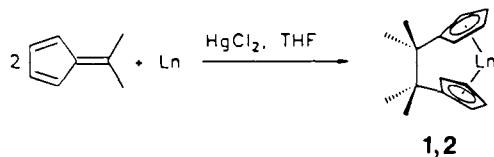


rung von Phosphaalkinen^[4] bis hin zur Bildung des ersten N₂-Komplexes eines f-Elements^[5].

Cyclopentadienylkomplexe der zweiwertigen Lanthanide sind durch zweistufige Synthesen zugänglich^[11]. Vielfach bewährt hat sich die Umsetzung von Lanthanoid(II)-iodid mit Alkalimetallcyclopentadieniden, mit der sich Komplexe wie [Cp*₂Sm(thf)₂], [Cp*₂Yb(Et₂O)] und [{(Me₂Si)₂C₅H₃}₂-Sm(thf)]^[6] herstellen lassen. Eine weitere Methode ist die Reduktion von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-halogeniden mit Alkalimetallen^[11]. Wir berichten hier über eine neuartige Direktsynthese von Organolanthanoid(II)-Komplexen aus dem Metall, wobei der organische Ligand während der Reaktion gebildet wird.

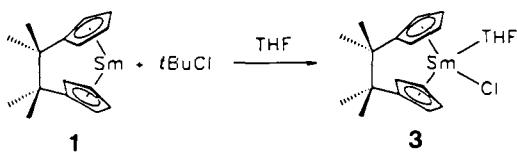
Gibt man zu einer Suspension von aktiviertem Samarium- oder Ytterbiumpulver in THF zwei Äquivalente 6,6-Dimethylfulven, so wird nach einer Induktionsphase von ca. 2–4 h die Lösung intensiv rot (Yb) oder violett (Sm). Nach 24 h Röhren bei Raumtemperatur hat sich das Metall nahezu aufgelöst. Aus den filtrierten Reaktionslösungen lassen sich die Organolanthanoid(II)-Komplexe **1** (Ln = Sm) und **2** (Ln = Yb) in 46 bzw. 75% Ausbeute isolieren. Offensichtlich bildet sich im Verlauf der Reaktion durch Reduktion und anschließende Dimerisierung des 6,6-Dimethylfulvens der difunktionelle, C₂-verbrückte Bis(cyclopentadienyl)-Ligand [Me₄C₂(C₅H₄)₂]²⁻ (Schema 1).



Schema 1. **1**: Ln = Sm, **2**: Ln = Yb.

Die Verbindungen **1** (tiefviolette Kristalle) und **2** (dunkelrote Kristalle) sind sehr luftempfindlich und in THF gut, in Hexan dagegen kaum löslich. Die EI-Massenspektren beider Verbindungen zeigen mit hoher Intensität den Molekülpeak der unsolvatisierten Spezies [{Me₄C₂(C₅H₄)₂}Ln]. Auch die Analysendaten und ¹H-NMR-Spektren belegen, daß die Komplexe **1** und **2** kein koordiniertes THF enthalten. Eine vergleichbare Reaktion ist aus der Chemie der Erdalkalimetalle bekannt. So entsteht aus Magnesium und 6,6-Dimethylfulven in THF/CCl₄ das Bis-Grignard-Reagens [Me₄C₂(C₅H₄MgCl)₂] · 4 THF, das allerdings im Gegensatz zu **1** und **2** in THF unlöslich ist^[7]. Ungeklärt ist noch, ob auch die schwereren Erdalkalimetalle in gleicher Weise mit Fulvenen reagieren.

Die neuen Organolanthanoid(II)-Komplexe **1** und **2** sollten ebenso reaktiv sein wie ihre Cp*-Analoga. **1** läßt sich zum Beispiel mit *tert*-Butylchlorid außerordentlich leicht in den Organosamarium(III)-Komplex **3** überführen.



Die gelbe, thermisch sehr stabile Verbindung **3** wurde spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Das EI-Massenspektrum zeigt bei m/z 471 den Molekülpeak, dessen Isotopenmuster mit dem für C₂₀H₂₈ClOSm berechneten exakt übereinstimmt. Ihre leichte Zugänglichkeit macht die Lanthanoid(II)-Komplexe **1** und **2** zu attraktiven Aus-

gangsmaterialien für die Metallorganische Synthese. Ausgehend von Verbindungen des Typs **3** ist es nur noch ein kleiner Schritt zu potentiell katalytisch aktiven Organolanthanoid(III)-Komplexen.

Experimentelles

Wegen der ausgeprägten Luftempfindlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen wurden alle Reaktionen unter nachgereinigtem Stickstoff in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1: Zur Suspension von 2.00 g (13.3 mmol) Sm-Pulver in 20 mL THF gibt man ca. 100 mg HgCl₂ und läßt 2 h bei 20 °C röhren. Nach Zutropfen von 1.41 g (13.3 mmol) 6,6-Dimethylfulven [8] in 100 mL THF wird weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun tiefviolette Lösung wird durch eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat auf 50 mL eingeeengt. Kristallisation bei –25 °C liefert 2.21 g (46%) tiefviolette Kristalle; Fp = 158 °C. Korrekte Elementaranalyse (C, H). IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1261 m, 1040 s, 869 m, 765 s; EI-MS: m/z 364 (M⁺, 24%), 259 ([Me₂C(C₅H₄)₂]Sm⁺, 18), 91 (MeC(C₅H₄)⁺, 100); ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]THF): δ = 15.5–15.0 (m, 8 H, C₅H₄), 6.6 (s, br, ν_{1,2} = 30 Hz, 12 H, Me).

2: Analog erhält man aus 2.00 g (11.6 mmol) Yb-Pulver und 1.22 g (11.6 mmol) 6,6-Dimethylfulven 3.34 g (75%) eines dunkelroten Kristallpulvers (Fp = 142 °C). Korrekte Elementaranalyse (C, H). IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1261 m, 1034 s, 880 m, 802 m, 728 vs; EI-MS: m/z 386 (M⁺, 87%), 279 [Me₂C(C₅H₄)₂]Yb⁺, 72, 91 (MeC(C₅H₄)⁺, 100); ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]THF): δ = 5.90 4.42 (m, 8 H, C₅H₄), 1.17 (s, br, ν_{1,2} = 6 Hz, 12 H, Me).

3: Aus 2.00 g (13.3 mmol) Sm-Pulver und 1.41 g (13.3 mmol) 6,6-Dimethylfulven wird eine THF-Lösung von **1** bereitet und nach Filtration direkt mit 1.18 g (12.8 mmol) *t*BuCl versetzt. Nach 12 h Röhren bei Raumtemperatur wird die nun orangefarbene Lösung zur Trockne eingedampft. Umkristallisation des Rückstands aus ca. 30 mL Toluol liefert 2.50 g (40%) eines gelben Kristallpulvers, das sich ab 260 °C zerstellt. Korrekte Elementaranalyse (C, H). IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1258 s, 1045 s, 853 m, 785 m, 609 m; EI-MS: m/z 471 (M⁺, 12%), 364 ([Me₄C₂(C₅H₄)₂]Sm⁺, 27), 259 ([Me₂C(C₅H₄)₂]Sm⁺, 100); ¹H-NMR (800 MHz, C₆D₆): δ = 15.9 (m, 4 H, THF), 8.7 (m, 4 H, THF), 7.1 (m, 8 H, C₅H₄), 1.2 (s, br, 12 H, Me).

Eingegangen am 24. Januar 1991 [Z 4400]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133165-05-6; **2**, 133165-06-7; **3**, 133165-07-8; Sm, 7440-19-9; Yb, 7440-64-4; 6,6-Dimethylfulven, 2175-91-9.

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 474; b) W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 131; c) W. J. Evans, *Polyhedron* **6** (1987) 803; d) I. P. Beletskaya, G. Z. Suleimanov, *Organomet. Chem. USSR* **1** (Engl. Transl.) **1** (1988) 3.
- [2] a) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **4** (1985) 112; b) W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3728.
- [3] W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 941.
- [4] A. Recknagel, D. Stalke, H. W. Roesky, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 445.
- [5] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6877.
- [6] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) 87.
- [7] H. Schwemmlein, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) 69.
- [8] W. Freiesleben, *Angew. Chem.* **75** (1963) 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 396.

Methylenphosphonium-Ionen **

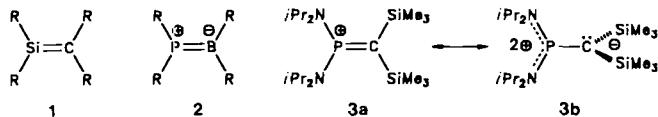
Von Hansjörg Grützmacher* und Hans Pritzkow

Stabile Silaethene **1**^[1] und Phosphinoborane **2**^[2] sind gut bekannt, dagegen konnte erst kürzlich das zu diesen Verbindungen isostrukturelle Methylenphosphonium-Ion **3** vollständig charakterisiert werden^[3]. Obwohl die Molekülhäl-

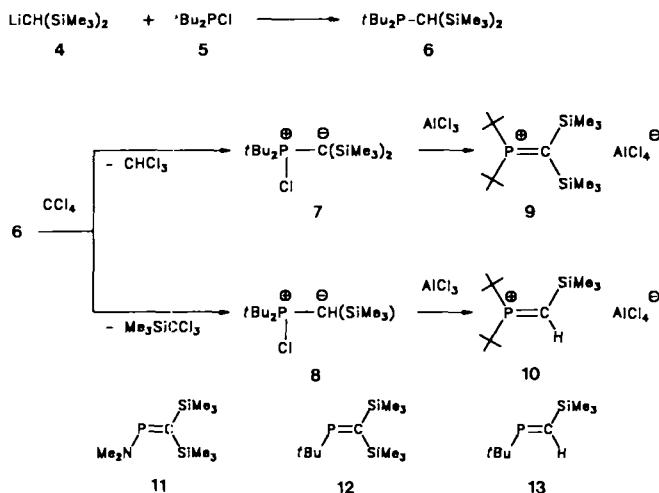
[*] Dr. H. Grützmacher, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnissiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von Prof. W. Sundermeyer und Prof. G. Huttner gefördert. Wir danken Prof. R. Ahlrichs herzlich für hilfreiche Diskussionen.

ten in **3** aufgrund sterischer Belastung um ca. 60° gegeneinander verdrillt sind, ist der P-C-Abstand mit 1.62 Å sehr kurz, was auf starke elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann^[4]. Durch Variation der Substituenten am P- und/oder C-Atom sollte sich der Charakter der P-C-Bindung verändern lassen. Interessant erschien daher die Synthese von *P*-alkylierten Methylenphosphonium-Ionen, über die wir nun berichten.



Die Reaktion von Lithiobis(trimethylsilyl)methan **4**^[5] mit Di-*tert*-butylchlorophosphoran **5** in THF führt quantitativ zum Phosphan **6**^[6]. Aus diesem kann durch Oxidation mit CCl_4 ^[7] in Hexan unter CHCl_3 -Abspaltung das Chlor-substituierte Phosphor-Ylid **7** erhalten werden, während die Reaktion von **6** mit CCl_4 bei -78 °C in CH_2Cl_2 unter $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ -Abspaltung ausschließlich zum Ylid **8**^[8] führt. Die Chlorid-Abstraktion mit Aluminiumtrichlorid aus (*iPr*₂N)₂ClP⁺-C⁰(SiMe₃)₂ unter Bildung von **3** gelingt nicht^[9], dagegen entstehen die gewünschten Methylenphosphonium-Ionen **9** und **10** glatt bei den entsprechenden Reaktionen aus **7** bzw. **8**^[10].



Nach rascher Aufarbeitung der Reaktionsansätze bei Temperaturen unterhalb von -30 °C können **9** und **10** als farblose, kristalline Festkörper isoliert werden. Sie sind im festen Zustand bei -30 °C haltbar, zersetzen sich jedoch in Methylenechlorid-Lösungen.

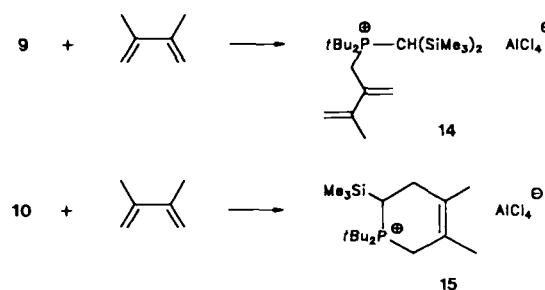
9 und **10** weichen in ihren NMR-spektroskopischen Daten stark von **3** ab (Tabelle 1). Sowohl das Resonanzsignal des

Phosphoratoms, als auch des Kohlenstoffatoms der Doppelbindung sind gegenüber **3** stark tieffeldverschoben. Der Vergleich mit **11**^[11], **12**^[12] und **13**^[13] zeigt, daß die chemischen Verschiebungen der sp²-Kohlenstoffatome in **9** und **10** bei für Phosphaalkene typischen Werten liegen. Die ³¹P-NMR-Signale sind wegen der Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom in **9** und **10** gegenüber **12** und **13** erwartungsgemäß stark hochfeldverschoben. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten können **9** und **10** als Olefinanaloga betrachtet werden, während in **3** das Elektronendefizit am Phosphoratom durch Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der Aminogruppen ausgeglichen wird. Die „Doppel“-Bindung zwischen Phosphor- und Kohlenstoffatom hat in **3** ausgeprägt ylidischen Charakter.

Wegen der Zersetzungskinetik von **9** und **10** in Lösung konnten bisher nur von **10** durch schnelle Kristallisation aus einem *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 -Gemisch Kristalle schlechter Qualität erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse^[14] nur eine qualitative Aussage über die Molekülgeometrie ermöglicht. Demnach ist das Phosphoratom nahezu planar umgeben (Summe der Bindungswinkel: 359°) und die Verdrillung der Molekühlhälfte gegeneinander beträgt ca. 11°. Die Länge der P-C-Doppelbindung beträgt 1.69 ± 4 Å und liegt damit in dem Bereich, der für Phosphaalkene typisch ist. Im Kristall liegen Kation und Anion getrennt vor (kürzester P-Cl-Abstand: 3.9 Å).

Bemerkenswerterweise sind in Lösungen von **10** selbst bei -90 °C sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum die Signale der *tert*-Butylgruppen äquivalent, woraus auf eine im Vergleich zu Phosphaalkenen ungewöhnlich niedrige Rotationsbarriere für die P-C-Mehrfachbindung geschlossen werden kann.

Auch in ihrer Reaktivität unterscheiden sich **3**, **9** und **10** stark voneinander. Während **3** nur einem nucleophilen Angriff auf das Phosphoratom zugänglich ist^[3], reagieren **9** und **10** trotz sterischer Abschirmung der P-C-Bindung bei Raumtemperatur schnell mit 2,3-Dimethylbutadien (die Reaktion von **10** ist exotherm!). Aus **9** entsteht dabei in einer En-Reaktion überwiegend **14**^[15], das sterisch weniger belastete **10** geht ausschließlich eine [2 + 4]-Cycloaddition zu **15**^[15] ein.



Die En-Reaktion ist unseres Wissens für Phosphaalkene noch nicht beschrieben worden, wird aber in der Chemie der Silaethene **1** oft beobachtet und unterstreicht deren enge Verwandtschaft zu **9** und **10**^[16].

Eingegangen am 11. Januar 1991 [Z 4379]

CAS-Registry-Nummern:

6, 89982-67-2; **7**, 133474-11-0; **8**, 81176-02-5; **9**, 133474-13-2; **10**, 133474-15-4; **14**, 133474-17-6; **15**, 133474-19-8; CCl_4 , 56-23-5; 2,3-Dimethylbutadien, 513-81-5.

[1] A. G. Brook in E. Block (Hrsg.): *Heteroatom Chemistry*, VCH Publishers, New York 1990, S. 105; G. Raabe, J. Michl in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, S. 1015; N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 141.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von **3**, **9**, **10**, **11**, **12** und **13** [a].

Verbindung	δ (³¹ P)	δ (¹³ C)	$^1J(\text{CP})$ [Hz]	Lit.
3	130.8	76.5	87.6	[3]
9	258.7	178.8	8.6	
10	245.4	149.6	45.2	
11	330.2	128.6	76.8	[11]
12	438.7	194.4	94.3	[12]
13	328.2			[13]

[a] vollständige Auflistung der NMR-Daten für **9** und **10** in [10].

- [2] P. P. Power, *Angew. Chem.* 102 (1990) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 449.

[3] A. Igau, A. Bacereido, H. Grützmacher, H. Pritzow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6853.

[4] M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[5] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381.

[6] B.-L. Li, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3665. Reines **6** hat einen Schmelzpunkt von 44 °C.

[7] O. I. Kolodiaznyj, *Z. Chem.* 29 (1989) 396, zit. Lit. Solvensabhängige Produktverteilungen bei der Reaktion von Phosphanen mit CCl_4 sind gut bekannt: R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wibler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* 109 (1976) 58.

[8] O. I. Kolodiaznyj, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 2466.

[9] H. Grützmacher, unveröffentlicht; vgl. auch: R. Appel, R. Schmitz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3521.

[10] Experimentelles: 7: 3.04 g (10 mmol) **6** werden in 20 mL wasserfreiem, entgastem *n*-Hexan gelöst und bei -78 °C 4.62 g (30 mmol) CCl_4 zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der leuchtend gelbe, ölige Rückstand mit 10 mL CH_3CN versetzt und bei -30 °C verfestigt. Zur weiteren Reinigung kann 7 bei 100 °C 10^{-1} Torr sublimiert werden. $F_p = 127$ °C. $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 105.9$; ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ (d, $^3J(\text{PC}) = 3.7$ Hz, $^1\text{J}(\text{SiC}) = 52.9$ Hz, SiCH_3), 27.65 (d, $^3J(\text{PC}) = 130.1$ Hz, $^3\text{P}=\text{C}^{\text{C}}$), 28.68 (d, $^2J(\text{PC}) = 3.5$ Hz, CCH_3), 44.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 39.3$ Hz, CMc_3); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.46$ (s, 18 H, SiCH_3), 1.12 (d, $^3J(\text{PH}) = 16.4$ Hz, 18 H, CCH_3); ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , $T = 230$ K): $\delta = -2.43$ (d, $^2J(\text{PSi}) = 1.8$ Hz), 11.33 (d, $^2J(\text{PSi}) = 23.3$ Hz). MS (EI, 70 eV): m/z 338 (M^+ , 5%), 323 ($M^+ - \text{CH}_3$, 7.5), 267 (5), 226 (7), 211 (9), 147 (11), 120 (13), 73 (Me₂Si, 46), 57 (Me₂C, 100). **9**: 1 g (3 mmol) 7 wird in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Spritze zu einer Suspension von 0.45 g (3.4 mmol) frisch sublimiertem AlCl_3 in 10 mL CH_2Cl_2 bei -78 °C getropft. Es entsteht eine schwach gelbe Lösung, die 10 min gerührt wird und dann schnell ohne Erwärmung vom unumgesetzten AlCl_3 abfiltriert wird. Anschließend wird das Lösungsmittel zwischen -30 und -10 °C im Vakuum entfernt. Der kristalline Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 80–90%. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 5.1$ (d, $^3J(\text{PC}) = 6$ Hz, $^1\text{J}(\text{SiC}) = 54.5$ Hz, SiCH_3), 31.4 (s, CCH_3), 54.6 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 8.7$ Hz, CMc_3), 178.8 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 8.6$ Hz, P = C); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.48$ (s, 18 H, SiCH_3), 1.75 (d, $^3J(\text{PH}) = 18.5$ Hz, 18 H, CCH_3); ^{27}Al -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 103.6$. **10**: Analog **9** aus 1 g (3.7 mmol) **8** und 0.56 g (4.2 mmol) AlCl_3 , ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.2$ (d, $^3J(\text{PC}) = 6.3$ Hz, SiCH_3), 30.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, CCH_3), 47.5 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 10.6$ Hz, CMc_3), 149.6 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 45.2$ Hz, P = C); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.11$ (d, $^2J(\text{PH}) = 1$ Hz, 9 H, SiCH_3), 1.43 (d, $^3J(\text{PH}) = 18.8$ Hz, 18 H, CCH_3), 7.75 (d, $^2J(\text{PH}) = 36.7$ Hz, 1 H, CH); ^{27}Al -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 103.6$. Die Chlorid-Abstraktion aus **7** oder **8** mißlingt mit GaCl_3 oder SbCl_3 .

[11] R. J. Thoma, C. A. Prieto, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 784.

[12] K. Issleib, H. Schnidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 85.

[13] I. F. Lutsenko, A. A. Prishchenko, A. A. Borisenko, Z. S. Novikova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 256 (1981) 1401.

[14] Dünne farblose Blättchen, schlechte Kristallqualität, Raumgruppe $Pbcb$, $a = 12.90(1)$, $b = 16.51(1)$, $c = 21.17(2)$ Å, $V = 4510$ Å³, $Z = 8$; 550 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (*tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppen und AlCl_3^{I} als starre Gruppen, Al, Cl, P, Si anisotrop, C isotrop verfeinert, 85 Parameter, $R = 0.15$)

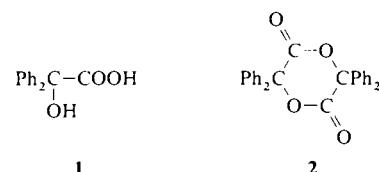
[15] **14**: $F_p = 144$ C. $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 61.4$ (Ein weiteres Signal geringer Intensität (8%) bei $\delta = 53.4$ kann dem entsprechenden [2 + 4]-Cycloaddukt zugeordnet werden; vgl. ^{31}P -NMR-Signal von **15**). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.0$ (d, $^3J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, SiCH_3), 6.5 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 9.1$ Hz, CHSi_2), 21.2 (s, CH_3), 25.1 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 42.8$ Hz, PC_2H_3), 29.1 (s, CCH_3), 37.7 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 35.1$ Hz, CMc_3), 115.5 (s, $\text{H}_2\text{C} = \text{CMc}_3$), 118.1 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.5$ Hz, $\text{H}_2\text{C} = \text{CMc}_3$), 138.6 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 7.0$ Hz, $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_2$), 142.3 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 8.9$ Hz, $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_2$); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.52$ (s, 18 H, SiCH_3), 1.28 (d, $^2J(\text{PH}) = 22.8$ Hz, 1 H, CHSi_2), 1.56 (d, $^3J(\text{PH}) = 15.4$ Hz, 18 H, CCH_3), 2.00 (s, 3 H, CH_3), 3.20 (d, $^2J(\text{PH}) = 12.3$ Hz, 2 H, CH_2), 5.21 (s, 1 H, H/HC^-), 5.23 (s, 1 H, H/C), 5.27 (s, 1 H, H/HC^-), 5.72 (s, 1 H, H/HC^-); ^{27}Al -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.3$. **15**: $F_p = 169$ C. $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 55.8$; ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.2$ (d, $^3J(\text{PC}) = 1.6$ Hz, SiCH_3), 16.1 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 34.9$ Hz, CHSi_2), 19.8 (d, $^4\text{J}(\text{PC}) = 1.9$ Hz, CH_3), 20.3 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 7.0$ Hz, CH_3), 21.6 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 40.1$ Hz, PC_2H_3), 27.4 (s, CCH_3), 27.6 (s, CCH_3), 32.6 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 7.3$ Hz, CH_2), 34.5 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 36.1$ Hz, CMc_3), 35.6 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 35.4$ Hz, CMc_3), 120.3 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 8.4$ Hz, $\text{C} = \text{C}$), 133.7 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 8.2$ Hz, $\text{C} = \text{C}$); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.31$ (s, 9 H, SiCH_3), 1.11 (dd, $^2J(\text{PH}) = 31.4$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 12.5$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 3.4$ Hz, 1 H, CHSi_2), 1.26 (d, $^3J(\text{PH}) = 15.0$ Hz, 9 H, CCH_3), 1.39 (d, $^3J(\text{PH}) = 15.2$ Hz, 9 H, CCH_3), 1.70 (s, 3 H, CH_3), 1.79 (s, 3 H, CH_3), 2.10–2.44 (m, 2 H, CH_2), 2.55 (d, $^2J(\text{PH}) = 11.0$ Hz, 2 H, CH_2); ^{29}Si (CD_2Cl_2): $\delta = 8.0$ (d, $^2\text{J}(\text{PSi}) = 15.15$ Hz); ^{27}Al -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.3$.

[16] Meist wird bei Silaetheren das [2 + 4]-Cycloadditionsprodukt im Gemisch mit dem der En-Reaktion beobachtet; siehe z.B.: N. Wiberg, M. Link, G. Fischer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 409.

Die Struktur von „Organischem Permanganat“**

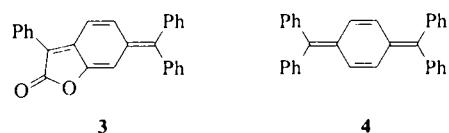
Von *Maree L. Burgess, Donald C. Craig*
und *Michael J. Gallagher**

Vor 120 Jahren berichtete *Jena*^[1] über die Destillation von Benzilsäure **1**, die ein „rotbraunes, empyreumatisch riechendes“ Öl ergab. Neben diesem tiefgefärbten Produkt entstehen Kohlendioxid, Diphenylessigsäure und Benzophenon^[2, 3]. *Staudinger* zeigte 1911, daß bei vorsichtigem Erhitzen das Dilacton **2** entsteht, welches bei der Pyrolyse Kohlendioxid, Diphenylketen und Benzophenon sowie ein tiefrotes Harz ergibt, das er für ein Polymerisationsprodukt des Diphenylketens hielt^[4]. Schließlich isolierten *Langen-*



beck und Langenbeck 1928^[5] aus dem Pyrolyse-Rückstand permanganatsarbene Kristalle, von denen sie auf Grund der Mikroanalyse und der Molmassebestimmung annahmen, es handele sich um ein Diphenylketen-Dimer. Da Staudinger bereits ein farbloses Dimer von Diphenylketen erhalten hatte, nahmen Langenbeck und Langenbeck an, daß ihr Dimer in Wirklichkeit Tetraphenylcyclobutandion sei. Eine solche Struktur erklärt nicht die Farbigkeit der Verbindung, weshalb kurz darauf Wittig und Lupin^[6] ein offenkettiges Diradikal vorschlugen. Müller zeigte jedoch^[7], daß die Kristalle nicht paramagnetisch sind, was auch diesen Strukturvorschlag unwahrscheinlich macht, zumal die Verbindung luftstabil ist. Trotz des Einsatzes einer Vielzahl weiterer physikalischer Methoden gelang es auch in der Folgezeit nicht, die Natur dieses komplizierten Chromophors zu enthüllen^[8, 9]. Wir beschreiben nun die Struktur dieser Verbindung.

Bei der Nacharbeitung von Langenbecks oder Le Fevres Vorschrift erhält man tief schwarzrote Kristalle mit einer deutlich purpurroten Lichtreflexion. Das Massenspektrum (höchster Peak bei m/z (374)^[10] schließt alle Strukturvorstellungen aus, die auf einem Diphenylketen-Dimer ($M = 386$) basieren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren^[10] sind wenig aussagekräftig, obgleich letzteres nur ein einzelnes Signal bei $\delta = 169.4$ zeigt, das der C=O-Gruppe eines Esters/Lactons zugeordnet werden kann. Dies weist auf einen nicht-chinoiden Chromophor hin. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich bei den Kristallen um das *p*-Chinodimethan-Derivat **3** handelt. Die Struktur (Abb. 1) ähnelt der von Thieles orangegelbem Kohlenwasserstoff **4**^[12], welche vor kurzem bestimmt wurde^[13].



Die strukturell ähnlichen Verbindungen **3** und **4** weisen eine ausgeprägte Bindungsalternanz auf, die $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}-$ -Ein-

[*] Prof. M. J. Gallagher, M. L. Burgess, D. C. Craig
School of Chemistry, University of New South Wales
P.O. Box 1, Kensington, N.S.W. (Australien) 2033

[**] Wir danken der School of Chemistry für das Sommerstipendium für
M. L. B.