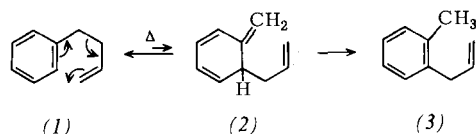


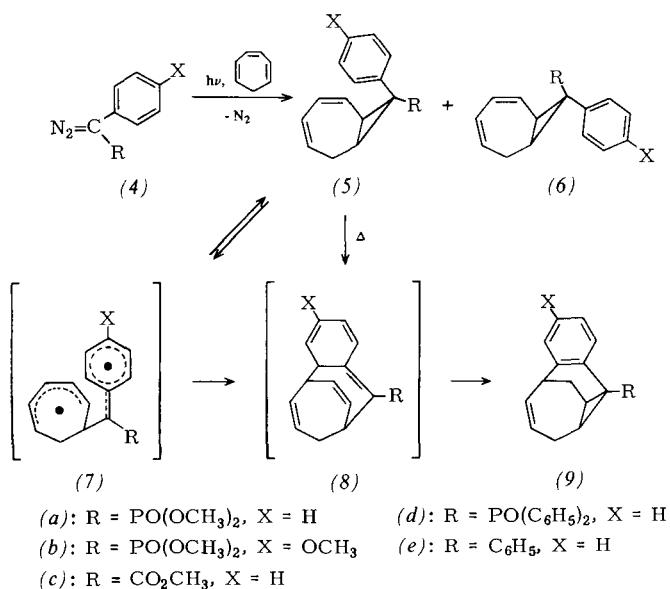
Carbo-Claisen-Umlagerung von 8-endo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienen^[**]

Von Gerhard Maas und Manfred Regitz^[*]

Im Gegensatz zur Claisen-Umlagerung von Allyl-phenyl-ethern entzieht sich die als „Carbo-Claisen-Umlagerung“ bezeichnete Cope-Umlagerung eines 1,5-Hexadiens^[1], dessen eine Doppelbindung einem aromatischen System angehört wie in (1), normalerweise der direkten Beobachtung. Dies ist dadurch erklärbar, daß das Primärprodukt (2) der sigmatropen [3,3]-Verschiebung die Rearomatisierung außer durch Rückreaktion zu (1) nur durch eine thermisch verbotene 1,3-Wasserstoffverschiebung zu (3) erreichen kann. Die Isomerisierung (1) → (3) wird daher nur in Gegenwart einer starken Base beobachtet, die vermutlich den Schritt (2) → (3) katalysiert^[2].



Wir haben nun gefunden, daß die 8-endo-phenylsubstituierten Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (5), die neben dem in geringerer Ausbeute erhältlichen *exo*-Isomer (6) durch photolytische Zersetzung der Diazoverbindungen (4a)–(4e)^[3] in Cycloheptatrien entstehen, bereits bei ca. 130°C zu den Tricyclen (9) isomerisieren. Deren Struktur ist durch die ¹H-NMR-Spektren sowie Röntgen-Strukturanalyse^[4] von (9b) gesichert.



Die Umwandlung (5) → (9) läßt sich als Carbo-Claisen-Umlagerung von (5) zu (8) deuten, das sich anschließend in einer thermisch erlaubten 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung unter Rückbildung des aromatischen Systems zu (9) stabilisieren kann.

¹H-NMR-spektroskopisch wurde die Isomerisierung (5a) → (9a) im Temperaturbereich 119.2–146.8°C untersucht; sie ist eine Reaktion 1. Ordnung mit $k = (6.4 \pm 3.5) \cdot 10^{11} \exp[(-29.3 \pm 0.4)RT]$ und $\Delta S^\ddagger = -7.1 \pm 0.9 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (für eine mittlere Temperatur von 133°C). Diese Daten ermög-

lichen keine Entscheidung darüber, ob die Bildung von (8) synchron oder über das Diradikal (7) erfolgt; jedoch spricht für die Beteiligung von (7) sowohl die bekannte Leichtigkeit der homolytischen Ringöffnung von Vinylcyclopropanen^[5] als auch der Befund, daß sich (5e) etwa doppelt so schnell wie (5a)–(5d) zum Tricyclus umlagert.

Arbeitsvorschrift

11.32 g (50 mmol) (4a) werden in 180 ml Cycloheptatrien 22 h bestrahlt (Philips HPK 125 W). Das überschüssige Cycloheptatrien wird abdestilliert und der ölige Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen. Bei 0°C erhält man 2.50 g farblores (5a), Fp = 121°C. Aus dem Filtrat lassen sich durch Chromatographie an 360 g Kieselgel (Woelm 0.2–0.5 mm) mit 3100 ml Essigester und 800 ml Essigester/Methanol (9:1) 0.54 g (4%) farblores (6a), Fp = 129°C (Ether), und weitere 1.31 g (5a) (insgesamt 3.81 g, 26%) isolieren.

1.50 g (5a) werden 9.5 h in 10 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Man dampft im Vakuum ein, behandelt den Rückstand mit Aktivkohle/Chloroform, filtriert, entfernt das Lösungsmittel erneut und kristallisiert zweimal aus Ether/Petrolether 30–75°C (1:1) um: 1.0 g (67%) (9a), Fp = 69°C. IR (KBr): 3030, 3005, 2963, 2925, 2855 (CH/CH₂), 1655, 1607 (C=C), 1255 (PO), 1063, 1038, 1028 cm⁻¹ (POC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70–2.95 (CH₂ und CH-Cyclopropan), 3.28–3.55 (CH-Benzyl), 3.65 und 3.79 (jeweils d, ³J_{PH} = 10.8 Hz, OCH₃), 5.39 und 5.98 (jeweils dd, CH-Olefin), 6.85–7.30 (m, 3H-aromat.), 7.80–8.10 (1 H-aromat.). Die Elementaranalyse ist korrekt.

Eingegangen am 3. August 1977 [Z 809]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 16965-72-3 / (5a): 58576-61-7 / (5b): 63798-06-1 / (5c): 63798-07-2 / (5d): 63798-08-3 / (5e): 63798-09-4 / (6a): 63864-77-7 / (9a): 63798-10-7 / (9b): 63798-11-8 / (9c): 63798-03-8 / (9d): 63798-04-9 / (9e): 63798-05-0 / Cycloheptatrien: 544-25-2.

- [1] Übersicht: G. Maier: Valenzisomerisierungen, 1. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 52, 180.
- [2] W. v. E. Doering, R. A. Bragole, Tetrahedron 22, 385 (1966).
- [3] (4a) und (4b): H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal, H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972); (4c) analog zum Ethylester: M. Regitz, F. Menz, ibid. 101, 2622 (1968); (4d): M. Regitz, W. Anschutz, ibid. 102, 2916 (1969); (4e): H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenniger, Ber. Deut. Chem. Ges. 49, 1928 (1916).
- [4] (9b) kristallisiert orthorhombisch in Pna2₁ mit a = 1223.5(7), b = 1416.8(8), c = 898.3(8) pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Z = 4, d_{ber} = 1.37 g cm⁻³. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und für 754 Reflexe mit F₀ > 4σ(F₀) zu R = 0.030 verfeinert.
- [5] Die Aktivierungsenergie für die Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung beträgt am Stammsystem 49.7 kcal mol⁻¹, kann aber durch radikalstabilisierende Substituenten bis auf Werte um 30 kcal mol⁻¹ abgesenkt werden, siehe z. B.: J. S. Swenton, A. Wexler, J. Am. Chem. Soc. 93, 3066 (1971); J. M. Simpson, H. G. Richey, Tetrahedron Lett. 1973, 2545; H. G. Richey, D. W. Shull, ibid. 1976, 575.

Oligo(difluorphosphorane) durch direkte Fluorierung der tertiären Phosphane

Von Ingo Ruppert und Volker Bastian^[*]

Die erste Gaschlorierung von tertiären Phosphanen wurde schon 1876 beschrieben^[1], eine entsprechende Halogenierung mit Fluor ist bisher unbekannt. Dies mag unter anderem darin begründet sein, daß der regioselektiven Fluorierung gegenüber konkurrierender Spaltung der PC- und/oder CH-Bindung von vornherein kaum eine Chance eingeräumt wurde^[2].

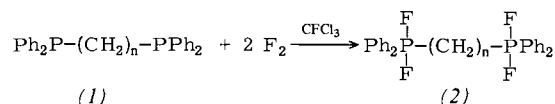
[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. G. Maas
 Fachbereich Chemie der Universität
 Pfaffenbergstraße 95, D-6750 Kaiserslautern

[**] Carbene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: G. Maas, M. Regitz, W. Illger, Chem. Ber. 111 (1978), im Druck.

[*] Dr. I. Ruppert, Dr. V. Bastian
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

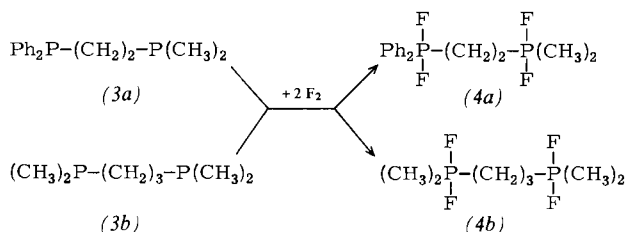
Unsere Vorversuche an Triphenylphosphan ließen jedoch eine quantitative Umsetzung zum Difluorphosphoran erkennen.

Die allgemeine Anwendbarkeit der direkten Fluorierung soll am Beispiel tertiärer Oligophosphane deutlich gemacht werden, da ihre Difluoride bisher nur vereinzelt durch SF₄-Einwirkung^[3a] oder Hydrofluorierung von Phosphorimiden^[3b] zugänglich sind. Wird in eine Suspension aus perphenyliertem Polymethylenbisphosphan (1) und CFC₃ ein mit Inertgas (N₂, He, Ar; ca. 100 ml/min) verdünnter Fluorstrom (max. Beimengung 20 ml/min) geleitet, so läßt sich als Reaktionsprodukt das Bis(difluorphosphoran) (2) unabhängig von der Länge der Methylenbrücke in guter Ausbeute isolieren.



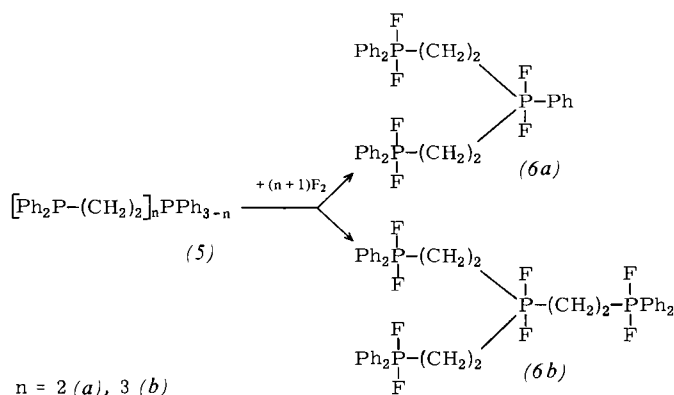
$n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d)

Hierbei ist die angegebene Fluorkonzentration ein Grenzwert, dessen Überschreitung zu lokaler Zündung am Einleitungsrohr und unübersichtlicher Zersetzung des Substrats führen kann. Unter den gewählten, milden Reaktionsbedingungen wird jedoch selbst bei Fluorüberschuß kein Angriff auf die Methylenprotonen beobachtet. Phosphane mit endständigen Methylgruppen, wie (3a) und (3b), werden ebenfalls vorwiegend am Phosphor fluoriert^[4], d. h. das Verfahren ist nicht auf resistente Phenylsubstituenten beschränkt.



Die Synthese der Oligo(difluorphosphorane) (6a) sowie (6b) gibt einen weiteren Eindruck von der Anwendungsbreite der oxidativen Direktfluorierung^[5].

Die in diesen Fällen mäßigen Ausbeuten sind weniger auf Nebenreaktionen während der eigentlichen Fluorierung als vielmehr auf eine höhere Hydrolyseempfindlichkeit der Pro-



dukte zurückzuführen, die ihre Isolierung und Reinigung erschwert.

Außer durch korrekte Elementaranalysen und charakteristische Fragmentationen^[6] wird die Konstitution der Difluorphosphorane vor allem durch NMR-Untersuchungen bestätigt. Die ³¹P{¹H}-Spektren zeigen durch übergeordnete Triplett-Muster^[7], daß je zwei Fluoratome jedes λ⁵-Phosphoratom koordinieren und schließen somit Phosphonium-Strukturen aus; sind unterschiedliche Phosphorzentren im Molekül vorhanden, so beobachtet man zusätzlich eine signifikante Feinaufspaltung der einzelnen Triplettlinien [³J(PP), vgl. Tabelle 1]. Die ¹⁹F-Spektren zeigen die komplementäre Signal-Multiplizität: ein jeweils durch das λ⁵-Phosphoratom hervorgerufenen Quasidublett (dm) mit nicht aufgelöster Feinstruktur durch ¹H- und ³¹P- sowie ¹⁹F-Fernkopplung über die Methylenbrücke.

Arbeitsvorschrift

In eine Suspension oder Lösung [(3a), (3b)] aus 25 mmol Oligophosphan^[8] und 150 ml über P₄O₁₀ getrocknetem CFC₃ (Solidex-Glaskolben mit Einleitungsrohr und aufgesetztem Intensivkühler, -90°C Umlaufkühlung durch Kryostat) wird unter Magnetührung ein verdünnter Fluorstrom (max. 20 ml F₂ zu 100 ml Ar pro min, Fluorbeimengung über ein Rotametersystem^[9]) geleitet. Je nach Löslichkeit des Phosphans ist die Umsetzung bei 60–80 mmol F₂ (Überschuß) vollständig (³¹P-NMR-Kontrolle). Im Falle von (2a) sowie (2b) wird nach Filtration aus siedendem CH₃CN umkristallisiert. Anderenfalls wird die Festsubstanz (Oxid und/oder HF-

Tabelle 1. Präparative und NMR-spektroskopische Daten [a] der dargestellten Verbindungen.

	Ausb. [%]	Fp [b] [°C]	δ [c]	¹⁹ F-NMR	¹ J(PF) [Hz]	δ [c]	³¹ P{ ¹ H}-NMR	¹ J(FP) [Hz]	³ J(PP) [Hz]
(2a)	78	118	-27.8 (dm)		656	-45.2 (tm)		650	
(2b)	89	132	-40.8 (dm)		648	-42.4 (tm)		640	
(2c)	89	63	-40.0 (dm)		644	-42.0 (t)		642	
(2d)	71	114	-39.9 (dm)		645	-41.3 (t)		642	
(4a)	93	65	-40.1 (dm)	Ph ₂ PF ₂	640	-45.7 (td)	Ph ₂ PF ₂	643	103
			-18.0 (dm)	Me ₂ PF ₂ [d]	550	-14.1 (td)	Me ₂ PF ₂ [d]	546	
(4b)	40	60	-17.4 (dm) [d]		550	-12.8 (t) [d]		543	
(6a)	46	55	-40.3 (dm)	Ph ₂ PF ₂	650	-44.0 (td)	Ph ₂ PF ₂	650	100
			-39.0 (dm)	PhPF ₂	635	-31.1 (tt)	PhPF ₂	632	
(6b)	23	82	-42.7 (dm)	Ph ₂ PF ₂	650	-46.8 (td)	Ph ₂ PF ₂	650	89
			-41.8 (dm)	PF ₂	620	-18.8 (tq)	PF ₂	630	

[a] Die ¹⁹F- (Varian A 56/60, 56.4 MHz, CFC₃ int.) und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (Jeol C 60/HL, 24 MHz, H₃PO₄ ext.) wurden in konzentrierter CHCl₃-Lösung aufgenommen. Wegen der starken Signalverteilung durch PP-Kopplung wurden von (4a), (6a) und (6b) zusätzlich ³¹P{¹H}-PFT-Spektren (Varian CFT 20, Phosphorkopf, 32 MHz) mit günstigerem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen.

[b] In zugeschmolzener Kapillare unter partieller Zersetzung.

[c] Signalmultiplizitäten in üblicher Notierung, z. B. (td): Triplett mit Dublett-Feinstruktur.

[d] Bei alkylsubstituierten Difluorphosphoranen führt HF-Austausch (bedingt durch partielle Hydrolyse) z. T. zu diffusen Signalbergen. Durch Tieftemperaturmessung läßt sich dieses Austauschphänomen jedoch unterdrücken.

Addukt) von der Lösung getrennt, CFCl_3 abgezogen und der Rückstand aus heißem *n*-Heptan umkristallisiert [(2d)], im Vakuum sublimiert [(4b)] oder mehrfach aus *n*-Pentan/Ether (5:1) ausgefroren [(2c), (4a), (6a) und (6b)].

Eingegangen am 3. August 1977 [Z 810]

CAS-Registry-Nummern:

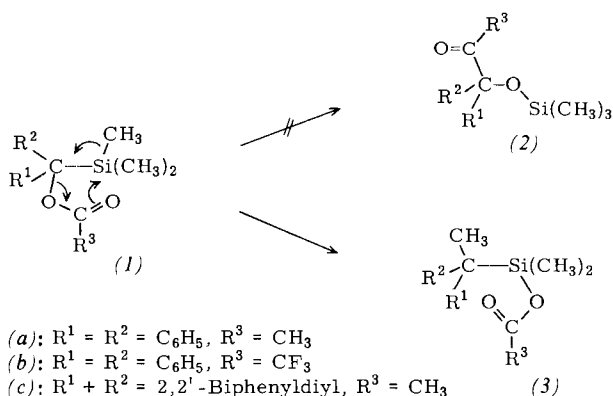
(1a): 2071-20-7 / (1b): 1663-45-2 / (1c): 15383-58-1 / (1d): 7688-25-7 / (2a): 26040-41-5 / (2b): 55339-52-1 / (2c): 63883-61-4 / (2d): 63883-60-3 / (3a): 42495-77-2 / (3b): 39564-18-6 / (4a): 63883-59-0 / (4b): 55339-53-2 / (5a): 23582-02-7 / (5b): 23582-03-8 / (6a): 63883-58-9 / (6b): 63883-57-8 / F₂: 7782-41-4.

- [1] A. Michaelis, Justus Liebigs Ann. Chem. 181, 351 (1876).
- [2] Erst vor kurzem wurde auf die bemerkenswerte Stabilität von Element-Kohlenstoff-Bindungen gegenüber molekularem Fluor hingewiesen: E. K. S. Liu, R. J. Lagow, J. Am. Chem. Soc. 98, 8270 (1976).
- [3] a) T. A. Blazer, J. K. Gregor, R. Schmutzler, Z. Naturforsch. B24, 1081 (1969); R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 421 (1964); b) R. Appel, I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 919 (1975); R. Appel, R. Milker, I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 69 (1977).
- [4] Hingegen fanden wir bei Versuchen an $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ mit einer Maximalkonzentration von 40 ml F_2 und 100 ml He pro min die erwartete Seitenkettenfluorierung. Neben wechselnden Anteilen $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ konnte spektroskopisch ferner Entalkylierung unter Bildung von Hexafluorophosphat nachgewiesen werden.
- [5] Obgleich präparativ aufwendiger, erscheint die Methode – wenn man den Preis von SF_4 berücksichtigt – nicht nur von phänomenologischem Interesse.
- [6] Molekül-Ionen werden im Massenspektrum nicht oder nur intensitätsschwach registriert.
- [7] Die symmetrisch substituierten Bis(difluorophosphorane) (2a) und (2b) mit kurzer $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke zeigen die Substruktur eines XX'AA'X'X'' - $^{31}\text{P}/^{19}\text{F}$ -Spinsystems von vier chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalenten Fluor- (X) und zwei Phosphoratomen (A).
- [8] Darstellung (1a–d): K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 37 (1970); (3a): R. B. King, J. C. Cloyd, P. K. Hendrick, J. Am. Chem. Soc. 95, 5083 (1973); (3b): A. Wold, J. K. Ruff, Inorg. Synth. 14, 17 (1973); (5a, b): R. B. King, P. N. Kapoor, J. Am. Chem. Soc. 93, 4158 (1971).
- [9] V. Bastian, Dissertation, Universität Bonn 1976.

Thermische Umlagerung von (Silyl)methyl-acetaten^[1]

Von Manfred T. Reetz und Norbert Greif^[*]

Verbindungen des Typs (1) stehen formal zwei Wege zu dyotropen Umlagerungen^[2] unter Bildung einer starken Si–O-Bindung offen: ein Silyl-Acyl- oder ein Acyloxy-Methyl-Austausch^[3] zu den stabileren Valenzisomeren (2) bzw. (3). Erhitzt man (1a, b) bei 130–195°C in inerten Lösungsmitteln, so entstehen nur (3a, b) in nahezu quantitativer Ausbeute.



Wir versuchen, den Mechanismus dieser glatten Valenzisomerisierung^[4] anhand folgender Befunde zu deuten:

[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dr. N. Greif
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg 1

1. Kreuzungsversuche beweisen, daß sowohl die Methyl- als auch die Acetoxygruppen zu >95 % intramolekular wandern.

2. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist praktisch unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels: k_{rel} von (1a) → (3a) wie 1.0 (Benzol): 0.9 (Acetonitril): 1.3 (Propylencarbonat).

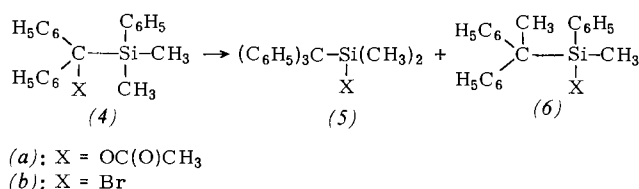
3. Die Aktivierungsparameter für (1a) → (3a) betragen in Benzol: $\Delta H^\ddagger = 33.1 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -5.3 \pm 1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; in Acetonitril: $\Delta H^\ddagger = 34.0 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -3.6 \pm 1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4. Das Trifluoracetat lagert sich rascher um als das Acetat: $k_{(1b)}/k_{(1a)} = 564$.

5. Das Fluorenderivat (1c) ist unter den Reaktionsbedingungen stabil; erst bei höherer Temperatur (230°C) tritt langsam Zersetzung ein.

6. Der Ersatz des Trimethylsilylrests in (1a) durch eine $[\text{D}_9]$ -Trimethylsilylgruppe führt zu einem sekundären kinetischen Isotopeneffekt von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0.81 \pm 0.05$.

7. Beim Acetat (4a) wandern sowohl Methyl- als auch Phenylgruppen unter Bildung von (5a) und (6a) im Verhältnis 60:40 (Ausbeute >95 %), während beim Bromid (4b) lediglich eine quantitative Phenylwanderung zu (5b) beobachtet wird^[5].



Die Aktivierungsentropie für (1a) → (3a) sowie die unerwartet hohe thermische Stabilität von (1c) ist weder mit einem konzertierten dyotropen noch mit einem zweistufigen radikalischen Prozeß plausibel zu erklären. Ein ionischer Mechanismus unter Beteiligung von Kontakt-Ionenpaaren (7) und (8) ist aufgrund der Solvensunabhängigkeit ebenfalls unwahrscheinlich. Präzedenzlos, jedoch in Einklang mit unseren Befunden wäre die geschwindigkeitsbestimmende intramolekulare Wanderung der nucleofugen Gruppe zum Silicium unter Bildung eines inversen Ylids (9), das im Zuge einer raschen 1,2-Verschiebung in (3) übergeht. Das unterschiedliche Verhalten von (4a) und (4b) könnte eine Folge stereoelektronischer Faktoren am pentavalenten Silicium sein. Die Ergebnisse der Lösungsmittelstudien ließen sich dadurch interpretieren, daß die formal positive Ladung am kationischen Zentrum in (9) durch Hyperkonjugation mit dem pentakoodinierten Silicium delokalisiert wird. Die Frage, ob negativ geladene hypervalente Gruppen Carbeniumionen stabilisieren können, wurde bisher nicht allgemein gestellt^[6].

Bekannt ist jedoch, daß Verbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium nur dann stabil sind, wenn elektronegative

