

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: ± 0.1 °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. Rodiguin u. E. N. Rodiguina: 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-

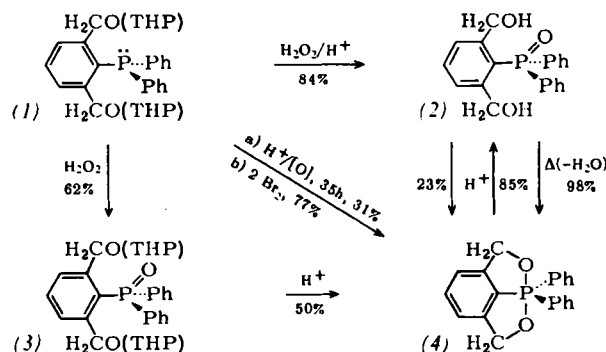


Tabelle 1. Physikalische Daten des Phosphorans (4).

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.

Eingegangen am 11. Februar 1974 [Z 41]

RUNDSCHAU

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel]
$$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3 + \text{Cyclopropane-S}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \longrightarrow \text{Bicyclo[1.1.0]butane-CO}_2\text{CH}_3$$


[Rd 709 -L]

[2] D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez u. J. F. Pilot, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5236 (1971); D. Houalla, J. F. Brazier, M. Sanchez u. R. Wolf, Tetrahedron Lett. 1972, 2969; E. Duff, S. Trippett u. P. J. Whittle, J. C. S. Perkin I 1973, 972; W. C. Hamilton, J. S. Ricci, F. Ramirez, L. Kramer u. P. Stern, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6335 (1973).

[3] D. Hellwinkel u. W. Schenk, *Angew. Chem.* 81, 1049 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 987 (1969).

[4] Vgl.: R. Luckenbach: Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus Compounds and Related Elements. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

[5] A. Schmidpeter hat uns inzwischen in einer persönlichen Mitteilung über ähnliche Beobachtungen berichtet.

[6] W. Krapp, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1974.

[7] R. Hoffmann, J. M. Howell u. E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3047 (1972).

[8] Peroxide reagieren ihrerseits mit Phosphanen leicht zu Dioxiphosphoranen: D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang u. K. L. Marsi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5243 (1969).

[9] J. I. Musher, *Angew. Chem.* 81, 68 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 54 (1969).

[Rd 710 –M]

[Rd 707 -M]

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

525