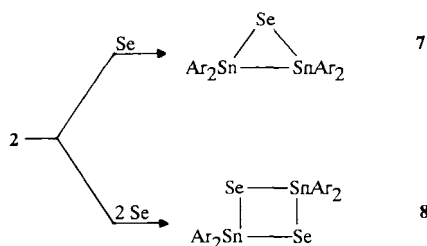


Das durch die Einwirkung von Schwefel auf **2** nicht zugängliche Thiadistanniran **6** wird hingegen glatt bei der Umsetzung von **2** mit Methylthiiran **5** erhalten (siehe Schema 1). Die Konstitution von **6** ist durch die Elementaranalyse, das Massenspektrum und das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum gesichert, in dem die  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 5745 Hz wie bei **3** das Vorliegen einer Zinn-Zinn-Bindung belegt. Zudem führt die erneute Reaktion von **5** mit **6** durch Schwefelinsertion in die Zinn-Zinn-Bindung ausschließlich zu **4**.

Die letztgenannte Umsetzung macht zusammen mit anderen Befunden folgenden Vorschlag für die Bildung von **3** und **4** plausibel: Bei der Addition eines  $\text{S}_2$ -Fragments an **2** entsteht unmittelbar **3**, während intermediär gebildetes **6** bei der Heterogenreaktion mit Schwefel spontan in **4** überführt wird. Die Vermutung, **4** könne aus **3** durch eine Folge von Cycloreversion und Cycloaddition gebildet werden, läßt sich experimentell nicht verifizieren, da **3** auch nach mehrtägigem Erhitzen unverändert bleibt. Ebenso ist die Annahme, daß durch Fragmentierung von **2** zunächst Stannylene (Stannandiyle) gebildet werden, die mit Schwefel über Stannathione,  $\text{Ar}_2\text{SnS}$ , die Ringe **3** und **4** liefern, wohl auszuschließen. In diesem Fall sollte ähnlich wie bei der Umsetzung von **5** mit **6** ausschließlich der thermodynamisch begünstigte Ring **4** entstehen.

Die Mittelstellung im Reaktionsverhalten von Selen zwischen dem von Schwefel und Tellur äußert sich in dessen Umsetzung mit **2** (Schema 2), aus der auch bei einem Selenunterschuß stets das Selenadistanniran **7** und das 1,3-Diselenadistannetan **8** nebeneinander entstehen. Der Aufbau beider Ringe ist durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert. Charakteristisch für **7** ist erneut das



Schema 2.  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .

$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum, das eine  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 4873 Hz zeigt und damit die Zinn-Zinn-Bindung in **7** belegt.

### Experimentelles

**3** und **4**: Zu 2.00 g (1.27 mmol) **1** in 50 mL Toluol werden bei 90°C 0.15 g (4.70 mmol) Schwefel gegeben und das Gemisch 0.5 h bei dieser Temperatur belassen, wobei ein Farbwechsel von Rot nach Gelb eintritt. Toluol wird durch *n*-Pentan ersetzt, nicht umgesetzter Schwefel abfiltriert. HPLC dieser Lösung zeigt an, daß bei nahezu quantitativem Umsatz 55% **3** und 45% **4** vorliegen. Durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan werden zunächst 0.75 g (35%) gelbe Kristalle von **3**,  $\text{Fp} = 232\text{--}234^\circ\text{C}$ , isoliert.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.16$  (m, 72H), 2.71 (sept, 4H), 3.52 (sehr breit, 8H), 7.06 (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 20$  Hz, 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.44 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.23$ , 22.67, 24.06, 25.44, 34.53, 38.70, 122.78, 150.76, 154.43;  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (93.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ):  $\delta = 121.5$ , ( $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 4666$  Hz); MS (CI, Isobutan):  $m/z$  1115 ( $M^+ + 1.23\%$ ); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 391 (756). Aus wenig *n*-Pentan werden anschließend 0.40 g (19%) farbloses **4**,  $\text{Fp} = 234\text{--}236^\circ\text{C}$ , isoliert.  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.14$  (d, 24H), 1.22 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$  Hz, 48H), 2.69 (sept,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$  Hz, 4H), 3.92 (m, breit, 8H), 7.06 (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 28.3$  Hz, 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 24.02$ , 25.17, 34.55, 37.05, 122.57, 142.56, 150.96, 155.06;  $^{119}\text{Sn}$ -NMR:  $\delta = -46.9$ , ( $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 174$  Hz).

**6**: Die Zugabe von 0.14 g (1.90 mmol) **5** in 7 mL Toluol zu 2.00 g (1.27 mmol) **1** in 50 mL Toluol bei 90°C führt zu einer spontanen Farbänderung von Rot nach Gelb. Toluol wird gegen *n*-Pentan ausgetauscht und schwerlösliche Produkte werden abfiltriert. Aus ca. 5 mL *n*-Pentan kristallisieren 1.2 g (58%) hellgelbe Kristalle von **6**,  $\text{Fp} = 169\text{--}172^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.22$  (m, 72H), 2.72 (sept, 4H), 3.77 (sehr breit, 4H), 3.90 (sehr breit, 4H),

7.06 (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 24.4$  Hz, 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.44 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.08$ , 24.57, 25.18, 25.64, 34.55, 37.04, 39.13 (breit), 122.35, 150.62, 155.08 (breit), 155.30 (breit);  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (93.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ):  $\delta = -309$ , ( $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 5745$  Hz); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 340 (12320). Die unter den gleichen Bedingungen vorgenommene erneute Umsetzung von **6** mit **5** ergibt fast ausschließlich **4**, jedoch kein **3** (HPLC-, NMR-Analyse).

**7**: 2.00 g (1.27 mmol) **1** und 0.20 g (2.53 mmol) Selen werden in 50 mL Toluol ca. 1 h auf 90°C erhitzt, bis die tiefröte Farbe von **2** verschwunden ist. Toluol wird durch *n*-Pentan ersetzt und nicht umgesetztes Selen wird abfiltriert. Bei der fraktionierenden Kristallisation aus *n*-Pentan resultieren zunächst Gemische aus **7** und **8**, dann fallen 0.50 g (23%) hellgelbe Kristalle von **7** aus,  $\text{Fp} = 158\text{--}162^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.17$  (m, 72H), 2.72 (sept, 4H), 3.69 (sehr breit, 8H), 7.06 (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 21.9$  Hz, 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.44 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.09$ , 24.58, 25.19, 25.77, 34.53, 39.83 (breit), 122.33, 150.56, 155.34;  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (93.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ):  $\delta = -393$ , ( $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 4873$  Hz);  $^{77}\text{Se}$ -NMR (47.67 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_2\text{Se}$ ):  $\delta = -378$ , ( $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{77}\text{Se}) = 432/413$  Hz); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 345 (6790).

**8**: 2.00 g (1.27 mmol) **1** und 0.31 g (3.90 mmol) Selen werden in 40 mL Toluol 15 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog **7**. Kristallisation aus *n*-Pentan ergibt 2.1 g (91%) farbloses **8**,  $\text{Fp} = 243\text{--}245^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.15$  (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6$  Hz, 24H), 1.22 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6$  Hz, 48H), 2.71 (sept, 4H), 3.97 (m, 8H), 7.04 (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 28$  Hz, 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 24.06$ , 25.20, 34.56, 37.01, 122.56, 140.16, 150.87, 154.89;  $^{119}\text{Sn}$ -NMR:  $\delta = -253$  ( $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 318$  Hz);  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 84$  ( $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{77}\text{Se}) = 868/831$  Hz).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H,S(Se)-Analysen.

Eingegangen am 25. März 1991 [Z 4533]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 98526-67-1; **3**, 134391-62-1; **3** · 0.5 Pentan, 134391-63-2; **4**, 126857-71-4; **5**, 1072-43-1; **6**, 126857-72-5; **7**, 134391-64-3; **8**, 134391-65-4.

- [1] R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4942.
- [2] R. P.-K. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **10** (1991) 546.
- [3] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* **7** (1988) 2015.
- [4] S. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3383.
- [5] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.
- [6] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [7] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **103** (1991) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 834.
- [8] P. Brown, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1621.
- [9] **3** · 0.5 Pentan: Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 1542.0(1)$ ,  $b = 2715.8(2)$ ,  $c = 1675.4(1)$  pm;  $\beta = 104.93(2)^\circ$ ,  $V = 6779 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.163$  g cm<sup>-3</sup>, 5563 unabhängige Reflexe, beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ) 4596, Zahl der Variablen 305,  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.045$ . Programme: G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge 1976; G. M. Sheldrick, SHELX-86, Göttingen 1986; Zeichnung: C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-538; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1976. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55363, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6865.
- [11] K. C. Nicolaou, C.-K. Kwang, M. E. Duggan, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3801.

## 1,2,3-Triphospha-4-silabicyclo[1.1.0]butane aus aktivierten, stabilen Phosphasilenen und weißem Phosphor\*\*

Von Matthias Driß\*

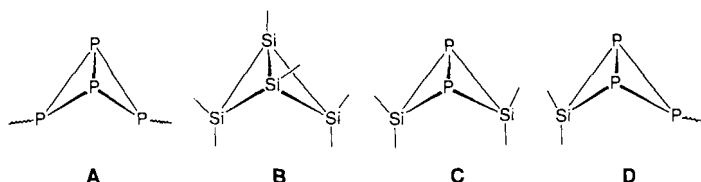
Bicyclo[1.1.0]butane, deren Ring-C-Atome durch Silicium und/oder Elemente der 15. Gruppe vollständig ersetzt wur-

[\*] Dr. M. Driß  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

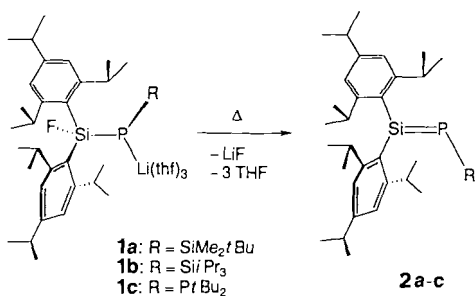
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

den, sind auf Grund ihrer ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse von Interesse<sup>[1]</sup>. Vergleichende experimentelle und theoretische Studien von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten mit  $P_4$ -(A)<sup>[2]</sup> und  $Si_4$ -Ringgerüst (B)<sup>[2]</sup> belegen, daß die Bindungen zwischen den beiden Brückenkopfatomen beim Übergang von A nach B erheblich geschwächt werden und daß diese Systeme eine bemerkenswerte Ringdynamik zeigen.

Als erstes Bicyclo[1.1.0]butan mit  $Si_2P_2$ -Ringgerüst C wurde kürzlich ein 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan-Derivat erhalten<sup>[3]</sup>. Wegen des diradikalischen Charakters der P-P-Bindung in C ähnelt dieses System mehr dem Verbindungstyp B als A<sup>[4]</sup>. Verbindungen vom Typ C werden durch Umsetzung von Tetraorganosilenen ( $R_2Si=SiR_2$ ) mit weißem Phosphor<sup>[3]</sup> und neuerdings auch durch Dehydrogenierung von 2,2,4,4-Tetraorgano-1,3-diphospha-2,4-disiletanen<sup>[5]</sup> hergestellt. Der glatte Zugang zu C über Disilene und  $P_4$  legt die Frage nahe, ob sich dieses Synthesprinzip nicht auch für die bisher unbekannten  $SiP_3$ -Systeme D eignet. Hierzu werden kinetisch stabilisierte Phosphasilene



( $R_2Si=PR$ ) als Ausgangsverbindungen benötigt, die thermisch ausreichend beständig und reaktiv sein müssen, um mit  $P_4$  reagieren zu können. Jedoch schien das bisher einzige, spektroskopisch rein erhältliche, bis 60 °C stabile Phosphasilene  $Is(tBu)Si=P-Mes^*$ <sup>[6]</sup> ( $Is = 2,4,6$ -Tri-isopropylphenyl (Isityl),  $Mes^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl) für diesen Zweck ungeeignet, da es auch mit relativ starken Oxidationsmitteln wie Schwefel und Selen nur langsam reagiert. Geeignete Vorstufen waren dagegen die Phosphasilene **2a**, **b**, die am  $\lambda^3\sigma^2$ -koordinierten P-Atom eine Triorganosilylgruppe als Rest haben. **2a**, **b** werden durch LiF-Eliminierung aus den entsprechenden Lithiophosphanen **1a**, **b**<sup>[7]</sup> erhalten.



Außerdem ist auf diesem Weg **2c**, ein Phosphasilene mit phosphanylsubstituiertem Phosphor, zugänglich. Die Derivate **2** sind im Gegensatz zu den in analoger Weise hergestellten Verbindungen  $tBu_2Si=PrtBu$ <sup>[8]</sup> und  $tBu_2Si=PSi(tBu)_3$ <sup>[8]</sup> unter den Synthesebedingungen beständig, wobei die thermische Belastbarkeit von **2** (**2a**, **b** 2 h in Toluol bei 90 °C, **2c** 12 h in Toluol bei 110 °C ohne Veränderung) in erster Linie auf die sperrigen Arylgruppen am Silicium zurückzuführen ist. Die Verbindungen **2** werden als intensiv orangefarbene Öle erhalten, die NMR-spektroskopisch rein vorliegen, wenn von analysenreinem **1** ausgegangen wird<sup>[9]</sup>, aber die Kristallisation dieser Verbindungen gelang bisher nicht.

Die  $^{31}P$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Daten (Tabelle 1) spiegeln die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in den stark polari-

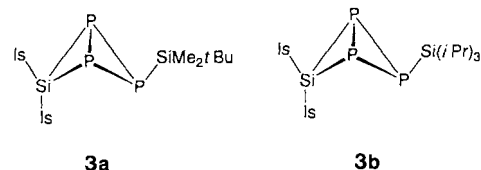
Tabelle 1.  $^{31}P$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Daten von **2a-c**, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

	$\delta(^{31}P)$	$^1J(PP)$	$\delta(^{29}Si)$	$^1J(P=Si)$	$^1J(P-Si)$
<b>2a</b>	17.7	—	178.4 (d, $Si=P$ )	149	—
		—	14.2 (d, $Si-P$ )	—	72
<b>2b</b>	11.1	—	167.8 (d, $Si=P$ )	160	—
	—	—	20.8 (d, $Si-P$ )	—	78
<b>2c</b>	72.2 (d, $P=Si$ )	214	184.6 (dd)[a]	158	—
	26.6 (d, $PrBu_2$ )	214	—	—	—

[a]  $^2J(Si, P) = 43$ .

sierten und durch die  $\sigma$ -Donorgruppen am Phosphor, aktivierten P-Si-(p-p) $\pi$ -Systeme **2** wider. Im Vergleich zu denen der bisher bekannten, am Phosphor- und Siliciumatom ausschließlich arylsubstituierten Phosphasilene von Bickelhaupt et al. ( $\delta(^{31}P) = 136-93.5$ )<sup>[6]</sup> sind die Resonanzsignale der  $\lambda^3\sigma^2$ -P-Atome in **2** um bis zu 124.9 ppm(!) hochfeldverschoben. Die extreme Tieffeldlage der  $^{29}Si$ -Resonanzsignale und die charakteristisch großen  $^1J_{PSi}$ -Kopplungskonstanten lassen keinen Zweifel daran, daß dreifach koordinierte Si-Atome mit Si-P- $\pi$ -Bindung vorliegen<sup>[6]</sup>. Die ungewöhnliche Lage der Signale von **2** in den  $^{31}P$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Spektren ist auf die starke  $\sigma$ -Donorwirkung der Triorganosilyl- und Di-*tert*-butylphosphanylgruppe am Phosphor zurückzuführen. Dieser Einfluß nimmt erwartungsgemäß in der Reihenfolge  $SiPr_3 > SiMe_2tBu > PrtBu_2$  ab.

Die Umsetzungen von **2a**, **b** mit weißem Phosphor im Molverhältnis 2:1 bei 60–70 °C liefern tatsächlich die 1,2,3-Triphospha-4-silabicyclo[1.1.0]butane **3a**, **b**<sup>[10]</sup>. Die Zusammensetzung von **3a**, **b** ist durch EI-Massenspektren und korrekte Elementaranalysen gesichert<sup>[10]</sup>. Ihre Konstitution



geht zweifelsfrei aus den NMR-Daten hervor: Die Brückenkopf-Phosphoratome ergeben im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei erwartungsgemäß sehr hohem Feld ( $\delta = -331.5$  (**3a**),  $^1J_{PP} = 163$  Hz;  $\delta = -328.3$  (**3b**),  $^1J_{PP} = 173$  Hz). Entsprechend zeigt das periphere P-Atom ein Triplett ( $\delta = -257.5$  (**3a**),  $\delta = -247.2$  (**3b**)). Die  $^{29}Si$ -Gerüstatome in **3a**, **b** zeigen im  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum (INEPT-Pulsfolge) ein Dublett eines Triplets (X-Teil eines  $A_2MX$ -Spinsystems,  $A, M = ^{31}P$ ,  $X = ^{29}Si$ ;  $\delta = -34.3$  (**3a**),  $^1J_{SiP} = 74$  Hz,  $^2J_{SiP} = 27$  Hz;  $\delta = -37.1$  (**3b**),  $^1J_{SiP} = 72$  Hz,  $^2J_{SiP} = 23$  Hz). Die  $^1J_{SiP}$ -Kopplungskonstanten sind im Bereich derjenigen von 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen (76–86 Hz) und damit typisch für Siliciumatome in Dreiringen<sup>[11]</sup>.

Aufgrund der voluminösen Isitylgruppen am Silicium und der Tatsache, daß jeweils nur ein Konfigurationsisomer von **3a**, **b** gebildet wird, ist es naheliegend, daß in beiden Fällen der Triorganosilylsubstituent die *exo*-Lage bevorzugt.

Damit sind Phosphasilene neben Disilenen die bisher einzigen bekannten (p-p) $\pi$ -Systeme zwischen Hauptgruppenelementen, die unter relativ milden Bedingungen  $P_4$  abbauen. Auf diesem Wege werden formal sowohl die  $\pi$ - als auch die  $\sigma$ -Bindung der Heteroalkengruppe gespalten.

#### Experimentelles

**2a:** Eine Lösung von analysenreinem **1a**<sup>[7]</sup> (1.25 g, 1.52 mmol) in 20 mL Toluol wird 6 h auf 60–70 °C erwärmt, wobei sich die anfangs farblose Lösung tieforange färbt. Nach Abkühlen der klaren Lösung und  $^{31}P$ -NMR-Kontrolle auf

Vollständigkeit der Umwandlung wird  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (0.82 g, 7.6 mmol, Überschuß) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene orange Suspension wird bei  $10^{-2}$  Torr eingedampft, der Rückstand in 10 mL Pentan aufgenommen und über eine GIV-Fritte filtriert. Nach Abziehen von Pentan wird NMR-spektroskopisch reines **2a** erhalten. Ausbeute: 802 mg (91 %), tief-oranges Öl.

**2b, c** werden analog zu **2a** erhalten; **2b**: 1.18 g (1.36 mmol) **1b** ergeben 796 mg (1.28 mmol, 94 %) **2b**; **2c**: 810 mg (0.92 mmol) **1c** liefern 638 mg (0.84 mmol, 91 %) **2c**.

**3a**: Zu einer Lösung von **2a** (400 mg, 0.75 mmol) in 20 mL Toluol wird frisch sublimierter weißer Phosphor (46.5 mg, 0.37 mmol) gegeben und anschließend für 12 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei verläßt die anfänglich tieforange Lösung nach hellgelb. Nach Abziehen des Solvens bei  $25^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, auf ca. 5 mL eingengt und zur Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  stehengelassen. Ausbeute: 142.9 mg (0.24 mmol, 32 %) hellgelbes, mikrokristallines Pulver.  $F_p = 214-216^\circ\text{C}$ . **3b**: analog zu **3a**; 492 mg (0.86 mmol) **2b** liefern 223 mg (0.35 mmol, 41 %) **3b** als hellgelben Feststoff.  $F_p = 231-232^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 22. März 1991 [Z 4519]

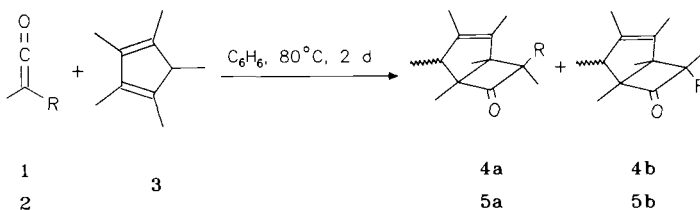
## Durch Ammoniumsalze initiierte Diels-Alder-Reaktion von Ketenen – Steuerung der [2 + 2]- vs. [4 + 2]-Selektivität\*\*

Von Michael Schmittel\* und Heinke von Seggern

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

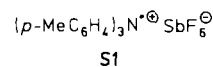
Bei der thermischen Reaktion von Ketenen mit Dienen entstehen mit einer bemerkenswerten Periselectivität ausschließlich die [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte<sup>[1]</sup>. Die Diels-Alder-Produkte werden, obwohl sie in der Regel thermodynamisch stabiler sind, nur in sehr wenigen speziellen Fällen<sup>[2]</sup> erhalten. Eine Erklärung für diese Periselectivität wurde von Woodward und Hoffmann gegeben<sup>[3]</sup>: für Ketene und Diene steht mit der *antara,supra*-[2 + 2]-Cycloaddition ein Weg mit niedriger Aktivierungsenergie zur Verfügung. Vor allem die Arbeiten von Bauld<sup>[4]</sup> zeigten in den letzten Jahren, daß sowohl symmetrieeerlaubte als auch symmetrieverbotene Cycloadditionen durch Radikalkationen-Katalyse extrem beschleunigt werden können. Die Anwendung dieser Methode auf Ketencycloadditionen, um gezielt elektronenreiche und daher thermisch reaktionsträge Ketene zu aktivieren und zusätzlich die Selektivität in Richtung der [4 + 2]-Cycloaddukte zu lenken, wird nun beschrieben.

Als Modellverbindungen wurden die elektronenreichen Arylmethylketene **1** ( $E_p = 0.91\text{ V}$ ) und **2** ( $E_p = 1.11\text{ V}$ ) gewählt<sup>[5]</sup>. Beide Ketene sind bezüglich Homodimerisierung unter geeigneten Bedingungen ausreichend stabil und können daher in hoher Reinheit erhalten werden. Da für radikal-



1, 4:  $R = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ; 2, 5:  $R = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$

kationenkatalysierte, gekreuzte Cycloadditionen die Oxidationspotentiale der Reaktanten aufeinander abgestimmt sein müssen<sup>[6]</sup>, wurde als Dien Pentamethylcyclopentadien **3** ( $E_p = 0.87\text{ V}$ ) gewählt. Als Elektronentransfer-Katalysator verwendeten wir Tris(*p*-tolyl)ammoniumhexafluoroantimonat **S1** ( $E_{1/2} = 0.76\text{ V}$ )<sup>[7]</sup>.



Die langsame thermische Reaktion (2 d,  $80^\circ\text{C}$ ) von **1** oder **2** mit **3** zu den Cyclobutanonen<sup>[8]</sup> **4** (54 %) bzw. **5** (37 %) bestätigt die geringe Reaktivität der Ketene. Wie bei ver-

- [1] P. von R. Schleyer, F. A. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896; W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2992; S. Collins, R. Dutler, R. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2567; P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* 9 (1990) 1459.
- [2] P. R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056; E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *ibid.* 94 (1982) 553 bzw. 21 (1982) 544; S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1986) 173.
- [3] M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1989) 1038.
- [4] Dieser Befund war bisher unbekannt. Am Stammsystem  $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2$  wurden ab-initio-MO-Berechnungen durchgeführt, die den Singulett-Diradikalcharakter der P-P-Bindung bestätigen: R. Janoschek, unveröffentlichte Ergebnisse. Damit läßt sich die relativ große P-P-Bindungslänge von 2.38 Å in C (ca. 0.15 Å länger als eine P-P-Einfachbindung) erklären (siehe auch [3], [5]).
- [5] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* 124 (1991), Nr. 9.
- [6] C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* 6 (1987) 1156; H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, Y. van der Winkel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49/50 (1990) 333; Y. van der Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 405 (1991) 183.
- [7] **1a-c** werden aus Diisyl(phosphanyl)fluorsilan<sup>[5]</sup> durch Lithiierung mit  $n\text{BuLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF, anschließende Reaktion mit  $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{BuCl}$ ,  $i\text{Pr}_3\text{Si-O-SO}_2\text{CF}_3$  bzw.  $t\text{Bu}_2\text{P}^t\text{Cl}$  und wiederholte Lithiierung mit  $n\text{BuLi}$  hergestellt. Die aus Hexan bei  $-10^\circ\text{C}$  mehrfach umkristallisierten, analysereinen Verbindungen enthalten jeweils 3 Moleküle THF pro Lithiumatom.
- [8]  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{Pr}^t\text{Bu}$ : U. Klingebiel, R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 265;  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ : N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* 124 (1991) 93.
- [9] **2a**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $295\text{ K}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 0.184$  (d, 6H,  $\text{Si-Me}_2$ ,  $J(\text{PH}) = 2\text{ Hz}$ ), 1.090 (s, 9H,  $\text{Si-Me}_2$ ,  $t\text{Bu}$ ), 1.167–1.305 (br.m, 36H,  $o\text{-CHMe}_2$  und  $p\text{-CHMe}_2$ ), 2.757 (sept, 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.7\text{ Hz}$ ), 3.686 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 3.989 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 7.016 (s, 2H, *arom.* H), 7.027 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) 530 ( $\text{M}^+$ , 14), 515 (( $\text{M} - \text{Me}$ ) $^+$ , 3), 327 (( $\text{M} - \text{Is}$ ) $^+$ , 15), 203 ( $\text{Is}^+$ , 100). **2b**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $295\text{ K}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 1.119$ –1.233 (m, 33H,  $\text{CHMe}_2$  und  $\text{SiCHMe}_2$ ), 1.361 (d, 24H,  $\text{CHMe}_2$ ),  $J(\text{HH}) = 6.8\text{ Hz}$ ), 2.775 (sept, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.8\text{ Hz}$ ), 3.442 (br., 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.644 (br., 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 7.021 (s, 2H, *arom.* H), 7.074 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) 572 ( $\text{M}^+$ , 7), 529 (( $\text{M} - i\text{Pr}$ ) $^+$ , 3), 486 (( $\text{M} - 2i\text{Pr}$ ) $^+$ , 12), 354 (( $\text{M} - \text{Is} - i\text{Pr}$ ) $^+$ , 8), 43 ( $i\text{Pr}^+$ , 100). **2c**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $295\text{ K}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 1.265$  (br., 36H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.376 (d, 18H,  $t\text{Bu}$ ,  $J(\text{PH}) = 11.1\text{ Hz}$ ), 2.814 (br., 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ), 3.630 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 3.837 (br., 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ), 7.093 (s, 4H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) 560 ( $\text{M}^+$ , 31), 503 (( $\text{M} - t\text{Bu}$ ) $^+$ , 8), 460 (( $\text{M} - i\text{Pr}$ ) $^+$ , 15), 301 (( $\text{M} - \text{Is} - t\text{Bu} - i\text{Pr} + 1$ ) $^+$ , 12), 57 ( $t\text{Bu}^+$ , 100).
- [10] **3a**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $295\text{ K}$ ):  $\delta = 0.214$  (d, 3H,  $\text{Si-Me}$ ,  $J(\text{PH}) = 1.8\text{ Hz}$ ), 0.353 (d, 3H,  $\text{Si-Me}$ ,  $J(\text{PH}) = 1.8\text{ Hz}$ ), 1.107 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 1.207 (br., 18H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.247 (br., 18H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.768 (br.m, 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ), 3.588 (br.m, 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 3.811 (br.m, 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 6.382 (s, 2H, *arom.* H), 6.884 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) 592 ( $\text{M}^+$ , 24); **3b**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $295\text{ K}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.127$  (br., 21H,  $\text{SiPr}$ ), 1.217–1.221 (br., 36H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.773 (br., 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ), 3.571 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 3.661 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 6.372 (s, 2H, *arom.* H), 6.892 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) 634 ( $\text{M}^+$ , 22).
- [11] M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 9; M. Weidenbruch, M. Herrendorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 7; M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 27; siehe auch [4], [5].

[\*] Dr. M. Schmittel, Dipl.-Chem. H. von Seggern

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[\*\*] Elektronentransfer-katalysierte Reaktionen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg, der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg und dem Fonds der Chemischen Industrie (H. v. S.) gefördert. Herrn Prof. C. Rüchardt schulden wir Dank für die stete Förderung unserer Arbeiten sowie den Herren R. Burth und C. Wöhrle für Hilfe bei den präparativen Arbeiten. Für die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -NOE-Differenzspektren und für Hilfe bei der Interpretation danken wir den Herren Prof. H. Fritz und Dr. D. Hunkler.