

die Frage nach der Konfiguration an C(1) und C(1'), die jeweils entweder (*R*) oder (*S*) sein kann, woraus zwei mögliche Isomere (*R,R*)(*S,S*) (*rac*) oder (*R,S*) (*meso*) resultieren.

Die Reaktion von **1** mit Maleinsäureanhydrid ergab **2**^[9]. Mit PPh₃ wurde aus **2** bevorzugt der Divinylsiloxan-Ligand unter Bildung des bekannten Komplexes **4**^[10] verdrängt (Schema 1).

Arbeitsvorschrift

1: [Pt(cod)₂] (400 mg, 0.97 mmol) wurde langsam (50 mg Portionen) zu einer schnell gerührten Lösung von (H₂C=CHSiMe₂)₂O (0.30 mL, 270 mg, 1.46 mmol) in 10 mL Diethylether bei 25 °C gegeben. Nach ca. 2 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das verbliebene farblose Öl wurde in Diethylether (5 mL) gelöst, mit einer Kanüle auf eine kleine Florisil-Säule (1.5 × 2.5 cm) gegeben und mit Diethylether gereinigt (2 × 10 mL). Nach Abziehen des Eluens im Vakuum verblieb ein blaßweißes Öl, aus dem sich der weiße Feststoff **1** (380 mg, 0.40 mmol, 84%) nach ca. 50 h bei 25 °C abschied. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhielt man durch Auflösen des weißen Feststoffs in einer Ethanol/Diethylether-Mischung und Kühlen der Lösung auf – 30 °C für ca. 24 h.

Eingegangen am 23. November 1990 [Z 4292]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132513-41-8; **2**, 132513-42-9; **4**, 24508-00-7; Pt(cod)₂, 12130-66-4; (H₂C=CHSiMe₂)₂O, 2627-95-4; Maleinsäureanhydrid, 108-31-6.

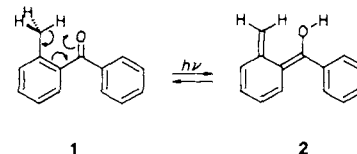
- [1] Übersichten: C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 330; J. L. Speier, *ibid.* **17** (1979) 407; F. O. Stark, J. R. Falkender, A. P. Wright, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982, S. 305.
- [2] a) D. N. Willing, US-A 3419 593 (1968); b) B. D. Karstedt, US-A 3 775 452 (1973).
- [3] G. Chandra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Y. Lo, *Organometallics* **6** (1987) 191.
- [4] **1** in [D₄]Toluol (oder + 10% Toluol für ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum) wurde durch ¹⁹⁵Pt{¹H}-, ²⁹Si{¹H}-, ¹³C{¹H}-, ¹H- und 2D-¹H-¹H-COSY-NMR-Spektroskopie charakterisiert [die mit der zuletzt genannten Technik erhaltenen Daten ermöglichten eine Identifizierung der Kopplung zwischen benachbarten Protonen der einzelnen Vinylgruppen; drei unterschiedliche Vinylgruppen sind an jedes Pt-Zentrum koordiniert, ²J(¹H-¹⁹⁵Pt) ca. 55 Hz][11]. Die ¹³C{¹H}-NMR-Daten zeigten (DEPT) das Vorhandensein von drei Methin- (δ = 58.1, 56.4, 57.3) und drei Methylen-Vinylkohlenstoffatomen (δ = 57.0, 57.2, 56.4), jeweils mit einer Kopplungskonstanten ¹J(¹³C-¹⁹⁵Pt) von 110 Hz. Die Zuordnung der Vinylprotonen der verbrückenden/chelatisierenden Liganden erfolgte durch eine Reihe von Entkopplungs- und NOE-Experimenten[11].
- [5] Kristallstrukturdaten von **1**: C₂₄H₄₄O₃PtSi₆, *M* = 949.4, monoklin, Raumgruppe C₂/c, *a* = 29.810(3), *b* = 10.180(3), *c* = 12.527(2) Å, β = 107.64°, *V* = 3622.8 Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.74 g cm⁻³. Die Kristalldaten wurden mit einem CAD-4-Diffraktometer [μ(MoKα) = 80.1 cm⁻¹] gesammelt. 3330 unabhängige Reflexe (2 < θ < 25° und *h* + *k* ± *l*) wurden gemessen, 1775 Reflexe mit |*F*²| > 1.5σ(*F*²) in der Verfeinerung verwendet, wobei σ(*F*²) = {σ²(*I*) + 0.04(*F*²)^{1/2}}^{1/2} L_p. Lösung durch Standard-Schweratom-Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wasserstoffatome wurden an festen berechneten Positionen mit gemeinsamen *B*_{iso} von 6.0 Å² berücksichtigt. Nach endgültiger Verfeinerung war *R* = 0.046, *R*_w = 0.070. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38** (1982) 2896.
- [7] J. A. K. Howard, S. A. Mason, J. L. Spencer, *Proc. R. Soc. London A* **386** (1983) 145.
- [8] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 271.
- [9] Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum von **2** weist ein scharfes Singulett bei δ = – 5987 relativ zu K₂[PtCl₆] extern auf (aufgenommen in 10% [D₈]Toluol/Toluol, 303 K, 17.2 MHz). Die Protonen des koordinierten Maleinsäureanhydrids ergaben im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ = 4.98 [²J(¹H-¹⁹⁵Pt) = 63 Hz] (aufgenommen in [D₆]Aceton, 303 K, 360.1 MHz).
- [10] M. T. Chicote, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) C8.
- [11] N. J. W. Warhurst, *Dissertation*, University of Sussex 1990.

Verletzung der Bredtschen Regel durch Photoenolisierung von 4-Benzoyl-[2.2]paracyclophan**

Von Henning Hopf*, Thomas Laue und Maximilian Zander*

Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Photoenolisierung von *ortho*-alkylierten Benzophenonen **1** zu *ortho*-Chinodimethan-Derivaten **2** ist seit den Arbeiten von Yang et al. aus den frühen sechziger Jahren^[1] bekannt und von mehreren Autoren untersucht worden^[2, 3].



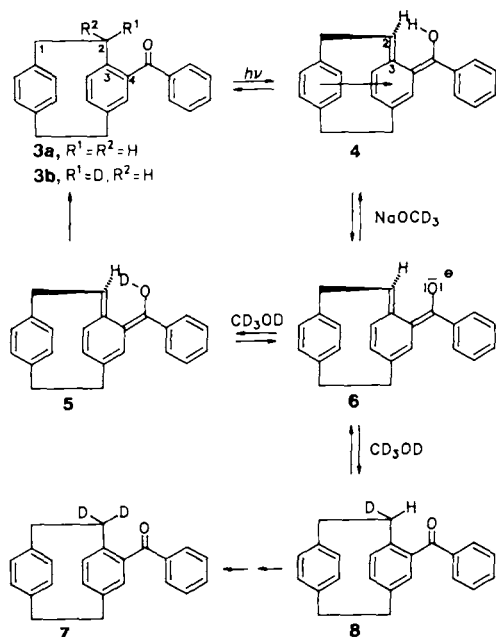
Wir haben uns die Frage gestellt, ob sich diese Photoreaktion auch auf das durch Friedel-Crafts-Benzoylierung von [2.2]Paracyclophan leicht erhältliche 4-Benzoyl-[2.2]paracyclophan **3a**^[4] übertragen läßt. Das resultierende *ortho*-chinonide System **4** bietet sich als Intermediat zum Aufbau von [1.2]Phanen durch Diels-Alder-Addition an, einer bisher nicht bekannten Gruppe von Phanen mit extrem kurzen Brücken. Nach Molekülmodellen sollte zwar die die Bredtsche Regel verletzende C2-C3-Doppelbindung extrem verdrillt sein, dennoch war nicht ausgeschlossen, daß sich dieses Brückenkopfolefin bei der Bestrahlung von **3a** durch 1,5-Wanderung des *endo*-ständigen Wasserstoffatoms R¹ zur Ketofunktion bildet, da wir zum einen bereits früher beobachtet hatten, daß die Ethanobrücken in [2.2]Paracyclophan eine sehr starke Deformation tolerieren (z. B. Bildung einer Dreifachbindung^{[5])} und zum anderen eine intramolekulare Charge-Transfer-Stabilisierung in **4** durch den gegenüberliegenden Benzolring zu erwarten war.

Beim Belichten ethanolischer Lösungen von **3a** bei 88 K (mit Licht der Wellenlänge 320 nm oder mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Lampe) beobachteten wir eine deutliche Gelbfärbung, die im Temperatur-UV-Spektrum durch eine neue breite Absorptionsbande bei 430 nm (Halbwertsbreite: 5200 cm⁻¹) charakterisiert ist. Wird nach der Belichtung die gelbe, feste Reaktionsmischung langsam erwärmt, so verschwindet die Farbe wieder und man beobachtet das Absorptionsspektrum des Ketons **3a**. Die Vorgänge sind reversibel und können mehrere Male mit der gleichen Lösung durchgeführt werden. Zur Prüfung auf das Enol **4** wurde die Photoenolisierung bei – 30° in [D₄]Methanol, dem eine katalytische Menge [D₃]Natriummethanolat zugesetzt worden war, wiederholt. Bereits nach wenigen Sekunden hatte die Photolysemischung wieder die charakteristische gelbe Farbe angenommen, die auch beim Auftauen nur langsam verblaßte. Durch Chromatographie an Kieselgel wurde analytisch reines Keton aus dem Photolysat zurückgewonnen (84%), das laut Massenspektrum zu 36% mono- und zu 8.5% di-deutert war. Der Ort der Deuterierung ließ sich dem 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum entnehmen, da die Signale

* Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. T. Laue
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Prof. Dr. M. Zander
Rütgerswerke AG
Kekuléstraße 30, W-4620 Castrop-Rauxel

** Cyclophane, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn K. Bullik, Rütgerswerke AG, danken wir für seine Hilfe bei der Durchführung der spektroskopischen Messungen. 35. Mitteilung: G. J. Bodwell, L. Ernst, H. Hopf, P. G. Jones, J. P. McNally, D. Schomburg, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2381.



der Protonen R¹ (Tieffeld-verschobenes Multipllett, $\delta = 3.33$) und R² (Hochfeld-verschobenes Multipllett, $\delta = 2.85$) von allen anderen Signalen der Brückenprotonen (die zwischen $\delta = 2.90$ und 3.28 liegen) abgesetzt sind. Aus den reduzierten Signalintensitäten ergibt sich ein Deuterierungsgrad von ca. 36% für die Position R¹ und 24% für R². Diese Befunde werden verständlich, wenn man zwei H/D-Austauschmechanismen postuliert, die beide mit dem Verlust des Hydroxylprotons von 4 beginnen. Das resultierende Enolat 6 kann nun mit dem im Überschuß vorhandenen deuterierten Lösungsmittel zu 5 weiterreagieren, das sich mit dem *endo*-deuterierten Keton 3b ins Gleichgewicht setzt (stereospezifischer Austausch von R¹ = H durch Deuterium). Alternativ kann 6 aber auch an C2 vom Solvens deuteriert werden. Aus sterischen Gründen erfolgt dies von der dem Substituenten abgewandten Seite und liefert das *exo*-Monodeuterierungsprodukt 8. Durch beide Austauschprozesse, die – wie die Kernresonanzdaten zeigen – mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit ablaufen, wird schließlich die 2-Position vollständig unter Bildung von 7 deuteriert. In Abwesenheit von Licht wird selbst bei 60°C in dem Austauschprozesse dieser Art begünstigenden Lösungsmittel Dimethylsulfoxid^[3] kein H/D-Austausch an 3a beobachtet.

Überbrückte Benzophenone wie 3a sind nicht nur wegen ihrer Reaktivität von Interesse, sondern bieten sich auch als chirale Sensibilisatoren für Photoreaktionen an. Wir haben deshalb 3a auch lumineszenzspektroskopisch charakterisiert. Der spektrale Schwerpunkt der breiten Phosphoreszenzbande von 3a (Ethanol, 77 K) liegt bei 19 880 cm⁻¹. Selbst wenn man den 0,0-Übergang im kurzwelligen Anstieg des Phosphoreszenzspektrums annimmt, muß er bei < 22 200 cm⁻¹ liegen (Phosphoreszenz-0,0-Übergang von Benzophenon: 24 040 cm⁻¹). Die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer von 3a beträgt 128 ms (Benzophenon: 5 ms). Aus dieser relativ langen Lebensdauer schließen wir, daß es sich bei dem niedrigsten Triplettzustand von 3a um einen ³ π, π^* -Zustand handelt. Das Phosphoreszenz-Emissionsspektrum von 3a entspricht dem UV-Absorptionsspektrum. 3a zeigt keine Fluoreszenz. Die naheliegendste Deutung ist, daß sich zwischen dem jeweils niedrigsten ¹ π, π^* - und ³ π, π^* -Zustand der ¹ n, π^* - und der ³ n, π^* -Zustand bzw. nur der ³ n, π^* -Zustand befinden^[6]. Verbindungen mit derartigen Termschemata zeichnen sich durch hohe Quantenausbeuten

bei der Besetzung des niedrigsten Triplettzustands aus. Daraus folgt, daß die Verwendung von 3a als Triplettensensibilisator in geeigneten photochemischen Systemen möglich erscheint^[7].

Eingegangen am 15. November 1990 [Z 4285]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

3a, 10028-97-4; 4, 132259-72-4.

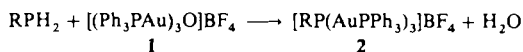
- [1] N. C. Yang, C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2213.
- [2] Für eine Übersicht siehe D. C. Neckers: *Mechanistic Organic Photochemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York 1967, S. 174 ff.
- [3] R. Haag, J. Wirz, P. J. Wagner, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2595.
- [4] A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2631.
- [5] H. Hopf, M. Psiorz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 623.
- [6] Für eine Übersicht siehe M. Zander, *Fluorimetrie*, Springer, Heidelberg 1981, S. 28 ff.
- [7] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978, S. 351 ff.

Triaurierte Phosphonium-Ionen [RP(AuPPh₃)₃]⁺ und das elektronendefizitäre, hyperkoordinierte Phosphonium-Dikation [P(AuPPh₃)₅]²⁺ **

Von Hubert Schmidbaur*, Gabriele Weidenhiller und Oliver Steigelmann

Komplexverbindungen des einwertigen Golds neigen zu intra- oder intermolekularen Au...Au-Wechselwirkungen^[1]. Besonders deutlich wird dies bei der Aggregation von Goldatomen um Heteroatome zu neuartigen zentrierten Gold-Clustern. So konnten nicht nur [RC(AuL)₃]^[2], [RN(AuL)₃]^[3, 4] und [N(AuL)₄]^[5] mit „klassischer“ Vierfachkoordination an Kohlenstoff oder Stickstoff (L = tertiäres Phosphan) aufgebaut werden, sondern auch die hyperkoordinierten Kationen [RC(AuL)₄]^[6], [C(AuL)₅]^[7] und [C(AuL)₆]^[8] sowie [N(AuL)₅]^[9], nicht aber [N(AuL)₆]^[10]. Diese Ergebnisse stellten frühere Inkonsistenzen richtig^[8, 11], bestätigten Vorhersagen aus MO-Betrachtungen^[12] und konnten durch neue Rechnungen unter Berücksichtigung relativistischer Effekte auf eine verbesserte theoretische Grundlage gestellt werden^[13, 14]. Wir haben nun unsere Untersuchungen auf Phosphor-zentrierte Gold-Cluster ausgedehnt.

Nach Vorarbeiten an ein- und zweikernigen Gold-Komplexen tertiärer^[1], sekundärer^[15] und schließlich primärer Phosphane^[16] wurden die letzteren nun auch dreifach auriiert. Dies gelingt ähnlich wie bei primären Aminen^[3, 4] besonders leicht mit Tris(triphenylphosphangold(I))oxonium-tetrafluoroborat 1^[17] bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran. Die besten Ergebnisse wurden mit Arylphosphanen erhalten, wenngleich selbst in diesen Fällen die Ausbeuten nur mäßig sind.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. G. Weidenhiller, Dipl.-Chem. O. Steigelmann^[**]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, der Degussa AG und der Heraeus GmbH gefördert. Die Autoren danken J. Riede und H. Beruda für die Mitarbeit bei der Strukturbestimmung, Prof. Dr. R. Kreißl für die Massenspektren.