

gesichert. Die für die spektroskopische Charakterisierung der *cis-trans*-Isomeren (11) und (7) wie auch der Triene (12) charakteristischen Kopplungen stimmen mit den Werten für die nicht-überbrückten Oxa- und Aza-tris- σ/π -homobenzole^[5] gut überein.

Eingegangen am 13. Mai 1974 [Z. 36]

[1] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. Philippoussian, *Angew. Chem.* 80, 910 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 887 (1968); R. S. Liu, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1409; H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu u. G. Philippoussian, *Chem. Ber.* 107, 1971 (1974).

[2] H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, *Angew. Chem.* 81, 902 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 883 (1969); H. Prinzbach u. S. Kagabu, unveröffentlicht; vgl. A. de Meijere u. C. Weitemeyer, *Angew. Chem.* 82, 359 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 376 (1970).

[3] H. Prinzbach, D. Forster, D. Hunkler u. S. Kagabu, noch unveröffentlicht.

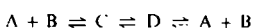
[4] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1107 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 989 (1973).

[5] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 536 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970); H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971).

Zweistufige Mehrzentrenreaktionen: Ein System, in dem „verbotene“ Prozesse schneller ablaufen als der „erlaubte“^[**]

Von Gerd Kaupp und Rainer Dyllick-Brenzinger^[*]

Zur Syntheseplanung erscheint unter anderem die Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln^[1] attraktiv. Hierfür sind Vorhersagen besonders kleiner Aktivierungsenergien bei orbitalsymmetrieerlaubten Synchronreaktionen und Auswahlregeln für thermisch oder photochemisch erlaubte oder verbotene Prozesse charakteristisch^[1]. Die Reaktionstemperaturen für zweistufige (nicht jedoch für symmetrieverboten konzentrierte^[2]) Mehrzentrenreaktionen lassen sich andererseits durch thermokinetische Inkrementrechnungen festlegen^[3]. Um sicherer entscheiden zu können, welche Reaktionsbedingungen für spezifische Beispiele innerhalb vorgegebener Reaktionsklassen besonders günstig sind, ist es daher wünschenswert, (kurzlebige) Zwischenprodukte experimentell nachzuweisen oder gegebenenfalls auszuschließen^[4]. Dazu sind quantitative Messungen an Modellsystemen des Typs



geeignet. Wir berichten jetzt über den kinetischen Nachweis eines gemeinsamen Zwischenprodukts bei den Thermolysen der Cyclopentadien-Anthracen-Addukte (1) und (2)^[5], welche suprafaciale 1,3-Verschiebung sowie [4+4]- und [4+2]-Cycloreversionen umfassen (vgl. Formelschema), und vergleichen dies mit dem Photolyseergebnis^[5].

Sowohl die Umlagerung (1) → (2) (auch ¹H-NMR-Nachweis in Hexachlorbutadien) als auch die Bildung von Anthracen (4) aus (1) sowie (2) lassen sich UV-spektroskopisch verfolgen, wenn sauerstofffreie n-Dodecan-Lösungen (0.3 ml; 10⁻⁴ M) in evakuierten Ampullen erhitzt werden. Zur kinetischen Analyse wurden folgende Meßdaten bestimmt:

1. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{III} bei vier Temperaturwerten^[6] zwischen 214.2 und 246.5 °C aus der quantitativen Bildung von (4).

[*] Doz. Dr. G. Kaupp

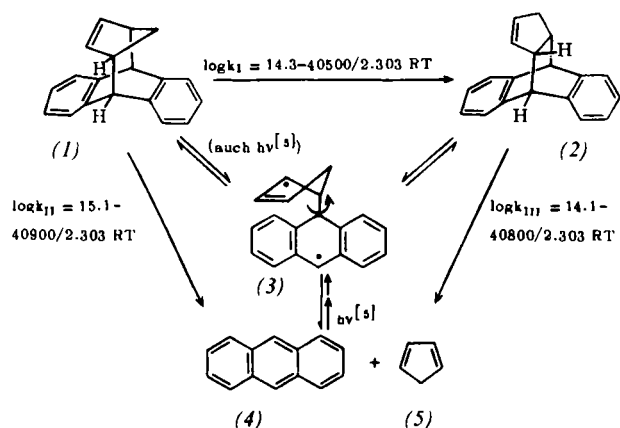
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Dipl.-Chem. R. Dyllick-Brenzinger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule

CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



2. Geschwindigkeitskonstantensummen ($k_I + k_{II}$) bei fünf Temperaturwerten zwischen 186.3 und 226.2 °C aus der Abnahme von (1) unter quantitativer Berücksichtigung der geringen Absorptionsüberlagerungen von (2) und (4) bei 282 nm.

3. Konzentrationszunahme von (4) aus (1) bei fünf Temperaturwerten zwischen 173.2 und 214.5 °C bis zur quantitativen Spaltung.

4. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_I und k_{II} durch Auswertung des integrierten Geschwindigkeitsausdrucks für parallele Folgereaktionen^[7].

Die Aktivierungsparameter aus den Arrhenius-Geraden für k_I , k_{II} und k_{III} (vgl. Formelschema) müssen auf der Grundlage des Prinzips mikroskopischer Reversibilität im Sinne eines gemeinsamen Zwischenprodukts (3) gedeutet werden. Dies überrascht, weil die notwendigerweise suprafaciale 1,3-Verschiebung (1) → (3) und die [4+4]-Spaltung (1) → ((4) + (5)) formal verboten^[1], die [4+2]-Spaltung (2) → ((4) + (5)) dagegen formal erlaubt^[1] sind, jedoch zwingen hierzu folgende Beobachtungen:

1. Die Arrhenius-Aktivierungsenergien für die Prozesse I, II und III sind (innerhalb der Fehlergrenze) gleich.

2. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion von (2) ($k_{III} = 1.70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 226.2 °C) ist gegenüber den Reaktionen von (1) ($k_I = 3.72 \cdot 10^{-4}$, $k_{II} = 1.55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 226.2 °C) nicht bevorzugt, sondern benachteiligt.

3. Im Gegensatz zur Bildung von (2) aus (1) (bei 226.2 °C nach 23 min maximal 15%) läßt sich die umgekehrte 1,3-Verschiebung (2) → (1) UV-spektroskopisch nicht nachweisen.

4. Thermochemische Inkrementrechnungen lassen auch nach gesonderter Berücksichtigung der H/H-Wechselwirkungen (gestaffelt oder ekliptisch) keine Unterschiede in den molaren Bildungsenthalpien ΔH_f° von (1) und (2) erkennen.

Da die Addukte (1) und (2) (nahezu) gleichen Energieinhalt besitzen, sind die für 1,3-Verschiebung und Cycloreversionen (innerhalb der Fehlergrenze) gleichen Aktivierungsenergien nicht überraschend, wenn ohne Multiplizitätsänderung zunächst das (möglicherweise polare) Diradikal (3) gebildet wird. Die „erlaubte“ Reaktion (2) → ((4) + (5)) ist energetisch nicht begünstigt, und die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten beruhen nahezu ausschließlich auf den verschiedenen Frequenzfaktoren (vgl. Formelschema). Die symmetriekorrigierte Geschwindigkeitskonstante $(k_I + k_{II})/2$ ist 5.6mal größer als k_{III} (siehe oben). Diese Benachteiligung der Retro-Diels-Alder-Reaktion legt nahe, daß die ekliptische Anordnung benzhydrylischer und allylischer Wasserstoffe in (1) (Diederwinkel ca. 12^[10]; ¹H-NMR-Kopplungskonstante $J = 9.0 \text{ Hz}$ ^[5]) die Spaltungswahrscheinlichkeit der C—C-Bindung gegenüber der gestaffelten Anordnung in (2) (60^[10]; 3.0 Hz^[5]) erhöht.

In beiden Fällen entsteht das Zwischenprodukt (3) mit Rotationsmöglichkeit um die exocyclische C—C-Bindung, und anschließend bilden sich ((4) + (5)) sowie (2) im Verhältnis $k_{11}/k_1 = 80.5/19.5$. Zusätzlich muß nach Aussage von Molekülmodellen der Stabilisierungsweg (3) → (1) beschritten werden können. Diese vor allem wegen ca. 11mal schnellerer Primärreaktion von (1) bei der Pyrolyse von (2) UV-spektroskopisch nicht nachweisbare Reaktion hat präparative Bedeutung, wenn es gelingt, den Zerfall des [4+4]-Addukts (1) zu verhindern: Bei der selektiven Belichtung von Anthracen (4) in Cyclopentadien (5) (0°C) wird ein Photozwischenprodukt erreicht^[5], für das ebenfalls Formel (3) (vermutlich in ähnlichen Rotations- und Schwingungszuständen) anzunehmen ist. Hieraus bilden sich kinetisch kontrolliert (1) und (2) im Verhältnis 58/42^[5].

Die Nützlichkeit des direkten Vergleichs thermischer und photochemischer Zweistufenreaktionen geht aus dem Ergebnis der Belichtung des Addukts (1)^[11] hervor. In „erlaubten“ Reaktionen entstehen 80% (4) und 18% (2) ($\phi = 0.26 + 0.06$; CH₃CN; 20°C)^[5]. Das meßbare Desaktivierungsverhältnis von thermisch und photochemisch erzeugtem (3) ist somit – wie erwartet – (innerhalb der Fehlergrenze) gleich. Dies rechtfertigt den Schluß, daß sich aus (1) gebildetes (3) im Verhältnis 4.1:1.4:1.0 zu ((4)+(5)), (1) und (2) stabilisiert.

Eingegangen am 11. Dezember 1973,
in veränderter Form am 2. Januar 1974 [Z. 10]

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

[2] J. A. Berson u. R. W. Holder, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2037 (1973); zit. Lit.

[3] S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. Wiley, New York 1968; R. K. Lyon, J. Org. Chem. 34, 3202 (1969).

[4] Offenbar wegen meßtechnischer Schwierigkeiten ist eine derartige Entscheidung bei den Thermolysen von 1,5-Cyclooctadien und 4-Vinylcyclohexen zu Butadien bisher nicht gelungen, vgl.: W. v. E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann u. R. L. Kaye, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3833 (1972).

[5] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 718 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 718 (1972); Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[6] Temperaturkonstanz: $\pm 0.1^\circ\text{C}$; Messung im Ultrathermostat (Lauda Type R10/2) mit geeichten Feinthermometern.

[7] Anpassung von k_{11} (aus weniger genau bestimmbarer Anfangsgeschwindigkeit; Variation in Schritten von 0.3%) unter Verwendung der genauer bestimmbarer Größen an Gl. (1) (Standardabweichung von k_1 : $< 3\%$). [8]: Gl. (1) läßt sich aus dem System integrierter Geschwindigkeitsgleichungen für parallele Folgereaktionen mit querverbundenen Ketten [9] herleiten, weil sich (3) nicht merklich anreichert.

$$k_1 = \left[\frac{[(4)] - [(1)]_0}{[(1)]_0} + \frac{k_{11}}{(k_1 + k_{11})} \exp \langle -(k_1 + k_{11})t \rangle \right] \cdot \frac{(k_1 + k_{11})(k_{11} - k_1 - k_{11})}{(k_1 + k_{11}) \exp \langle -(k_{11}t) \rangle - k_{11} \exp \langle -(k_1 + k_{11})t \rangle} \quad (1)$$

[8] R. Dyllick-Brenzinger, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1973.

[9] N. M. Rodiquin u. E. N. Rodiquina: Consecutive Chemical Reactions. Van Nostrand, Princeton 1964, S. 55ff.

Zur Stabilisierung der Pentakoordination von Phosphor durch dreizählige Liganden^[**]

Von Dieter Hellwinkel und Wolfgang Krapp^[*]

Für Derivate des pentakoordinierten Phosphors gelten im allgemeinen die Stabilitätsabstufungen: acyclisch < monocyclisch < spirocyclisch^[1]. In neuerer Zeit sind auch einige Phosphorane mit dreizähligen Liganden bekannt geworden, die zum Teil beachtlich stabil sind^[2]. Wir haben vor einigen Jahren systematische Untersuchungen begonnen, mit dem Ziel, dreizählige Liganden-Systeme zu entwickeln, die auch ungewöhnliche Geometrien bei Phosphoranen erzwingen sollten^[3]. Hier berichten wir nun über einen dreizähligen Liganden-Typ, der von solchen Verbindungen bevorzugten trigonal-bipyramidalen Struktur^[4] optimal gerecht wird.

Dazu haben wir zunächst 1-Brom-2,6-bis(hydroxymethyl)benzol synthetisiert, das nach doppelter Verätherung mit Dihydropyran glatt in das 1-Lithium-Derivat umgewandelt werden konnte. Reaktion mit Diphenylchlorphosphan lieferte Diphenyl[2,6-bis(2-tetrahydropyranoxymethyl)phenyl]phosphan (1), welches bereits beim Versuch, die Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe (THP) durch saure Umacetalisierung in siedendem Äthanol abzuspalten, das Phosphoran (4) ergab. Dies ist nur plausibel, wenn hierbei eine spontane (Luft)Oxidation des Phosphans (1) stattgefunden hat. In der Tat läßt sich das aus (1) mit H₂O₂ herstellbare Phosphanoxid (3) mit HCl leicht zu 8,8-Diphenyl-2H,6H-1,2-oxaphospholo[4.3.2-hi][2,1]benzoxaphosphol (4) umsetzen. Einfacher erhält man (4) aus (1) direkt durch Reaktion mit 2 Äquivalenten Brom. Das bei der Oxidation von (1) mit H₂O₂ in saurer Lösung entstehende ungeschützte hydroxyliche Phosphanoxid (2) kann durch kurzzeitiges Erhitzen auf ca. 200°C nahezu quantitativ in das Phosphoran (4) übergeführt werden – ganz in Einklang mit dem durch das (M–18)⁺-Fragment dominierten Massenspektrum von (2) sowie der Beobachtung, daß (2) unter Gasentwicklung schmilzt.

Dies ist unseres Wissens der erste Fall, in dem ein (tetraedrisches) Triarylphosphanoxid durch einfache Wasserabspaltung zu einem (trigonal-bipyramidalen) Triaryl-dialkoxy-phosphoran „acetalisiert“ wird^[5]. Zugleich kommt hierbei die erstaun-

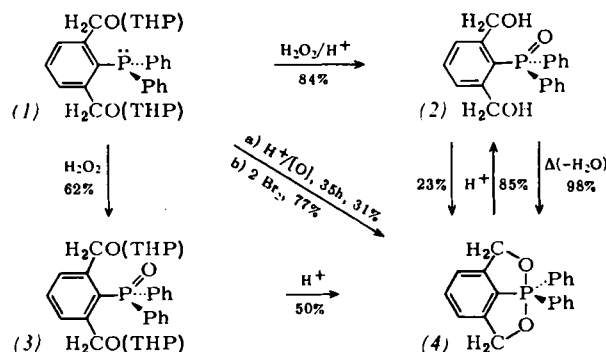


Tabelle 1. Physikalische Daten des Phosphorans (4).

Fp [°C]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta(\text{H}_2\text{COP})$ [ppm]	$^3\text{J}(\text{H}_2\text{COP})$ [Hz]	$^4\text{J}(\text{H}_2\text{CCCH})$ [Hz]	$\nu(\text{P—O})$ [cm ⁻¹]	MS m e. Int.
131.4	+22.9	5.02	2.8	0.6	1025 1045	320, 88% 319, 100%

[10] Gemessen an Framework Molecular Models. Prentice-Hall, Englewood (USA).

[11] Wie bei der Thermolyse dürfte die Benachteiligung der Photolyse von (2) [5] konformativ bedingt sein.

[*] Prof. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. W. Krapp
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der NATO (Research Grant No. 520) unterstützt.