

( $\delta = 141.85$ ) bei wesentlich tieferem Feld als alle anderen ylidischen C-Atome von ringförmigen Acylyliden wie z.B. **12** (vgl. auch analoge Verbindungen in der folgenden Zusschrift). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal erscheint bei  $\delta = +8.34$ . Dieser Wert liegt erheblich tiefer als in anderen Acylyliden mit Vierringstruktur (vgl. **10** und **12** sowie Lit.<sup>[8,9]</sup>).

Die mittlere CO-Gruppe von **9** ist sehr reaktiv<sup>[4]</sup>. Wir haben deshalb **7** mit nur einem Äquivalent **8** oxidiert. Dabei reagiert das gebildete **9** mit noch nicht oxidiertem **7** zu **10** (Ausbeute 95–98 %, Tabelle 1)<sup>[10]</sup>. Folgerichtig erhält man **10** auch durch Umsetzung von **9** mit **7**. **10** ist ein doppeltes cyclisches Bis(acyl)ylid, das man von Ethylentetracarbonsäure ableiten kann. Es läßt sich durch mehrere mesomere Grenzformeln beschreiben.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von **10** (Abb. 2)<sup>[11]</sup> liegen die C-Atome der beiden über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehenden Vierringe in einer Ebene. Die beiden Vierringebenen sind jedoch um 3.2 pm paral-

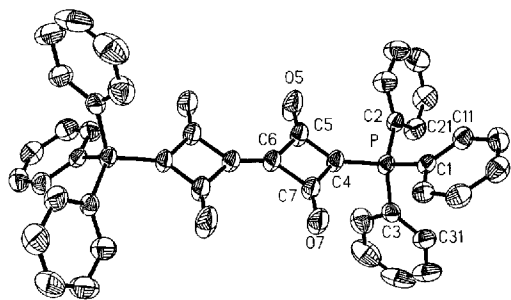


Abb. 2. Molekülstruktur von **10** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C4–C5 144.6(2), C4–C7 145.4(2), C5–C6 151.0(2), C6–C7 151.3(2), C6–C6a 132.8(3), C7–O7 121.6(2), C5–O5 120.9(2), C4–P 173.9(2); P–C4–C5 135.5(1), P–C4–C7 132.4(1), C5–C4–C7 91.9(1), C4–C5–C6 90.7(1), C4–C5–O5 136.4(2), C6–C5–O5 132.9(2), C5–C6–C7 87.1(1), C4–C7–C6 90.3(1), C4–C7–O7 136.0(2), C6–C7–O7 133.8(2).

lel zueinander verschoben. Die C-Atome C6 und C6a liegen 132.8(3) pm auseinander (normale Doppelbindungslänge)<sup>[12]</sup>. Die C–C–Abstände und Innenwinkel im Vierring sind mit denen von **9** vergleichbar. Die Abstände der P-substituierten C-Atome zu den O-substituierten Nachbaratomen sind fast gleich lang, was eine vollständige Delokalisierung des ylidischen Elektronenpaares anzeigt. Die Bindungen C5–C6 und C7–C6 sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang. Wiederum sind alle Substituenten an beiden Vierringen Z-ständig zur Ringebene abgelenkt (Diederwinkel: P–C4–C7–O7 4.8°, P–C4–C5–O5 4.4°, O5–C5–C6–C6a 1.3°, O7–C7–C6–C6a 2.0°).

**10** läßt sich als Dienophil in Diels–Alder-Reaktionen einsetzen. Mit 2,3-Dimethylbutadien **11** entsteht z.B. durch 24 h Erhitzen in Nitrobenzol in 58 % Ausbeute die doppelt spirocyclische Verbindung **12** (Tabelle 1) mit zwei benachbarten Cyclobutandionringen mit Bis(acyl)ylid-Charakter. Mit dem Studium der Photochemie und des komplexbildenden Verhaltens der Cyclobutandione und -trione sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 30. Juni 1993 [Z 6179]

ermittelt: monokline Zelle,  $a = 1281.5(1)$ ,  $b = 1067.6(1)$ ,  $c = 1298.3(1)$  pm,  $\beta = 92.24(1)^\circ$ ,  $V = 1774.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$  [Nr. 14],  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.341$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 744$  e,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.67$  cm<sup>-1</sup>,  $\theta$ - $\theta$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 13$ ,  $0 \leq l \leq 16$ ; von 3510 unabhängigen Reflexen wurden 2963 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXTL-PLUS); alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert:  $R(R_w) = 0.0357$  (0.0357, mit  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ); 295 Parameter; maximale Restelektronendichten:  $+0.29/-0.29 \times 10^6$  e pm<sup>-3</sup>. Siehe auch [11b].

[7] Über Röntgenstrukturanalysen geladener Quadratsäurederivate vgl. G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1227–1260.

[8] H. J. Bestmann, B. Siegel, G. Schmid, *Chem. Lett.* **1986**, 9, 1529–1530.

[9] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3842.

[10] Vgl. dazu auch die Oxidation von Yliden mit Sauerstoff: H. J. Bestmann, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1899–1908.

[11] a) Kristallstrukturanalyse von **10**:  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2$ ,  $M_r = 684.67$ ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 22^\circ\text{C}$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: triklinische Zelle,  $a = 928.1(1)$ ,  $b = 931.3(1)$ ,  $c = 995.5(1)$  pm,  $\alpha = 81.62(1)$ ,  $\beta = 86.93(1)$ ,  $\gamma = 88.03(1)^\circ$ ,  $V = 849.73 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P(-1)$  [Nr. 2],  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.338$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 356$  e,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.67$  cm<sup>-1</sup>,  $\theta$ - $2\theta$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 11$ ; von 2977 unabhängigen Reflexen wurden 2608 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76); alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert;  $R(R_w) = 0.0356$  (0.0341, mit  $w = 1.766/\sigma^2(F_o)$ ); 286 Parameter; maximale Restelektronendichten:  $+0.25/-0.27 \times 10^6$  e pm<sup>-3</sup>. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[12] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.

## Trimeres Ketenyliden(triphenyl)phosphoran, ein Hybrid zwischen Aren und Ylid\*\*

Von Hans Jürgen Bestmann\*, Thomas G. Fürst und Annette Schier

Die Beschäftigung mit dem Dimer von Ketenyliden(triphenyl)phosphoran **1**<sup>[1,2]</sup> führt zu der Frage, ob es möglich ist, auch ein cyclisches Trimer **6** herzustellen. Diese Verbindung wäre deshalb interessant, weil sie entweder ein Trisylid, **6a**, ein Cyclohexatrien mit alternierenden Doppelbindungen, **6b**, oder ein push-pull-Aren, **6c**, sein könnte. Oder sind alle drei Formen mesomere Grenzstrukturen von **6**?

Wir gelangten auf folgendem Wege zu **6**: Das aus **1** und HCl 2 darstellbare Salz **3**<sup>[1]</sup> wurde mit 1 (achtfacher Überschuß) 16 h in Dichlormethan unter Rückfluß umgesetzt. Man erhält in 30 % Ausbeute schwach gelbe Kristalle des gewünschten Trimers von **1**. Wir nehmen an, daß **1** mit **3** primär zu **4** reagiert, das durch 1,6-Cyclisierung in **5** über-

[1] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 274–277.

[2] J. J. Daly, P. Weatherly, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1703.

[3] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 275–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 268.

[4] A. H. Schmidt, A. Aimene, M. Hoch, *Synthesis* **1984**, 436.

[5] F. A. Davis, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 360–363.

[6] Kristallstrukturanalyse von **9**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ ,  $M_r = 358.37$ ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 22^\circ\text{C}$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. T. G. Fürst  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85 68 64

Dr. A. Schier  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

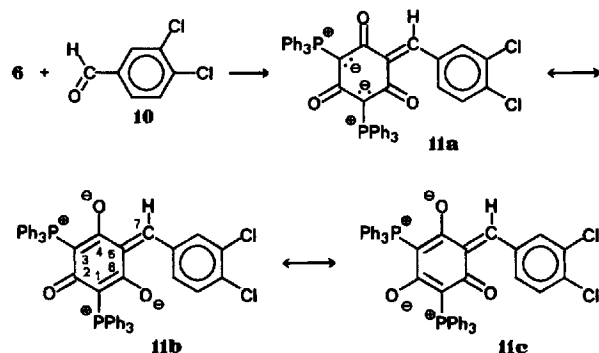
[\*\*] Wir danken Herrn J. Riede für die Messung der kristallographischen Datensätze.



Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **6**, **8**, **9**, **11**, **13**, **16**, **18** und **19**.

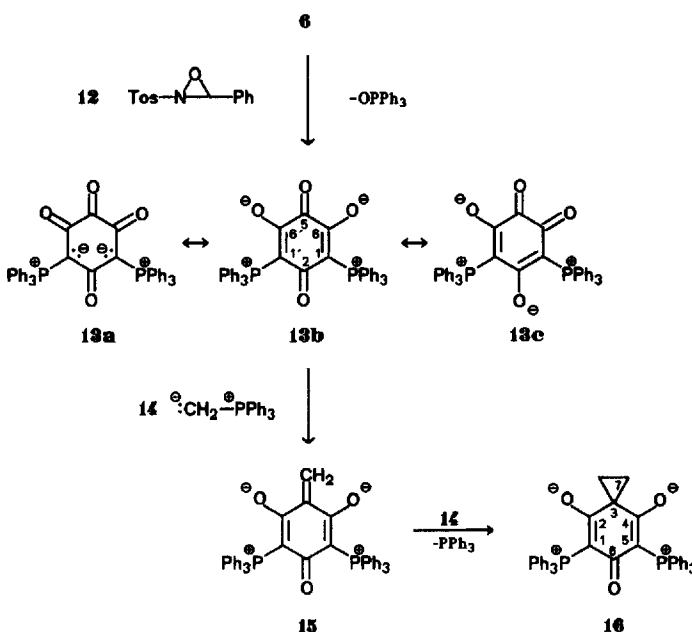
<b>6</b> : farblose Nadeln; Schmp. 300 °C (Zers.); $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C): $\delta$ = 184.4 (s; C2, C4, C6), 74.4 (dt, $^1J(\text{C,P})$ = 116.0 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 9.9 Hz; C1, C3, C5); $^{31}\text{P}$ -NMR (161.7 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +13.73.
<b>8</b> : Schmp. 262–265 °C (Zers.); $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C): $\delta$ = 182.69 (s; C2, C6), 179.83 (s; C4), 84.74 (dt, $^1J(\text{C,P})$ = 108.3 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 7.6 Hz; C3, C5), 84.36 (dt, $^1J(\text{C,P})$ = 119.0 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 9.2 Hz; C1), 64.23 (s; $\text{CH}_3$ ); $^{31}\text{P}$ -NMR (40.48 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +13.56.
<b>9</b> : Schmp. 230–240 °C (Zers.); $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C): $\delta$ = 180.01 (s; C6), 178.01 (s; C2, C4), 97.45 (dt, $^1J(\text{C,P})$ = 105.3 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 6.1 Hz; C1, C5), 88.00 (dt, $^1J(\text{C,P})$ = 111.4 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 9.2 Hz; C3), 64.68 (s; $\text{CH}_3$ ); $^{31}\text{P}$ -NMR (40.48 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +14.86 (t, $^4J(\text{P,P})$ = 5.1 Hz), +14.26 (d, $^4J(\text{P,P})$ = 5.1 Hz).
<b>11</b> : Gelbe Kristalle; Schmp. 287 °C (Zers.); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 1635, 1570, 1545, 1496 $\text{cm}^{-1}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C): $\delta$ = 186.01 (t, $^2J(\text{C,P})$ = 6.1 Hz; C2), 183.89, 181.84 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 6.1 Hz; C4, C6), 138.43 (t, $^3J(\text{C,P})$ = 11.4 Hz; C5), 137.33 (s; C7), 80.19, 77.77 (dd, $^1J(\text{C,P})$ = 109.8 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 7.6 Hz; C1, C3); $^{31}\text{P}$ (161.7 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +14.39 (d, $^4J(\text{P,P})$ = 9.2 Hz), +14.22 (d, $^4J(\text{P,P})$ = 9.2 Hz).
<b>13</b> : Orange-rote Kristalle; Schmp. 320–340 °C (Zers.); $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ + $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C): $\delta$ = 186.94 (t, $^2J(\text{C,P})$ = 5.3 Hz; C2), 184.36 (t, $^3J(\text{C,P})$ = 14.5 Hz; C5), 175.15 (s; C6, C6a), 83.05 (dd, $^1J(\text{C,P})$ = 105.3 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 9.2 Hz; C1, C1a); $^{31}\text{P}$ -NMR (40.48 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +13.83.
<b>16</b> : Farblose Kristalle; Schmp. 240 °C (Zers.); $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta$ = 191.77 (s; C2, C4), 186.93 (t, $^3J(\text{C,P})$ = 6.1 Hz; C6), 78.81 (dd, $^1J(\text{C,P})$ = 112.9 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 7.7 Hz; C1, C5), 36.85 (t, $^3J(\text{C,P})$ = 12.2 Hz; C3), 22.72 (s; C7); $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, 4 $\text{CDCl}_3$ + $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C): $\delta$ = 1.41 (s; $\text{CH}_2$ ); $^{31}\text{P}$ -NMR (161.7 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +13.58.
<b>18</b> : Farblose Kristalle; Schmp. 245 °C (Zers.); $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta$ = 185.50, 185.56 (s; C2, C4), 186.06 (t, $^2J(\text{C,P})$ = 6.1 Hz; C6), 78.33, 78.10 (2 x dd, $^1J(\text{C,P})$ = 112.9 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 7.6 Hz und $^1J(\text{C,P})$ = 111.4 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 9.2 Hz; C1, C5), 51.30 (t, $^3J(\text{C,P})$ = 12.2 Hz; C3), 38.74, 41.44 (2 s; C7, C8); $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta$ = 4.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz), 3.96 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz); $^{31}\text{P}$ -NMR (40.48 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = +13.05.
<b>19</b> : Farblose Kristalle; Schmp. 301–302 °C (Zers.); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 1660, 1595, 1570 $\text{cm}^{-1}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR (100.4 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta$ = 196.08 (t, $^2J(\text{C,P})$ = 9.1 Hz; C5), 187.39 (dd, $^3J(\text{C,P})$ = 19.9 Hz, $^2J(\text{C,P})$ = 6.1 Hz; C2, C3), 67.32 (dd, $^1J(\text{C,P})$ = 112.2 Hz, $^3J(\text{C,P})$ = 3.8 Hz; C1, C4); $^{31}\text{P}$ -NMR (40.48 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta$ = 8.77.

**6** wurde mit ein bis drei Äquivalenten Trifluormethylsulfonsäuremethylester **7** als Methylierungsmittel umgesetzt. Dabei tritt eine einfache O-Methylierung zu **8** und eine zweifache zu **9** ein. Auch mit einem großen Überschuß von **7** war eine dritte Methylierung nicht zu erreichen. Im Vergleich zu **6** werden die Signale der C-Atome, die die O-Methylgruppe tragen, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum um  $\Delta\delta$  = 5–6 nach höherem Feld verschoben, während die Verschiebung bei den nicht methylierten C-O-Kohlenstoffatomen etwas geringer ausfällt. In umgekehrter Richtung und in stärkerem Maße verläuft die Verschiebung der Signale der ylidischen C-Atome, was auf eine erwartete Verminderung der Ladungsdichte an diesen Atomen hindeutet (Tabelle 1).



Von besonderem Interesse war die Frage, inwieweit **6** noch Ylid-Charakter hat. Mit aromatischen Aldehyden geht **6** eine Wittig-Reaktion ein (mehrere Tage in siedendem Toluol). Mehrfachcarbonylolefinierungen waren jedoch nicht möglich. Man erhält z.B. mit 3,4-Dichlorbenzaldehyd **10** in 91 % Ausbeute die Verbindung **11**, die mit den mesomeren Grenzstrukturen **11b** und **11c** (als *p*- bzw. *o*-Chinonmethid) beschrieben werden kann.

**6** konnte mit *N*-*p*-Tolylsulfon(phenyl)oxaziridin **12**<sup>[8]</sup> zu **13** oxidiert werden (92 % Ausb.), das als *p*- und *o*-Chinon **13b** ↔ **13c** beschrieben werden kann. Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von **13** zeigt Abbildung 3<sup>[9]</sup>.



Die orangefarbene Verbindung **13**, die ebenfalls mit einem Äquivalent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert, zeigt  $C_s$ -Symmetrie und hat deutlich *p*-chinoiden Charakter (**13b**). Die Bindung C1–C6 ist mit 140.3(4) pm deutlich kürzer als C1–C2 und C5–C6, jedoch länger als die entsprechenden Bindungen in substituierten Benzochinonen (134.9 pm)<sup>[5]</sup>. C1–C2 (144.4(3) pm) ist mit der entsprechenden Bindung in **6** vergleichbar, während C5–C6 (155.6(3) pm) wiederum länger ist als die entsprechenden Bindungen im *p*-Chinon (147.8 pm). Derartig große  $C_{\text{sp}^2}$ – $C_{\text{sp}^2}$ -Bindungslängen findet man auch in den Salzen der Oxalsäure (Monosalz 154.9, Disalz 156.4 pm)<sup>[5]</sup>.

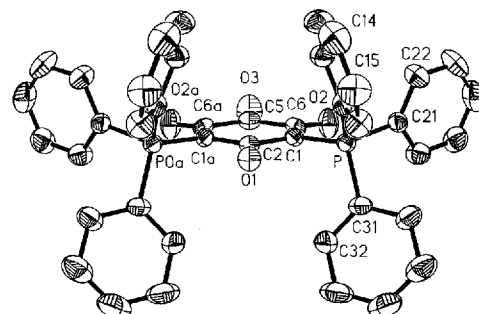
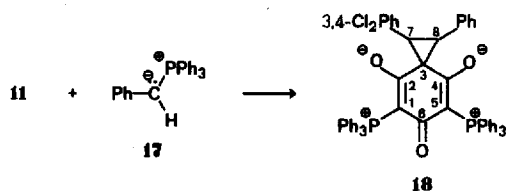


Abb. 3. Molekülstruktur von **13** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C1–C2 144.4(3), C1–C6 140.3(4), C5–C6 155.6(3), C2–O1 125.2(4), C5–O3 119.1(5), C6–O2 123.6(3), P–C1 175.1(3); P–C1–C6 123.0(2), P–C1–C2 114.2(2), C2–C1–C6 122.8(3), C1–C2–C1a 121.6(4), C1–C2–O1 119.2(3), C6–C5–C6a 120.3(4), C6–C5–O3 119.8(2), O2–C6–C1 129.0(3), O2–C6–C5 114.8(3), C1–C6–C5 116.1(3).

Der zentrale Sechsring in **13** ist in guter Näherung planar. Die Summe der Innenwinkel beträgt  $719.7^\circ$ . Die Faltungswinkel der Ebenen C1, C2, C1a, und C6, C5, C6a zur Bezugsebene C1, C6, C1a, C6a betragen nur  $3.6^\circ$  bzw.  $2.2^\circ$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **13** (Tabelle 1) zeigen erwartungsgemäß eine Hochfeldverschiebung der Signale der Carbonylgruppen von C2 über C5 nach C6/C6a. Die Signale von C1/C1a sind (wie bei **11**) gegenüber denen von **6** zu tiefem Feld verschoben. Die Röntgenstrukturanalyse und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen, daß der mesomeren Grenzform **13b** das größte Gewicht zukommt.

Erwartungsgemäß ist die Carbonylgruppe an C5 in **13** sehr reaktionsfähig. Sie geht eine Wittig-Reaktion mit Methylene(triphenyl)phosphoran **14** ein. Man isoliert jedoch nicht **15** sondern, unter Abspaltung von Triphenylphosphan, die spirocyclische Verbindung **16** (92% Ausb.). Man kann davon ausgehen, daß zunächst **15** gebildet wird, das dann als Chinonmethid mit einer sehr elektronenarmen Doppelbindung mit einem weiteren Molekül **14** in bekannter Weise<sup>[10]</sup> zu **16** reagiert. Folgerichtig gelang es, **11** mit dem Ylid **17** zu **18** umzusetzen (83% Ausb.). Dabei entsteht nur ein Diastereomer. Aufgrund der Kopplungskonstanten der Protonen am Dreiring im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.85\text{ Hz}$ ) nehmen wir an, daß es sich hierbei um die *trans*-Verbindung handelt.



Oxidiert man **13** mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}$ , so entsteht das bis(ylidische) Cyclopentantrion **19** (92% Ausb.), das man durch die mesomeren Formen **19a**–**19c** beschreiben kann, wobei nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4) und den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen **19b** wohl das stärkste Gewicht zukommt<sup>[11]</sup>. Die

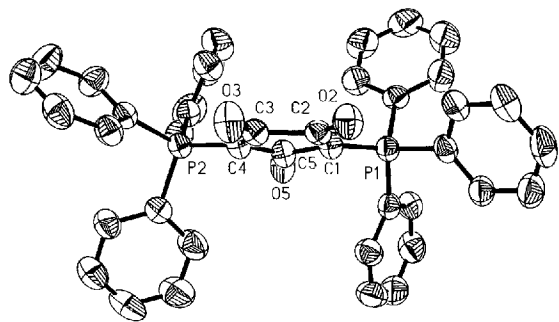
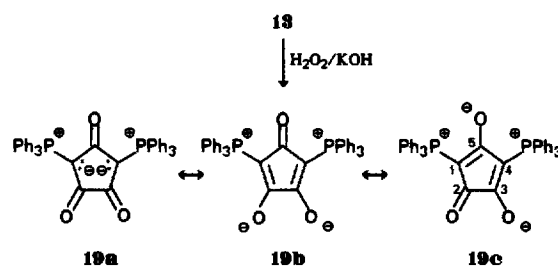


Abb. 4. Molekülstruktur von **19** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln  $[\circ]$ : C1–C2 141.6(5), C2–C3 156.5(5), C3–C4 143.0(5), C4–C5 144.4(5), C1–C5 145.4(5), C1–P1 171.9(4), C2–O2 122.4(4), C3–O3 121.9(4), C4–P2 173.0(4), C5–O5 124.4(4), C2–C1–P1 132.6(3), C5–C1–P1 118.8(3), C5–C1–C2 108.5(3), C1–C2–O2 131.8(3), C3–C2–O2 121.4(3), C3–C2–C1 106.8(3), C2–C3–O3 121.2(3), C4–C3–O3 132.7(3), C2–C3–C4 106.1(3), C3–C4–P2 132.7(3), C5–C4–P2 118.5(3), C3–C4–C5 108.6(3), C1–C5–O5 124.3(3), C4–C5–O5 125.8(3), C1–C5–C4 109.9(3).

Bindungslängen C1–C2 (141.6(5) pm) und C3–C4 (143.0(5) pm) sind am kürzesten, aber länger als C1–C6 (140.3(4) pm) in **13**. Die Abstände C1–C5 und C5–C4 sind mit 145.4(5) bzw. 144.4(5) pm vergleichbar mit denen von C5–C6 (144.7(1) pm) und C6–C1 (145.6(1) pm) in **6**. Wieder-

um sehr auffällig ist der Abstand C2–C3 (156.5(5) pm) zwischen den vicinalen Carbonylgruppen, der noch länger ausfällt als in **13** (155.6(3) pm).



Die hier beschriebenen „cyclischen Acylylide“ zersetzen sich am Schmelzpunkt. Mit einem genauen Studium der Thermolyse sind wir beschäftigt. Besonders erscheint uns die Zersetzung des Trimers **6** von Interesse, da dabei unter Abspaltung von drei Äquivalenten Triphenylphosphanoxid ein  $\text{C}_6$ -Kohlenstoff oder dessen Folgeprodukte entstehen könnten.

Eingegangen am 30. Juni 1993 [Z 6180]

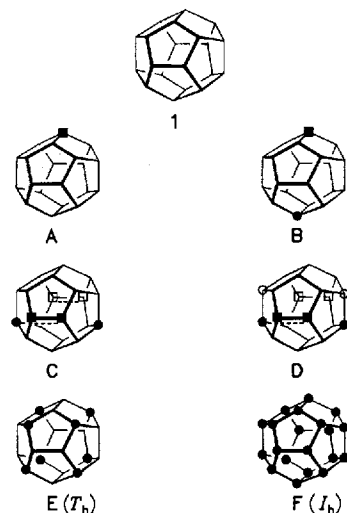
- [1] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 275–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 268.
- [2] H. J. Bestmann, T. G. Fürst, A. Schier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 12.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **6**:  $\text{C}_{60}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{P}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 991.88$ ; Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ); Graphit-Monochromator;  $T = -50^\circ\text{C}$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: triklinische Zelle,  $a = 905.8(1)$ ,  $b = 1432.3(2)$ ,  $c = 1950.0(2)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 93.85(1)$ ,  $\beta = 90.10(1)$ ,  $\gamma = 92.10(1)^\circ$ ,  $V = 2522.46 \times 10^6\text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $P(-1)$  [Nr. 2],  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.306\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1032\text{ e}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.66\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $0 \leq h \leq 9$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-20 \leq l \leq 20$ ; von 6190 unabhängigen Reflexen wurden 4526 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76); alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome (ausgenommen die des Solvensmoleküls) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit fixierten Auslenkungsparametern verfeinert [ $U_{\text{isot}} = 0.05\text{ \AA}^2$ ];  $R$  ( $R_w$ ) = 0.0615 (0.0550, mit  $w = 2.681/\sigma^2(F_o)$ ); 622 Parameter; maximale Restelektronendichten:  $+0.72/-0.70 \times 10^6\text{ e cm}^{-3}$ . Siehe auch [11b].
- [4] Zum Begriff des Faltungswinkels vgl. G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 819–824.
- [5] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [6] J. J. Wolff, S. F. Nelsen, D. R. Powell, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5908–5911; J. J. Wolff, S. F. Nelsen, P. A. Petillo, D. R. Powell, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1719–1725.
- [7] J. J. Wolff, S. F. Nelsen, D. R. Powell, J. M. Desper, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1727–1731.
- [8] F. A. Davis, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 360–363.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **13**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 745.58$ ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ); Graphit-Monochromator;  $T = 22^\circ\text{C}$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: orthorhombische Zelle,  $a = 2083.5(1)$ ,  $b = 949.9(1)$ ,  $c = 917.0(1)\text{ pm}$ ,  $V = 1814.8 \times 10^6\text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $Pmn2_1$  [Nr. 31],  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.364\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 772\text{ e}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.06\text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $0 \leq h \leq 26$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-11 \leq l \leq 11$ ; von 2156 unabhängigen Reflexen wurden 1981 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung und Verfeinerung siehe [3]; alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der des fehlgeordneten Solvensmoleküls) wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome (mit Ausnahme der des Solvensmoleküls) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit fixierten Auslenkungsparametern [ $U_{\text{isot}} = 0.05\text{ \AA}^2$ ] verfeinert;  $R$  ( $R_w$ ) = 0.0523 (0.0509, mit  $w = 3.908/\sigma^2(F_o)$ ), [ $R$  ( $R_w$ ) = für inverses Modell 0.0527 (0.0515)]; 235 Parameter; maximale Restelektronendichten:  $+1.16/-1.69 \times 10^6\text{ e cm}^{-3}$  (lokalisiert am fehlgeordneten Solvensmolekül). Siehe auch [11b].
- [10] H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 154–155; H. J. Bestmann, G. Schmid, L. Kisielowski, *Isr. J. Chem.* **1981**, *22*, 45–52.

[11] a) Kristallstrukturanalyse von **19**:  $C_{41}H_{30}O_3P_3 \cdot CH_2Cl_2$ ,  $M_r = 717.57$ ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 22^\circ C$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: triklin Zelle,  $a = 885.0(1)$ ,  $b = 1078.0(1)$ ,  $c = 1906.7(1)$  pm,  $\alpha = 93.67(1)$ ,  $\beta = 93.46(1)$ ,  $\gamma = 90.62(1)$ ,  $V = 1811.81 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P(-1)$  [Nr. 2],  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 744$  e,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 3.02$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $0 \leq l \leq 23$ ; von 6230 unabhängigen Reflexen wurden 4938 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXTL-PLUS); alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der des fehlgeordneten Solvensmoleküls) wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome (mit Ausnahme der des Solvensmoleküls) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit fixierten Auslenkungsparametern [ $U_{\text{isot.}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ ] verfeinert;  $R(R_w) = 0.0590$  (0.0590, mit  $w = 1.00/\sigma^2(F_o)$ ); 286 Parameter; maximale Restelexendichten:  $+0.34/-0.43 \times 10^5$  e pm<sup>-3</sup>. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: ein verbesserter Zugang zum $C_{20}H_{20}$ -Grundgerüst sowie partielle und totale Funktionalisierungen – existiert $C_{20}$ -Fulleren?\*\*\*

Von Fabian Wahl, Jürgen Wörth und Horst Prinzbach\*

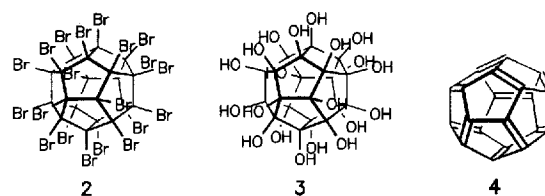
Das  $I_h$ -symmetrische, pentagonale Dodecahedran **1** ist ein reizvoller Kohlenwasserstoff<sup>[1]</sup>; mit den Möglichkeiten der chemischen Modifizierung erschließen sich zahlreiche neue präparative und theoretische Aspekte<sup>[2]</sup>. Monofunktionalisierungen von **1** (A) und gezielte 1,16-Difunktionalisierungen (B) sind nach Arbeiten von Paquette et al. und Olah



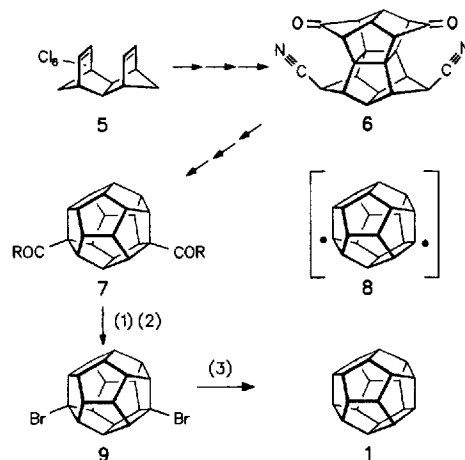
[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. F. Wahl, Dr. J. Wörth  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Wir danken Dr. H.-D. Beckhaus (Freiburg) für Hilfe bei den Kraftfeldrechnungen, Doz. Dr. E. Campbell (Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin-Adlershof) für Laserdesorption/Time-of-Flight(LDToF)-Massenspektren, Dr. W. Vetter (Ciba-Geigy AG, Basel) für Bemühungen um FAB-/FD-MS-Analysen (FAB = Fast Atom Bombardment, FD = Felddesorption, MS = Massenspektrometrie).

et al. problemlos erreichbar<sup>[3]</sup>. Zwei bis acht paarweise symmetrisch plazierte Funktionalitäten ( $C^{[4]}$ ,  $D^{[5]}$ ) werden in unserer Pagodan → Dodecahedran-Route<sup>[6]</sup> über entsprechend funktionalisierte Pagodan-Vorstufen eingebracht. In diesem Kontext sind totale H-Substitution (F, z.B. die  $C_{20}Br_{20}$ -„Bromkugel“ **2** oder die  $C_{20}(OH)_{20}$ -„Vesikel“ **3**) und totale Dehydrierung zum extrem energiereichen  $20\pi$ -Elektronen-Polyen **4** ( $C_{20}$ -Fulleren) faszinierende Ausweitungen. Speziell **4** verdankt sein aktuelles Interesse der Tatsache, daß es nach dem Eulerschen Bauprinzip das kleinste Fulleren und nach jüngsten Rechnungen immer noch die energieärmste einer Reihe von  $C_{20}$ -Strukturen ist<sup>[7,8]</sup>. **1** als Perhydro-**4** zu betrachten, ist in der Fulleren-Literatur allerdings unüblich. In dieser Zuschrift berichten wir über einen verbesserten Zugang zu **1** und über erste Ergebnisse zur weitergehenden (z.B. E) und sogar totalen Funktionalisierung (F)<sup>[12]</sup>.



Im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Pagodan-Route bot es sich an, einen verbesserten Zugang zu **1** ausgehend von Produkten dieser Route zu eröffnen (Schema 1). Als äußerst effizient erwies sich die von dem aus Isodrin **5** über das Diketodinitril **6** effizient hergestellte Dodecahedran-1,6-dicarbonsäureester **7a** ( $R = OCH_3$ )<sup>[4]</sup> ausgehende Reaktionsfolge (g-Maßstab) aus Verseifung, Barton-Abbau<sup>[13]</sup> zum 1,6-Dibromid **9** und Reduktion<sup>[14]</sup>. Offensichtlich werden in beiden Etappen die intermediären Dodecahedryl-Radikale (z.B. 1,6-Diradikal **8**)<sup>[15]</sup>, trotz einer erheblichen frontalen Abschirmung, effizient abgefangen. Mit rund 90% Ausbeute bezogen auf **7a** entspricht das Ergebnis unseren Erwartungen.



Schema 1. (1) KOH,  $CH_3OH$ ,  $H_2O$ ; 8 h Rückfluß, 99% **7b** ( $R = OH$ ); (2)  $(COCl)_2$ ,  $C_6H_6$ , 3 h Rückfluß, **7c** ( $R = Cl$ );  $BrCCl_3$ , Mercaptopyridin-1-oxid-Na-Salz, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), 1 h Rückfluß, 89% **9**; (3) Tris(trimethylsilyl)silan,  $C_6H_6$ , Hg-Niederdruckbrenner (254 nm), Raumtemperatur, 2 h, 99% **1**.

Die Problematik der Mehrfachfunktionalisierung von **1** wird mit den selbst bei gleichem X-Rest immens steigenden Isomerenzahlen  $N_i$  (Tabelle 1) quantifiziert (Polya-Theo-