

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

Die mittlere CO-Gruppe von **9** ist sehr reaktiv^[4]. 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)^[10]. Folgerichtig erhält man **10** auch durch Umsetzung von **9** mit **7**. **10** ist ein doppeltes cyclisches Bis(acyl)ylid, das man von Ethylenetetracarbonäure ableiten kann. Es läßt sich durch mehrere mesomere Grenzformeln beschreiben.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von **10** (Abb. 2)^[11] 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-

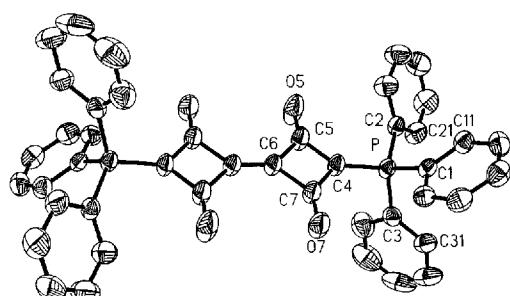


Abb. 2. Molekülstruktur von **10** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [$^\circ$]: C4-C5 144.6(2), C4-C7 145.4(2), C5-C6 151.0(2), C6-C7 151.3(2), C6-C6a 132.8(3), C7-O7 121.6(2), C5-O5 120.9(2), C4-P 173.9(2); P-C4-C5 135.5(1), P-C4-C7 132.4(1), C5-C4-C7 91.9(1), C4-C5-C6 90.7(1), 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)^[12]. 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 Elektronenpaars 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 abgeknickt (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]

- [1] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277.
- [2] J. J. Daly, P. Weathley, *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. Aimenc, M. Hoch, *Synthesis* **1984**, 436.
- [5] F. A. Davis, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 360–363.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **9**: $C_{22}H_{15}O_3P$, $M_r = 358.37$; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 22^\circ\text{C}$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen

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 3 . Raumgruppe $P2_1/n$ [Nr. 14], $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.341$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 744$ e, $\mu(\text{Mo}_K) = 1.67$ cm $^{-1}$, θ - θ -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 Fehlerquadrate 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 $^{-3}$. 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**: $C_{44}H_{30}O_8P_2$, $M_r = 684.67$; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 22^\circ\text{C}$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: trikline 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 3 , Raumgruppe $P(-)$ [Nr. 2], $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.338$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 356$ e, $\mu(\text{Mo}_K) = 1.67$ cm $^{-1}$, θ - θ -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 Fehlerquadrate 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 $^{-3}$. 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

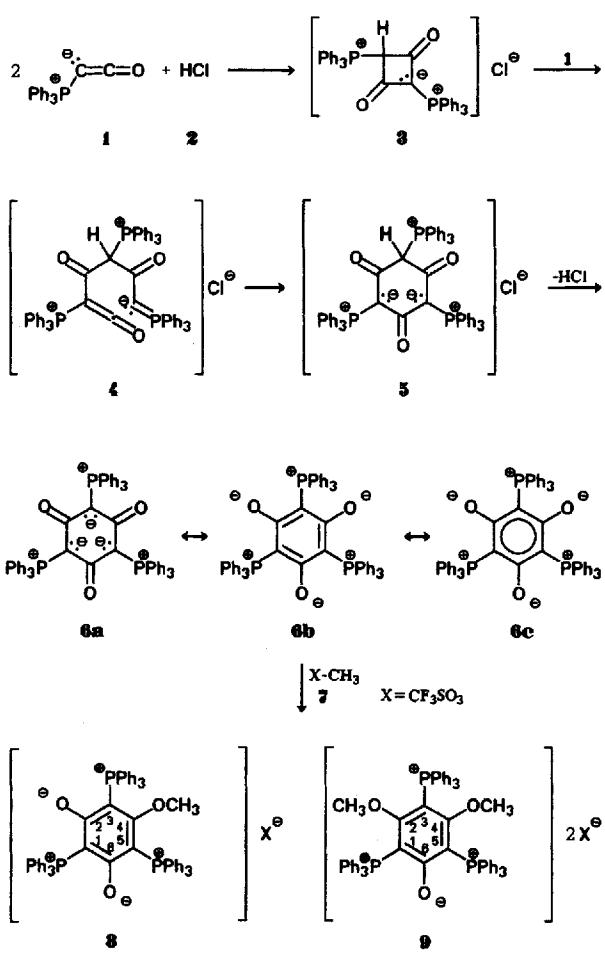
Die Beschäftigung mit dem Dimer von Ketenyliden(triphenyl)phosphoran **1**^[1, 2] führt zu der Frage, ob es möglich ist, auch ein cyclisches Trimer **6** herzustellen. Diese Verbindung wäre deshalb interessant, weil sie entweder ein Trisyrid, **6a**, ein Cyclohexatrien mit alternierenden Doppelbindungen, **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**^[1] 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-

* 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. + 9131/856864

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.



geht. 5 wird durch überschüssiges Ylid 1 deprotoniert und bildet 6 (Tabelle 1).

Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert 6^[3] (Abb. 1 und 2) mit einem Äquivalent Dichlormethan in der triklinen Raumgruppe $P(-1)$ und weist keine kristallographische Symmetrie auf. Die gemittelte C-C-Bindungslänge im zentralen Sechsring (C1 bis C6) beträgt 144.1 pm, wobei die C-C-Abstände von C1-C2 nach C6-C1 um 2.5 pm zunehmen. Eine Bindungslängenalternanz, wie sie nach der mesomeren Formel 6b zu erwarten wäre, tritt nicht auf. Die Län-

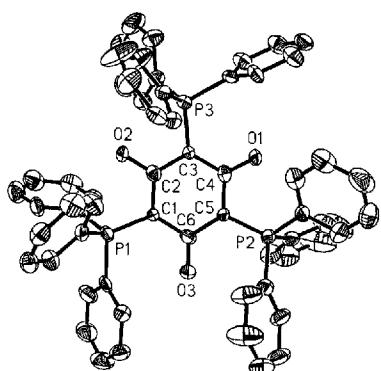


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [$^\circ$]: C1-C2 143.1(1), C2-C3 143.6(1), C3-C4 143.8(1), C4-C5 143.8(1), C5-C6 144.7(1), C6-C1 145.6(1), C2-O2 127.7(1), C4-O1 126.6(1), C6-O3 125.6(1), C1-P1 173.8(1), C3-P3 173.9(1), C5-P2 173.2(1); C2-C1-C6 121.8(1), P1-C1-C2 112.5(1), P1-C1-C6 125.7(1), C3-C2-C1 119.5(1), O2-C2-C1 120.5(1), O2-C2-C3 120.0(1), C2-C3-C4 121.2(1), P3-C3-C2 111.8(1), P3-C3-C4 126.1(1), C3-C4-C5 115.9(1), O1-C4-C3 124.0(1), O1-C4-C5 120.0(1), C4-C5-C6 123.5(1), P2-C5-C4 114.7(1), P2-C5-C6 121.5(1), C1-C6-C5 114.7(1), O3-C6-C1 122.9(1), O3-C6-C5 122.3(1).

ge der C-O-Bindungen nimmt von C2-O über C4-O nach C6-O um 2.1 pm ab, während die C-P-Bindungen nur wenig verschieden sind.

Der zentrale Sechsring ist nicht planar. Er liegt unter Einbeziehung der O- und P-Atome in einer verdrillten Boot-Konformation vor. C2 und C5 weichen von der aus C1, C3, C4 und C6 gebildeten Ebene ab, und zwar C5 wesentlich stärker als C2. Die Faltungswinkel^[4] betragen 21.3° bzw. 2.5°. Die in Abbildung 2 eingezeichneten Diederwinkel spiegeln die Abweichung von der Planarität wider. Die zwei Torsionswinkel, an denen C5 beteiligt ist, haben mit -20.2° und $+21.6^\circ$ die größten Absolutwerte. Die Summe der sechs Innenwinkel des zentralen Sechsringes beträgt 716.6° . Die signifikantesten Abweichungen von 120° zeigen die Innenwinkel an C4, C5 und C6, also wiederum diejenigen, an denen C5 beteiligt ist.

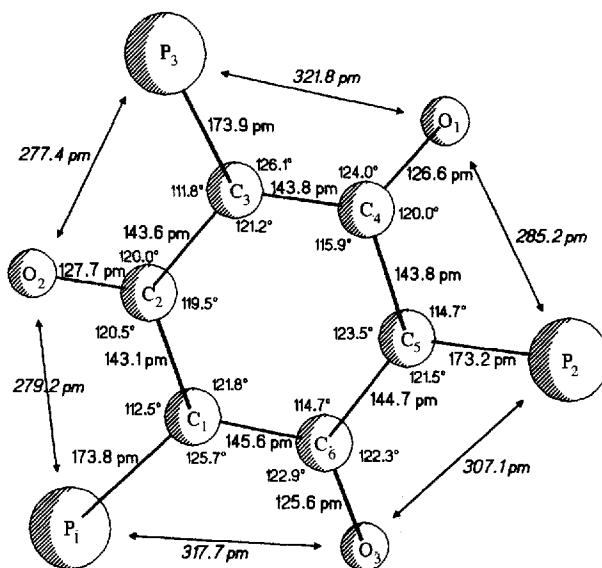


Abb. 2. Bindungslängen und Winkel des Grundgerüsts des Trimers 6 (P-O-Abstände kursiv). Diederwinkel des zentralen Sechsringes [$^\circ$]: C1-C2-C3-C4 -2.3° , C2-C3-C4-C5 $+9.5^\circ$, C3-C4-C5-C6 $+21.6^\circ$, C4-C5-C6-C1 -20.2° , C5-C6-C1-C2 $+7.0^\circ$, C6-C1-C2-C3 $+3.6^\circ$.

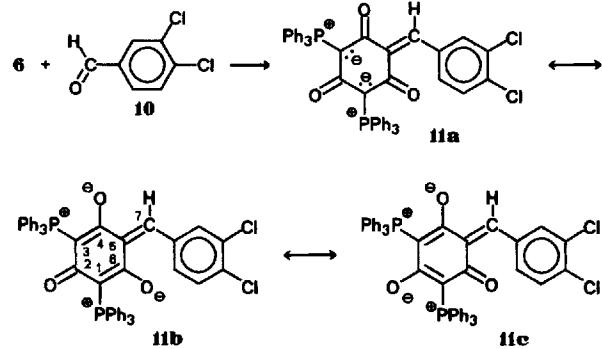
Die mittlere Bindungslänge im Sechsring (144.1 pm) ist deutlich größer als die typische C-C-Bindungslänge in Arenen (138.4 pm)^[5]. Sie liegt jedoch eindeutig in der Größenordnung der Bindungslänge von Tris-Donor-Tris-Acceptor-substituierten push-pull-Arenen^[6]. Interessant ist der Vergleich mit den Kaliumsalzen des Trinitrophloroglucins, das der Verbindung 6 am nächsten kommt. Hier liegen die mittleren Bindungslängen bei 141.5 und 142.4 pm für das Mono-, bei 143.8 pm für das Di- und bei 145.2 pm für das Trikaliumsalz. In allen diesen Verbindungen ist der Benzolring ebenfalls nicht planar^[7]. Der mittlere C-O-Abstand in 6 (126.6 pm) liegt im Bereich des entsprechenden Abstands der Kaliumsalze des Trinitrophloroglucins (Monokaliumsalz 129.5 pm, Dikaliumsalz 126.7 pm, Trikaliumsalz 124.5 pm). Aufgrund der Strukturparameter kann man das trimere Ketenyldien(triphenyl)phosphoran 6 als elektronisch und sterisch gestörtes push-pull-Aren auffassen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 6 (in CD_2Cl_2) zeigt für die C-Atome des zentralen Sechsringes alternierend zwei Signale sehr unterschiedlicher chemischer Verschiebungen (Tabelle 1), die auf eine von cyclischen Acylylidien bekannte^[2] starke Delokalisierung der ylidischen Elektronenpaare schließen lassen. Dies zeigen auch die hohen Verschiebungen der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum an.

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

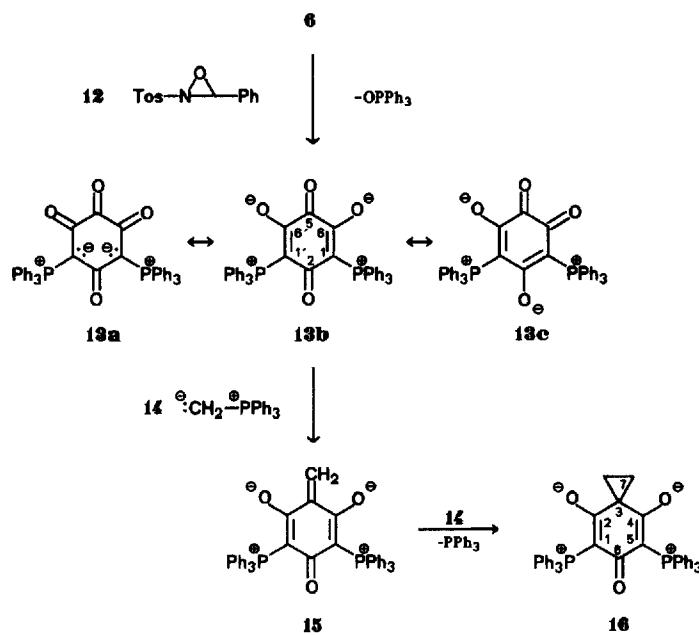
6: farblose Nadeln; Schmp. 300 °C (Zers.); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 184.4$ (s; C2, C4, C6), 74.4 (dt, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 116.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.9$ Hz; C1, C3, C5); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +13.73$.
8: Schmp. 262–265 °C (Zers.); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 182.69$ (s; C2, C4, C6), 179.83 (s; C4), 84.74 (dt, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 108.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.6$ Hz; C3, C5), 84.36 (dt, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 119.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.2$ Hz; C1), 64.23 (s; CH_3); ^{31}P -NMR (40.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +13.56$.
9: Schmp. 230–240 °C (Zers.); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): $\delta = 180.01$ (s; C2, C4), 178.01 (s; C2, C4), 97.45 (dt, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 105.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.1$ Hz; C1, C5), 88.00 (dt, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 111.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.2$ Hz; C3), 64.68 (s; CH_3); ^{31}P -NMR (40.48 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +14.86$ (t, $^4\text{J}(\text{P},\text{P}) = 5.1$ Hz), +14.26 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{P}) = 5.1$ Hz).
11: Gelbe Kristalle; Schmp. 287 °C (Zers.); IR(KBr): $\tilde{\nu} = 1635, 1570, 1545, 1496 \text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 186.01$ (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.1$ Hz; C2), 183.89, 181.84 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.1$ Hz; C4, C6), 138.43 (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 11.4$ Hz; C5), 137.33 (s; C7), 80.19, 77.77 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 109.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.6$ Hz; C1, C3); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +14.39$ (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{P}) = 9.2$ Hz), +14.22 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{P}) = 9.2$ Hz).
13: Orange-rot Kristalle; Schmp. 320–340 °C (Zers.); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CD}_3\text{OD}$, 25 °C): $\delta = 186.94$ (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 5.3$ Hz; C2), 184.36 (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 14.5$ Hz; C5), 175.15 (s; C6, C6a), 83.05 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 105.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.2$ Hz; C1, C1a); ^{31}P -NMR (40.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +13.83$.
16: Farblose Kristalle; Schmp. 240 °C (Zers.); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 191.77$ (s; C2, C4), 186.93 (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.1$ Hz; C6), 78.81 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 112.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.7$ Hz; C1, C5), 36.85 (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.2$ Hz; C3) 22.72 (s; C7); ^1H -NMR (400 MHz, 4 $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$, 25 °C): $\delta = 4.41$ (s; CH_2); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +13.58$.
18: Farblose Kristalle; Schmp. 245 °C (Zers.); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 185.50, 185.56$ (s; C2, C4), 186.06 (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.1$ Hz; C6), 78.33, 78.10 (2 \times dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 112.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.6$ Hz und $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 111.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.2$ Hz; C1, C5), 51.30 (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.2$ Hz; C3), 38.74, 41.44 (2 s; C7, C8); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 4.02$ (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz), 3.96 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz); ^{31}P -NMR (40.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 ext.): $\delta = +13.05$.
19: Farblose Kristalle; Schmp. 301–302 °C (Zers.); IR(KBr): $\tilde{\nu} = 1660, 1595, 1570 \text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 196.08$ (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.1$ Hz; C5), 187.39 (dd, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 19.9$ Hz, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.1$ Hz; C2, C3), 67.32 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 112.2$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.8$ Hz; C1, C4); ^{31}P -NMR (40.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_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}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*-Tolylsulfonyl(phenyl)oxaziridin **12**^[8] 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^[9].



Die orangerote Verbindung **13**, die ebenfalls mit einem Äquivalent CH_2Cl_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)^[5]. 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). Derart große C_{sp}^2 - C_{sp}^2 -Bindungslängen findet man auch in den Salzen der Oxalsäure (Monosalz 154.9, Disalz 156.4 pm)^[5].

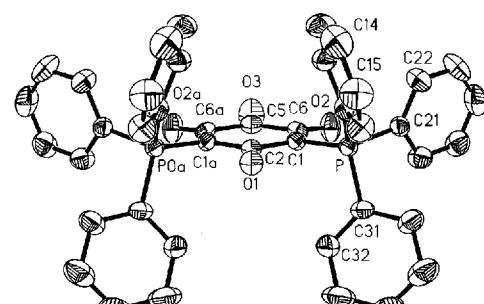
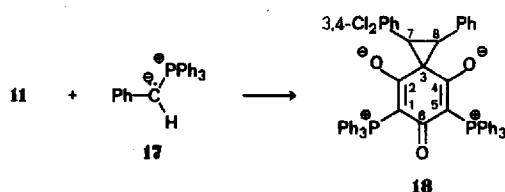


Abb. 3. Molekülstruktur von **13** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C1-C2 144.4(3), C1-C6 140.3(4), C5-C6 155.6(3), C2-O1 125.2(4), C5-O3 119.1(5), C6-O2 123.6(3), P-C1 175.1(3), P-C1-C6 123.0(2), P-C1-C2 114.2(2), C2-C1-C6 122.8(3), C1-C2-C1a 121.6(4), C1-C2-O1 119.2(3), 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°. Die Faltungswinkel der Ebenen C1, C2, C1a, und C6, C5, C6a zur Bezugsebene C1, C6, C1a, C6a betragen nur 3.6° bzw. 2.2°.

Die ^{13}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}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 Methylen(triphenylphosphoran **17** 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^[10] 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 ^1H -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) Cyclopantantrion **19** (92% Ausb.), das man durch die mesomeren Formen **19a**–**19c** beschreiben kann, wobei nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4) und den ^{13}C -NMR-Signalen **19b** wohl das stärkste Gewicht zukommt^[11]. Die

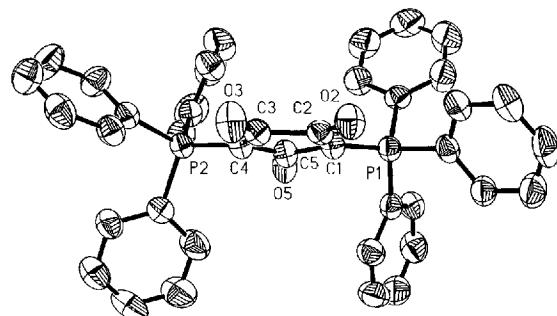
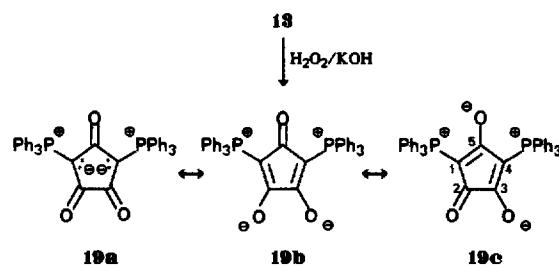


Abb. 4. Molekülstruktur von **19** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C1-C2 141.6(5), C2-C3 156.5(5), C3-C4 143.0(5), C4-C5 144.4(5), C1-C5 145.4(5), C1-P1 171.9(4), C2-O2 122.4(4), C3-O3 121.9(4), C4-P2 173.0(4), C5-O5 124.4(4); C2-C1-P1 132.6(3), C5-C1-P1 118.8(3), C5-C1-C2 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).



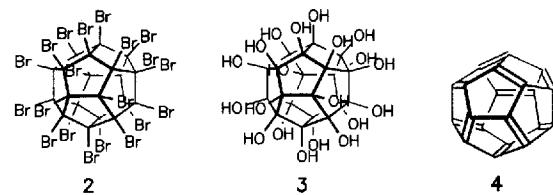
Die hier beschriebenen „cyclischen Acylylide“ zersetzen sich am Schmelzpunkt. Mit einem genauen Studium der Thermolyse sind wir beschäftigt. Besonders erscheint uns die Zersetzung des Trimmers **6** von Interesse, da dabei unter Abspaltung von drei Äquivalenten Triphenylphosphanoxid ein C₆-Kohlenstoff 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**: $\text{C}_{60}\text{II}_5\text{O}_3\text{P}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 991.88$; Syntax-P2₁-Diffraktometer; Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$); Graphit-Monochromator; $T = -50^\circ\text{C}$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: trikline 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], $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.306 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1032 \text{ e}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 2.66 \text{ cm}^{-1}$, ω -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 [$U_{\text{iso(fix)}} = 0.05 \text{ \AA}^2$]; $R(R_w) = 0.0615$ (0.0550, mit $w = 2.681/\sigma^2(F_o)$); 622 Parameter; maximale Restelektronendichten: $+0.72/-0.70 \times 10^6 \text{ e pm}^{-3}$. 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**: $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 745.58$; Enraf-Nonius CAD-Diffraktometer; Mo_{Ka} -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 Pmn_2_1 [Nr. 31], $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.364 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 772 \text{ e}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 3.06 \text{ cm}^{-1}$, θ - θ -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 [$U_{\text{iso(fix)}} = 0.05 \text{ \AA}^2$] 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: $+1.16/-1.69 \times 10^6 \text{ e pm}^{-3}$ (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**: $C_{41}H_{30}O_3P_2 \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 717.57$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 22^\circ C$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: trikline 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 3 . Raumgruppe $P(-1)$ [Nr. 2], $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 744$ e, $\mu(\text{Mo}_K) = 3.02$ cm $^{-1}$, ω -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 Fehlerquadrate 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 [$U_{\text{isotrop}} = 0.05$ Å 2] verfeinert; $R(R_w) = 0.0590$ (0.0590, mit $w = 1.00/\sigma^2(F_o)$); 286 Parameter; maximale Restelektronendichten: $+0.34/-0.43 \times 10^4$ e pm $^{-3}$. 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.

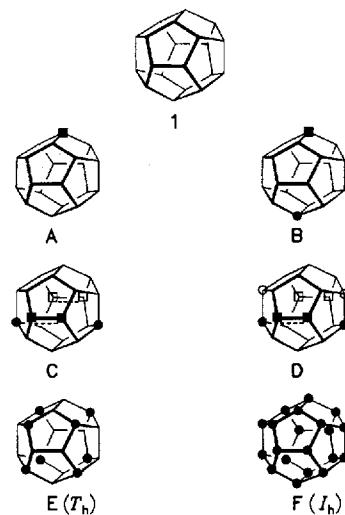
et al. problemlos erreichbar^[13]. Zwei bis acht paarweise symmetrisch plazierte Funktionalitäten (**C**^[14], **D**^[15]) werden in unserer Pagodan → Dodecahedran-Route^[16] über entsprechend funktionalisierte Pagodan-Vorstufen eingebracht. In diesem Kontext sind totale H-Substitution (**F**, z.B. die $C_{20}Br_{20}$ -„Bromkugel“ **2** oder die $C_{20}(OH)_{20}$ -„Vesikel“ **3**) und totale Dehydrierung zum extrem energiereichen 20π-Elektronen-Polyen **4** (C_{20} -Fullerenen) faszinierende Ausweitungen. Speziell **4** verdankt sein aktuelles Interesse der Tatsache, daß es nach dem Eulerschen Bauprinzip das kleinste Fullerene und nach jüngsten Rechnungen immer noch die energieärmste einer Reihe von C_{20} -Strukturen ist^[17, 18]. **1** als Perhydro-**4** zu betrachten, ist in der Fullerene-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**)^[12].



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

Von Fabian Wahl, Jürgen Wörth und Horst Prinzbach*

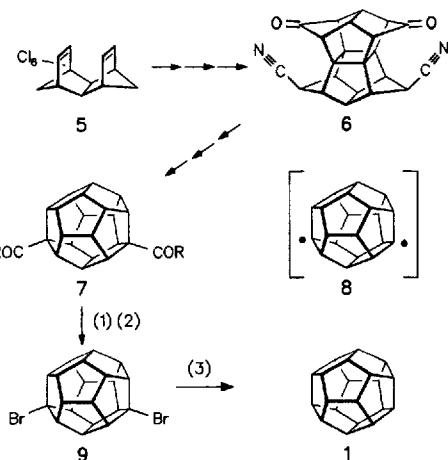
Das I_h -symmetrische, pentagonale Dodecahedran **1** ist ein reizvoller Kohlenwasserstoff^[11], mit den Möglichkeiten der chemischen Modifizierung erschließen sich zahlreiche neue präparative und theoretische Aspekte^[12]. Monofunktionalisierungen von **1** (**A**) und gezielte 1,16-Difunktionalisierungen (**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-7910 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(LDQTOF)-Massenspektren, Dr. W. Vetter (Ciba-Geigy AG, Basel) für Bemühungen um FAB-/FD-MS-Analysen (FAB = Fast Atom Bombardment, FD = Felddesorption, MS = Massenspektrometrie).

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 Diketonitril **6** effizient hergestellte Dodecahedran-1,6-dicarbonsäurester **7a** ($R = OCH_3$)^[14] ausgehende Reaktionsfolge (g-Maßstab) aus Verseifung, Barton-Abbau^[13] zum 1,6-Dibromid **9** und Reduktion^[14]. Offensichtlich werden in beiden Etappen die intermediären Dodecahedryl-Radikale (z.B. 1,6-Diradikal **8**)^[15], 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-