

ren des Ethers aus Acetonitril umkristallisiert oder im Hochvakuum sublimiert.

Eingegangen am 19. März 1976 [Z 443]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 36601-47-5 / (1b): 18032-39-8 / (1c): 58933-92-9 /
(1d): 36971-28-5 / (1e): 17828-44-3 / (1f): 58933-93-0 /
(1g): 58933-94-1 / (2a): 15288-53-6 / (2b): 58933-95-2 /
(2c): 58933-96-3 / (2d): 17881-95-7 / (2e): 13132-25-7 /
(2f): 58933-97-4 / (2g): 58933-98-5 / (5a): 58933-99-6 /
(5b): 58934-00-2 / (5c): 58934-01-3 / (5d): 58934-02-4 /
(5e): 58934-03-5 / (6a): 17379-48-5 / (6b): 17379-47-4 /
(6c): 58934-04-6 / (6d): 58934-05-7 / (6e): 58934-06-8.

[1] J. Pflöschinger, Dissertation, Universität Stuttgart 1975.

[2] R. West, R. Lowe, H. F. Stewart u. H. Wright, J. Am. Chem. Soc. 93, 282 (1971); R. West u. A. Wright, ibid. 96, 3214 (1974); A. Wright u. R. West, ibid. 96, 3227 (1974).

[3] G. A. Gornowicz u. R. West, J. Am. Chem. Soc. 90, 4478 (1968); R. West u. G. A. Gornowicz, J. Organomet. Chem. 28, 25 (1971).

[4] I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko u. B. N. Khasapov, J. Organomet. Chem. 5, 20 (1966).

Inversion am Phosphor in Sila-, Germa- und Stannaphospholanen^[**]

Von C. Couret, J. Escudié, J. Satgé und G. Redoulès^[*]

Wir haben kürzlich über die Synthese der ersten Sila-, Germa- und Stannaphospholane (1) berichtet^[1]. Die 2,2-Dimethyl-1-phenyl-Derivate (2) dieser Verbindungen eignen sich besonders gut für dynamische NMR-Untersuchungen, da die diastereotopen Methylgruppen zu zwei sehr ausgeprägten Doublets im NMR-Spektrum führen (Tabelle 1).

(1): M = Si, Ge, Sn

R = Me, Et, Ph

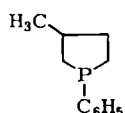
R' = n-Bu, Ph



(2a): M = Si, R = Me, R' = Ph

(2b): M = Ge, R = Me, R' = Ph

(2c): M = Sn, R = Me, R' = Ph



(3)

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (2) und (3).

Verb.	δMe^1 [ppm]	$J(\text{P}-\text{Me}^1)$ [Hz]	δMe^1 [ppm]	$J(\text{P}-\text{Me}^2)$ [Hz]	Koaleszenz- temp. [°C]	ΔG^* [kcal/mol]	Elektro- negativität [3]
(2a)	-0.14 (d) [a]	1.7	0.34 (d) [a]	7.5	140	21.3	Si: 1.90
(2b)	0.05 (d) [a]	1.75	0.50 (d) [a]	5.25	200	24.3	Ge: 2.01
(2c)	0.02 (d) [b]	1.5	0.42 (d) [b]	2.25	155	21.95	Sn: 1.96
(3)						36 [2]	C: 2.55

[a] In $[\text{D}_6]$ -Aceton gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

[b] Ohne Lösungsmittel gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

Wir haben für die Verbindungen (2) die Koaleszenztemperaturen der Methyl-Signale bestimmt und daraus mit Hilfe der Eyring-Gleichung

[*] Dr. C. Couret, Dr. J. Escudié, Prof. J. Satgé^[+] und Dr. G. Redoulès
Université Paul Sabatier
Laboratoire de Chimie des Organominéraux
118, Route de Narbonne
F-31077 Toulouse-Cedex (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Die Autoren danken Professor K. Mislow für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und Professor J. Parello, Universität Montpellier, für seinen Anteil an der NMR-Untersuchung des Germaphospholans (2b).

$$\Delta G^* = 4.57 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta v} \right)$$

(T_c = Koaleszenztemperatur, Δv = maximaler Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der Methyl-Signale) die freie Aktivierungsenergie ΔG^* der Inversion berechnet. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 1. Für die Inversion des metall-freien Phospholans (3) haben Mislow et al.^[2] eine freie Aktivierungsenergie von 36 kcal/mol ermittelt.

Wie man aus Tabelle 1 erkennt, besteht für die Phospholane (2) und (3) ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenergie der Inversion am Phosphoratom und der Elektronegativität^[3] des dem Phosphor benachbarten Metall- oder Kohlenstoffatoms. Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen überein, die Mislow et al.^[4] an entsprechenden offenkettigen Phosphanen gemacht haben.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 448]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 54770-04-6 / (2b): 54770-07-9 / (2c): 54770-39-7.

[1] C. Couret, J. Escudié, J. Satgé u. G. Redoulès, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 279, 225 (1974).

[2] W. Egan, R. Tang, G. Zon u. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 92, 1442 (1970).

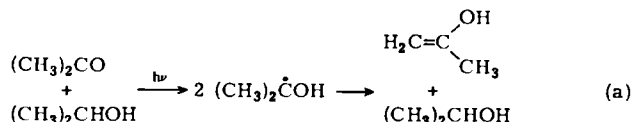
[3] A. L. Allred u. E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 269 (1958); A. L. Allred, ibid. 17, 215 (1961).

[4] R. D. Baechler u. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 93, 773 (1971).

Enole bei der Norrish-Typ-II-Spaltung von Carbonylverbindungen in Lösung

Von Andreas Henne und Hanns Fischer^[*]

Wir fanden kürzlich, daß das Enol des Acetons bei der UV-Bestrahlung von Aceton/2-Propanol-Mischungen bei -70°C durch Disproportionierung von 1-Hydroxy-1-methylethyl-Radikalen in Stationärkonzentrationen von 0.01 bis



0.1 mol/l auftritt und nach der Bestrahlung während mindestens 5000 s nicht wesentlich zerfällt [Gl. (a)]^[1].

Im folgenden wird gezeigt, daß die Enole (2a)–(2d) in noch höheren Konzentrationen während Norrish-Typ-II-Photoreaktionen [Gl. (b)]^[2] der Carbonylverbindungen (1a) bis (1d) in geeigneten Lösungsmitteln bei $T \leq -40^\circ\text{C}$ entstehen. Als Produkte dieser Reaktion in Lösung wurden bisher nur die Keto-Tautomere nachgewiesen^[3].

[*] Dr. A. Henne und Prof. Dr. H. Fischer
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

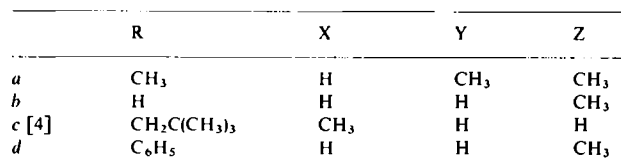


Tabelle 1. Enolkonzentrationen $[(2)]_t$ und Reaktionsumsatz $[(I)]_0 - [(I)]_t$ für die Enole $(2a)-(2d)$ (Konzentrationen in mol/l, $\pm 15\%$) nach der Bestrahlungszeit t bei der Meßtemperatur T ausgehend von $1\text{ M } (Ia)-(Id)$.

	T [°C]	t [min]	$[(1)]_0 - [(1)]_t$	$[(2)]_t$
(2a)	-70	50	0.83	0.70 [a]
(2b)	-40	30	0.75	0.20 [b]
(2c)	-40	55	0.72	0.29 [b]
(2d)	-44	30	0.30	0.20 [b]

[b] Lösungsmittel: $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$ (9:1).

Eingegangen am 25. März 1976 [Z 449]

(1a): 110-12-3 / (1b): 110-62-3 / (1c): 4436-99-1 / (1d): 1009-14-9 /
(2a): 29456-04-0 / (2b): 557-75-5 / (2c): 59138-75-9 / (2d): 4383-15-7 /
(4a): 67-64-1 / (4b): 75-07-0 / (4c): 590-50-1 / (4d): 98-86-2.

- [2] P. J. Wagner, Acc. Chem. Res. 4, 168 (1971).
- [3] IR-spektroskopischer Nachweis von (2a) in der Gasphase: G. R. McMullan, J. G. Calvert u. J. N. Pitts, Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 3602 (1964).
- [4] Herrn Dr. M. Schneider, Universität Hohenheim, danken wir für eine Probe Dineopentylketon (1c).
- [5] B. Blank, A. Henne u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 57, 920 (1974).
- [6] Zur CIDNP von (2a) siehe: G. P. Laroff u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 2011 (1973); B. Blank, A. Henne, G. P. Laroff u. H. Fischer, Pure Appl. Chem. 41, 475 (1975).
- [7] H. M. R. Hoffmann u. E. A. Schmidt, Angew. Chem. 85, 227 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 239 (1973); E. A. Schmidt u. H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 7832 (1972).

Von *Werner Spielmann* und *Armin de Meijere*^[*]

Optisch aktive Verbindungen (1) und (2) sind durch Racematspaltung der Carbonsäuren (1b) bzw. (2b) zugänglich. Die Trennung der diastereomeren Salze mit Chinin lieferte

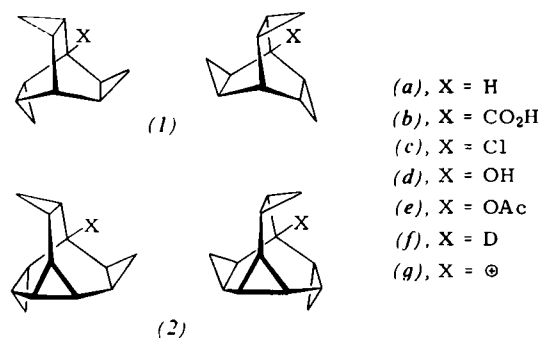


Tabelle 1. Maximale spezifische Drehungen $[\alpha_{\max}]_D^{20}$ [°] optisch aktiver Tris-homobarrelen- (1) und Trishomobullvalen-Derivate (2).

X	(1) [α_{\max}] ³⁰ [a]	(2) [α_{\max}] ³⁰ [a]
a H	0	+ 117 ± 3 (CCl ₄)
b CO ₂ H	+ 125 ± 3 (EtOH)	+ 233 ± 4 (EtOH)
c Cl	+ 159 ± 4 (CH ₂ Cl ₂)	+ 273 ± 5 (CCl ₄)
d OH	+ 70 ± 2 (CH ₂ Cl ₂)	+ 250 ± 5 (CCl ₄)
e OAc	+ 103 ± 4 (CH ₂ Cl ₂)	—
f D	— 1.2 (CCl ₄)	—
g ⊕	— 1516 ± 40 (CH ₂ Cl ₂) [b]	— 2473 ± 53 (CH ₂ Cl ₂) [b]

[b] Messung bei -50°C .

[*] Dipl.-Chem. W. Spielmann und Prof. Dr. A. de Meijere
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Tammannstr. 2, 3400 Göttingen

[**] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung (April 1975) in Düsseldorf und der Eleventh Euchem Bürgenstock Stereochemistry Conference (April/Mai 1975). - Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Deutschen Shell-Chemie GmbH unterstützt.