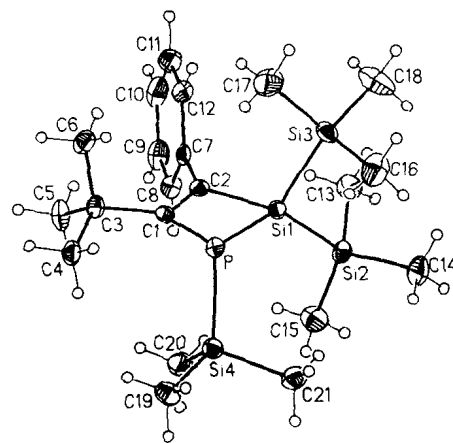
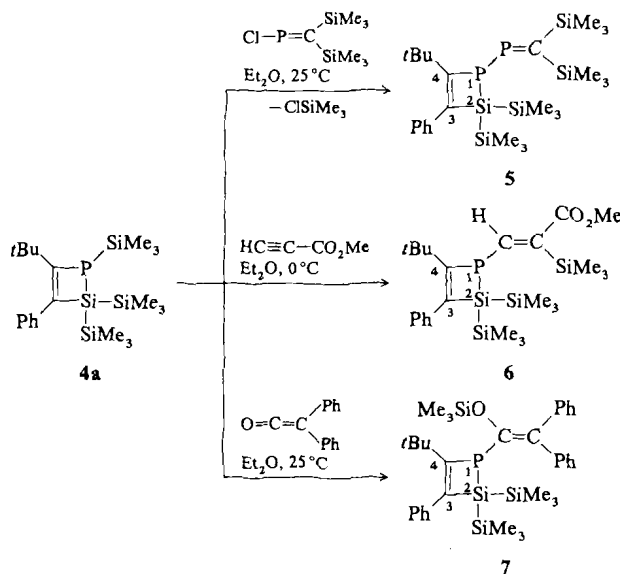


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [8]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.348(3), C1–P 1.879(2), C2–Si1 1.881(2), P–Si1 2.283(1), P–Si2 2.259(1), C1–C3 1.532(3), C2–C7 1.487(3), Si1–Si2 2.356(1), Si1–Si3 2.348(1), C1–P–Si1 73.5(1), P–Si1–C2 77.7(1), Si1–C2–C1 100.8(1), C2–C1–P 108.0(2), Si1–P–Si2 103.0(1), C1–P–Si2 103.7(1). Torsionswinkel: C1–C2–Si1–P 0.4, P–C1–C2–Si1 0.5, Si4–P–Si1–C2 –101.0, Si4–P–C1–C2 100.1.

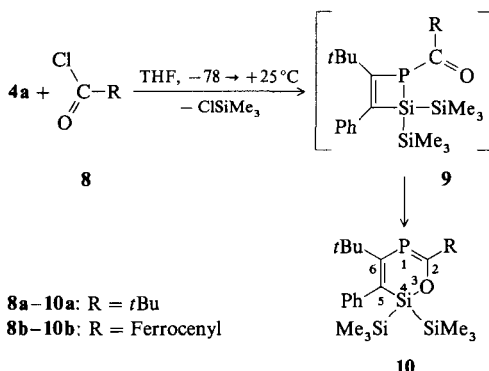
Die Reaktivität des Silylphosphan-Inkrementes von **4a** ist präparativ nutzbar. Mit Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan entsteht **5** (80 %). Propiolsäuremethylester schiebt sich in die P-Si-Bindung zu **6** (95 %) ein^[9], ebenso Diphenylketen zu **7** (70 %).



Die Erhaltung des Dihydrophosphasilet-Gerüsts in **5–7** folgt aus dem Vergleich der NMR-chemischen Verschiebun-

gen der Ringkohlenstoff- (sowie deren P-Kopplungskonstanten) und -phosphoratom mit den entsprechenden Werten von **4a** (Tabelle 1).

Setzt man dagegen **4a** mit den Carbonsäurechloriden **8a**, **b** um, so sind die zweifelslos primär gebildeten *P*-Acyldihydrophosphasile **9a**, **b** im Gegensatz zu **5–7** nicht isolierbar. Sie isomerisieren durch spontane 1,3-Silylverschiebung^[10] zu den Dihydrooxaphosphasilinen **10a**, **b**, den ersten cyclischen Verbindungen mit 2-Phospha-1,3-dien-Teilstruktur.



Der Übergang von einem $\lambda^3\sigma^3$ - in ein $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom (**4a** → **10a**, **b**) ist mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals verbunden (Tabelle 1). Im übrigen harmonisieren die NMR-Daten des 2-Phospha-1,3-diensystems von **10a**, **b** recht gut mit denen offenkettiger Verbindungen, die die gleichen Struktureinheit, wenn auch in *s-trans*-Anordnung, aufweisen^[11, 12].

Arbeitsvorschriften

4a: Eine Lösung des 1-Silyl-1*H*-phosphirens **3a** (1.5 g, 3.4 mmol) in 5 mL Benzol wird in einem NMR-Rohr (Durchmesser 10 mm) 40 h bestrahlt (Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus, ^{31}P -NMR-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt, ein rotbraunes Öl, durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C/10⁻³ mbar) gereinigt. Umkristallisieren aus Pentan (–78 °C) ergibt 0.5 g (34 %) farblose Kristalle von **4a** (Fp = 75 °C).

10b: Eine Lösung von **4a** (150 mg, 0.34 mmol) in 1 mL Tetrahydrofuran wird bei –78 °C langsam mit einer Lösung von **8b** (87 mg, 0.36 mmol) in 1 mL Tetrahydrofuran versetzt und nach Auftauen weitere 24 h bei 25 °C gerührt. Eindampfen und säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohprodukts an 12 g ausgeheiztem Kieselgel mit 250 mL Pentan/Ether (5/1) sowie Umkristallisieren aus Pentan (–78 °C) liefert 140 mg (70 %) dunkelrote Kristalle von **10b** (Fp = 135 °C).

Eingegangen am 29. Juni 1990 [Z 4045]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 129943-63-1; **4a**, 129943-64-2; **5**, 129943-65-3; **6**, 129943-66-4; **7**, 129943-67-5; **8a**, 3282-30-2; **8b**, 1293-79-4; **10a**, 129964-83-6; **10b**, 129943-68-6; CIP = C(SiMe₃)₂, 79454-85-6; HC≡CCO₂Me, 922-67-8; O=C=CPh₂, 525-06-4.

- [1] O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 225.
- [2] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* 225 (1982) 1; A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradt, *ibid.* 299 (1986) 9.
- [3] Bei der destillativen Aufarbeitung werden noch 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butan und Hexakis(trimethylsilyl)disilan erhalten. Geht man von einem Radikalprozeß aus, so scheint mit der Bildung von **4a** noch eine Homolyse der P-Si-Bindung von **3a** zu konkurrieren (→ „P“-Verlust), die zu den zuvor erwähnten Fragmenten führt.
- [4] L. Ricard, M. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548; S. S. Al-Saaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, S. Lochschmidt, A. Marinetti, F. Mathey, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1156.
- [5] **3a**: Hellgelbes Öl, Kp = 170 °C/10⁻³ mbar (Kugelrohrdestillation); ^1H -NMR: δ = 0.40 (s, 27 H, Ge(SiMe₃)₃), 1.35 (s, 9 H, *t*Bu), 7.1–7.9 (m, 5 H, Aren-H); ^{13}C -NMR: δ = 2.9 (s, Ge-Si(CH₃)₃), 29.6 (s, C(CH₃)₃), 113.2 (d,

$^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 48.9 Hz, = CPh), 132.9 (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 57.8 Hz, = C*t*Bu); ^{31}P -NMR: δ = –189. – **4a**: Farblose Kristalle, Fp = 90 °C; ^1H -NMR: δ = 0.25, 0.37 (je s, je 9 H, Ge(SiMe₃)₂), 0.49 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{H})$ = 4.0 Hz, 9 H, P-SiMe₃), 1.2 (s, 9 H, *t*Bu), 7.0–7.2 (m, 5 H, Aren-H); ^{13}C -NMR: δ = 0.3 (s, Ge-Si(CH₃)₃), 0.6 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 2.6 Hz, Ge-Si(CH₃)₃), 1.9 (d, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 7.0 Hz, P-Si(CH₃)₃), 31.7 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 6.2 Hz, C(CH₃)₃), 40.8 (d, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 13.3 Hz, C(CH₃)₃), 151.3 (d, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 14.1 Hz, C3), 163.7 (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 23.4 Hz, C4); ^{31}P -NMR: δ = –92.

- [6] C. Charrier, M. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* 5 (1986) 623.
- [7] $^3\text{J}(\text{P}, \text{H})$ in P(SiMe₃)₃ beträgt 4.5 Hz: G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 407 (1974) 266.
- [8] C₂₁H₄₁PSi₄: Kristallgröße 0.40 × 0.32 × 0.22 mm³, Nicolet-R3/mV-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator), Meßtemperatur 103 K, a = 9.437(1), b = 10.969(2), c = 26.800(4) Å, β = 99.36(1)°, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4; Datensammlung von 4211 unabhängigen und 3340 beobachteten ($F_0 \geq 4\sigma(F)$) Intensitäten, $2\theta_{\text{max}}$ = 48°, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXTL-Plus (4.0), anisotrope Versetzungsparameter für alle Nichtwasserstoffatome, H-Atome als starre Gruppen mit gruppenweise isotropen Versetzungsparametern verfeinert, 252 Parameter, R = 0.03, R_w = 0.033, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 2.4 \times 10^{-4} F_0^2$, maximale Restelektronendichte 0.31 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung, können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein/Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320129, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Für dieses nehmen wir *cis*-Konfiguration an der C-C-Doppelbindung an: Sie ist für das Einschleppprodukt aus Acetylendicarbonyldimethylester und **4a** durch Kristallstrukturanalyse belegt. Die Orientierung des Alkins bei der Insertion ergibt sich aus der $^2\text{J}(\text{P}, \text{H})$ -Kopplung von 5.0 Hz.
- [10] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66. Die Silylverschiebung ist bisher nicht zum Aufbau cyclischer Phosphaalkene herangezogen worden.
- [11] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3151.
- [12] Anmerkung bei der Korrektur (16. Oktober 1990): Mittlerweile wurden im Falle von **10b** die spektroskopischen Befunde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Induktion und Variation von Chiralität in discotisch-flüssigkristallinen Polymeren

Von Mark M. Green, Helmut Ringsdorf*, Jürgen Wagner und Renate Wüstefeld

Cholesterische^[1] und chirale smektische Phasen^[2] sind sowohl wissenschaftlich wie anwendungstechnisch wichtig. Die Chiralität äußert sich in helicalen Überstrukturen der Mesophasen und besonderen physikalischen Eigenschaften wie Selektivreflexion von polarisiertem Licht^[3] oder Ferroelektrizität^[4]. Der Einfluß der Chiralität wurde bisher an calamitischen (stabförmigen)^[1–4] und lyotropen^[5] Flüssigkristallen eingehend untersucht. Chirale discotische (scheibenförmige) Flüssigkristalle fanden hingegen kaum Beachtung, obwohl entsprechende Verbindungen^[6a–d] und Phasen^[6a–c] bekannt sind. Besonderes Interesse kommt den discotisch-columnaren Phasen zu, in denen die Chiralität der Einzelmoleküle erstens innerhalb der einzelnen Columnen und zweitens durch die helicale Ordnung der Columnen verstärkt werden kann (z. B. N_c-Phase) (Abb. 1). Für den ersten Verstärkungseffekt werden helicale Anordnungen der Scheiben^[6a,c] oder ihrer Flügelketten^[7] diskutiert. Der zweite

- [*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. R. Wüstefeld
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz
Prof. Dr. M. M. Green
Department of Chemistry and Polymer Chemistry
Polytechnic University
333 Jay Street, Brooklyn, NY 11201 (USA)
Dr. J. Wagner
Sektion Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, O-1040 Berlin