

9H; Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.79 (m, 6H; Sn-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 74.3, 43.8, 37.3, 32.3; 32.1, 29.3, 26.4, 26.3; 26.1, 29.2, 27.4, 22.9, 22.2, 13.9, 13.5, 8.8; <sup>119</sup>Sn-NMR (25 MHz, CdCl<sub>2</sub>, 25 °C, Me<sub>2</sub>Sn): δ = -5.2. IR (Film): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3631, 2926, 1464, 1457, 1451, 1376, 1101. Korrekte Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>Sn.

Eingegangen am 25. September 1991 [Z 4930]

CAS-Registry-Nummern:

1, 82499-43-2; 2, 126531-28-0; 3, 138407-97-3; 4, 124607-17-6; 5, 104108-22-7; 6, 130708-13-3; 7, 138407-98-4; 8 (≡ 19), 4436-87-7; 9, 138408-07-8; 10, 138407-89-3; 11, 138407-99-5; 12, 138407-90-6; 13, 138408-09-0; 14, 138153-98-7; 15, 138408-00-1; 16, 138407-91-7; 17, 138408-01-2; 18, 138154-01-5; 20a, 138407-92-8; 20b, 138407-93-9; 21, 138408-02-3; 22, 138407-94-0; 23a, 138408-03-4; 23b, 138408-11-4; 24, 138407-95-1; 25, 138408-04-5; 26a, 138408-10-3; 26b, 138408-08-9; 27, 138407-96-2; 28, 138408-05-6; 29, 131343-40-3; 30, 138408-06-7.

- [1] a) J. M. Brown, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 190; b) J. M. Brown, R. G. Naik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 348; c) J. M. Brown, S. A. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 333; d) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, 2, 681; e) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2655; f) G. Stork, D. E. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1072; g) D. A. Evans, M. M. Morrissey, *ibid.* **1984**, 106, 3866; h) *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4637; i) D. A. Evans, M. DiMare, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2476.
- [2] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345. b) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596, 4129. c) M. Kitamura, K. Nagai, Y. Hsiao, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 549.
- [3] Abkürzungen: dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, PDC = Pyridiniumdichromat, NBD = Norbornadien.
- [4] Es wird über Vinylstannane berichtet, daß sie gegenüber typischen Metallhydrierkatalysatoren unreaktiv seien, siehe: a) T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 1. b) B. Joussequem, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1452. Für die Reaktion mit Dimid, siehe: A. Rahm, J. Grimeau, M. Petraud, B. Barbe, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 297.
- [5] M. Lautens, A. H. Huboux, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3105.
- [6] a) F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 53. b) F. Sato, H. Watanabe, Y. Tanaka, M. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1126. c) F. Sato, Y. Kobayashi, *Org. Syn.* **1990**, 69, 106.
- [7] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- [8] a) M. Ochiai, S. Iwaki, T. Ukita, Y. Matsuura, M. Shiro, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4606. b) J. W. Herndon, C. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6461.
- [9] Die Bildung des 1,3-syn-Produkts bei der Hydrierung eines Homodiallylkohols ist bereits früher bemerkt worden, siehe: D. H. Birtwistle, J. M. Brown, R. H. Herbert, A. P. James, K.-F. Lee, R. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 194.
- [10] I. Fleming, P. E. J. Sanderson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4229.

## Elektrostatische Aktivierung von Nucleofugen: Kationische Abgangsgruppen\*\*

Von Robert Weiß\* und Stefan Engel

Die Redoxpotentiale chinoider Oxidantien können durch kationische Substituenten drastisch zu positiven Werten verschoben werden<sup>[1]</sup>. Die Art der Abhängigkeit dieses Effektes von Zahl und räumlicher Anordnung der positiven Pole zeigte, daß er von einem F-Effekt dominiert wird<sup>[2]</sup>. Dieser äußert sich in einer Stabilisierung der dianionischen (Red-) Form der Chinone durch die kationischen Substituenten. Wegen seiner elektrostatischen Natur sollte er sich jedoch zur Stabilisierung beliebiger anionischer Systeme nutzen lassen, was von direkter Bedeutung für die elektrostatische Aktivierung anionischer Nucleofuge bei S<sub>N</sub>-Reaktionen sein könnte.

Wir berichten nun über poly-oniosubstituierte Phosphorverbindungen, bei denen erstmals kationische Abgangsgruppen auftreten. Aufgrund unserer Erfahrungen mit chinoiden Systemen<sup>[3]</sup> wurde die Poly-Oniosubstitution mit 4-Dime-

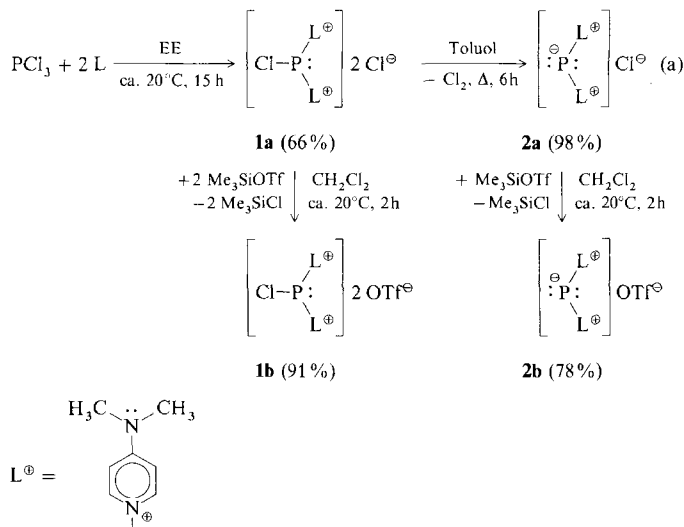
Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–7 [a].

<b>1a</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3100 (w), 1645 (ss), 1570 (s), 1410 (w), 1220 (w), 830 (m); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.17 (s, 12H), 7.47 (AA'BB', 8H)
<b>1b</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3100 (w), 1650 (s), 1570 (s); 1405 (w), 1280 (s), 1215 (ss); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.31 (s, 12H), 7.67 (AA'BB', 8H); 830 (w)
<b>2a</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3050 (w), 1640 (ss), 1560 (ss), 1400 (s), 1210 (s), 825 (s); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.23 (s, 12H), 7.56 (AA'BB', 8H)
<b>2b</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3080 (w), 1650 (ss), 1550 (ss), 1405 (m), 1270 (ss), 1220 (s), 835 (w); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.17 (s, 12H), 7.41 (AA'BB', 8H); <sup>31</sup> P-NMR (400 MHz, CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , 26 °C, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ): δ = -20.06
<b>2c</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3060 (w), 1630 (ss), 1550 (ss), 1400 (m), 1200 (s), 800 (s); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.17 (s, 12H), 7.49 (AA'BB', 8H); UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): λ[nm] = 215, 275
<b>2d</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3050 (w), 1640 (ss), 1560 (ss), 1200 (s), 785 (m); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.21 (s, 12H), 7.50 (AA'BB', 8H); UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): λ[nm] = 278, 362
<b>4b</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3060 (w), 1640 (s), 1560 (s), 1400 (m), 1270 (ss), 1210 (ss), 1025 (s), 830 (w); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.20 (s, 12H), 4.00 (d, <sup>2</sup> J(P, H) = 14 Hz, 3H), 7.47 (AA'BB', 8H)
<b>5</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3060 (w), 1640 (ss), 1560 (ss), 1210 (w), 1030 (m), 810 (m); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.25 (s, 12H), 7.50 (AA'BB', 8H)
<b>7</b> : IR: ν[cm <sup>-1</sup> ] = 3090 (w), 1630 (ss), 1560 (ss), 1400 (m), 1270 (ss), 1205 (ss), 1110 (m), 820 (m); <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.21 (d, 12H), 7.47 (AA'BB', 8H); <sup>31</sup> P-NMR (400 MHz, CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , 26 °C, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ): δ = -19.08

[a] Alle IR-Spektren wurden in Nujol aufgenommen; alle NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und 25 °C in CD<sub>3</sub>CN mit TMS als Standard gemessen.

thylaminopyridin (DMAP)<sup>[4]</sup> (in den Reaktionsgleichungen als L bezeichnet) durchgeführt.

Die Umsetzung von PCl<sub>3</sub> mit zwei Moläquivalenten DMAP in Essigester (EE) gemäß Gleichung (a) liefert glatt das bis-oniosubstituierte Phosphan **1a** als isolierbares, hygroskopisches Salz (spektroskopische Daten dieser und aller weiteren neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Die Dikationstruktur von **1a** ergibt sich aus der quantitativen Überführung in das analysenreine Bis(trifluormethansulfonat) (Bis(triflat)) **1b** mit Me<sub>3</sub>SiOTf (OTf = O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>).

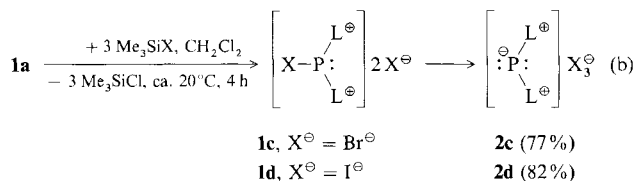


**1a** verliert sowohl in Substanz als auch in Lösung bei Raumtemperatur langsam, bei Erhitzen rasch ein Äquivalent Chlor. Es resultiert das neuartige Bis(onio)phosphid **2a**, das durch Anionenaustausch mit Me<sub>3</sub>SiOTf in das entsprechende Triflat **2b** überführt werden kann. Der spontane Halogenverlust ist als S<sub>N</sub>2(Cl)-Reaktion mit Redoxcharakter zu deuten, wobei das Bis(onio)phosphid als effektives *kationisches* Nucleofug fungiert. Tauscht man das ionisch und kovalent gebundene Chlor in **1a** vollständig gegen Brom oder Iod aus [Gl. (b)], so entstehen über die nicht isolierbaren Dikationsalze **1c, d** bereits bei Raumtemperatur in einer analogen S<sub>N</sub>2(Hal)-Reaktion spontan die stabilen Trihalogenide **2c, d** in hohen Ausbeuten.

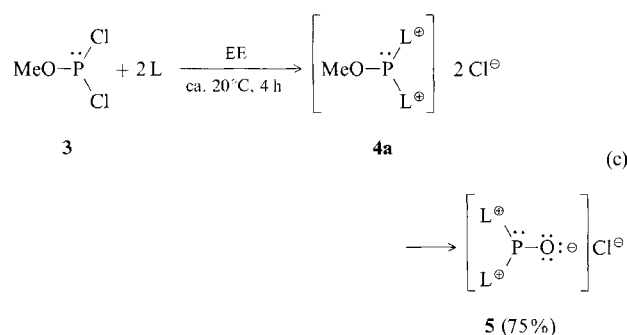
[\*] Prof. Dr. R. Weiß, Dr. S. Engel  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

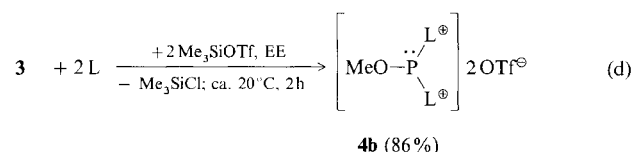
Die in den Gleichungen (a) und (b) zusammengefaßte Reduktion  $P^{III} \rightarrow P^I$  ist präzedenzlos. Sie bezieht ihre Triebkraft aus der optimalen Stabilisierung des Phosphidzentrums in den Salzen **2** durch die  $-F$ - und  $-I$ -Effekte der kationischen Substituenten. Eine Steigerung der Nucleofugie der



neuartigen Austrittsgruppe **2** sollte durch Erhöhung der Oxidationsstufe des Phosphors möglich sein. Dieser Gedanke wurde an analog zu **2** konzipierten Derivaten der phosphorigen bzw. der Phosphorsäure verfolgt. Beim Versuch, aus Methylchlorphosphit **3** und zwei Äquivalenten DMAP das zu **1** analoge methoxisubstituierte Dikationsalz **4** zu synthetisieren, wurde bei Raumtemperatur ausschließlich das strukturell ebenfalls neuartige Bis(onio)phosphit **5** als stabiles Salz erhalten [Gl. (c)].

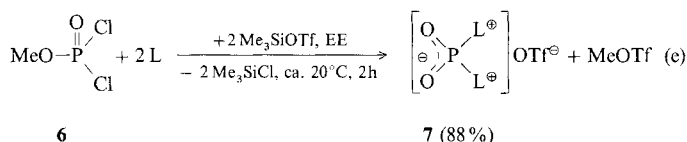


Unter dem aktivierenden Einfluß der Oniosubstituenten erfolgt dabei eine Demethylierung nach Art der Arbuzov-Reaktion bereits auf der Stufe eines dreibindigen Phosphor(III)-Derivats. Daß bei dieser  $S_N$ -Reaktion die C-O- und nicht die P-O-Bindung in **4a** gespalten wird, ist durch die relativen Polaritäten und Bindungsstärken dieser Element-Element-Bindungen festgelegt. Führt man gemäß Gleichung (d) dieselbe Reaktion in Gegenwart von zwei Moläquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  durch, so erhält man in guten Ausbeuten das entsprechende Dikationsalz **4b**.



Die Existenzfähigkeit dieses Bis(triflats) belegt, daß die kationische Austrittsgruppe in **4** ein besseres Nucleofug als  $\text{Cl}^\ominus$ , aber ein schlechteres als  $\text{OTf}^\ominus$  ist. Setzt man nun das **3** entsprechende Phosphor(v)-Derivat **6** gemäß Gleichung (e) mit DMAP um<sup>[5, 6]</sup>, so erhält man bereits bei Raumtemperatur direkt als einziges Produkt das Bis(onio)phosphattriflat **7**<sup>[7]</sup> neben einem in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) nachweisbaren und quantitativ abfangbaren Moläquivalent Methyltriflat. Letzteres Reaktionsprodukt entstammt einer „Arbuzov-Reaktion“, bei der das Triflat-Ion als Nucleophil und das Bis-

(onio)phosphat-Ion in **7** als kationische Austrittsgruppe fungieren.



Bei dieser bemerkenswerten Entalkylierungsreaktion ist das Kation im Salz **7** ein *besseres* Nucleofug als das Triflat-Ion. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die elektrostatische Stabilisierung der Elektronendichte eines Nucleofugs durch zwei benachbarte Oniosubstituenten äußerst effektiv ist. Es ist absehbar, daß die Methode auf andere Elementkombinationen und Ladungsstufen ausgedehnt werden kann und sich die Nucleofugie noch weiter steigern läßt.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Aufgrund der ausgeprägten Hygroskopie der Proben wurde auf Schmelzpunktbestimmungen verzichtet. Alle aufgeführten Substanzen ergeben korrekte Elementaranalysen.

Zur Darstellung der Chloride wird DMAP (20 mmol) in 100 mL EE (oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vorgelegt und mit 10 mmol P-Cl-Verbindung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei 0.01 Torr getrocknet. — **2** erhält man durch langsames Zutropfen einer Lösung von 10 mmol DMAP in 75 mL EE zu einer Lösung von 5 mmol  $\text{PCl}_3$  in 5 mL EE.

Zur Darstellung der Triflate legt man DMAP mit der entsprechenden Menge  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  vor.

Eingegangen am 24. April 1991 [Z 4590]

- [1] R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 917.
- [2] „Feld“ wird hier im Sinne einer Through-Space-Wechselwirkung verwendet.
- [3] S. Engel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [4] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 569.
- [5] D. R. Cowsar, D. H. Lewis, G. W. Whitehead, *Gov. Rep. Announce Index (U.S.)* **1978**, 18, 265; *Chem. Abstr.* **1978**, 90, P 109 134f.
- [6] M. Wakselman, E. Guibe-Jampel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 1521.
- [7] H. P. Daskalov, M. Sekine, T. Hata, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3899.

## Ein neuer Herstellungsweg für Fullerene\*\*

Von Gregor Peters und Martin Jansen\*

Die unter dem Begriff Fullerene<sup>[1]</sup> zusammengefaßten, nur aus Kohlenstoff bestehenden Moleküle  $\text{C}_n$  mit  $n = 28-94$ <sup>[2]</sup> sind neben Graphit und Diamant eine dritte allotrope Form, oder genauer Formfamilie, des Kohlenstoffs<sup>[3]</sup>. Sie bieten faszinierende Perspektiven sowohl für die Grundlagen- als auch für die anwendungsbezogene Forschung: Der Bogen spannt sich von einem Einsatz als Werkstoff oder Katalysator in unveränderter Form über die Umsetzung mit Metallen und Nichtmetallen in fester Phase oder die dreidimensionale Vernetzung zu porösen Festkörpern bis hin zu vielfältig denkbaren electrocyclicischen Reaktionen des olefinähnlichen Fullerenensystems<sup>[4]</sup>. Gegenwärtig wird die Wei-

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. G. Peters  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.