

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 mVs⁻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 $\sigma = 3.4 \times 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$.

Eingegangen am 8. April 1997 [Z 10325]

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

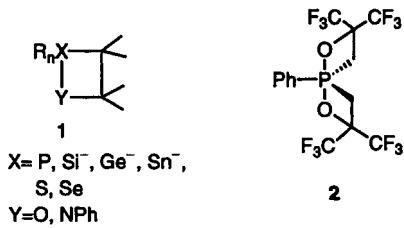
- [1] Übersichtsartikel: B. L Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267.
- [2] a) B. L Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468; b) M. Jorgensen, K. Lerstrup, P. Frederiksen, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg, K. 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**: 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, $P2_1/c$, $a = 10.226(2)$, $b = 7.820(1)$, $c = 11.725(1)\text{ \AA}$, $\beta = 91.03(1)^\circ$, $V = 937.5(3)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}(Z = 2) = 1.816\text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.039$. – **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-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 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



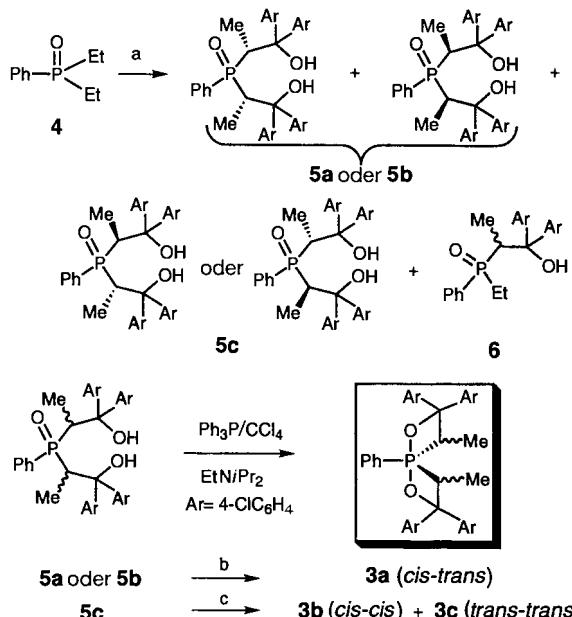
[*] Prof. Dr. T. Kawashima, Prof. Dr. Renji Okazaki, Rei Okazaki
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899
E-mail: takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] 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.

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

Allerdings gelang die doppelte Olefinabspaltung 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**.

Diethylphenylphosphinoxid **4** wurde nacheinander mit *n*-Butyllithium, 4,4'-Dichlorbenzophenon und schließlich mit wäßriger NH₄Cl-Lösung zu einem Gemisch aus den diastereomeren Bis(β-hydroxyalkyl)phosphinoxiden **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 → 25 °C, 10 min; 2.19 Mol.-Äquiv. 4,4'-Dichlorbenzophenon, THF, –78 °C, 1 h; –78 → 25 °C, 25 °C, 2 h; währ. 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 apikalen Positionen und für **3c** eine verzerrt quadratisch-pyramidale (SP), in der das Phenylkohlenstoffatom die apikale besetzt und die anderen vier Atome basale Positionen einnehmen (Abb. 1, 2).^[7] In der Kristallstruktur des *cis-trans*-Isomers **3a** (TBP → SP^[8] 19%) weicht der apikale Bindungswinkel um 12.08(10)° von dem der linearen Anordnung

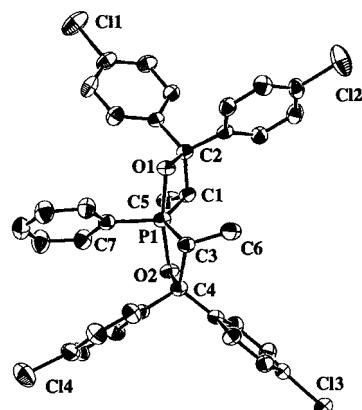


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-O1 1.738(2), P1-O2 1.741(3), P1-C1 1.819(3), P1-C3 1.825(3), P1-C7 1.798(3); O1-P1-O2 167.92(10), C1-P1-C7 120.2(1), 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).

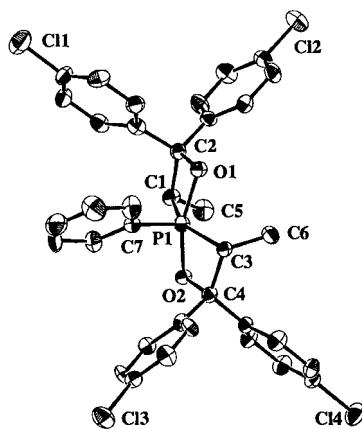


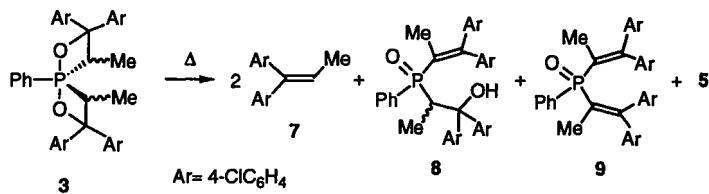
Abb. 2. Struktur von **3c** im Kristall (ohne Et₂O, ORTEP, thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-O1 1.719(4), P1-O2 1.715(4), P1-C1 1.835(7), P1-C3 1.829(7), P1-C7 1.796(7); O1-P1-O2 157.5(2), C1-P1-C7 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 10–20° sind ein gemeinsames Strukturmerkmal von hypervalenten Molekülen mit viergliedrigem Ring.^[1a, b, 3b] Dagegen betragen die Bindungslängen im *trans-trans*-Isomer **3c** (TBP → SP 73.7 %) für die apikale 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 apikale 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 Packungs Kräfte 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 liefern (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 C_6D_6 , $T = 80^\circ C$).

Nr.	3	t	Additiv	Ausbeute[%][a]			
				7	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	$EtNiPr_2 \cdot HCl$	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] Diastereomerienverhältnis in Klammern.

Gleichgewicht besteht, das bei pentakoordinierten 1,2-Oxa-phosphetanen mit zwei Sauerstoffatomen in apicalen Positionen bisher noch nicht beobachtet wurde.^[10] Des weiteren wurde bei der Thermolyse von **3b** in Gegenwart von $EtNiPr_2$ oder $EtNiPr_2 \cdot HCl$ 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 $PhP(O)Et_2$, **4** (1.89 g, 10.4 mmol) in 30 mL wasserfreiem THF wurde bei $-78^\circ C$ 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 $-78^\circ C$ 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 $-78^\circ C$. Nach Erwärmen auf $25^\circ C$ wurde 2 h gerührt, anschließend mit wässriger NH_4Cl -Lösung versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Extrakte wurden über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand durch „trockene“ Säulenchromatographie an einem Gel, das ein fluoreszierendes Reagens enthält, gereinigt, wobei Diastereomerengemische aus **5** und **6** (1.25 g, 35%) erhalten wurden. Die weitere Reinigung durch Säulenchromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2 /Hexan, 3/2) und Umkristallisation (CH_2Cl_2) 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, $CDCl_3$, 27 °C, TMS): $\delta = 1.44$ (dd, $^3J(H,P) = 15.0$, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 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- ClC_6H_4), 6.96–7.04 (m, 6H, 4- ClC_6H_4), 7.09–7.14 (m, 2H, Ph), 7.17–7.20 (m, 4H, 4- ClC_6H_4), 7.26–7.29 (m, 4H, 4- ClC_6H_4), 7.33–7.38 (m, 1H, Ph); $^{31}P(^1H)$ -NMR (109 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 56.7$; Elementaranalyse ber. für $C_{36}H_{29}O_3Cl_4P$: C 63.18, H 4.57, Cl 20.72; gef. C 63.22, H 4.77, Cl 20.71.

Zu einer Lösung aus dem Phosphinanoxid **5a** (59 mg, 0.087 mmol) und Ph_3P (228 mg, 0.87 mmol) in 6 mL CH_3CN wurden bei 25 °C $EtNiPr_2$ (0.15 mL, 0.86 mmol) und CCl_4 (0.84 mL, 0.87 mmol) gespritzt. Nach 7 h Röhren war **3a** ausgefallen (24 mg) und wurde abfiltriert. Die säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , CH_2Cl_2 /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 Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan wurde eine analysenreine 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, $CDCl_3$, 27 °C, TMS): $\delta = 0.94$ (dd, $^3J(H,H) = 8.4$, $^3J(H,P) = 26.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.35 (dd, $^3J(H,H) = 8.0$, $^3J(H,P) = 27.4$ Hz, 3H, CH_3), 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- ClC_6H_4), 7.20–7.35 (m, 10H, 4- ClC_6H_4), 7.87–7.96 (m, 2H, Ph- o -H); $^{31}P(^1H)$ -NMR (109 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, 85proz. H_3PO_4): $\delta = -31.2$; Elementaranalyse ber. für $C_{36}H_{29}O_2Cl_4P$: 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 · Phosphorheterocyclen · Spiroverbindungen · Wittig-Reaktion

- [1] a) T. Kawashima, R. Okazaki, *Synlett* **1996**, 600–608, zit. Lit.; pentakoordinierte 1,2, $\tilde{\alpha}$ -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-Oxaphosphetanide: 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, $\tilde{\alpha}$ -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, $\tilde{\alpha}$ -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 Phosphan- 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. Utváry, *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**: $C_{36}H_{29}O_2PCl_4$, $M_r = 666.41$, Kristallabmessungen $0.75 \times 0.50 \times 0.50$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 26.95(3)$, $b = 16.32(1)$, $c = 19.94(2)$ Å, $\beta = 131.43(5)^\circ$, $V = 6578(13)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{ber.} = 1.346$ g cm⁻³, $\mu = 4.39$ cm⁻¹, $F(000) = 2832$. Die Reflexe ($2\theta < 55^\circ$) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71609$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92), und die Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung basierte auf 4357 gemessenen Reflexen ($I > 3.00\sigma(I)$) und 388 variablen Parametern mit $R = 0.046$, $R_w = 0.026$. – Kristallstrukturdaten von **3b**: $C_{36}H_{29}O_2PCl_4$, $M_r = 666.41$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.25 \times 0.15$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.966(2)$, $b = 19.366(4)$, $c = 19.152(5)$ Å, $\beta = 96.70(2)^\circ$, $V = 3302(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.340$ g cm⁻³, $\mu = 4.38$ cm⁻¹, $F(000) = 1376$. Die Reflexe ($2\theta < 55^\circ$) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71609$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX86), und die

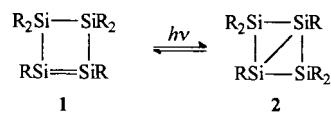
- Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung basierte auf 1511 gemessenen Reflexen ($I > 2.00\sigma(I)$) und 388 variablen Parametern mit $R = 0.075$, $R_w = 0.034$. – Kristallstrukturdaten von **3c**: $C_{36}H_{29}O_2PCl_4 \cdot C_4H_{10}O$, $M_r = 740.53$, Kristallabmessungen $0.65 \times 0.50 \times 0.05$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $\alpha = 36.852(9)$, $b = 10.001(8)$, $c = 21.495(4)$ Å, $\beta = 105.89(2)^\circ$, $V = 7619(6)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.291$ g cm⁻³, $\mu = 3.88$ cm⁻¹, $F(000) = 3088$. Die Reflexe ($2\theta < 55.1^\circ$) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (Mo κ -Strahlung, $\lambda = 0.71609$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86), und die Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-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 Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 363“ 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@chemcrys.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-Pb) 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-Olefinition mit anschließender Isomerisierung bei ihren 1,2-Oxaphosphetanen mit apicalem Alkoxyliganden: 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 Tetrasilacylobuten **1**, die erste Verbindung mit einer endocyclischen Si-Si-Doppelbindung.^[3] Während **1** thermisch recht beständig ist, lagert es sich bei Anregung durch



$R = tBuMe_2Si$

[*] 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

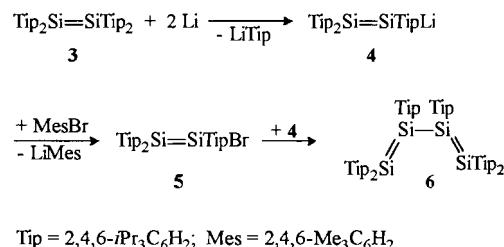
Prof. Dr. G. Henkel
Anorganische Chemie der Universität (GH)
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

[**] 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 ²⁹Si-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 Mes₂Si=SiTip₂ aus Mes₂Si(Cl)Si(Cl)Tip₂ und Lithium^[4, 5] hatten wir beobachtet, daß bei der Enthalogenierung der Anteil an dem Disilen ein Maximum durchläuft, um dann kontinuierlich abzunehmen (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂). Gleichzeitig wird 1,3,5-Triisopropylbenzol in steigender Menge erhalten, was darauf hindeutet, daß als Konkurrenzreaktion zur Chloreliminierung an der Lithiumoberfläche die Abspaltung von TipLi aus bereits entstandenem Disilen unter gleichzeitiger Bildung der Disilyllithiumverbindung Mes₂Si=Si(Tip)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 Disilene **3**^[7] nach der Methode von West et al. hergestellt^[8] und zur postulierten Disilyllithiumverbindung **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.



Den ersten Hinweis auf die Konstitution von **6** liefert das ²⁹Si-NMR-Spektrum, in dem zwei tieffeldverschobene Signale auftreten. Während das Singulett bei $\delta = 52.3$ typisch für die Tip₂Si-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 Übergangsentnergie 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-