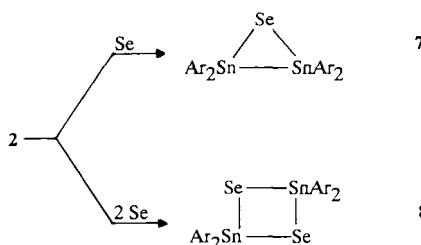


Das durch die Einwirkung von Schwefel auf **2** nicht zugängliche Thiadistanniran **6** wird hingegen glatt bei der Umsetzung von **2** mit Methylthiiran **5** erhalten (siehe Schema 1). Die Konstitution von **6** ist durch die Elementaranalyse, das Massenspektrum und das ^{119}Sn -NMR-Spektrum gesichert, in dem die $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn})$ -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 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** könnte 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 (Stannan-diyale) gebildet werden, die mit Schwefel über Stannathione, Ar_2SnS , 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 Selenunderschluß 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. $\text{Ar} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

^{119}Sn -NMR-Spektrum, das eine $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn})$ -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. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (m, 72 H), 2.71 (sept, 4 H), 3.52 (sehr breit, 8 H), 7.06 (s, $^4\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 20$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.23, 22.67, 24.06, 25.44, 34.53, 38.70, 122.78, 150.76, 154.43$; ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = 121.5$, ($^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 4666$ Hz); MS (CI, Isobutan): m/z 1115 (M^+ + 1.23%); UV/VIS: λ_{\max} [nm] (ϵ) = 391 (756). Aus wenig *n*-Pentan werden anschließend 0.40 g (19%) farbloses **4**, $\text{Fp} = 234\text{--}236^\circ\text{C}$, isoliert. ^1H -NMR: $\delta = 1.14$ (d, 24 H), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 48 H), 2.69 (sept, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 4 H), 3.92 (m, breit, 8 H), 7.06 (s, $^4\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 28.3$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 24.02, 25.17, 34.55, 37.05, 122.57, 142.56, 150.96, 155.06$; ^{119}Sn -NMR: $\delta = -46.9$, ($^2\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 174$ 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**, $\text{Fp} = 169\text{--}172^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22$ (m, 72 H), 2.72 (sept, 4 H), 3.77 (sehr breit, 4 H), 3.90 (sehr breit, 4 H),

7.06 (s, $^4\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 24.4$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_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}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -309$, ($^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 5745$ Hz); UV/VIS: λ_{\max} [nm] (ϵ) = 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 tiefrote 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, $\text{Fp} = 158\text{--}162^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.17$ (m, 72 H), 2.72 (sept, 4 H), 3.69 (sehr breit, 8 H), 7.06 (s, $^4\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 21.9$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.09, 24.58, 25.19, 25.77, 34.53, 39.83$ (breit), 122.33, 150.56, 155.34; ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -393$, ($^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 4873$ Hz); ^{77}Se -NMR (47.67 MHz, C_6D_6 , gegen Me_2Se): $\delta = -378$, ($^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Se}) = 432/413$ Hz); UV/VIS: λ_{\max} [nm] (ϵ) = 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**, $\text{Fp} = 243\text{--}245^\circ\text{C}$. ^1H -NMR: $\delta = 1.15$ (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6$ Hz, 24 H), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6$ Hz, 48 H), 2.71 (sept, 4 H), 3.97 (m, 8 H), 7.04 (s, $^4\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 28$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 24.06, 25.20, 34.56, 37.01, 122.56, 140.16, 150.87, 154.89$; ^{119}Sn -NMR: $\delta = -253$, ($^2\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 318$ Hz); ^{77}Se -NMR: $\delta = 84$, ($^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Se}) = 868/831$ 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; $\beta = 104.93(2)$, $V = 6779 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.163$ g cm $^{-3}$. 5563 unabhängige Reflexe, beobachtet ($J > 2\sigma(J)$) 4596, Zahl der Variablen 305, $R = 0.046$, $R_w = 0.045$. Programme: G. M. Sheldrick, SHEXL-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge 1976; G. M. Sheldrick, SHEXL-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 Hinterlegungsmummer 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 Drieß*

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

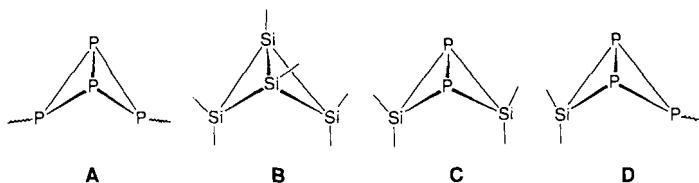
[*] Dr. M. Drieß

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

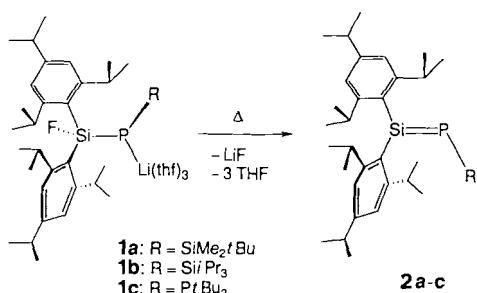
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

den, sind auf Grund ihrer ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse von Interesse^[11]. Vergleichende experimentelle und theoretische Studien von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten mit **P**₄-(**A**)^[2] und Si₄-Ringgerüst (**B**)^[2] 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 Si₂P₂-Ringgerüst **C** wurde kürzlich ein 1,3-Diphospho-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan-Derivat erhalten^[13]. Wegen des diradikalischen Charakters der P-P-Bindung in **C** ähnelt dieses System mehr dem Verbindungstyp **B** als **A**^[14]. Verbindungen vom Typ **C** werden durch Umsetzung von Tetraorganodisilenen (R₂Si=SiR₂) mit weißem Phosphor^[3] und neuerdings auch durch Dehydrogenierung von 2,2,4,4-Tetraorgano-1,3-diphospho-2,4-disiletanen^[5] hergestellt. Der glatte Zugang zu **C** über Disilene und P₄ legt die Frage nahe, ob sich dieses Syntheseprinzip nicht auch für die bisher unbekannten SiP₃-Systeme **D** eignet. Hierzu werden kinetisch stabilisierte Phosphasilene



(R₂Si=PR) als Ausgangsverbindungen benötigt, die thermisch ausreichend beständig und reaktiv sein müssen, um mit P₄ reagieren zu können. Jedoch schien das bisher einzige, spektroskopisch rein erhältliche, bis 60 °C stabile Phosphasilen Is(*t*Bu)Si=P-Mes*^[16] (Is = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl (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 λ³σ²-koordinierten P-Atom eine Triorganosilylgruppe als Rest haben. **2a**, **b** werden durch LiF-Eliminierung aus den entsprechenden Lithiophosphanen **1a**, **b**^[17] erhalten.



Außerdem ist auf diesem Weg **2c**, ein Phosphasilen mit phosphanylsubstituiertem Phosphor, zugänglich. Die Derivate **2** sind im Gegensatz zu den in analoger Weise hergestellten Verbindungen *t*Bu₂Si=PtBu^[8] und *t*Bu₂Si=PSi₂Bu₃^[8] 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^[19], aber die Kristallisation dieser Verbindungen gelang bisher nicht.

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

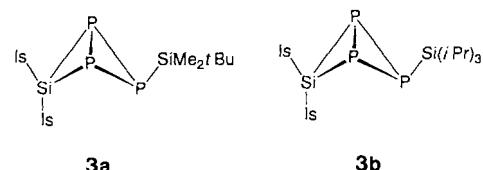
Tabelle 1. ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Daten von **2a-c**, Kopplungskonstanten *J* in Hz.

	δ(³¹ P)	¹ J(PP)	δ(²⁹ Si)	¹ J(P=Si)	¹ J(P-Si)
2a	17.7	—	178.4 (d, Si=P) 14.2 (d, Si-P)	149	—
2b	11.1	—	167.8 (d, Si=P) 20.8 (d, Si-P)	160	78
2c	72.2 (d, P=Si) 26.6 (d, PtBu ₂)	214 214	184.6 (dd)[a] —	158	—

[a] ²J(Si, P) = 43.

sierten und durch die σ-Donorgruppen am Phosphor, aktivierte P-Si-(p-p)π-Systeme **2** wider. Im Vergleich zu denen der bisher bekannten, am Phosphor- und Siliciumatom ausschließlich arylsubstituierten Phosphasilene von *Bickelhaupt* et al. ($\delta(^{31}\text{P}) = 136\text{--}93.5$)^[16] sind die Resonanzsignale der λ³σ²-P-Atome in **2** um bis zu 124.9 ppm(!) hochfeldverschoben. Die extreme Tieffeldlage der ²⁹Si-Resonanzsignale und die charakteristisch großen ¹J_{PSi}-Kopplungskonstanten lassen keinen Zweifel daran, daß dreifach koordinierte Si-Atome mit Si-P-π-Bindung vorliegen^[16]. Die ungewöhnliche Lage der Signale von **2** in den ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Spektren ist auf die starke σ-Donorwirkung der Triorganosilyl- und Di-*tert*-butylphosphanylgruppe am Phosphor zurückzuführen. Dieser Einfluß nimmt erwartungsgemäß in der Reihenfolge Si*i*Pr₃ > SiMe₂*t*Bu > PtBu₂ 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**^[10]. Die Zusammensetzung von **3a**, **b** ist durch EI-Massenspektren und korrekte Elementaranalysen gesichert^[10]. Ihre Konstitution



geht zweifelsfrei aus den NMR-Daten hervor: Die Brückenkopf-Phosphoratome ergeben im ³¹P-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 Triplet ($\delta = -257.5$ (**3a**), $\delta = -247.2$ (**3b**)). Die ²⁹Si-Gerüstatome in **3a**, **b** zeigen im ²⁹Si-NMR-Spektrum (INEPT-Pulsfolge) ein Dublett eines Triplets (X-Teil eines A₂MX-Spinsystems, A,M = ³¹P, X = ²⁹Si; $\delta = -34.3$ (**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-Diphospho-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen (76–86 Hz) und damit typisch für Siliciumatome in Dreiringen^[11].

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)π-Systeme zwischen Hauptgruppenelementen, die unter relativ milden Bedingungen P₄ abbauen. Auf diesem Wege werden formal sowohl die π- als auch die σ-Bindung der Heteroalkengruppe gespalten.

Experimentelles

2a: Eine Lösung von analysenreinem **1a**^[17] (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 ³¹P-NMR-Kontrolle auf

Vollständigkeit der Umwandlung wird Me_3SiCl (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, e 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 °C erhitzt. Dabei verblaßt die anfänglich tieforange Lösung nach hellgelb. Nach Abziehen des Solvens bei 25 °C und 10⁻² Torr wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, auf ca. 5 mL eingeeignet und zur Kristallisation bei –30 °C stehengelassen. Ausbeute: 142.9 mg (0.24 mmol, 32%) hellgelbes, mikrokristallines Pulver. Fp = 214–216 °C. **3b:** analog zu **3a**; 492 mg (0.86 mmol) **2b** liefern 223 mg (0.35 mmol, 41%) **3b** als hellgelben Feststoff. Fp = 231–232 °C.

Eingegangen am 22. März 1991 [Z 4519]

- [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. Opila, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* 9 (1990) 1459.

[2] P₄: 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; Si₄: 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 Stammssystem (H₂Si)₂P₂ 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 (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 Diisilyl(phosphanyl)fluorsilan^[5] durch Lithiierung mit nBuLi bei -78 °C in THF, anschließende Reaktion mit Me₂Si*t*BuCl, iPr₃Si-O-SO₂CF₃ bzw. *t*Bu₂PCl und wiederholte Lithiierung mit nBuLi hergestellt. Die aus Hexan bei -10 °C mehrfach umkristallisierten, analyserenreinen Verbindungen enthalten jeweils 3 Moleküle THF pro Lithiumatom.

[8] *t*Bu₂Si=P*t*Bu: U. Klingebiel, R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 265; *t*Bu₂Si=PS*t*Bu₃: N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* 124 (1991) 93.

[9] 2a: ¹H-NMR (200 MHz, 295 K, [D₆]Toluol): δ = 0.184 (d, 6H, Si-Me₂*t*Bu, ³J(PH) = 2 Hz), 1.090 (s, 9H, SiMe₂*t*Bu), 1.167–1.305 (br.m, 36H, o-CHMe₂ und p-CHMe₂), 2.757 (sept, 2H, p-CHMe₂, J(HH) = 6.7 Hz), 3.686 (br., 2H, o-CHMe₂), 3.989 (br., 2H, o-CHMe₂), 7.016 (s, 2H, arom. H), 7.027 (s, 2H, arom. H). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) 530 (M⁺, 14), 515 ((M - Me)⁺, 3), 327 ((M - Is)⁺, 15), 203 (Is⁺, 100). 2b: ¹H-NMR (200 MHz, 295 K, [D₆]Toluol): δ = 1.119–1.233 (m, 33H, CHMe₂ und SiCHMe₂), 1.361 (d, 24H, CHMe₂), J(HH) = 6.8 Hz, 2.775 (sept, 2H, CHMe₂, J(HH) = 6.8 Hz), 3.442 (br., 2H, CHMe₂), 3.644 (br., 2H, CHMe₂), 7.021 (s, 2H, arom. H), 7.074 (s, 2H, arom. H). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) 572 (M⁺, 7), 529 ((M - iPr)⁺, 3), 486 ((M - 2*t*Pr)⁺, 12), 354 ((M - Is - iPr)⁺, 8), 43 (iPr⁺, 100). 2c: ¹H-NMR (200 MHz, 295 K, [D₆]Toluol): δ = 1.265 (br., 36H, CHMe₂), 1.376 (d, 18H, tBu, ³J(PH) = 11.1 Hz), 2.814 (br., 2H, p-CHMe₂), 3.630 (br., 2H, o-CHMe₂), 3.837 (br., 2H, p-CHMe₂), 7.093 (s, 4H, arom. H). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) 560 (M⁺, 31), 503 ((M - *t*Bu)⁺, 8), 460 ((M - *t*Bu - iPr)⁺, 15), 301 ((M - Is - *t*Bu - iPr + 1)⁺, 12), 57 (iBu⁺, 100).

[10] 3a: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 0.214 (d, 3H, SiMe, ³J(PH) = 1.8 Hz), 0.353 (d, 3H, SiMe, J(PH) = 1.8 Hz), 1.107 (s, 9H, *t*Bu), 1.207 (br., 18H, CHMe₂), 1.247 (br., 18H, CHMe₂), 2.768 (br.m, 2H, p-CHMe₂), 3.588 (br.m, 2H, o-CHMe₂), 3.811 (br.m, 2H, o-CHMe₂), 6.382 (s, 2H, arom. H), 6.884 (s, 2H, arom. H). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) 592 (M⁺, 24); 3b: ¹H-NMR (200 MHz, 295 K, C₆D₆): δ = 1.127 (br., 21H, SiPr), 1.217–1.221 (br., 36H, CHMe₂), 2.773 (br., 2H, p-CHMe₂), 3.571 (br., 2H, o-CHMe₂), 3.661 (br., 2H, o-CHMe₂), 6.372 (s, 2H, arom. H), 6.892 (s, 2H, arom. H). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) 634 (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].

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

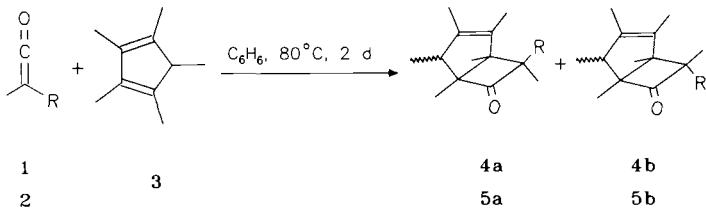
Von Michael Schmittel* und Heinke von Seggern

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der thermischen Reaktion von Ketenen mit Diene

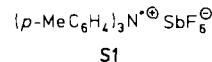
entstehen mit einer bemerkenswerten Periselektivität ausschließlich die [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte^[1]. Die Diels-Alder-Produkte werden, obwohl sie in der Regel thermodynamisch stabiler sind, nur in sehr wenigen speziellen Fällen^[2] erhalten. Eine Erklärung für diese Periselektivität wurde von Woodward und Hoffmann gegeben^[3]: 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^[4] zeigten in den letzten Jahren, daß sowohl symmetrieerlaubte 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** ($E_p = 0.91$ V) und **2** ($E_p = 1.11$ V) gewählt^[5]. 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*-MeOC₆H₄; 2, 5 : R = *p*-MeC₆H₄

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



Die langsame thermische Reaktion (2 d, 80°C) von **1** oder **2** mit **3** zu den Cyclobutanonen^[8] **4** (54%) bzw. **5** (37%) bestätigt die geringe Reaktivität der Ketene. Wie bei ver-

[*] 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. Wöhrlé* für Hilfe bei den präparativen Arbeiten. Für die Aufnahme der ^1H -NMR-NOE-Differenzspektren und für Hilfe bei der Interpretation danken wir den Herren Prof. *H. Fritz* und Dr. *D. Hunkler*.