

- [14] Diese Planarität ist durch die Molekülstruktur der entsprechenden acyclischen Struktureinheit belegt [1].
- [15] Die gleiche Halbessel-Ringstruktur hat das isoelektronische S_4N_2 : R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2188–2191; T. Chivers, P. W. Codding, R. T. Oakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 584–585.
- [16] Die chemischen Verschiebungen von Phosphorringgliedern mit axialen oder äquatorialen Substituenten unterscheiden sich signifikant: M. J. Gallagher in ^{31}P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Deerfield Beach, 1987, S. 296–329; L. D. Quin, A. N. Hughes in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, 1990, S. 295–384.
- [17] W. Zeiss, W. Schwarz, H. Hess, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 407–408.
- [18] A. Schmidpeter, H. Tautz, J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 420–421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 408–409; A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, Yu. V. Balitskii, Yu. G. Gololobov, I. E. Boldeskul, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 271; *J. Gen. Chem. USSR* **1984**, *54*, 238; C. Malavaud, T. N'Gando M'Pondo, L. Lopez, J. Barrans, J.-P. Legros, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 43–50; M. Haddad, F. Dahan, J.-P. Legros, L. Lopez, M.-T. Boisdon, J. Barrans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 671–678; J. M. Barendt, E. G. Bent, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6883–6884.
- [19] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1993**, S. 157–219.
- [20] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83, zit. Lit.
- [21] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907; das Ergebnis wurde inzwischen in Frage gestellt: J. Nixon, *Chem. Ind. (London)* **1993**, 403–407.
- [22] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [23] R. G. Jones, R. C. Hirst, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 683–699.

Die erste F-F-Kopplung durch den Raum in einem Difluorocyclophan hatten wir im *syn*-Dithia[3.3]metacyclophan **1**^[4j] beobachtet ($J_{FF} = 42.1$ Hz), in dem die aromatischen Ringe so gegenüber geneigt sind, daß die F-C-Bindungen aufeinander zuweisen und der F-F-Abstand nach Molekülmechanik-Rechnungen^[8] 278.1 pm beträgt. Eine Verringerung des Abstandes gelang einerseits durch Einführung zweier zu den Fluoratomen *para*-ständiger *tert*-Butylgruppen, die durch wechselseitige Abstoßung die Fluorosubstituenten in größere räumliche Nähe zwingen (**2**: $d_{FF} = 259.7$ pm), andererseits, noch wirksamer, durch Verkürzung der Cyclophanbrücken (**3**, **4**: $d_{FF} = 251.7$ bzw. 248.1 pm). Durch diese strukturellen Veränderungen war J_{FF} bis auf 99.3 Hz vergrößert worden (Tabelle 1). Um den zu-

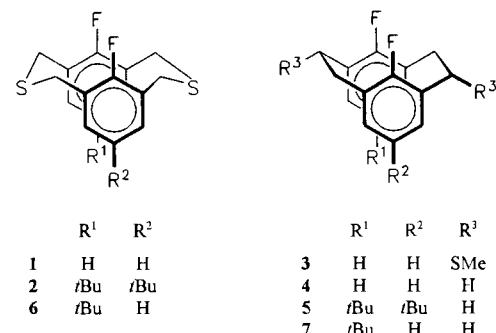
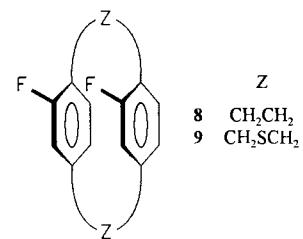


Tabelle 1. Mit dem MM2-Programm berechnete nichtbindende F-F-Abstände d_{FF} und experimentelle Kopplungskonstanten J_{FF} in **1–10**.

Verb.	d_{FF} [pm]	J_{FF} [Hz]	Verb.	d_{FF} [pm]	J_{FF} [Hz]
1	278.1	42.1	6	273.3	40.6
2	259.7	60.5	7	248.5	97.6
3	251.7	89.3	8	299.8	13.7
4	248.1	99.3	9	318.0	7.2
5	241.9	110.1	10	301.7	1.9

gänglichen Bereich von F-F-Abständen in Richtung kleinerer Werte zu erweitern, haben wir nun das *syn*-Di-*tert*-butyl[2.2]metacyclophan **5** synthetisiert, in dem sowohl Substituenten eingeführt als auch die Brücken verkürzt sind. **5** wurde analog zu **4**^[9j] hergestellt: durch Stevens-Umlagerung des *S,S'*-Dimethylbissulfonylum-Salzes von **2** und anschließende Entfernung der Methylthiogruppen mit Raney-Nickel/H₂. Allerdings verzichteten wir auf die mit sehr schlechten Ausbeuten verlaufende Cr(CO)₃-Komplexierung des Edukts, die bei der Synthese von **4** zur Verhinderung der *syn-anti*-Isomerisierung hatte dienen sollen^[9j]. Der entstandene Anteil an *anti*-Isomer von **5** – trotz der großen Substituenten nur etwa ein Drittel – ließ sich chromatographisch abtrennen (siehe *Experimentelles*). Erwartungsgemäß wies das gewünschte *syn*-Isomer **5** mit 110.1 Hz die größte F-F-Kopplungskonstante auf, denn der zugehörige, mit dem MM2-Programm berechnete F-F-Abstand ist der kleinste in der Serie (241.9 pm). Die Daten für **6**^[10] und **7**^[11] zeigen, daß J_{FF} durch einen einzelnen *tert*-Butyl-Substituenten nicht erhöht wird.

In den Paracyclophanen **8** und **9**^[12] sind die besten Ebenen durch die aromatischen Ringe parallel zueinander. Deshalb sind die F-F-Abstän-



Eine neue quantitative Beschreibung der Abstandsabhängigkeit von ^{19}F - ^{19}F -Spin-Spin-Kopplungen durch den Raum**

Ludger Ernst* und Kerstin Ibrom

Wenn sich NMR-aktive Atomkerne bis auf etwa die Summe ihrer van-der-Waals-Radien oder weniger nähern, kann die skalare Spin-Spin-Kopplung zwischen ihnen durch den Raum vermittelt werden („Through-space-Kopplung“)^[1–3]. Dies ist besonders für Wechselwirkungen zwischen ^{19}F -Kernen experimentell gut belegt^[4j]. Die Wirksamkeit von Spin-Spin-Kopplungen durch den Raum ist stark vom Abstand zwischen den koppelnden Kernen abhängig, und es gab bereits mehrere Versuche, eine quantitative Beziehung zwischen der Größe der ^{19}F - ^{19}F -Through-space-Kopplung, J_{FF} , und dem nichtbindenden Abstand zwischen den Fluoratern, d_{FF} , zu formulieren^[5–7]. In dieser Zuschrift zeigen wir, daß die existierenden Korrelationen die tatsächlichen Verhältnisse nicht gut wiedergeben, und leiten aus einer Serie maßgeschneideter Difluorocyclophane, in der wir systematisch den F-F-Abstand variiert haben, eine d_{FF}/J_{FF} -Beziehung ab, welche die Abstandsabhängigkeit sehr viel besser beschreibt. Sie wird bei Studien zur Struktur von mehrfach fluorierten Verbindungen in Lösung von Nutzen sein.

[*] Prof. Dr. L. Ernst, Dr. K. Ibrom

NMR-Labor der Chemischen Institute und Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387
E-mail: L.Ernst@tu-bs.de

**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

de größer als in den entsprechenden Metacyclophanen und die J_{FF} -Werte kleiner (Tabelle 1). Insgesamt erstreckt sich der Bereich der F-F-Abstände in **1–9** von 318 bis 242 pm, und die zugehörigen F-F-Kopplungskonstanten liegen zwischen 7 und 110 Hz. Die relativ große Zahl von Wertepaaren ermöglicht die sinnvolle Ableitung einer Funktion, die den Zusammenhang zwischen d_{FF} und J_{FF} im erfaßten Abstandsbereich beschreibt [Gl. (a)]. Sie ist in Abbildung 1 (Kurve c) den älteren $d_{\text{FF}}/J_{\text{FF}}$ -Beziehungen gegenübergestellt. Man erkennt, daß die

$$J_{\text{FF}} = 275\,000 \text{ e}^{-0.03211d_{\text{FF}}} \quad (\text{a})$$

Through-space-Kopplung nicht erst bei $d_{\text{FF}} = 2r_{\text{vdW}}(\text{F}) = 270$ pm einsetzt, sondern dort bereits über 40 Hz beträgt. Wie bereits diskutiert^[4j, 6], sind also die semiempirisch berechneten Werte von Buckingham et al.^[5] (Kurve a) deutlich zu klein (um

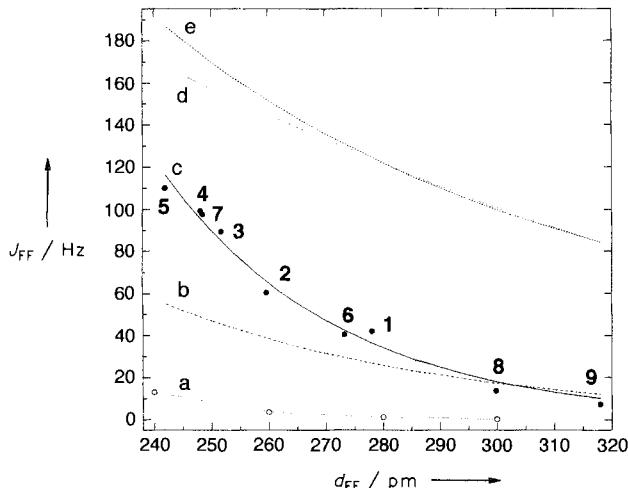


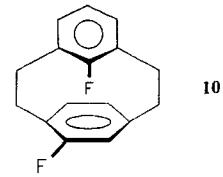
Abb. 1. Postulierte Abhängigkeiten der Through-space-F-F-Kopplungskonstanten J_{FF} [Hz] vom nichtbindenden Abstand d_{FF} [pm]. a) Werte nach Lit. [5]; b) $J_{\text{FF}} = 6800 \exp(-0.0199 d_{\text{FF}})$ [6]; c) J_{FF} gemäß Gleichung (a) und zugehörige Meßwerte, durch die Verbindungsnummern gekennzeichnet; d) $J_{\text{FF}} = -431 \exp(-1.6 \times 10^{-5} d_{\text{FF}}^2) + 1.2$ [7b]; e) $J_{\text{FF}} = 2.6 \times 10^9 d_{\text{FF}}^{-3} + 3.6$ [7a].

einen Faktor ≥ 10), aber auch die von Hilton und Sutcliffe vorgeschlagene empirische Beziehung^[6] (Kurve b) ergibt als Folge unzutreffender Annahmen über die Molekülgeometrien Kopplungskonstanten, die im unteren Abstandsbereich nur halb so groß sind wie die von uns experimentell ermittelten. Dagegen überschätzen die beiden von russischen Autoren^[7] vorgeschlagenen Funktionen (Kurven d und e) bei gegebenem Abstand die Größe von J_{FF} beträchtlich. Die Hauptursache hierfür dürfte in dem kritikwürdigen Verfahren liegen, mit dem die Autoren aus $^4J_{\text{FF}}$ in fluorierten Allylkationen den Through-space-Anteil extrahiert haben, doch auch die Ermittlung der nichtbindenden F-F-Abstände durch semiempirische MO-Rechnungen ist nicht unproblematisch^[13].

Von einigen unserer Verbindungen sind auch durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte F-F-Abstände für den festen Zustand bekannt^[4j, 14, 15]. Aus diesen läßt sich eine ähnliche Funktion wie Gleichung (a) ableiten, die aber nicht so gut ist, weil sie auf weniger Datenpunkten beruht und weil sich d_{FF} auf den Bereich von 245 bis 275 pm beschränkt. Außerdem liegen in einigen Fällen mehrere Moleküle mit unterschiedlichen F-F-Abständen in der asymmetrischen Einheit vor, was zeigt, daß d_{FF} im festen Zustand durch Packungskräfte beeinflußt wird. Wir haben deshalb die mit dem MM2-Programm berechneten Strukturen zur Beschreibung der Verhältnisse in Lösung bevorzugt.

Die Brauchbarkeit der neuen $d_{\text{FF}}/J_{\text{FF}}$ -Korrelation wurde an 1,8-Disfluor-4-methylnaphthalin getestet, für das d_{FF} zu 258.7 pm berechnet wird und dessen J_{FF} -Wert 65.6 Hz beträgt. Gleichung (a) sagt J_{FF} zu 67.9 Hz voraus, während die Beziehungen aus der Literatur J_{FF} zu 39.5^[6], 153.8^[7a] bzw. 146.5 Hz^[7b] abschätzen. Demnach liefert unsere Gleichung bei weitem die beste Vorhersage.

Schließlich ergab das [2.2]Metaparacyclophan **10**^[16] den sehr kleinen J_{FF} -Wert von 1.9 Hz, obwohl d_{FF} zu 301.7 pm berechnet wird, einem nur wenig größeren Abstand als in **8** (299.8 pm), in dem J_{FF} 13.7 Hz beträgt. Da in **10** von allen hier untersuchten Molekülen die beiden F-C-Bindungen den weitaus größten Winkel einschließen, könnte der kleine J -Wert ein erster Hinweis darauf sein, daß neben dem Abstand d_{FF} auch die relative räumliche Orientierung der wechselwirkenden Molekülteile die Größe der Through-space-Kopplung beeinflußt. Dies ist bei den bisherigen Diskussionen noch kaum berücksichtigt worden^[20].



Experimentelles

5: Analog Lit. [17] wurde **2** mit $(\text{MeO})_2\text{CH}^+\text{BF}_4^-$ methyliert. Das Carbeniumsalz wurde allerdings bei der Siedetemperatur von Dichlormethan statt bei -78°C zugegeben. 1.73 g (2.77 mmol) des Dimethylbissulfonium-Salzes (Schmp. 186–188 $^\circ\text{C}$, Ausbeute quantitativ) wurden nach Lit. [18], jedoch unter Verlängerung der Reaktionsdauer auf 2 h, einer S-analogen Stevens-Umlagerung unterworfen. Aus dem erhaltenen Gemisch isomerer 1,9-/1,10-Bis(methylthio)[2.2]metacyclophane (braunes Öl, 1.03 g, 83%) ließen sich 346 mg des *anti*-(1*RS*, 9*SR*)-Isomers durch Ausfällen mit Petrolether aus einer CH_2Cl_2 -Lösung abtrennen. 688 mg (1.53 mmol) der verbleibenden Isomere wurden in 250 mL Ethanol mit ca. 7 g Raney-Nickel W7 versetzt und bei 60–65 $^\circ\text{C}$ 5 h mit 1 bar H_2 hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators, dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Filtrieren über Kieselgel mit CH_2Cl_2 wurden durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether 1/3) 223 mg (41%) **5** und 131 mg (24%) seines *anti*-Isomers erhalten. **5:** Schmp. 146–148 $^\circ\text{C}$; *anti*-Isomer von **5** [19]: Schmp. 214–215 $^\circ\text{C}$; NMR-Daten: siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. NMR-spektroskopische Daten von **5–7** [a].

- 5:** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.38$ (,,t'', $A_2A_2''\text{XX}'$, $N = 6.6$ Hz, H_{ar}), 3.49 (m_c, Brücken-H *syn* zu F), 2.57 (m_c, Brücken-H *anti* zu F), 1.08 (s, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [b]: $\delta = 159.5$ (ABX, 6 Linien, $J_{\text{FC}} = -251.0$, +0.5 Hz, CF), 145.3 (ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 4.1$ Hz, C $t\text{Bu}$), 125.8 (ABX, „dd“, $\sum J_{\text{FC}} = 18.3$ Hz, CCH₂), 125.1 (ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 5.4$ Hz, CH), 33.8 [s, $C(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 0.7$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 29.5 [ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 4.2$ Hz, CH₂], $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -109.7$ (s) *anti*-Isomer von **5**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.07$ (d, $J_{\text{FC}} = 5.9$ Hz, H_{ar}), 2.76 (m_c, Brücken-H *anti* zu F), 2.65 (m_c, Brücken-H *syn* zu F), 1.31 (s, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [b]: $\delta = 158.6$ (ABX, 4 Linien, $J_{\text{FC}} = -245.7$, +2.9 Hz, CF), 147.5 (ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 4.0$ Hz, C $t\text{Bu}$), 126.7 (ABX, „dd“, $\sum J_{\text{FC}} = 18.6$ Hz, CCH₂), 125.5 (ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 6.9$ Hz, CH), 34.3 [ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} = 0.5$ Hz, CH₂], 34.2 [s, $C(\text{CH}_3)_3$], 31.7 [ABX, „t“, $\sum J_{\text{FC}} \geq 0.3$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -129.1$, $J_{\text{FF}} = 3.1$ Hz (aus ^{13}C -Satelliten)
- 6:** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.97$ (m_c, $J_{\text{FH}} = 6.8$ Hz, H-5,7), 6.94 (m_c, $J_{\text{FH}} = 8.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H-14,16), 6.67 (td, $J_{\text{FH}} \approx 0.5$ Hz, H-15), 4.33 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, H-3,10, *syn* zu F), 4.33 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, H-1,12, *syn* zu F), 3.40 (m_c, H-3,10, *anti* zu F), 3.39 (m_c, H-1,12, *anti* zu F), 1.16 (s, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 158.2$ (d, $J_{\text{FC}} = 244.6$ Hz, C-18), 156.9 (d, $J_{\text{FC}} = 242.9$ Hz, C-9), 146.6 (d, $J_{\text{FC}} = 2.1$ Hz, C-6), 129.5 (d, $J_{\text{FC}} = 3.8$ Hz, C-14,16), 126.6 (d, $J_{\text{FC}} = 3.5$ Hz, C-5,7), 125.2 (d, $J_{\text{FC}} = 15.7$ Hz, C-13,17), 124.2 (d, $J_{\text{FC}} = 4.4$ Hz, C-15), 124.0 (d, $J_{\text{FC}} = 15.4$ Hz, C-4,8), 35.1 [s, $C(\text{CH}_3)_3$], 33.6 [d, $J_{\text{FC}} = 0.3$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 32.7 (d, $J_{\text{FC}} = 2.1$ Hz, C-3), 32.5 (d, $J_{\text{FC}} = 2.4$ Hz, C-1); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -125.5$ (d, $J_{\text{FF}} = 40.6$ Hz, F-18), -130.6 (d, F-9), Zuordnung anhand der ^{13}C -Satelliten
- 7:** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.37$ (m_c, H-12,13,14), 6.32 (d, $J_{\text{FH}} = 6.6$ Hz, H-4,6), 1.08 (s, $t\text{Bu}$), CH_2 -Signale verdeckt; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -105.8$ (d, $J_{\text{FF}} = 97.6$ Hz, F-16), -112.5 (d, F-8)

[a] Lösungsmittel: CDCl_3 ; Meßfrequenzen: 400 MHz (^1H), 101 MHz (^{13}C), 188 MHz (^{19}F); interne Standards: TMS (^1H), CDCl_3 (^{13}C , $\delta = 77.05$), CFCl_3 (^{19}F); Atomnumerierung entsprechend der verwendeten Nomenklatur. [b] In den ABX-Spinsystemen sind die A- und B-Kerne jeweils F.

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H,S-Analysen oder hochauflöste Massenspektren. Die NMR-Signale wurden durch H,H- und C,H-COSY-, C,H-COLOC- und NOE-Experimente zugeordnet.

Eingegangen am 8. Mai 1995 [Z 7966]

Stichworte: Cyclophane · Fluorarene · NMR-Spektroskopie

- [1] J. Hilton, L. H. Sutcliffe, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1975**, *10*, 27–39.
 [2] R. H. Contreras, M. A. Natiello, G. E. Scuseria, *Magn. Reson. Rev.* **1985**, *9*, 239–321.
 [3] R. H. Contreras, J. C. Facelli, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, *27*, 255–356.
 [4] Auswahl: a) J. Jonas, L. Borowski, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2441–2448; b) K. L. Servis, K.-N. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6712–6717; c) R. A. Fletton, R. D. Lapper, L. T. Thomas, *Chem. Commun.* **1969**, 1049; d) R. D. Chambers, L. H. Sutcliffe, G. J. T. Tiddy, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 1025–1038; e) F. B. Mallory, C. W. Mallory, M.-C. Fedarko, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3536–3542; f) F. B. Mallory, C. W. Mallory, W. M. Ricker, *ibid.* **1975**, *97*, 4770–4771; g) T. Schaefer, W. Niemczura, K. Marat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 1526–1528; h) R. S. Matthews, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *48*, 7–15; i) P. Szczeciński, J. Zachara, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 241–249; j) L. Ernst, K. Ibrom, K. Marat, R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, G. W. Bushnell, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1119–1124.
 [5] A. D. Buckingham, J. E. Cordle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 994–1004.
 [6] J. Hilton, L. H. Sutcliffe, *Spectrochim. Acta Part A* **1976**, *32*, 201–213.
 [7] a) V. I. Bakhmutov, M. V. Galakhov, E. I. Fedin, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 971–972; b) V. I. Bakhmutov, M. V. Galakhov, N. I. Raevskii, V. A. Petrov, Y. A. Borisov, E. I. Fedin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1987**, *36*, 1747–1749.
 [8] N. L. Allinger, *MM2 (91)*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, IN47405, USA.
 [9] R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, T. K. Vinod, K. S. Weereawarna, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3287–3290.
 [10] 6: Schmp. 83–84.5 °C; NMR-Daten: siehe Tabelle 2. Verbindung 6 wurde mit Schmp. 82.5–83.5 °C ohne Angabe der Konformation beschrieben von T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 266–270.
 [11] 7 fiel als Nebenbestandteil (3%) im Gemisch mit dem *anti*-Isomer und dem 11,12,14-Tetrahydroderivat an, das durch die energetische Entschwefelung (Raney-Nickel) H₂, 1.5 bar, 60–65 °C, 6 h) des Bis(methylbio)-Vorläufers entstanden war. NMR-Daten von 7: siehe Tabelle 2.
 [12] 8 und 9 wurden als Gemische der vier Stereoisomere (pseudogeminal, *pseudo-ortho*, *pseudo-meta*, *pseudo-para*) hergestellt und analysiert: L. Ernst, K. Ibrom, noch unveröffentlicht.
 [13] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1985, Kap. 4.
 [14] a) P. G. Jones, L. Ernst, K. Ibrom, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, im Druck; b) P. G. Jones, L. Ernst, A. Reisner, K. Ibrom, *ibid.* **1995**, *210*, im Druck.
 [15] Im Komplex $[\eta^6\text{-}4]\text{Cr}(\text{CO})_3$ beträgt J_{FF} 102.2 Hz. Röntgenstrukturdaten: P. G. Jones, L. Ernst, K. Ibrom, A. Chrapkowski, R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 464–465.
 [16] 10 fällt in Form zweier *syn/anti*-Rotamere an: L. Ernst, K. Ibrom, unveröffentlicht. Wir diskutieren hier nur das *syn*-Rotamer.
 [17] V. Boekelheide, P. H. Anderson, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3928–3931.
 [18] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547–1557.
 [19] M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2939–2942.
 [20] Ergänzung bei der Korrektur (26. Juli 1995): Kürzlich wurden uns noch die folgenden Arbeiten bekannt, in denen die Abstandsabhängigkeit von F-F-Through-space-Kopplungen behandelt wird: a) C. Schumann, F. Cavagna, *J. Magn. Reson.* **1975**, *18*, 172–184; b) F. Cavagna, C. Schumann, *ibid.* **1976**, *22*, 333–344. Die dort angenommenen F-F-Abstände beruhen auf Modellberechnungen und sind vermutlich zu klein, da die Datenpunkte (z. B. $J_{\text{FF}} = 35.4$ Hz bei $d_{\text{FF}} = 247$ pm sowie 45.5 Hz bei 220 pm) noch deutlich unterhalb von Kurve b in Abbildung 1 liegen. Wegen der ungewöhnlichen Nomenklatur („Non-bond couplings“) waren diese Arbeiten durch CAS-Online-Recherche nicht gefunden worden.

Carbenoid oder Lithiumkomplex eines Carbanions? Synthese und Struktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}(\text{Aryl})=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}(\text{thf})_3$ sowie LiCl-Eliminierung zum Phosphiren**

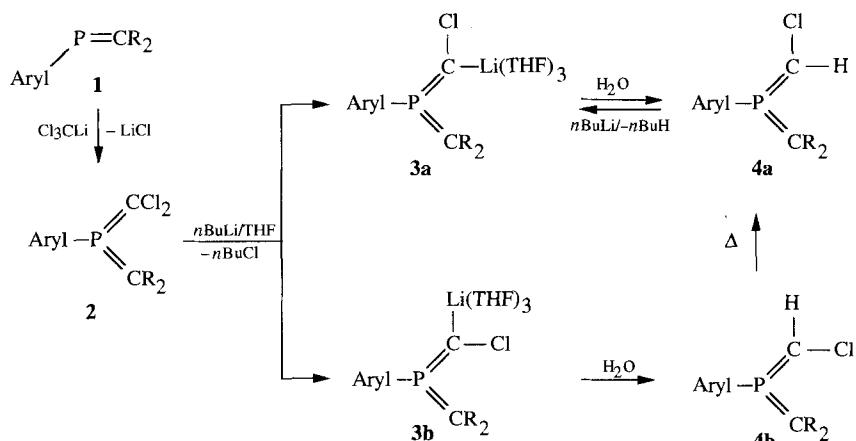
Edgar Niecke*, Petra Becker, Martin Nieger, Dietmar Stalke und Wolfgang W. Schoeller

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen gleichermaßen außergewöhnliche Reaktivität der Carbenoide verleiht ihnen einen bis heute anhaltenden hohen Stellenwert in der Organischen Syntheseschemie^[1]. Ihre ungewöhnliche Bindungssituation, die mit der Strukturaufklärung eines Alkylidencarbenoids experimentell untermauert werden konnte^[2], ist Gegenstand zahlreicher theoretischer Abhandlungen^[3]. Von besonderem Interesse ist die Einbindung des carbenoiden Zentrums in ein π -Elektronensystem^[4] und damit die Möglichkeit zu einer intramolekularen Umlagerung (Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung^[5]). Eine derartige Umlagerung gehen ebenfalls Phosphorylcarbenoide ein^[6], die als Synthesebausteine in der Organophosphor-Chemie zunehmend von Interesse sind^[7].

In Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Anionen mit P-C- π -Bindung^[8] interessierten uns Ylen(phosphoranylidene)-carbenoide, bei denen das „carbenoid“ Zentrum als Bestandteil eines delokalisierten 4-Elektronen-3-Zentren- π -Systems zu vielfältigen Reaktionsweisen befähigt zu sein scheint^[9]. Wir berichten hier nun über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines Methylen(phosphoranylidene)carbenoids, das unter LiCl-Eliminierung und Ringschluß ein Phosphiren bildet.

Das durch Umsetzung von Aryl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoran **1**^[10] mit Trichlormethylolithium^[11] zugängliche Bis(methylen)phosphoran **2** reagiert mit *n*-Butyllithium in THF bei –80 °C zu den beiden Carbenoiden **3a**, **b** (**3a**:**3b** = 1:6), die durch ihre Tief temperatur-NMR-Spektren charakterisiert wurden (Schema 1). Quenchen der Reaktionslösung mit Wasser bei



[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. P. Becker, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735327

Priv.-Doz. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.