

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 (λ_{max} (lg ϵ) = 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 mVs^{-1} , 25°C ; Potentiale gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE)). Die Elektronenaffinität von **2** ähnelt der von Tetracyanodimethan (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 Radikalanion 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**, Tetra-thiatetracen und Wasser von $\sigma = 3.4 \times 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$.

Eingegangen am 8. April 1997 [Z 10325]

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

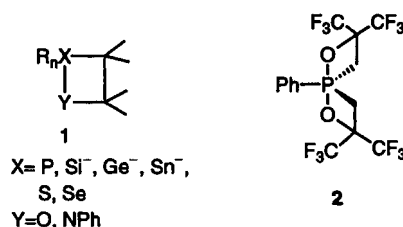
- [1] Übersichtsartikel: B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267.
- [2] a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468; b) M. Jørgensen, K. Lørstrup, P. Frederiksen, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg, K. Brunfeldt, 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-(Thioxanthan-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**·2PhCN: 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, $P2_1/c$, $a = 10.226(2)$, $b = 7.820(1)$, $c = 11.725(1)\text{ Å}$, $\beta = 91.03(1)^\circ$, $V = 937.5(3)\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ver.}}(Z = 2) = 1.816\text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.039$. - **2B**·2PhCN: C₃₂H₁₀N₁₄S₄, monoklin, $P2_1/n$, $a = 13.554(2)$, $b = 26.348(5)$, $c = 8.929(1)\text{ Å}$, $\beta = 97.56(1)^\circ$, $V = 3161.2(9)\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ver.}}(Z = 4) = 1.511\text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.061$. - Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100324“ 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 CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.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. Tatemitsu, 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-chlorophenyl)-3,7-dimethyl-4-phenyl-1,5-dioxaspiro[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



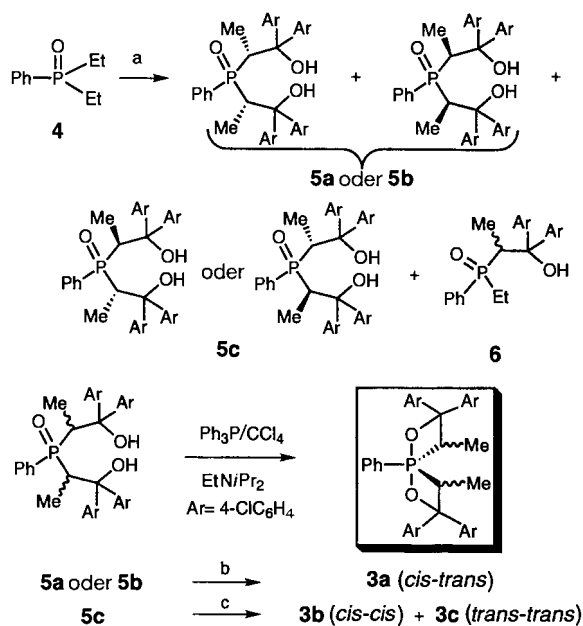
[*] Prof. Dr. T. Kawashima, Prof. Dr. Renji Okazaki, Rei Okazaki
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899
E-mail: takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] 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. Tokitoh, The University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von **3** und der Tosoh Akzo Co. für Spenden an Alkylolithiumverbindungen.

Trifluormethylgruppen in 4-Stellung stabilen pentakoordinierten Spirophosphoran mit zwei 1,2-Oxaphosphetanringen.^[4, 5]

Allerdings gelang die doppelte Olefinabsplaltung aus **2** wegen des elektronischen Effekts der stark elektronenziehenden Gruppen wider Erwarten nicht. Berücksichtigt man den Bindungscharakter von äquatorialen Bindungen in einer trigonal-bipyramidalen (TBP) Struktur, so ist zu erwarten, daß eine elektronenschiebende Gruppe, z. B. ein Alkylrest, in 3-Stellung eine TBP-Struktur auch in Abwesenheit eines stark elektronenziehenden Restes ausreichend stabilisieren kann. Die Einführung eines derartigen Substituenten in die Position 3 kann außerdem durch sterische Abschirmung zu einer kinetischen Stabilisierung gegenüber der Hydrolyse führen, wie bei tetrakoordinierten 1,2-Oxathietanen beobachtet wurde.^[3a] Wir berichten hier über Synthese, Kristallstrukturen und Thermolyse aller drei Diastereomere des 2,2,6,6-Tetrakis(4-chlorphenyl)-3,7-dimethyl-Derivats **3**.

Diethylphenylphosphanoxid **4** wurde nacheinander mit *n*-Butyllithium, 4,4'-Dichlorbenzophenon und schließlich mit wäßriger NH₄Cl-Lösung zu einem Gemisch aus den diastereomeren Bis(β-hydroxyalkyl)phosphanoxiden **5a–c** und den diastereomeren Monohydroxyalkyl-Derivaten **6** (35 %) umgesetzt. Die Cyclisierung und Dehydratisierung von **5a** oder **5b** nach der Methode von Appel^[6] lieferte das *cis-trans*-Isomer **3a** und die von **5c** ein Gemisch aus dem *cis-cis*- und dem *trans-trans*-Isomer **3b** bzw. **3c** (Schema 1). Die beiden Oxaphosphetanringe von **3a** unterscheiden sich voneinander, während die der *cis-cis*- sowie die der *trans-trans*-Verbindung äquivalent sind.



Schema 1. a) 2.3 Mol.-Äquiv. *n*BuLi, THF, $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 10 min; 2.19 Mol.-Äquiv. 4,4'-Dichlorbenzophenon, THF, -78°C , 1 h; $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 25°C , 2 h; wäßr. NH₄Cl-Lösung; b) **5a**: CH₃CN, 25°C , 7 h; **5b**: CH₃CN, 40°C , 8 h; c) CH₃CN, 25°C , 6.5 h.

Die Kristallstrukturanalysen der drei Diastereomere ergaben für **3a** und **3b** eine verzerrte TBP-Struktur mit den beiden Sauerstoffatomen in apicalen Positionen und für **3c** eine verzerrt quadratisch-pyramidale (SP), in der das Phenylkohlenstoffatom die apicale besetzt und die anderen vier Atome basale Positionen einnehmen (Abb. 1, 2).^[7] In der Kristallstruktur des *cis-trans*-Isomers **3a** (TBP \rightarrow SP^[8] 19 %) weicht der apicale Bindungswinkel um $12.08(10)^\circ$ von dem der linearen Anordnung

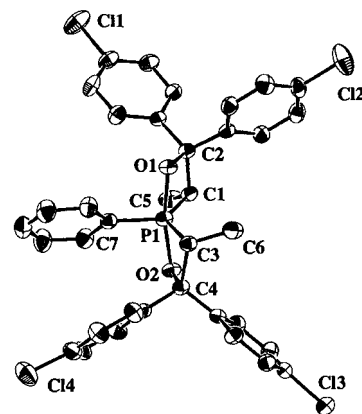


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1–O1 1.738(2), P1–O2 1.741(3), P1–C1 1.819(3), P1–C3 1.825(3), P1–C7 1.798(3); O1–P1–O2 167.92(10), C1–P1–C7 120.2(1), C1–P1–C3 128.0(1), C3–P1–C7 111.8(1), P1–C1–C2 89.4(2), C1–C2–O1 96.2(2), C2–O1–P1 96.4(1), O1–P1–C1 77.9(1), P1–C3–C4 87.9(2), C3–C4–O2 96.1(2), C4–O2–P1 95.1(2), O2–P1–C3 77.9(1); P1–C1–C2–O1 2.2(2), P1–C3–C4–O2 13.8(2).

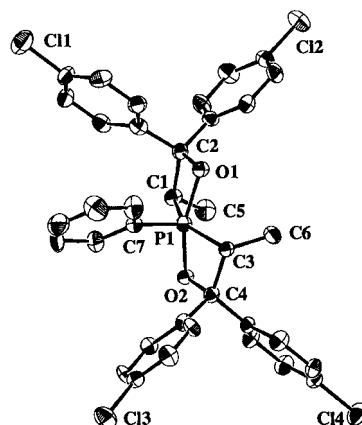


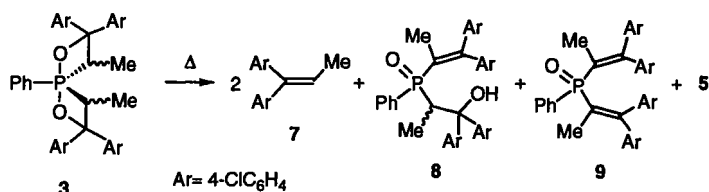
Abb. 2. Struktur von **3c** im Kristall (ohne Et₂O, ORTEP, thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1–O1 1.719(4), P1–O2 1.715(4), P1–C1 1.835(7), P1–C3 1.829(7), P1–C7 1.796(7); O1–P1–O2 157.5(2), C1–P1–C7 108.8(4), C1–P1–C3 142.8(3), C3–P1–C7 108.4(4), P1–C1–C2 88.3(5), C1–C2–O1 95.6(5), C2–O1–P1 95.6(4), O1–P1–C1 76.7(3), P1–C3–C4 87.8(4), C3–C4–O2 95.6(5), C4–O2–P1 95.6(4), O2–P1–C3 77.4(3); P1–C1–C2–O1 15.2(4), P1–C3–C4–C2 14.6(4).

ab. Abweichungen im Bereich von $10\text{--}20^\circ$ sind ein gemeinsames Strukturmerkmal von hypervalenten Molekülen mit viergliedrigem Ring.^[1a, b, 3b] Dagegen betrugen die Bindungslängen im *trans-trans*-Isomer **3c** (TBP \rightarrow SP 73.7 %) für die apicale P–C(Ph)-Bindung 1.796(7) Å, für die basalen P–C-Bindungen aber 1.835(7) und 1.829(7) Å, was darauf hindeutet, daß in der SP-Struktur die apicale Bindung stärker ist als die basalen Bindungen.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **3c** in Lösung wird mit $\delta = -33.6$ ein ähnlicher Wert für die chemische Verschiebung beobachtet wie für **3a** und **3b** ($\delta = -31.2$ bzw. -32.7), was darauf schließen läßt, daß **3c** in Lösung ebenfalls eine TBP-Struktur hat.^[9] Interessanterweise sind die unterschiedlichen Kristallstrukturen von **3a–c** wahrscheinlich auf Packungskräfte im Kristall zurückzuführen, d. h., die Energiedifferenz zwischen der TBP- und der SP-Struktur ist in diesem System wie üblich sehr klein. Die hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit eines 3,7-unsubstituierten Derivats von **3** verdeutlicht, daß die elektropositiven Methylsubstituenten in äquatorialen Positionen die TBP-Struk-

tur sowohl thermodynamisch als auch kinetisch stabilisieren können – offenbar mit Unterstützung durch die 4-Chlorphenylgruppen an den β -C-Atomen der apicalen Liganden.

Die Thermolyse der Verbindungen **3** lieferte das Alken **7**, das offenkettige Isomer von **3**, **8**, und dessen Dehydratisierungsprodukt **9** sowie **5**. Zwar sind die Alkenausbeuten nur mäßig, doch



wird deutlich, daß im Unterschied zur Thermolyse von **2** ein Molekül **3** durch doppelte Alkenabspaltung zwei Moleküle Olefin liefert (Tabelle 1). Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs ergab, daß zwischen **3b** und **3c** ein

Tabelle 1. Ausbeuten an den Produkten der Thermolyse von **3** (Lösungsmittel C₆D₆, T = 80 °C).

Nr.	3	t	Additiv	7	Ausbeute[%][a] 8 [b]	9	5
1	3a	6 h	–	55	49 (16:33)	23	Spuren
2	3b	6 h	–	29	62 (51:11)	16	7
3	3b	6.5 d	EtNiPr ₂	158	–	4	–
4	3b	20 h	EtNiPr ₂ ·HCl	127	27 (>100:1)	9	–
5	3c	5 h	–	67	36 (>100:1)	10	20

[a] Bezogen auf **3** und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] Diastereomerenverhältnis in Klammern.

Gleichgewicht besteht, das bei pentakoordinierten 1,2-Oxaphosphetanen mit zwei Sauerstoffatomen in apicalen Positionen bisher noch nicht beobachtet wurde.^[10] Des weiteren wurde bei der Thermolyse von **3b** in Gegenwart von EtNiPr₂ oder EtNiPr₂·HCl das Alken in 158 bzw. 127% Ausbeute erhalten (Tabelle 1, Nr. 3, 4). Die gegenüber der Umsetzung ohne Additiv (Nr. 2) längere Reaktionszeit dieser Reaktionen läßt darauf schließen, daß die Additive die Alkenbildung nicht beschleunigen, sondern die Nebenreaktionen verzögern. Auch wenn wir derzeit keinen Beweis dafür haben, ist es sehr wahrscheinlich, daß durch Koordination des Phosphorzentrums durch das Amin oder das Chloridion die Acidität des Methinprotons wesentlich verringert wird.

Experimentelles

Zu einer Lösung aus PhP(O)Et₂ **4** (1.89 g, 10.4 mmol) in 30 mL wasserfreiem THF wurde bei –78 °C unter Argon nBuLi (14.6 mL einer 1.64 M Lösung in Hexan) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann auf –78 °C gekühlt. Danach gab man eine Lösung aus 4,4'-Dichlorbenzophenon (5.73 g, 22.8 mmol) in 30 mL THF zu und rührte 1 h bei –78 °C. Nach Erwärmen auf 25 °C wurde 2 h gerührt, anschließend mit wäßriger NH₄Cl-Lösung versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Extrakte wurden über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand durch „trockene“ Säulenchromatographie an einem Gel, das ein fluorezierendes Reagens enthält, gereinigt, wobei Diastereomergemische aus **5** und **6** (1.25 g, 35%) erhalten wurden. Die weitere Reinigung durch Säulenchromatographie (SiO₂; CH₂Cl₂/Hexan, 3/2) und Umkristallisation (CH₂Cl₂) lieferte **5a**, **5b** und **5c** in ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Ausbeuten von 6.9, 19 bzw. 25%.

5a: farblose Kristalle, Schmp. 225.0–226.0 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 1.44 (dd, ³J(H,P) = 15.0, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 3.42 (quint., ³J(H,H) = ²J(H,P) = 7.3 Hz, 2H, CH), 5.35 (s, 2H, OH), 6.76–6.79

(m, 4H, 4-ClC₆H₄), 6.96–7.04 (m, 6H, 4-ClC₆H₄), 7.09–7.14 (m, 2H, Ph), 7.17–7.20 (m, 4H, 4-ClC₆H₄), 7.26–7.29 (m, 4H, 4-ClC₆H₄), 7.33–7.38 (m, 1H, Ph); ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃, 27 °C, 85proz. H₃PO₄): δ = 56.7; Elementaranalyse ber. für C₃₆H₃₃O₃Cl₄P: C 63.18, H 4.57, Cl 20.72; gef. C 63.22, H 4.77, Cl 20.71.

Zu einer Lösung aus dem Phosphanoxid **5a** (59 mg, 0.087 mmol) und Ph₃P (228 mg, 0.87 mmol) in 6 mL CH₃CN wurden bei 25 °C EtNiPr₂ (0.15 mL, 0.86 mmol) und CCl₄ (0.84 mL, 0.87 mmol) gespritzt. Nach 7 h Rühren war **3a** ausgefallen (24 mg) und wurde abfiltriert. Die säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan, 1/1) des Filtrats lieferte weitere 23 mg **3a** (Gesamtausbeute 81%). Analog wurden **5b** (40 °C, 8 h) zu **3a** (42%) und **5c** (25 °C, 6.5 h) zu einem Gemisch aus **3b** (39%) und **3c** (26%) umgesetzt. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Hexan wurde eine analysereine Probe erhalten; einzelne Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Ether/Hexan gezüchtet.

3a: farblose Kristalle, Schmp. 119.5–120.5 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.94 (dd, ³J(H,H) = 8.4, ³J(H,P) = 26.3 Hz, 3H, CH₃), 1.35 (dd, ³J(H,H) = 8.0, ³J(H,P) = 27.4 Hz, 3H, CH₃), 4.24 (dq, ²J(H,P) = 16.7, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, CH), 4.58 (dq, ²J(H,P) = 25.6, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1H, CH), 6.96–7.09 (m, 9H, 4-ClC₆H₄), 7.20–7.35 (m, 10H, 4-ClC₆H₄), 7.87–7.96 (m, 2H, Ph-o-H); ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃, 27 °C, 85proz. H₃PO₄): δ = –31.2; Elementaranalyse ber. für C₃₆H₂₉O₂Cl₄P: C 64.88, H 4.38, Cl 21.27; gef. C 64.81, H 4.57, Cl 20.88.

Eingegangen am 7. April 1997 [Z 10316]

Stichwörter: Hypervalente Verbindungen · Olefinierungen · Phosphorheterocyklen · Spiroverbindungen · Wittig-Reaktion

- [1] a) T. Kawashima, R. Okazaki, *Synlett* **1996**, 600–608, zit. Lit.; pentakoordinierte 1,2,5-Azaphosphetidine: b) T. Kawashima, T. Soda, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1206–1208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1096–1098; hexakoordinierte 1,2-Oxaphosphetidine: c) T. Kawashima, K. Watanabe, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 551–554.
- [2] Zur Wittig-Reaktion siehe: D. J. H. Smith in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 1316–1329; I. Gosney, A. G. Rowley in *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. I. G. Cadogan), Academic Press, New York, **1979**, S. 17–153; B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863–927; zu Reaktionen vom Peterson-Typ siehe: E. W. Colvin in *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1981**, S. 141–152; W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, New York, **1983**, S. 58–73; D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384–398; *Org. React. NY* **1990**, 38, 1–223; T. Kauffmann, *Top. Curr. Chem.* **1980**, 92, 109–147; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 401–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 410–429; M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**, S. 176–177.
- [3] Tetrakoordinierte 1,2,4-Oxathietane: a) T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2188–2190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2094–2095; pentakoordinierte 1,2,4-Oxathietane: b) F. Ohno, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 697–698; c) T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, H. Ikeda, S. Inagaki, *ibid.* **1996**, 118, 12455–12456.
- [4] Verbindungen mit Phosphetan- und Oxaphosphetanring: R. K. Oram, S. Trippett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1300–1310; H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindes, S. Trippett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 449–450; Verbindungen mit zwei 1,3,2-Diazaphosphetidinringen: M. Kubjacek, K. Utvary, *Monatsh. Chem.* **1978**, 587–595; H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1847–1854; P. G. Jones, A. Meyer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 175–183; L. Lamandé, *Tetrahedron* **1990**, 46, 3527–3534.
- [5] T. Kawashima, H. Takami, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4509–4510.
- [6] Übersicht: R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 863–874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 801–811.
- [7] Kristallstrukturdaten von **3a**: C₃₆H₂₉O₂Cl₄P, *M_r* = 666.41, Kristallabmessungen 0.75 × 0.50 × 0.50 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 26.95(3), *b* = 16.32(1), *c* = 19.94(2) Å, β = 131.43(5)°, *V* = 6578(13) Å³, *Z* = 8, ρ_{ber.} = 1.346 g cm^{–3}, μ = 4.39 cm^{–1}, *F*(000) = 2832. Die Reflexe (2θ < 55°) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (MoKα-Strahlung, λ = 0.71609 Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92), und die Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Voller-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung basierte auf 4357 gemessenen Reflexen (*I* > 3.00σ(*I*)) und 388 variablen Parametern mit *R* = 0.046, *R_w* = 0.026. – Kristallstrukturdaten von **3b**: C₃₆H₂₉O₂Cl₄P, *M_r* = 666.41, Kristallabmessungen 0.30 × 0.25 × 0.15 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, *a* = 8.966(2), *b* = 19.366(4), *c* = 19.152(5) Å, β = 96.70(2)°, *V* = 3302(1) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.340 g cm^{–3}, μ = 4.38 cm^{–1}, *F*(000) = 1376. Die Reflexe (2θ < 55°) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (MoKα-Strahlung, λ = 0.71609 Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86), und die

Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung basierte auf 1511 gemessenen Reflexen ($I > 2.00\sigma(I)$) und 388 variablen Parametern mit $R = 0.075$, $R_w = 0.034$. – Kristallstrukturdaten von **3c**: $C_{36}H_{29}O_2PCl_4 \cdot C_4H_{10}O$, $M_r = 740.53$, Kristallabmessungen $0.65 \times 0.50 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 36.852(9)$, $b = 10.001(8)$, $c = 21.495(4) \text{ \AA}$, $\beta = 105.89(2)^\circ$, $V = 7619(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.88 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3088$. Die Reflexe ($2\theta < 55.1^\circ$) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71609 \text{ \AA}$) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86), und die Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung basierte auf 2424 gemessenen Reflexen ($I > 3.00\sigma(I)$) und 433 variablen Parametern mit $R = 0.057$, $R_w = 0.034$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100363“ 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 CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[8] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *100*, 5130–5134.

[9] Dieses wird auch dadurch gestützt, daß für **3c** ähnliche Kopplungskonstanten wie für **3a** und **3b** erhalten wurden, obwohl nach Beurteilung des Bindungscharakters der SP-Struktur für $^1J(C,P)$ (P-Ph) und $^1J(C,P)$ (P-CH) von **3c** größere bzw. kleinere Werte als für die von **3a** oder **3b** zu erwarten waren.

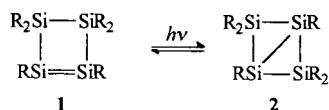
[10] Ramirez et al. berichteten über eine Wittig-Olefinierung mit anschließender Isomerisierung bei ihren 1,2-Oxaphosphetanen mit apicalem Alkoxylianden: F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6726–6732.

Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien: eine Verbindung mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen**

Manfred Weidenbruch,* Stefan Willms,
Wolfgang Saak und Gerald Henkel

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Seit der Isolierung der ersten Molekülverbindung mit einer Si-Si-Doppelbindung^[1] hat die Chemie der Disilene eine stürmische Entwicklung genommen, die inzwischen in zahlreichen Übersichtsartikeln dokumentiert ist.^[2] Verbindungen mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen waren allerdings bisher unbekannt. Kürzlich beschrieben Kira et al. das in sehr geringer Ausbeute erhaltene Tetrasilacyclobuten **1**, die erste Verbindung mit einer endocyclischen Si-Si-Doppelbindung.^[3] Während **1** thermisch recht beständig ist, lagert es sich bei Anregung durch



$R = t\text{BuMe}_2\text{Si}$

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. S. Willms, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/798-3329

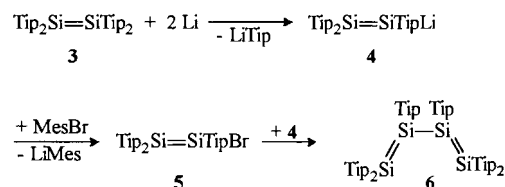
Prof. Dr. G. Henkel
Anorganische Chemie der Universität (GH)
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Marsmann, Universität (GH) Paderborn, danken wir für das ^{29}Si -NMR-Spektrum. – 63. Mitteilung: M. Weidenbruch, L. Kirmaier, E. Kroke, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1277.

Licht in das Bicyclobutan-Derivat **2** um, das im Dunkeln wieder in **1** übergeht. Als mögliches Zwischenprodukt der Reaktionsfolge **1** \rightleftharpoons **2** wurde ein Tetrasilabuta-1,3-dien vermutet, das allerdings nicht nachgewiesen werden konnte.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung des Tetrasilabuta-1,3-diens **6**, das überraschend einfach und in akzeptabler Ausbeute zugänglich ist. Bei der Synthese des unsymmetrisch substituierten Disilens $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$ aus $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Si}(\text{Cl})\text{Tip}_2$ und Lithium^[4, 5] hatten wir beobachtet, daß bei der Enthalogenierung der Anteil an dem Disilen ein Maximum durchläuft, um dann kontinuierlich abzunehmen ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Gleichzeitig wird 1,3,5-Triisopropylbenzol in steigender Menge erhalten, was darauf hindeutet, daß als Konkurrenzreaktion zur Chlorelinierung an der Lithiumoberfläche die Abspaltung von TipLi aus bereits entstandenem Disilen unter gleichzeitiger Bildung der Disilenyllithiumverbindung $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Tip})\text{Li}$ abläuft. Eine ähnliche Reaktionsweise war schon von Masamune et al. bei der Umsetzung von Naphthalin/Lithium mit einem Tetraaryldigermen nachgewiesen worden.^[6]

Um das Reaktionsgeschehen möglichst einfach zu halten, haben wir das symmetrisch substituierte Disilen **3**^[7] nach der Methode von West et al. hergestellt^[8] und zur postulierten Disilenyllithiumverbindung **4** umgesetzt. Die offensichtlich in diesem System vorhandene Tendenz zur Bildung von Aryllithiumverbindungen wurde im zweiten Schritt der Sequenz genutzt und die Hälfte von **4** mit Brommesitylen in das Bromdisilen **5** überführt. Tatsächlich reagierte **5** mit noch vorhandenem **4** glatt zum Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien **6**, das in Form rotbrauner Kristalle isoliert wird.



$\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Den ersten Hinweis auf die Konstitution von **6** liefert das ^{29}Si -NMR-Spektrum, in dem zwei tieffeldverschobene Signale auftreten. Während das Singulett bei $\delta = 52.3$ typisch für die Tip_2Si -Gruppe von Disilenen ist,^[4, 7, 8] liegt das zweite Signal bei $\delta = 89.5$ im charakteristischen Bereich für 1,2-Diaryl-1,2-disilyldisilene.^[9] Zusätzliche Informationen ergeben sich aus dem Elektronenspektrum von **6**, dessen längstwellige Absorption bei 518 nm um ca. 100 nm gegenüber der von Tetraaryldisilenen bathochrom verschoben und sogar längerwellig ist als die Absorptionsmaxima persilylierter Disilene.^[10] Ähnlich wie die Konjugation in Buta-1,3-dienen eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionbande gegenüber der von Ethenen bewirkt,^[11] spricht auch bei **6** die Absenkung der Übergangsenergie für eine Konjugation der beiden Doppelbindungen in Lösung.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[12] sichert nicht nur die Konstitution von **6**, sondern zeigt auch einige bemerkenswerte Details auf. Die Verbindung liegt angenähert in der *cis*-Form vor, der Diederwinkel zwischen den Ebenen Si1-Si2-Si2a und Si2-Si2a-Si1a beträgt 51° . Kristallographisch haben die Moleküle von **6** C_2 -Symmetrie, wobei die C_2 -Achse durch die Mitte der zentralen Si-Si-Bindung verläuft und den Diederwinkel hal-