

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 / (3a): 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. Pfletschinger, 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 Stannaphospholanan<sup>\*\*</sup>

Von C. Couret, J. Escudié, J. Satgé und G. Redoules<sup>†</sup>

Wir haben kürzlich über die Synthese der ersten Sila-, Germa- und Stannaphospholane (1) berichtet<sup>[1]</sup>. 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 Dubletts 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

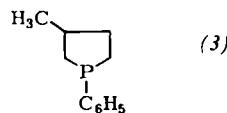


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (2) und (3).

Verb.	$\delta$ Me <sup>1</sup> [ppm]	J(P—Me <sup>1</sup> ) [Hz]	$\delta$ Me <sup>1</sup> [ppm]	J(P—Me <sup>2</sup> ) [Hz]	Koaleszenz- temp. [°C]	$\Delta G^*$ [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 [D<sub>6</sub>]-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. Redoules  
 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. Parella, 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<sub>c</sub> = Koaleszenztemperatur,  $\Delta v$  = maximaler Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der Methyl-Signale) die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^*$  der Inversion berechnet. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 1. Für die Inversion des metall-freien Phospholans (3) haben Mislow et al.<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> des dem Phosphor benachbarten Metall- oder Kohlenstoffatoms. Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen überein, die Mislow et al.<sup>[4]</sup> an entsprechenden offenkettigen Phosphanen gemacht haben.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 448]

CAS-Registry-Nummern:

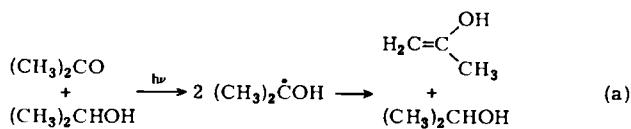
(2a): 54770-04-6 / (2b): 54770-07-9 / (2c): 54770-39-7.

- [1] C. Couret, J. Escudié, J. Satgé u. G. Redoules, 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<sup>†</sup>

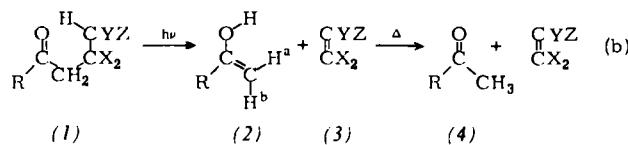
Wir fanden kürzlich, daß das Enol des Acetons bei der UV-Bestrahlung von Aceton/2-Propanol-Mischungen bei -70°C durch Disproportionierung von 1-Hydroxy-1-methyl-ethyl-Radikalen in Stationärkonzentrationen von 0.01 bis



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

Im folgenden wird gezeigt, daß die Enole (2a)–(2d) in noch höheren Konzentrationen während Norrish-Typ-II-Photoreaktionen [Gl. (b)]<sup>[2]</sup> der Carbonylverbindungen (1a) bis (1d) in geeigneten Lösungsmitteln bei T ≤ -40°C entstehen. Als Produkte dieser Reaktion in Lösung wurden bisher nur die Keto-Tautomere nachgewiesen<sup>[3]</sup>.

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



	R	X	Y	Z
a	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
b	H	H	H	CH <sub>3</sub>
c [4]	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>

Nach 50 min Bestrahlung (Philips-SP-1000-W-Lampe,  $280 \leq \lambda \leq 350 \text{ nm}$ <sup>[5]</sup>) einer 1 M Lösung von 5-Methyl-2-hexanon (1a) in TMS bei  $-70^\circ\text{C}$  im Probenkopf eines VARIAN-HA-100-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrometers wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Demnach liegen neben restlichem Edukt (1a) (0.13 M) Isobuten (2a) (0.80 M), Aceton (4a) (0.07 M) und Aceton-Enol (2a) vor (0.70 M; NMR<sup>[6]</sup>: CH<sub>3</sub>,  $\delta = 1.75$ ; H<sup>a</sup>,  $\delta = 3.97$ ; H<sup>b</sup>,  $\delta = 3.71$ ; OH,  $\delta = 8.40$  ppm). Bei längerer Bestrahlung bleibt die Enolkonzentration annähernd konstant, nach der Bestrahlung nimmt sie innerhalb von 2 h um weniger als 10 % ab. Nach vorübergehendem Aufwärmen der Lösung auf  $20^\circ\text{C}$  wurde ein zweites NMR-Spektrum registriert, welches zeigt, daß bei  $20^\circ\text{C}$  aus (2a) die äquivalente Menge (4a) entsteht. Bei der Bestrahlung von (1a) in CD<sub>3</sub>OD ( $-70^\circ\text{C}$ ) oder CD<sub>3</sub>CN/TMS (9:1;  $-40^\circ\text{C}$ ) werden ähnliche Enolkonzentrationen beobachtet. Vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln<sup>[12]</sup> entstehen die Enole (2b)–(2d) in hohen Konzentrationen analog aus (1b)–(1d) und tautomerisieren beim Erwärmen der Lösungen zu (4b)–(4d) (Tabelle 1). Die Enol-Keto-Tautomerisierung (2a)–(4a) wurde durch NMR-Integration der Resonanz von H<sup>a</sup> verfolgt; die Reaktion folgt zwischen  $-35$  und  $-14^\circ\text{C}$  in TMS, CD<sub>3</sub>OH und CD<sub>3</sub>OD einem Zeitgesetz 1. Ordnung. In TMS betragen die exponentiellen Lebensdauern von (2a) 5300 ( $-35^\circ\text{C}$ ), 1600 ( $-26^\circ\text{C}$ ), 560 ( $-17^\circ\text{C}$ ) und 380 s ( $-14^\circ\text{C}$ ). Für  $T \geq -17^\circ\text{C}$  sind die Werte kleiner als die von di- und trialkylsubstituierten Enolen in Lösung bei  $10$ – $37^\circ\text{C}$ <sup>[17]</sup>. Wir vermuten, daß die von uns beobachteten Lebensdauern durch Säure- oder Base-Katalyse infolge Verunreinigungen des Lösungsmittels oder durch Nebenprodukte der Bestrahlung bestimmt werden.

Tabelle 1. Enolkonzentrationen [(2)], und Reaktionsumsatz [(1)]<sub>0</sub>–[(1)]<sub>t</sub> für die Enole (2a)–(2d) (Konzentrationen in mol/l,  $\pm 15\%$ ) nach der Bestrahlungszeit t bei der Meßtemperatur T ausgehend von 1 M (1a)–(1d).

T [°C]	t [min]	[(1)] <sub>0</sub> –[(1)] <sub>t</sub>	[(2)] <sub>t</sub>
(2a)	-70	0.83	0.70 [a]
(2b)	-40	0.75	0.20 [b]
(2c)	-40	0.72	0.29 [b]
(2d)	-44	0.30	0.20 [b]

[a] Lösungsmittel: TMS.

[b] Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN/TMS (9:1).

Die direkte Beobachtung der Enole (2a)–(2d) in hohen Konzentrationen beweist den Mechanismus der Norrish-Typ-II-Spaltung von (1a)–(1d) unmittelbar und kann als Grundlage für Untersuchungen zur Enol-Keto-Tautomerisierung dienen.

Eingegangen am 25. März 1976 [Z 449]

CAS-Registry-Nummern:

(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.

[1] A. Henne u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 58, 1598 (1975); A. Henne, Dissertation, Universität Zürich 1975.

[2] P. J. Wagner, Acc. Chem. Res. 4, 168 (1971).

[3] IR-spektroskopischer Nachweis von (2a) in der Gasphase: G. R. McLellan, 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. Larooff u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 2011 (1973); B. Blank, A. Henne, G. P. Larooff u. H. Fischer, Pure Appl. Chem. 41, 475 (1975).

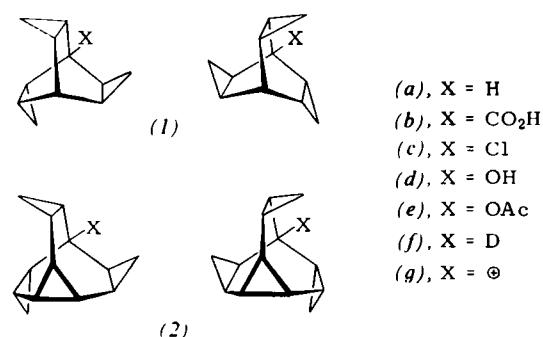
[7] H. M. R. Hoffmann u. E. A. Schmidt, Angew. Chem. 85, 227 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 239 (1973); E. A. Schmidt u. H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 7832 (1972).

## Optisch aktive Brückenkopf-Derivate des Trishomobarrelens und Trishomobullvalens<sup>[\*\*]</sup>

Von Werner Spielmann und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

Brückenkopf-Derivate des Trishomobarrelens (1a)<sup>[11]</sup> und Trishomobullvalens (2a)<sup>[1a]</sup> sowie der unsubstituierte Kohlenwasserstoff (2a) selbst besitzen C<sub>3</sub>-Symmetrie und sind folglich chiral. Derartige optisch aktive Verbindungen interessieren uns im Hinblick auf die Frage, ob und inwieweit die Propellerstruktur der Kohlenstoffgerüste einen wesentlichen Beitrag zu den chiroptischen Eigenschaften leistet.

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



in beiden Fällen linksdrehendes Material. Die Verwendung von D-(+)-α-Phenyl-ethylamin führte bei (1b) zu einer Anreicherung des (+)-Enantiomers, bei (2b) dagegen zu einer Anreicherung des (-)-Enantiomers. Rechtsdrehende Carbonsäure (2b) erhielten wir mit L-(−)-α-Phenyl-ethylamin als optisch aktiver Hilfsbase.

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

X	(1) [ $\alpha_{\text{max}}]_D^{20}$ [a]	(2) [ $\alpha_{\text{max}}]_D^{20}$ [a]
a H	0	+ 117 $\pm$ 3 (CCl <sub>4</sub> )
b CO <sub>2</sub> H	+ 125 $\pm$ 3 (EtOH)	+ 233 $\pm$ 4 (EtOH)
c Cl	+ 159 $\pm$ 4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	+ 273 $\pm$ 5 (CCl <sub>4</sub> )
d OH	+ 70 $\pm$ 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	+ 250 $\pm$ 5 (CCl <sub>4</sub> )
e OAc	+ 103 $\pm$ 4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	—
f D	— 1.2 (CCl <sub>4</sub> )	—
g ⊕	- 1516 $\pm$ 40 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) [b]	- 2473 $\pm$ 53 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) [b]

[a] Relativer Drehsinn bezogen auf die (+)-Carbonsäure; Mittelwerte mehrerer Messungen bei Konzentrationen  $c = 0.3$ – $0.7$  g/100 ml.

[b] Messung bei  $-50^\circ\text{C}$ .

[\*] 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.