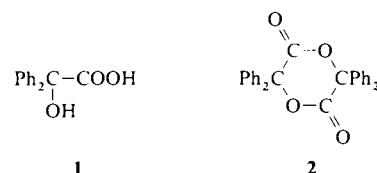


- [2] P. P. Power, *Angew. Chem.* 102 (1990) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 449.
- [3] A. Igau, A. Bacereido, H. Grützmaier, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6853.
- [4] M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] N. Wiberg, G. 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. Kolodiaznyy, *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. Wihler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* 109 (1976) 58.
- [8] O. I. Kolodiaznyy, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 2466.
- [9] H. Grützmaier, 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. $\text{Fp} = 127^\circ\text{C}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 105.9$; ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ (d, $^3J(\text{PC}) = 3.7$ Hz, $^1J(\text{SiC}) = 52.9$ Hz, SiCH_3), 27.65 (d, $^1J(\text{PC}) = 130.1$ Hz, $\text{P}^\oplus\text{-C}^\ominus$), 28.68 (d, $^2J(\text{PC}) = 3.5$ Hz, CCH_3), 44.3 (d, $^1J(\text{PC}) = 39.3$ Hz, CMe_3); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.46$ (s, 18H, SiCH_3), 1.12 (d, $^3J(\text{PH}) = 16.4$ Hz, 18H, 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^\oplus , 5%), 323 ($M^\oplus - \text{CH}_3$, 7.5), 267 (5), 226 (7), 211 (9), 147 (11), 120 (13), 73 (Me_3Si , 46), 57 (Me_3C , 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°C 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, $^1J(\text{SiC}) = 54.5$ Hz, SiCH_3), 31.4 (s, CCH_3), 54.6 (d, $^1J(\text{PC}) = 8.7$ Hz, CMe_3), 178.8 (d, $^1J(\text{PC}) = 8.6$ Hz, $\text{P} = \text{C}$); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.48$ (s, 18H, SiCH_3), 1.75 (d, $^3J(\text{PH}) = 18.5$ Hz, 18H, 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, $^2J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, CCH_3), 47.5 (d, $^1J(\text{PC}) = 10.6$ Hz, CMe_3), 149.6 (d, $^1J(\text{PC}) = 45.2$ Hz, $\text{P} = \text{C}$); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.11$ (d, $^3J(\text{PH}) = 1$ Hz, 9H, SiCH_3), 1.43 (d, $^3J(\text{PH}) = 18.8$ Hz, 18H, CCH_3), 7.75 (d, $^2J(\text{PH}) = 36.7$ Hz, 1H, CH); ^{27}Al -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 103.6$. Die Chlorid-Abstraktion aus **7** oder **8** mißlingt mit GaCl_3 oder SbCl_5 .
- [11] R. J. Thoma, C. A. Prieto, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 784.
- [12] K. Issleib, H. Schmidt, 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 *Pnca*, $a = 12.90(1)$, $b = 16.51(1)$, $c = 21.17(2)$ Å, $V = 4510$ Å³, $Z = 8$; 550 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (*tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppen und AlCl_4^- als starre Gruppen, Al, Cl, P, Si anisotrop, C isotrop verfeinert, 85 Parameter, $R = 0.15$).
- [15] **14**: $\text{Fp} = 144^\circ\text{C}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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, $^1J(\text{PC}) = 9.1$ Hz, CHSi), 21.2 (s, CH_3), 25.1 (d, $^1J(\text{PC}) = 42.8$ Hz, PCH_2), 29.1 (s, CCH_3), 37.7 (d, $^1J(\text{PC}) = 35.1$ Hz, CMe_3), 115.5 (s, $\text{H}_2\text{C} = \text{CMe}$), 118.1 (d, $^3J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, $\text{H}_2\text{C} = \text{CMe}$), 138.6 (d, $^3J(\text{PC}) = 7.0$ Hz, $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_2$), 142.3 (d, $^1J(\text{PC}) = 8.9$ Hz, $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_2$); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.52$ (s, 18H, SiCH_3), 1.28 (d, $^2J(\text{PH}) = 22.8$ Hz, 1H, CHSi), 1.56 (d, $^3J(\text{PH}) = 15.4$ Hz, 18H, CCH_3), 2.00 (s, 3H, CH_3), 3.20 (d, $^2J(\text{PH}) = 12.3$ Hz, 2H, CH_2), 5.21 (s, 1H, $\text{HHC} =$), 5.23 (s, 1H, $\text{HHC} =$), 5.27 (s, 1H, $\text{HHC} =$), 5.72 (s, 1H, $\text{HHC} =$); ^{27}Al -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.3$. **15**: $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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, $^1J(\text{PC}) = 34.9$ Hz, CHSi), 19.8 (d, $^4J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, CH_3), 20.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 7.0$ Hz, CH_3), 21.6 (d, $^1J(\text{PC}) = 40.1$ Hz, PCH_2), 27.4 (s, CCH_3), 27.6 (s, CCH_3), 32.6 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.3$ Hz, CH_2), 34.5 (d, $^1J(\text{PC}) = 36.1$ Hz, CMe_3), 35.6 (d, $^1J(\text{PC}) = 35.4$ Hz, CMe_3), 120.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 8.4$ Hz, $\text{P} = \text{C}$), 133.7 (d, $^3J(\text{PC}) = 8.2$ Hz, $\text{P} = \text{C}$); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.31$ (s, 9H, SiCH_3), 1.11 (ddd, $^2J(\text{PH}) = 31.4$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 12.5$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 3.4$ Hz, 1H, CHSi), 1.26 (d, $^3J(\text{PH}) = 15.0$ Hz, 9H, CCH_3), 1.39 (d, $^3J(\text{PH}) = 15.2$ Hz, 9H, CCH_3), 1.70 (s, 3H, CH_3), 1.79 (s, 3H, CH_3), 2.10–2.44 (m, 2H, CH_2), 2.55 (d, $^2J(\text{PH}) = 11.0$ Hz, 2H, CH_2); ^{29}Si (CD_2Cl_2): $\delta = 8.0$ (d, $^2J(\text{PSi}) = 15.15$ Hz); ^{27}Al -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.3$.
- [16] Meist wird bei Silaethenen 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“**

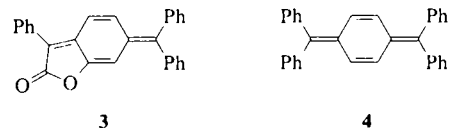
Von Maree L. Burgess, Donald C. Craig und Michael J. Gallagher*

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, Diphenyllessigsäure 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 permanganatfarbene 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 Strukturvorschläge 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 $\text{C}=\text{O}$ -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**^[11], 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.

heit ist um ca. 15° verdreht. Allerdings ist **3** unsymmetrischer und deutlich weniger planar als **4** (Phenylgruppen nicht einbezogen). Alle Atome der zentralen Einheit von **3** ragen aus der Ebene, die von C1-C2-C4-C5-O1 gebildet wird, heraus, wobei die größten Abweichungen (ca. 0.17 \AA) bei C7 und C9 zu finden sind. Die bathochrome Verschiebung im UV-Spektrum von **3** ($\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$ in Dioxan^[9]), (**4**: $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$ in Dioxan^[14]) ist durch die Erweiterung des konjugierten Systems durch den Furanon-Ring und die geringere Drehung (ca. 27°) der Phenylgruppe an C7 aus der Ebene verursacht (bei **4** ca. 43°).

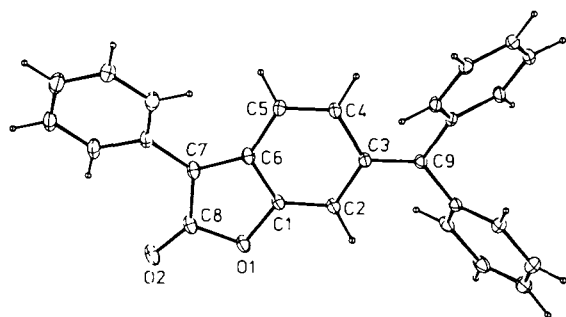
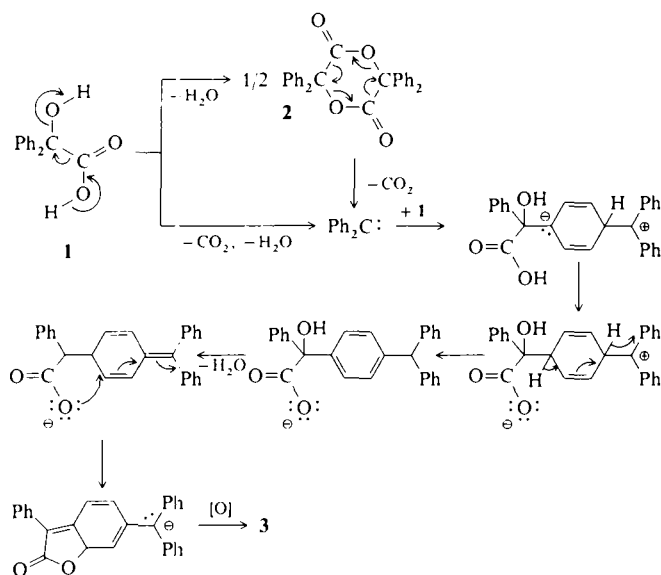


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.346(3), C4-C5 1.353(3), C2-C3 1.448(3), C5-C6 1.422(3), C6-C7 1.387(3); C1-C6-C7 107.7(2), C2-C3-C9 122.1(2).

Ein möglicher Weg zu **3** wäre die Reaktion von Diphenylcarben mit Benzilsäure (Schema 1). Die Cyclisierung und



Schema 1. Möglicher Mechanismus zur Bildung von **3**.

Oxidation zum Furanon-Ring könnte vor oder nach der Bildung des Chromophors stattfinden. Das Carben kann durch Pyrolyse aus **1** oder **2** entstehen.

Experimentelles

Ein Gemisch aus Benzilsäure (5 g) und wasserfreiem Natriumcarbonat (0.1 g) wurde für kurze Zeit (ca. 2 min) kräftig mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach Abkühlung wurde der schwarze Rückstand in Chloroform gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Der getrocknete Extrakt wurde eingedunstet und mit Chloroform über Silicagel (200 g) chromatographisch getrennt. Die zweite Fraktion enthielt ein Gemisch aus **3** und dem Dilacton **2**. Durch Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol wurde reines **3**

erhalten (Fp = $168-172^\circ \text{C}$, Lit.: $168/169^\circ \text{C}$ [5, 9]). Die Ausbeute war mit ca. 3% ähnlich niedrig wie bei Le Fevre [9].

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z 4335]

CAS-Registry-Nummern:

1, 76-93-7; 2, 467-32-3; 3, 4815-07-0.

- [1] A. Jena, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 155 (1870) 77-89.
- [2] H. Klinge, O. Standke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22 (1889) 1211-1215.
- [3] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 298 (1897) 202-374.
- [4] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 543-547.
- [5] W. Langenbeck, H. Langenbeck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 938-942.
- [6] G. Wittig, F. Lupin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 1627-1634.
- [7] E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 68 (1935) 1883-1887.
- [8] A. Schonberg, A. Sina, *J. Chem. Soc.* 1947, 175-176.
- [9] R. S. Armstrong, R. J. W. Le Fevre, *Aust. J. Chem.* 10 (1957) 34-39.
- [10] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 6.81$ (d, $J = 1.65 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 7.11 (dd, $J = 1.65, 9.5 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 7.24-7.29 (m, ca. 6 H), 7.34-7.47 (m, ca. 10 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 102.6$ (CH), 114.6 (C), 119.3 (CH), 128.4-134.2 (9 Signale, CH), 139.5 (C), 140.7 (C), 141.1 (C), 151.1 (C), 156.6 (C=O), 169.4 (C=O). MS (70 eV): m/z 374 (M^+ , 100%), 345 ($M^+ - 29$, 40), 317 (15), 312 (12), 286 (15), 241 (14), 239 (15).
- [11] Kristallstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, θ - 2θ -Scan, nickelgefilterte Kupferstrahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), Direkte und Fourier-Methoden mit MULTAN 80^[15], Verfeinerung mit BLOCKS (eine Version von ORFLS^[16]). $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_2$, $M = 374.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 15.226(2)$, $b = 7.727(1)$, $c = 19.052(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118.38(1)^\circ$, $V = 1972.1(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.26 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu_{\text{Cu}} = 5.82 \text{ cm}^{-1}$. Kristallgröße $0.14 \times 0.26 \times 0.31 \text{ mm}$, $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$, 2918 unabhängige Reflexe, 2295 beobachtete, $R/R_w = 0.046/0.068$. 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.
- [12] J. Thiele, H. Balthorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 1463.
- [13] L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6004-6011.
- [14] A. Pullmann, B. Pullmann, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hersberg, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, 707-713.
- [15] J. Main: *MULTAN 80* University of York, England 1980.
- [16] W. O. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy: *ORFLS*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 1962.

Leichte Spaltung der N-H-Bindung von Ammoniak **

Von Robert Koelliker und David Milstein*

Ammoniak gehört zu den wichtigsten Industriechemikalien^[1]. Seine direkte, Metall-katalysierte Funktionalisierung mit organischen Substraten wie Olefinen ist von großem Interesse^[2]. Ein Großteil der Chemie des Ammoniaks wird von seiner Nucleophilie bestimmt. Unser Ziel ist die Entwicklung neuartiger Reaktivitätsmuster auf der Basis der oxidativen Addition von Ammoniak an ein Metallzentrum, die im ersten Schritt zu Amido-Hydridokomplexen führt. Diese Strategie war bereits bei der katalytischen stereoselektiven Addition von Anilin an Norbornen erfolgreich^[3].

Beispiele für eine oxidative Addition von Ammoniak an ein Metallzentrum in Lösung sind rar^[4]. Wir zeigen nun, daß durch die Koordination von Ammoniak die Elektronendichte am Metallzentrum eines niedrigvalenten Olefin-Komplexes auch ohne weitere starke σ -Donoren so weit erhöht werden kann, daß die N-H-Bindung eines neu hinzukommenden Amminliganden gespalten wird. Diese oxidative Addition

* Prof. Dr. D. Milstein, Dr. R. Koelliker
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

** Diese Arbeit wurde von der US-Israel-Binational-Science-Foundation und von der israelischen Academy of Sciences and Humanities gefördert.