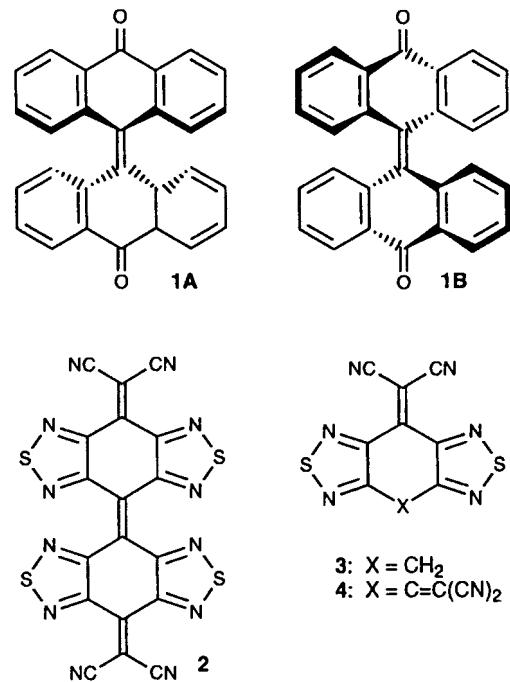


- 105, 1387; d) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 772; e) R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, R. K. Pandey, M. O. Senge, K. M. Smith, *ibid.* **1996**, *108*, 2657 bzw. **1996**, *35*, 2496.
- [2] Zum Beispiel: *Supramolecular Assemblies—New Developments in Biofunctional Chemistry* (Hrsg.: Y. Murakami), Mita Press, Tokio, **1990**; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849.
- [3] C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337.
- [4] a) C. J. Walser, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458; b) L. G. Mackay, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3142; c) D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6585.
- [5] a) Neuere Übersicht: V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713; b) J. Vicens, V. Böhmer, *Calixarenes: A Versatile Class of Macroyclic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 5.
- [6] P. Timmerman, K. G. A. Nierop, E. A. Brinks, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 132.
- [7] R. Perrin, R. Lamartine, M. Perrin, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1549.
- [8] a) J. Bernard, R. de Vains, R. Lamartine, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6311; b) A. M. A. van Wageningen, P. Timmerman, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 639; c) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Hesek, K. C. Nam, *Chem. Commun.* **1997**, 107; d) K. Murayama, K. Aoki, *ibid.* **1997**, *119*; e) T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3739; f) O. Struck, L. A. J. Chrisstoffels, R. J. W. Lugtenberg, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2487.
- [9] a) Z. Asfari, J. Vicens, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 627; b) D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6585; c) T. Nagasaki, H. Fujishima, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 1883; d) T. Arimura, C. T. Brown, S. L. Springs, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1996**, 2293.
- [10] C. D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 742.
- [11] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427.
- [12] Kristallographische Daten für $C_{141.75}H_{128}N_{16}Ni_4O_{5.75}$: dunkelgrüner, oktaedrischer Kristall ($0.15 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$), tetragonale Raumgruppe $P4_22$ (Nr. 92); $a = b = 23.510(3)$, $c = 100.61(2) \text{ \AA}$, $V = 55\,609(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$. 33061 gemessene Reflexe, darunter 15009 unabhängige, von denen 9740 als beobachtet eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0.033$, $T_{\min} = 0.90$, $T_{\max} = 0.85$, $\mu = 1.047 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.138 \text{ g cm}^{-3}$). $R1$ (beobachtete Daten, $J > 2\sigma(J)$) und $wR2$ (alle Daten): 0.1142 bzw. 0.3483 (2571 Parameter). Datensammlung bei 113(2) K auf einem Siemens-Hi-Star-Multikanal-Proportionalzähler-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem $3.0 \times 0.3 \text{ mm}$ Fokusbecher, Göbelspiegeln und einer Rigaku-RU300-Drehanode gemessen [$\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), ω -Scanmodus, $2\theta_{\max} = 90.2^\circ$]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden verfeinert [Verfeinerung gegen F^2 unter Verwendung aller unabhängigen Reflexe (Siemens SHELLXTL Version 5.03)]. Insgesamt wurden vierzehn mit Methanolmolekülen besetzte Positionen gefunden. Diese wurden mit partiellen Besetzungen verfeinert, die insgesamt zu 1.75 Methanolmolekülen pro Molekül **8** aufaddierten. Alle Nichtwasserstoffatome außer denen der Solvatmoleküle wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome von **8** wurden in geometrisch berechnete Positionen gesetzt und mit einem Reitermodell verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt [13]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100523“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [13] S. R. Parkin, B. Moazzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.
- [14] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature (London)* **1995**, *374*, 517; b) W. Kühlbrandt, *ibid.* **1995**, *374*, 497.
- [15] J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **1996**, *4*, 581.

Synthese und Strukturen des gefalteten und des verdrehten Konformers von Bis[4H,8H-4-(dicyanmethylen)benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-8-yliden}, einem sterisch überladenen Ethylen mit hoher Elektronenaffinität**

Takanori Suzuki,* Takanori Fukushima, Tsutomu Miyashi und Takashi Tsuji

Seit einigen Jahren erfahren Verbindungen viel Aufmerksamkeit, die bei äußerem Einflüssen ihre optischen Eigenschaften ändern und so als molekulare Maschinen und Schalter interessant sind.^[1] Einige sterisch überladene Ethylene sind dafür sehr vielversprechend,^[2] da sich ihre Farbe bei Konformationsänderungen charakteristisch ändert. Die diesbezüglich bedeutendste Verbindung ist Bianthrone **1**,^[3] das im Grundzustand die zweifach gefaltete Konformation **1A** einnimmt, um die sterische Abstoßung im fjordartigen Bereich zu minimieren.^[4] Ausgelöst durch Hitze, Druck oder Anregung mit Licht wandelt sich dieses gelbe Konformer teilweise in eine grüne, metastabile Form^[5] um, von der angenommen wird, daß sie die verdrehte Konformation **1B** einnimmt.^[6] Da sich die Eigenschaften der analogen geladenen Isomere von denen der neutralen unterscheiden, kann die Konformationsänderung auch elektrochemisch ausgelöst werden.^[7] Durch Kombination von Isomerie und Elektronen-



[*] Prof. T. Suzuki, Prof. T. Tsuji

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University
Sapporo 060 (Japan)

Telefax: Int. + 11/746-2557

E-mail: tak@science.hokudai.ac.jp

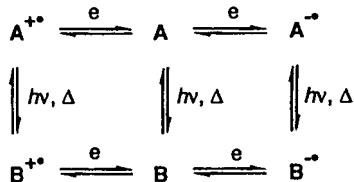
T. Fukushima

Hokkaido University, Sapporo (Japan)
gegenwärtige Adresse: Tohoku University, Sendai (Japan)

Prof. T. Miyashi

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University
Sendai 980-77 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 0067) gefördert. T. F. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft (JSPS) für ein Stipendium. Prof. T. Inabe (Hokkaido University) danken wir dafür, die zur Röntgenstrukturanalyse nötigen Einrichtungen und das FT-IR-Mikroskop verwenden zu dürfen.



Schema 1. Ein Mehrkanal-Antwort-System, dessen Funktion auf Konformationsänderungen sowohl neutraler als auch geladener Spezies beruht.

transfer sollte das in Schema 1 gezeigte Mehrkanal-Antwort-System entstehen, bisher konnten aber von keinem der sterisch überladenen Ethylen stabile Radikalionsalze erhalten werden. Wir haben hierzu die Titelverbindung **2** entworfen und synthetisiert. Das Radikal anion von **2** ist stabil genug, um isoliert werden zu können. Neutrales **2** weist einen charakteristischen Farbwechsel auf, an dem ein gefaltetes und ein verdrehtes Konformer beteiligt sind. **2** ist das erste sterisch überladene, in beide Konformere überführbare Ethylen. Beide Konformere konnten isoliert und ihre Strukturen zweifelsfrei röntgenstrukturanalytisch bestimmt werden.^[8]

Das Ethylen **2** wurde in 50 % Ausbeute durch Oxidation der tricyclischen Verbindung **3**^[9] mit SeO_2 in siedendem Ethanol in 18 Stunden und nach Reinigung durch Umkristallisation erhalten. Die Farbe der Kristalle hängt signifikant vom Lösungsmittel ab, das beim Umkristallisieren verwendet wurde: Gelbe Plättchen (Schmp. 351–357 °C, Zersetzung) wurden aus 1,2-Dichlorethan erhalten, während tief violette Nadeln (Schmp. 110–112 °C, Zersetzung) und Würfel (Schmp. 84–86 °C, Zersetzung) in CH_2Cl_2 - bzw. in PhCN-Lösungen entstanden. Verbrennungsanalysen zufolge enthalten die aus den zuletzt genannten Lösungsmitteln umkristallisierten Feststoffe Solvensmoleküle (**2**· CH_2Cl_2 , **2**·2PhCN).^[10]

Die Röntgenstrukturanalyse^[11] ergab, daß die Moleküle in den lösungsmittelfreien gelben Kristallen die zweifach gefaltete Struktur **2A** einnehmen, während das verdrehte Konformer **2B** in den violetten, PhCN-haltigen Kristallen vorliegt (Abb. 1).

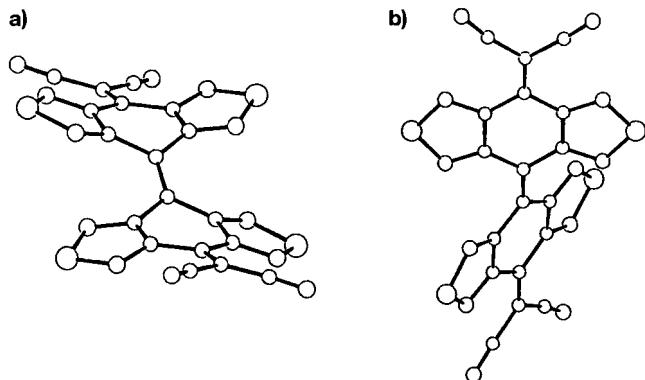


Abb. 1. Ansicht der röntgenographisch ermittelten Strukturen von **2**. a) Struktur des zweifach gefalteten Konformers **2A** (in den gelben Kristallen befinden sich die Moleküle auf den kristallographischen Symmetriezentren). b) Struktur des verdrehten Konformers **2B** der violetten, PhCN-haltigen Kristalle.

Beide Arten der Deformation resultieren aus der Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen, die in **2A** nur 2.67 und in **2B** 2.74 und 2.81 Å voneinander entfernt sind und somit Abstände aufweisen, die kleiner als die Summe (3.0 Å) der van-der-Waals-Radien sind. Die zentrale C=C-Bindung in **2A** (1.362(4) Å) ist vollständig planar – die Abweichungen der sechs Kohlenstoffatome von der mittleren Ebene betragen nur 0.01 Å. In **2B** sind

die Molekülhälften um die zentrale C=C-Bindung um 48.1° gegeneinander gedreht, diese Bindung ist mit 1.388(7) Å viel länger als die in **2A**. Allerdings sind die tricyclischen Einheiten im violetten **2B** wie in **3** oder **4**^[9] nahezu planar – die Abweichungen von der mittleren Ebene betragen weniger als 0.11 Å. Der zentrale sechsgliedrige Ring im gelben **2A** ist dagegen zur Bootkonformation verzerrt, wobei der Diederwinkel zwischen den anellierten Heterocyclen 149.8° beträgt.

Beim Aufheizen verfärbten sich die solvenshaltigen violetten Kristalle unter Verlust von CH_2Cl_2 und PhCN gelb. Die so erhaltenen Feststoffe sowie die gelben Plättchen von **2A** wandeln sich bis zur Zersetzungstemperatur von **2A** im Kristall nicht über ein Konformationsgleichgewicht in violettes **2B** um. Dies weist darauf hin, daß im Feststoff die zweifach gefaltete Struktur bei hohen Temperaturen stabiler ist. Das verdrehte Konformer **2B** kann als Feststoff nur in Gegenwart geeigneter Gastmoleküle (Solvans) isoliert werden.^[12] Der Packung der Moleküle im Kristall zufolge ist **2B**·2PhCN ein Clathratkomplex, und die Hohlräume, die im Kristall wegen der verdrehten Struktur von **2B** entstehen, sind mit Solvensmolekülen gefüllt (Abb. 2). Allerdings sind die gefalteten Konformere **2A** durch

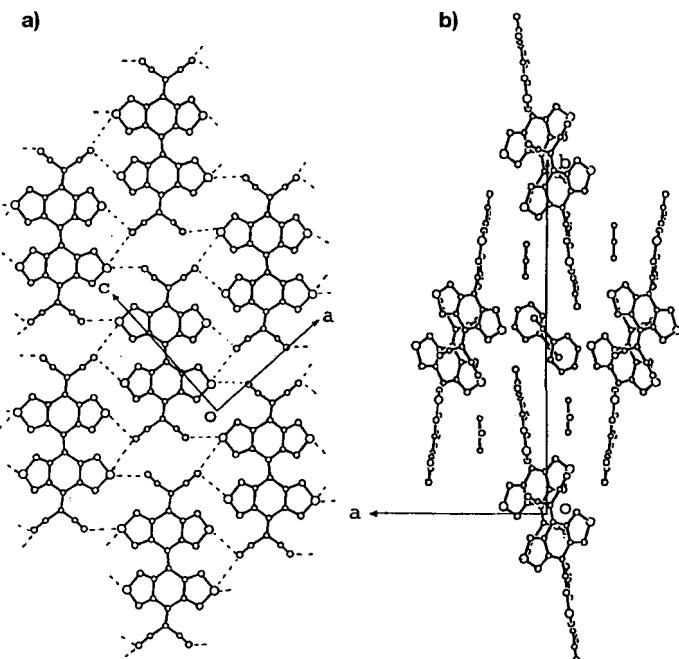


Abb. 2. a) Anordnung der Moleküle in den solvensfreien, gelben Kristallen. S-N≡C-Wechselwirkungen mit kleinen S-N-Abständen (3.30, 3.32 und 3.36 Å) sind durch unterbrochene Linien dargestellt. b) Anordnung der Moleküle in den violetten, PhCN-haltigen Kristallen. Zwei kristallographisch unabhängige PhCN-Moleküle befinden sich in den Hohlräumen. S-N≡C-Wechselwirkungen (S-N 3.01 Å) in Richtung der *c*-Achse sind nicht gezeigt.

elektrostatische S-N≡C-Wechselwirkungen miteinander verbunden und bilden ein unendlich ausgedehntes schichtartiges Netz; diese Schichten sind zu einer Schichtstruktur wie der in **4** gestapelt.^[9] Diese attraktiven Wechselwirkungen liegen zu einem geringeren Maß auch in **2B**·2PhCN vor, d.h., daß die Stabilisierung durch S-N≡C-Wechselwirkungen auch zur Bevorzugung des Konformers **2A** im Kristall beitragen könnte.

Beim Mahlen im Mörser wurden die gelben Kristalle von **2A** violettblau und ließen so mechanochromes Verhalten erkennen. Das FT-IR-Spektrum eines Einkristalls von **2A** (FT-IR-Mikroskop) zeigt eine Bande bei 1581 cm⁻¹, die den C=C-Streckschwingungen der Dicyanmethylengruppen zugeordnet wird. Nach dem

Mahlen war außer dieser Bande (1580 cm^{-1} , KBr-Preßling) eine neue, intensitätsstärkere bei 1553 cm^{-1} vorhanden, deren Lage stark denen der Banden von **2B·CH₂Cl₂** (1551 cm^{-1}) und **2B·2PhCN**-Kristallen (1550 cm^{-1}) ähnelte. Beim fünfständigen Erhitzen des KBr-Preßlings auf 220°C verschwand diese Bande sowie die violette Farbe, und die ursprüngliche Bande wurde wiederhergestellt. Dieses Phänomen lässt sich am besten mit dem reversiblen mechano- und thermochromen Verhalten unter Beteiligung der beiden Konformere **2A** und **2B** erklären.

Anders als im Feststoff scheint in Lösung das verdrehte Konformer **2B** stabiler zu sein als das gefaltete **2A**,^[12] und sowohl gelbe als auch lösungsmittelhaltige, violette Kristalle lieferten gleich aussehende violette Lösungen. Das UV/Vis-Spektrum einer solchen Lösung ($\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 313$ (4.659), 400 (4.165), 433 (sh, 4.096), 515 (sh, 4.470), 544 nm (4.513); in CH₂Cl₂, $T = 25^\circ\text{C}$) ähnelt stark dem der Kristalle von **2B·CH₂Cl₂** (λ_{\max} (rel. Intensität) = 326 (1.00), 407 (0.28), 568 (sh, 0.84), 607 nm (0.87); KBr-Preßling).

Zwar ist das Verhältnis von **2A** zu **2B** in Lösung nicht genau bekannt, doch lässt sich das Cyclovoltamogramm von **2** unter der Annahme erklären, daß nur ein Konformer, **2B**, vorliegt. Es wurden vier reversible Ein-Elektronen-Reduktionen bei +0.28, +0.06, -0.95 und -1.10 V nachgewiesen (0.1 M nBu₄NBF₄ in CH₂Cl₂, Pt-Elektrode, Scan-Geschwindigkeit 100 mV s⁻¹, 25°C ; Potentiale gegen gesättigte Kalomelelektrode (SCE)). Die Elektronenaffinität von **2** ähnelt der von Tetracyanochinodimethan (TCNQ; $E_1^{\text{red}} = +0.30\text{ V}$) und ist viel höher als die von **1** und die des Bis(dicyanmethylen)-Derivats von **1**^[13] ($E_p^{\text{red}} = -1.16$ bzw. -0.77 V, gleiche Meßbedingungen). So ließ sich **2** durch Reaktion mit Iodid leicht zum Radikal anion reduzieren, das in Form stabiler Salze isoliert werden konnte.^[14] Weiterhin gab **2** trotz der stark verzerrten Struktur mit einigen Donoren Charge-Transfer-Komplexe. Bemerkenswert ist darüber hinaus die elektrische Leitfähigkeit des 1:1:1-Komplexes aus **2**, Tetraethyltetrazen und Wasser von $\sigma = 3.4 \times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$.

Eingegangen am 8. April 1997 [Z 10325]

Stichwörter: Isomerisierungen · Molekulare Schalter · Radikale · Redoxreaktionen · Thermochromie

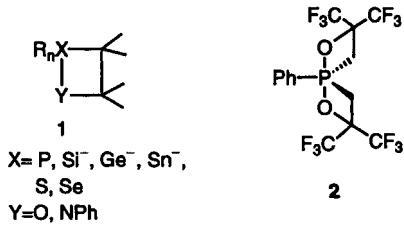
- [1] Übersichtsartikel: B. L Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267.
- [2] a) B. L Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468; b) M. Jorgensen, K. Lerstrup, P. Frederiksen, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg, K. Brunsfeldt, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2785.
- [3] T. Bercovici, R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fisher, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 531.
- [4] E. Harnik, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3295; I. Agranat, Y. Tapuhi, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1941.
- [5] H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **1909**, *30*, 165; Y. Hirshberg, E. Fisher, *J. Chem. Soc.* **1953**, 629; D. L. Fanselow, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4567.
- [6] R. Korenstein, K. A. Muszkat, S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6177.
- [7] D. H. Evans, N. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 315; D. H. Evans, R. W. Busch, *ibid.* **1982**, *104*, 5057; P. Neta, D. H. Evans, *ibid.* **1981**, *103*, 7041; B. A. Olsen, D. H. Evans, *ibid.* **1981**, *103*, 839.
- [8] Das gefaltete Isomer von Bis[1,3-bis(dicyanmethylen)indan-2-yliden] geht eine nur in dieser Richtung verlaufende Isomerisierung zum stark verdrehten Konformer ein; die Kristallstrukturen beider Konformere wurden bestimmt: A. Beck, R. Gompper, K. Polborn, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1352. Die Strukturen des gefalteten und des gefalteten/verdrehten Konformers von 2-(Thioxanthen-9-yliden)indan-1,3-dion konnten röntgenographisch bestimmt werden, die des verdrehten nicht: J. J. Stezowski, P. U. Biedermann, T. Hildenbrand, J. A. Dorsch, C. J. Eckhardt, I. Agranat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 213.
- [9] T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3034.

- [10] Elementaranalysen: **2A**: ber. für C₁₈N₁₂S₄: C 42.18, N 32.79, S 25.02; gef.: C 42.25, N 32.99, S, 24.82; **2B**: ber. für C₃₂H₁₀N₁₄S₄: C 53.47, H 1.40, N 27.28; gef.: C 53.35, H 1.56, N 27.42; **2B·CH₂Cl₂**: ber. für C₁₉H₂Cl₂N₁₂S₄: C 38.20, H 0.34, N 28.13; gef.: C 38.80, H 0.66, N 28.26.
- [11] Kristallstrukturanalysen: **2A**: C₁₈N₁₂S₄, monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.226(2)$, $b = 7.820(1)$, $c = 11.725(1)\text{ \AA}$, $\beta = 91.03(1)^\circ$, $V = 937.5(3)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}(Z=2) = 1.816\text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.039$. – **2B·2PhCN**: C₃₂H₁₀N₁₄S₄, monoklin, $P2_1/n$, $a = 13.554(2)$, $b = 26.348(5)$, $c = 8.929(1)\text{ \AA}$, $\beta = 97.56(1)^\circ$, $V = 3161.2(9)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}(Z=4) = 1.511\text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.061$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 324“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] Die mit AM1 berechneten Bildungswärmen von **2A** und **2B** betragen 422.0 bzw. 430.8 kcal mol⁻¹. Die geschätzten Atomladungen an den Atomen der Heterocyclen von **2B** (+0.61 (S), -0.29 (N)) sind nur wenig größer als die von **2B** (+0.58 (S), -0.26 (N)), was mit dem durch eine effiziente Solvatisierung bedingten bevorzugten Vorliegen von **2B** in Lösung zusammenhängen könnte.
- [13] S. Yamaguchi, T. Hanafusa, T. Tanaka, M. Sawada, K. Kondo, M. Irie, H. Tametsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2411.
- [14] Sowohl *N*-Methylchinolinium- als auch *N*-Methylacridiniumsalze liegen im Molverhältnis 1:1 vor und weisen elektrische Leitfähigkeiten von 3.2×10^3 bzw. $6.2 \times 10^4\text{ Scm}^{-1}$ auf.

2,2,6,6-Tetrakis(4-chlorphenyl)-3,7-dimethyl-4-phenyl-1,5-dioxa-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan: Synthese und Strukturen der drei Diastereomere sowie doppelte Olefinabspaltung**

Takayuki Kawashima,* Rei Okazaki und Renji Okazaki*

Im Verlauf unserer Arbeiten^[1] über die Heterocyclobutane **1** mit einem hochkoordinierten Hauptgruppenelement in Nachbarposition zum Heteroatom berichteten wir über die Synthese und Isolierung von Verbindungen, die Zwischenstufen bei der Wittig-Reaktion und bei Reaktionen vom Peterson-Typ sind.^[2] Kürzlich gelang uns auch die Synthese tetra- und pentakoordinierter 1,2-Oxathietane und deren Thermolyse zum Oxiran unter Retention der Konfiguration.^[3] Unsere Untersuchungen zum Einfluß der Ringgröße auf die Stabilität von 1,2-Oxaphosphetanen führten zur Synthese von **2** – dem ersten aufgrund der



[*] Prof. Dr. T. Kawashima, Prof. Dr. Renji Okazaki, Rei Okazaki
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899
E-mail: takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] Teile dieser Arbeit wurden durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Nr. 09239101; T.K.) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. Wir danken Prof. N. Tokito, The University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von **3** und der Tosoh Akzo Co. für Spenden an Alkyllithiumverbindungen.