

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 11,12,13,14-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 [$\eta^6\text{-}4$]Cr(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 (Me_3Si)₂C=P(Aryl)=C(Cl)Li(thf)₃ sowie LiCl-Eliminierung zum Phosphiren**

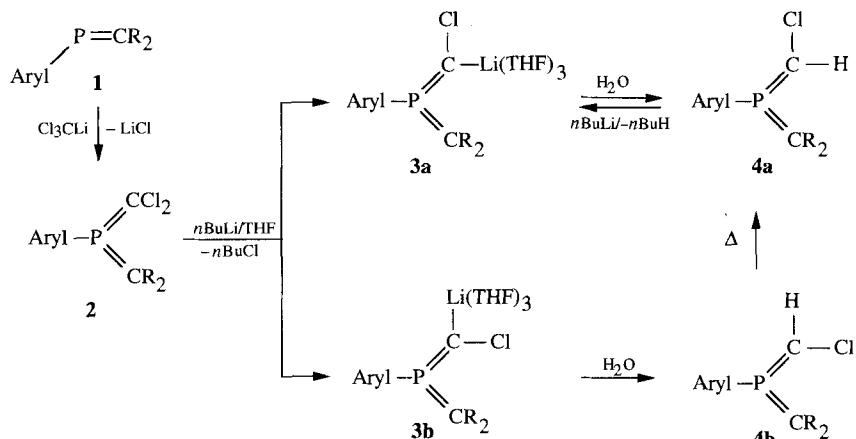
Edgar Niecke*, Petra Becker, Martin Nieger, Dietmar Stalke und Wolfgang W. Schoeller

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 Phosphanylcarbenoide 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]phosphan **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 Tieftemperatur-NMR-Spektren charakterisiert wurden (Schema 1). Quenchen der Reaktionslösung mit Wasser bei



Schema 1. Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂; R = SiMe₃.

[*] 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.

–50 °C liefert die beiden Bis(methylen)phosphorane **4a, b** (im Verhältnis von 1:6), von denen sich **4b** oberhalb 0 °C in die thermodynamisch stabilere Form **4a** umlagert. Dieses Produkt kann in Form hellgelber Einkristalle isoliert werden. Durch H/Li-Austausch in **4a** (*n*-Butyllithium/THF, –80 °C) entsteht selektiv nur das Carbenoid **3a**, von dem bei –60 °C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur^[12] von Bis(methylen)phosphoran **4a**. Wie in allen bekannten Bis(methylen)phos-

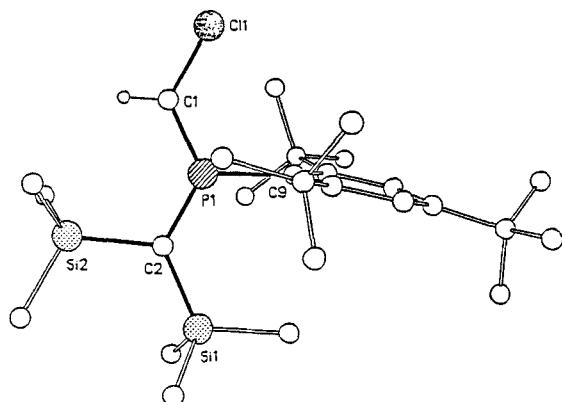


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-C1 164.5(7), P1-C2 165.6(6), P1-C9 181.6(5), C1-C11 171.2(8), C2-Si1 185.7(6), C2-Si2 188.6(5); C1-P1-C2 125.2(4), C1-P1-C9 115.1(3), C2-P1-C9 119.6(3), P1-C1-C11 123.4(5), P1-C2-Si1 126.5(3), P1-C2-Si2 113.3(3), Si1-C2-Si2 119.8(3).

phoranen ist das Phosphoratom trigonal-planar koordiniert. Das Wasserstoffatom befindet sich in der *endo*-Position, die **4a**, in Übereinstimmung mit der Isomerisierung **4b** → **4a**, als die energetisch günstigere Form ausweist. In dieser Konformation wird die Verdrillung der beiden Methylenkohlenstoff-Einheiten, wie sie für Bis(methylen)phosphorane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten beobachtet wird^[13], umgangen. Ebenfalls sterische Gegebenheiten bedingen die nahezu ideale orthogonale Ausrichtung des Arylrests bezüglich der PC₂-Einheit. Der Bindungswinkel am Phosphorzentrums (C1-P1-C2 125.2(4)°) sowie die Länge der Bindungen zu den sp²-hybridisierten Kohlenstoffzentren (P1-C9 181.6(5), P1-C1 164.5(7), P1-C2 165.6(6) pm) entsprechen denen vergleichbar substituierter Verbindungen^[13].

Die Strukturveränderungen bei der Metallsubstitution von **4a** zu **3a** gehen aus Abbildung 2 hervor^[12]. Wie in **4a** wird in **3a** die Geometrie des zentralen PC₃-Gerüsts durch die Bildung eines sich über drei Zentren erstreckenden delokalisierten π-Elektronensystems bestimmt, wobei hier die Atome Si₂CP(C)CCl-Li eine Ebene aufspannen ($\sigma = 0.054 \text{ \AA}$). Ungewöhnlich ist der große P1-C1-Li1-Winkel von 155.7(5)°, der im wesentlichen durch eine Stauchung des Cl1-C1-Li1-Winkels auf 94.8(4)° (so wie von P1-C1-C1 auf 109.4(3)°) kompensiert wird. Damit einher geht ein im Vergleich zu **4a** deutlich verlängerter C1-Cl1-Abstand von 181.6(6) pm (**4a** 171.2(8) pm). Die durch diese Struktur bedingte Annäherung des Li- an das Cl-Atom (296(1) pm) ist jedoch nicht groß genug für eine bindende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen^[14]. Die Winkeldeformationen am „carbenoiden“ Zentrum übertreffen hierbei die im Alkylidencarbenoid **5** (C-C-Li 137, Cl-C-Li 109°). Der vergleichsweise längere C-Li- (219.3 pm) jedoch kürzere C-Cl-

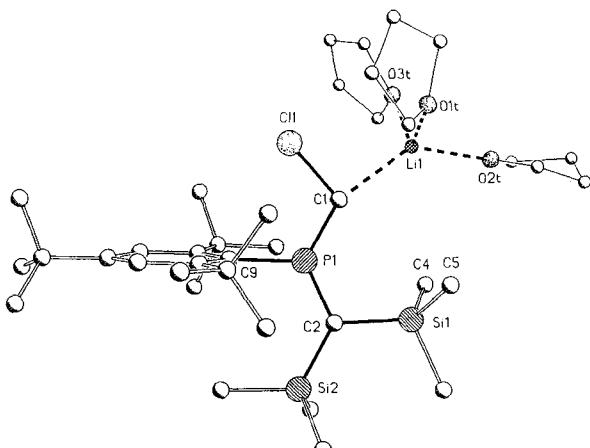


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-C1 167.1(6), P1-C2 167.5(5), P1-C9 181.7(5), C1-Cl1 181.6(6), C1-Li1 219.3(12), C2-Si1 186.8(6), C2-Si2 182.0(6), Li1-O1t 196.3(13), Li1-O2t 200.9(12), Li1-O3t 201.6(12), C1-P1-C2 124.7(3), C1-P1-C9 118.1(3), C2-P1-C9 117.1(3), P1-C1-Li1 155.7(5), P1-C1-C11 109.4(3), C1-C1-Li1 94.8(4), P1-C2-Si1 113.6(3), P1-C2-Si2 126.9(3), Si1-C2-Si2 119.0(3), O1t-Li1-O2t 96.8(5), O1t-Li1-O3t 111.0(6), O2t-Li1-O3t 99.3(5), C1-Li1-O1t 105.9(6), C1-Li1-O2t 134.7(6), C1-Li1-O3t 107.9(5).

Abstand (**3a**: 181.6; **5**: C-Li 214.4, C-Cl 185.5 pm^[2]) lässt auf einen stärkeren nucleophilen Charakter von **3a** schließen^[15]. Die Auswirkungen der Strukturveränderungen in der Bis(ylen)-Einheit im Vergleich zu **4a** sind demgegenüber gering. Bei ähnlichem zentralen Bindungswinkel (C-P-C 124.7(3)°) wird nur eine geringfügige Verlängerung der beiden P-C-Bindungslängen (167.1(6), 167.5(5) pm) beobachtet. Erwähnenswert ist der relativ kurze C-Si(*exo*)-Abstand (182.0(6) vs. 185.7(6) pm in **4a**), der auf eine hyperkonjugative Ladungsstabilisierung in **3a** hindeutet^[16]. Die Koordinationszahl vier erreicht das Lithiumatom durch Solvatation mit drei THF-Molekülen. Die zu beobachtende Verzerrung der pyramidalen LiO₃-Geometrie (O-Li-O: 97, 99, 111°) und auch die unterschiedlichen C-Li-O-Bindungswinkel (106, 108, 135°) sollten auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein. Die Li-O-Abstände (196–202 pm) zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Eine intermolekulare Li-Cl-Wechselwirkung lässt sich aus der beobachteten Packung der Moleküle im Kristallgitter nicht ableiten.

Aus den Strukturen von **3a** und **4a** sowie den Ergebnissen von Multikern-NMR-Messungen (Tabelle 1) folgt, daß es sich bei **3b** und **4b** um die entsprechenden Stereoisomere mit *endo*-ständigem Chloratom handelt, wobei an das Lithiumatom auch in **3b** zusätzliche Lösungsmittelmoleküle (THF) koordiniert sein sollten. Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Daten der protonierten

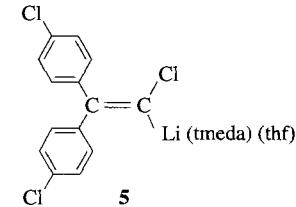
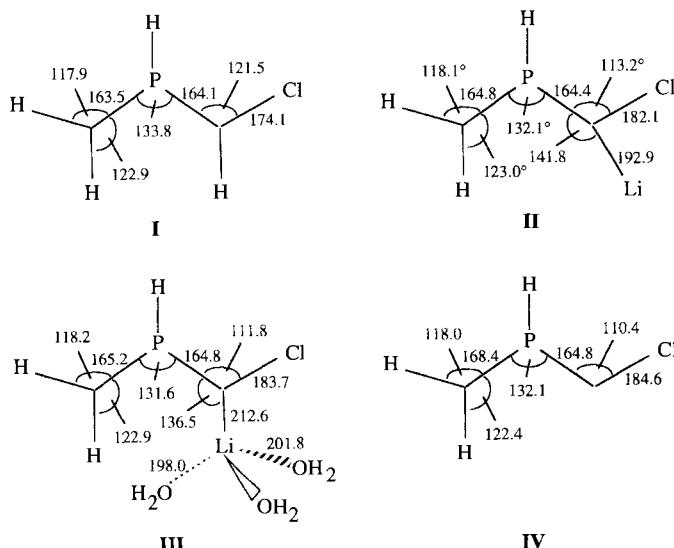


Tabelle 1. Relevante chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J von **3** und **4**.

	$\delta^{31}\text{P}$ ($^2J_{\text{PH}_3\text{Li}}$)	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{CP}}$)
	P=C(Li/H)Cl	P=C(SiMe ₃) ₂
3a	164 (br, <5 Hz)	147.3 (93 Hz)
4a	147 (33.8 Hz)	79.5 (137 Hz)
3b	146 (19 Hz)	139.7 (96 Hz)
4b	134 (35.3 Hz)	77.7 (139.5 Hz)

Verbindungen **4** sind typisch für ihre Verbindungsklasse^[13, 17]. Die unterschiedliche chemische Umgebung der Kohlenstoffatome im „Allylanion-System“^[18] führt zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung, wobei die Silylgruppen die negative Ladung besser zu stabilisieren vermögen. Mit der Hochfeldlage des entsprechenden ^{13}C -NMR-Signals korreliert ein signifikant kleinerer Wert für die Kopplungskonstante J_{CP} . Die Veränderungen in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen bei der Metallsubstitution zu **3** äußern sich erwartungsgemäß in einer starken Entschirmung des benachbarten ^{13}C -Kerns ($\Delta\delta = 67.8$ **3a/4a** bzw. 62.0 **3b/4b**). Ein in vergleichbarer Größenordnung zu beobachtender Effekt ist für Halogenlithium-Vinylidencarbenoide dokumentiert (z.B. $\text{H}(\text{Cl})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Cl}/\text{H}(\text{Cl})\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{Cl}$: $\Delta\delta = 68$ ^[19]). Auffällig ist die Abnahme der Kopplungskonstanten J_{PC} beim Übergang von **4** zu **3**, die eine Schwächung der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung im Allylsystem andeutet. Die unterschiedliche Stereochemie der Wasserstoffatome in **4** findet überraschenderweise keinen Niederschlag im Betrag von $^2J_{\text{HP}}$, wohingegen die im Gegensatz zu **3a** gut aufgelöste ^{31}P - ^7Li -Kopplungskonstante (19 Hz) in **3b** (bei vergleichbarer Linienbreite, $\nu_{1/2} = 5$ Hz) möglicherweise auf Unterschiede in der Bindungssituation am carbenoiden Zentrum zurückgeführt werden können^[20].

Quantenchemische ab-initio-Rechnungen^[21] an den Modellverbindungen **I**, **II**, **IV** und **III** (zur Modellierung des Solvationseffekts^[24]) ergaben hierbei die folgenden Tendenzen (Schema 2): Der formale Ersatz von H durch Li (**I** → **II**) führt zu einer signifikanten Verkleinerung des P-C-Cl-

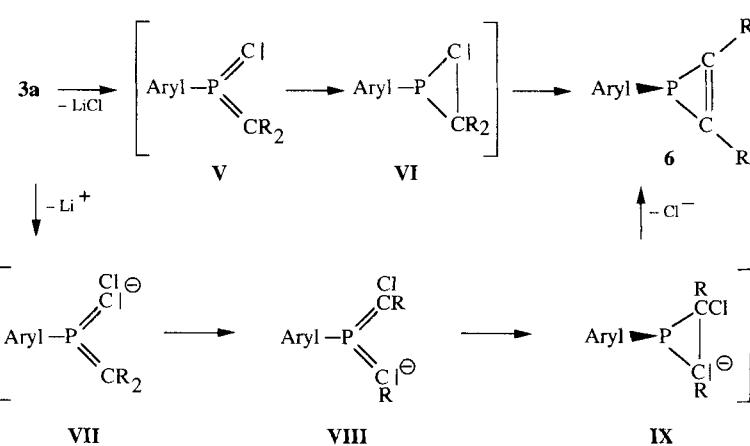


Schema 2. Optimierte Geometrien der Modellverbindungen **I**–**IV**.

Winkels ($\Delta 8.3^\circ$), die mit einer deutlichen Vergrößerung des P-Cl-Abstands ($\Delta 8.0$ pm) korreliert. Der C-Li-Abstand in **II** (192.9 pm) deutet auf eine relativ „feste“ Bindung zwischen diesen beiden Atomen hin. Der Einfluß der Solvatation (**II** → **III**) äußert sich erwartungsgemäß in einer beträchtlichen Verlängerung der C-Li-Bindung ($\Delta 19.8$ pm). Die damit verbundenen Strukturveränderungen bezüglich $\propto \text{PCCl}$ und $r(\text{PCl})$ sind dagegen vergleichsweise gering. Populationsanalysen implizieren die formale Verwandtschaft des Solvats **III** mit dem freien Carbanion **IV**, wobei ein Teil der Überschußladung durch das Allylsystem stabilisiert wird^[25].

Der carbenoide Charakter des bemerkenswert stabilen „Carbenoids“ **3a** äußert sich indes in der oberhalb von -10°C einsetzenden (Lösungsmittel THF) und zum λ^3 -Phosphiren **6** führenden LiCl-Eliminierung, dessen Konstitution durch die für diesen Verbindungstyp typischen NMR-Daten^[26] belegt ist ($\delta(^3\text{P}) = -184$; $\delta(^{13}\text{C}) = 159.4$, $^1J_{\text{CP}} = 71.4$ Hz).

Modellrechnungen^[27] an den, aus einer LiCl-Eliminierung hervorgehenden, neutralen Intermediaten **V** ($\text{H}_2\text{C}=\text{P}(\text{H})=\text{C}$,



$^1\text{A}'$ -Zustand)^[28] und **VI** (HPCH_2C , ^1A -Zustand) ergaben allerdings für diese Spezies sehr energiereiche Strukturen (**V** 111; **VI**: 48 kcal mol $^{-1}$ relativ zum λ^3 -Phosphiren $\text{HP}(\text{CH})_2$). Dieser Befund läßt daher eine Zweistufeneliminierung unter Einbeziehung einer carbanionischen Zwischenstufe **VII** als Primärschritt der Reaktion als wahrscheinlicher erscheinen. In einer nachfolgenden 1,3-Silylgruppenverschiebung sollte sich das „Carbanion“ **VII** in das stabilere Isomer **VIII** umwandeln, das unter Ringschluß das Phosphiran-Anion **IX** bildet. Die Chlorideliminierung liefert dann das Phosphiren **6**^[29].

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.47 g CHCl_3 (4 mmol) in 40 mL THF und 10 mL Ether werden bei -100°C mit 4.4 mmol $n\text{BuLi}$ in *n*-Hexan ($c = 1.6$ mol L $^{-1}$) versetzt. Es wird 1 h nachgerührt und anschließend eine Lösung von 1.51 g 1 (3.5 mmol) in 10 mL Ether zugetropft. Nach Erwärmen auf 25°C werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in Pentan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile (LiCl) durch Filtration abgetrennt. Aus dem eingegangenen Filtrat kristallisiert 2 bei 25°C aus. Ausb.: 78%; Schmp. 140–142 $^\circ\text{C}$. NMR (ohne Arylrest): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ext.): $\delta = 127$ (s); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.6$ (s, SiMe_3), 0.11 (s, SiMe_3); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 90.0$ (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 156$ Hz, PCCl_2), 54.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 48.5$ Hz, $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$), 4.8 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 4.7$ Hz, $\text{PC}(\text{SiC}_3)_2$), 4.3 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 4.8$ Hz, $\text{PC}(\text{SiC}_3)_2$); MS (70 eV) m/z (%): 516 (11) [M^+], 73 (100) [SiMe_3].

4a [3b, 4b]: 0.15 mg (0.3 mmol) 2 werden in 3 mL THF gelöst. Anschließend wird bei -78°C innerhalb 10 min unter ständigem Rühren mit 0.2 mL (0.33 mmol) $n\text{BuLi}$ in Hexan ($c = 1.6$ mol L $^{-1}$) metalliert. Die tiefrote Reaktionslösung wird anschließend bei -78°C mit 0.005 mL (0.3 mmol) H_2O quenched. Nach Erwärmen auf 25°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und die Reaktionslösung über Celite gefiltert. Aus der gelben Lösung kristallisiert **4a** nach 2 Tagen bei $+2^\circ\text{C}$ in Form gelber Kristalle aus. Ausb.: 97%. Schmp. 129–131 $^\circ\text{C}$. NMR (25 $^\circ\text{C}$; ohne Arylrest): ^{31}P -NMR (ext.): $\delta = 147$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 33.8$ Hz, PCHCl_2); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.9$ (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 34$ Hz, PCHCl_2), 0.47 (s, SiMe_3), 0.07 (s, SiMe_3); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 79.5$ (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 137.1$ Hz, PCHCl_2), 50.3 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 48.5$ Hz, $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.8 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 4.6$ Hz, PCSiC_3), 1.9 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 5.7$ Hz, PCSiC_3); MS (70 eV) m/z (%): 482 (6) [M^+], 73 (100) [SiMe_3].

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der tiefroten Reaktionslösung bei -60°C zeigt die bevorzugte Bildung (>85%) des Carbenoids **3b** an (Nebenprodukt **3a**, <15%). NMR (THF, -60°C ; ohne Arylrest): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ext.): $\delta = 146$ (q, $^2J(\text{P},\text{Li}) = 19$ Hz, ^{13}C -NMR (D_4THF): $\delta = 139.7$ (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 96.1$ Hz, PCLiCl), 49.7 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 10$ Hz, $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$, 6.1 (s, PCSiC_3), 4.6 (s, PCSiC_3).

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **4b** erfolgte aus der mit H₂O gequenchten Reaktionslösung von **3a**(**3b**) bei -20 °C. Aufgrund der erst oberhalb von 0 °C einsetzenden Isomerisierung **4b** → **4a** liegt **4b** im großen Überschüß vor (>85%). NMR-Daten, ohne Arylrest): ³¹P-NMR (ext.): δ = 134 (d, ²J(P,H) = 35.3 Hz, PCHCl); ¹H (¹D₈TTHF): δ = 4.2 (d, ²J(H,P) = 35 Hz, PCHCl), 0.35 (s, SiMe₃), 0.26 (s, SiMe₃); ¹³C-NMR (¹D₈TTHF): δ = 77.7 (d, J(C,P) = 139.6 Hz, PCClH), 50.0 (d, J(C,P) = 42 Hz, PC(SiMe₃)₂), 4.8 (br, PC(SiC₃)₃), 3.6 (br, PC(SiC₃)₃).

3a und **5**: 0.14 mg (0.3 mmol) **4a** werden in 3 mL THF gelöst. Bei -78 °C wird die Reaktionslösung mit 0.2 mL (0.33 mmol) nBuLi in Hexan (c = 1.6 mol L⁻¹) unter ständigem Röhren deprotoniert. Aus der tiefroten Reaktionslösung werden nach 4 Monaten bei -78 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle erhalten.

3a: NMR (THF; -60 °C; ohne Arylrest): ³¹P{¹H}-NMR (ext.): δ = 164 (br); ¹³C-NMR (¹D₈TTHF): δ = 147.3 (d, ¹J(C,P) = 93 Hz, PCClI), 40.0 (d, ¹J(C,P) = 18.3 Hz, PC(SiMe₃)₂), 4.6 (s, PCSiC₃), 4.0 (s, PCSiC₃).

Wird nach Erwärmung auf Raumtemperatur das Lösungsmittel im Ölumpavenkuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und das ausgefallene LiCl über Celite vom Filtrat abgetrennt, so erhält man **5** als gelb-braunes Öl.

5: Ausb.: 91%, Sdp. 90–92 °C/10⁻² Torr. NMR (25 °C; ohne Arylrest): ³¹P{¹H}-NMR (ext.) = δ = -184(s); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.23 (s, SiMe₃), 0.20 (s, SiMe₃); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 159.4 (d, 71.4 Hz, PCSiMe₃), 0.07 (s, PCSiC₃); MS (70 eV) m/z (%): 446 (6) [M⁺], 73 (100) [SiMe₃].

Eingegangen am 8. März 1995 [Z 7774]

Stichworte:

Carbenoide · Lithiumverbindungen · Phosphorverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] Übersichten: a) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 41; b) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1.
- [2] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1033; A. Maercker, *ibid.* **1993**, *105*, 1072–1074 bzw. **1993**, *32*, 1023.
- [3] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748; c) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475.
- [4] Übersichten: a) P. J. Stang, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–, Bd. E19 b, **1989**, S. 84–165; b) H. Yamamoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 2 (Hrsg.: I. Fleming, B. M. Trost, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1992**, S. 81; c) J. P. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348–354.
- [5] a) A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3293–3296; b) G. Köbrich, H. Trapp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680–688.
- [6] a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *30*, 3551–3554; b) M. Yoshifuiji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, *10*, 1733–1734.
- [7] a) R. Appel, M. Immenkappel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 7–14; b) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677–2684; c) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557.
- [8] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989–6990; b) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 362–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 353–354; c) *ibid.* **1994**, *106*, 2045–2046 bzw. **1994**, *33*, 1953; d) K. Paasch, M. Nieger, P. Wenderoth, E. Niecke, unveröffentlicht.
- [9] W. Schilbach, V. von der Gönnna, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1037–1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 982–983.
- [10] R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3551–3554.
- [11] G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1793–1804.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **3a** und **4a**: [C₂₆H₄₈ClPSi₂]⁻ [(C₆H₅O)₃Li]⁺ 0.5 C₆H₁₂, {C₂₆H₄₈ClPSi₂}, gelbe [gelbe] Kristalle, Kristalldimensionen 0.20 × 0.20 × 0.40 mm [0.13 × 0.20 × 0.48 mm]; M = 747.6 {483.2}; monoklin {orthorhomatisch}, Raumgruppe C_{2/c} (Nr. 15) {Pca2₁ (Nr. 29)}; a = 39.483(7) {13.033(1)}, b = 11.416(4) {12.173(1)}, c = 25.636(6) {18.596(1)} Å, β = 127.55(1) {90°}, V = 9161(4) {2950.3(6)} Å³, Z = 8 {4}, μ(Cu_{Kα}) = 1.81 {2.50} mm⁻¹, T = 193 {208} K, F(000) = 3280 {1056}. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung 6936 {3848} Reflexe bis 2θ_{max.} = 120 {120}° gesammelt, von denen 6797 {3720} unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf F² anisotrop, die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert (Programm SHELLXL-93 (G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Universität Göttingen, **1993**)). Der endgültige Gütefaktor wR2 (F²) betrug 0.256 {0.164}, mit einem konventionellen R(F) = 0.079 {0.054} für 445 {281} Parameter und 203 {67 Restraint}. Es wurde eine Absorptionskorrektur (DIFABS [N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **39**, **1983**, 158–166] {ψ-Scans}) und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Ein THF-Molekül und eine /Bu-Gruppe sind fehlgeordnet [eine /Bu-Gruppe ist fehlgeordnet]. Bei **4a** wurde die absolute Struktur bestimmt (Flack-Parameter x = 0.03(4)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59028 angefordert werden.
- [13] R. Appel in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, **1990**, S. 367–374.
- [14] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [15] M. Topolski, M. Duraisamy, J. Richon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goeden, H. W. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555.
- [16] G. Boche, G. Decker, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1493–1494.
- [17] P. Becker, H. Brombach, G. David, M. Leuer, H.-J. Metternich, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 771–782.
- [18] W. W. Schoeller, J. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 22–26.
- [19] a) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; b) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, *66*, 308–337.
- [20] Die Untersuchungen an entsprechenden ⁶Li-markierten Derivaten werden an anderer Stelle mitgeteilt.
- [21] Die Berechnungen auf RHF/6-31 + G*-Niveau [22] wurden mit dem Gaussian-92/DTF-Programmsystem (Revision G.3) durchgeführt [23].
- [22] 6-31 + G*-Basisatz mit diffusen Funktionen: T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294; M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.
- [24] Zur Problematik der Solvations- und Elektronenkorrelationseffekte in Vinylidenkarbenoiden vgl.: W. W. Schoeller, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [25] W. W. Schoeller, unveröffentlicht.
- [26] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.
- [27] Relative Energien für **V** und **VI** auf RHF/6 + 31G*-Niveau plus MP4SDTQ(cf)-plus Nullpunktswigungenergie-Korrektur.
- [28] Das Methylenphosphoran-Carben, H₂C=P(H)=C, weist einen Triplett-Grundzustand (³A") auf, der energetisch um 25.7 kcal mol⁻¹ gegenüber dem Singulett-Grundzustand (¹A') begünstigt ist. ³A" (¹A'): CP = 1.710 (1.702), C(H)₂P = 1.714 (1.635) Å, CPC = 129.0 (141.9), H_{endo}CP = 120.2 (122.0), H_{exo}CP = 121.0 (118.6)°. Die Energieaufspaltung zwischen Singulett- und Triplettzustand ($\langle S^2 \rangle = 2.009$) ergab sich aus der Energiedifferenz zwischen einer MP4SDTQ(fc)/6-31 + G*//(U)RHF/6-31 + G*- (¹A') und einer (P)UMP4SDTQ(fc)/6-31 + G*//UHF/6-31 + G*-Rechnung (³A"). Für den Triplettzustand entspricht dies einer Spinprojektion nach dem Formalismus von Schlegel (H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530). Nach Schwingungsanalysen (harmonische Näherung, (U)RHF/6-31 + G*-Niveau) weisen sowohl der Singulett- als auch der Triplettzustand C_s-Symmetrie auf.
- [29] Die Überführung eines Phosphirans in ein Phosphiren über eine Eliminierung ist bekannt: H. J. Metternich, E. Niecke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6537–6538.

Einstufige Synthese von Squalen aus Farnesol unter präbiotischen Bedingungen **

Martin Keller, Doris Hafnerbradl, Karl O. Stetter, Gérard Teller, Yoichi Nakatani und Guy Ourisson*

Kürzlich haben wir erkannt, daß eine Vielzahl von Terpenoiden in allen lebenden Organismen die gleiche Rolle spielen: Sie bilden oder stabilisieren deren Membranen^[1]. Offenbar ist Squalen **1** in den Zellen aller lebender Organismen vorhanden. Es dient besonders als Vorstufe von Membran-Stabilisatoren: Cholesterin in Eukaryonten, das über das Epoxid gebildet wird^[2], und die Hopanoide, die in vielen Bakterien durch direkte

[*] Prof. Dr. G. Ourisson, Dr. G. Teller, Prof. Dr. Y. Nakatani
Centre de Neurochimie, Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, associé au CNRS
Université Louis Pasteur
5, rue Blaise Pascal, F-67084 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 607620

Dr. M. Keller, Dipl.-Biol. D. Hafnerbradl, Prof. Dr. K. O. Stetter
Lehrstuhl für Mikrobiologie der Universität Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Centre National de la Recherche Scientifique und der Université Louis Pasteur als Teil einer Forschungscooperation „Supermolecules“ mit JRDC (Japan) gefördert.