

spalten werden. Andererseits zeigt die Abweichung der thermischen Stabilität des Ethans von dieser Korrelation, daß auch dem Bindungstyp Bedeutung zukommen kann. Die auffallend unterschiedliche Stabilität der Diastereomere (10) und (11)^[5c] schlägt sich auch in stark verschiedenen C—C-Bindungslängen nieder^[8].

Aus Beziehung (I) errechnet sich für ein hypothetisches spannungsloses Alkan eine C—C-Bindungsenergie $D \approx 76 \text{ kcal/mol}^{[9]}$ in der erwarteten Größenordnung^[10].

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 1 ergibt sich, daß eine Änderung der Spannungsenergie ΔE_s sich nur zu 60 % in einer Änderung $\Delta \Delta G^\ddagger$ sowie $\Delta \Delta H^\ddagger$ der Aktivierungsenthalpie auswirkt. Daraus folgt, daß im Übergangszustand der Thermolysereaktion – offenbar weitgehend unabhängig von der Struktur – noch ca. 40 % der Spannungsenergie erhalten bleiben. Daher ist auch zur Rekombination der Radikale – d. h. für die Umkehrreaktion der Thermolyse – eine 40 % der Spannungsenergie E_s im Grundzustand entsprechende Aktivierungsenthalpie erforderlich.

Eingegangen am 3. Oktober 1977 [Z 850]

- [1] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 61, 168 (1949).
- [2] A. Burcat, G. B. Skinner, R. W. Crossley, K. Scheller, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 345 (1973); zit. Lit.
- [3] Vgl. H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 110, 878 (1977).
- [4] Präziser, da ohne Extrapolation zu ermitteln, ist die Temperatur, bei der die Halbwertszeit des unimolekularen Zerfalls 1 h beträgt (siehe Abb. 1). Für $T_1 [^\circ\text{C}]$ ($t_{1/2} = 1 \text{ h}$) und $\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C})$ wurde eine lineare Korrelation ($r = 0.998$) gefunden.
- [5] Ergebnisse aus [3] und a) Diplomarbeit R. Winiker, Universität Freiburg 1976; b) Diplomarbeit S. Weiner, Universität Freiburg 1977; c) Dissertation G. Hellmann, Universität Freiburg 1977.
- [6] a) E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8005 (1973); b) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *ibid.* 92, 2377 (1970). – Die Beziehung in Abbildung 1 ist um so erstaunlicher, als für die Parametrisierung des Kraftfeldes nur wenig gespannte Alkane herangezogen wurden; thermochemische Messungen [5c, 7] ergaben für eine Reihe von Verbindungen aus Tabelle 1 gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Spannungsenergien.
- [7] Diplomarbeit G. Kratt, Universität Freiburg 1976.
- [8] H.-J. Lindner, B. Kitzschke, unveröffentlicht. Vor kurzem wurde auf die unterschiedliche P—P-Bindungslänge in diastereomeren Diphosphankomplexen besonders hingewiesen: G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg, H.-D. Müller, *Angew. Chem.* 89, 268 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 260 (1977).
- [9] Berechnet nach $D = E_s = \Delta G^\ddagger - T\Delta S^\ddagger + 2RT$ mit $\Delta S^\ddagger = 15 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$. Nach [5c] entsteht durch die Annahme einer isentropischen Reihe nur ein geringfügiger Fehler.
- [10] Für die zentrale Bindung von 2,3-Dimethylbutan wurde $D = 78.2 \text{ kcal/mol}$ bestimmt: K. W. Egger, A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* 56, 1516, 1537 (1973).

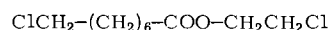
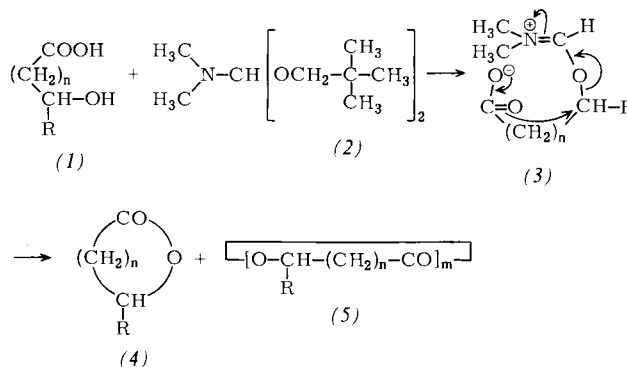
Eine neue Lactonsynthese

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolikiewicz^[*]
Professor Robert B. Woodward zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei den kürzlich veröffentlichten Cyclisierungen von ω -Hydroxycarbonsäuren zu mittleren oder großen Lactonringen werden unter Aktivierung der Carboxygruppe^[1] sowie der Hydroxygruppe^[2] polare Zwischenstufen durchlaufen, in denen die Kettenenden durch entgegengesetzte Ladungen zusammengehalten und zur Reaktion gebracht werden^[3].

Da die Veresterung von Säuren mit Amidacetalen^[4, 5] auch über eine polare Zwischenstufe unter Aktivierung des Alkohols verläuft, haben wir langsam Lösungen von ω -Hydroxysäuren (1) und *N,N*-Dimethylformamid-dineopentylacetal (2)^[4] in Toluol gleichzeitig zu kochendem Toluol getropft und über

die polare Zwischenstufe (3) die Lactone (4) in Ausbeuten von ca. 40–50 % neben deren Oligomeren (5) ($m = 2, 3, 4$)^[6] erhalten. Aus ω -Hydroxyoctansäure (1a) entstand in siedendem Toluol kein einfaches Lacton (4a), sondern es bildeten sich nur dimere, trimere und tetramere Ringe (5a) ($m = 2, 3$ bzw. 4; vgl. Tabelle 1).



(6)

Tabelle 1. Lactone (4) und (5) aus ω -Hydroxycarbonsäuren (1).

(1)	n	R	Reaktionsbedingungen	(4)	Ausbeuten [%]		
					m = 2	m = 3	m = 4
(a)	6	H	16 h/110°C	—	14.3	10.8	9.2
(b)	10	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	19 h/110°C [a]	48.3	11.8	4.6	1.9
(c)	14	H	15 h/110°C	40.0	16.6	3.9	1.4

[a] Eine konzentrierte Lösung von (1b) und (2) in Dichlormethan ergab nach einer Woche bei 24°C neben nicht umgesetztem (1b) und wenig (4b) viel (5b) ($m = 2$).

Wie von einem Zwischenprodukt des Typs (3) zu erwarten, verläuft diese Lactonisierung unter Walden-Umkehrung eines chiralen Zentrums am C-Atom, das die Hydroxygruppe trägt. So ergab optisch aktive 12-Hydroxystearinsäure (1b) das Lacton (4b) [$n = 10$, $R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; CD (Dioxan) $\lambda = 218 \text{ nm}$, $\Delta \epsilon = +0.589$] in 48 % Ausbeute. Verseifung von (4b) mit methanolischem KOH und erneute Lactonisierung mit (2) führte zum Lacton (4b) mit entgegengesetzter Konfiguration [CD (Dioxan) $\lambda = 218 \text{ nm}$, $\Delta \epsilon = -0.681$].

In siedendem Ethylenchlorid anstelle von Toluol wurde bei der Reaktion von (1a) mit (2) als Hauptprodukt der (2-Chlorethyl)ester (6) [$m/e = 161, 135, 122, 97$] erhalten. (6) entsteht wahrscheinlich durch Angriff des Carboxylations auf das Ethylenchlorid unter Bildung des β -Chlorethylesters und anschließenden Angriff von Cl^- auf das durch Reaktion mit Amidacetal aktivierte endständige Kohlenstoffatom C-8^[7].

Arbeitsvorschrift

2.4 g (8 mmol) 12-Hydroxystearinsäure und 2.08 g (9 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dineopentylacetal werden in jeweils 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit zwei Spezialzusatztrichtern (Normag No. 8056) während 19 h zu 100 ml kochendem Toluol unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 2 h bei 110°C wird eingedampft und der Rückstand (3.0 g) in Hexan an 150 g Al_2O_3 (neutral, Woelm A III) chromatographiert. Nach Verwerfen der ersten 400 ml Eluat lieferten die nächsten 1.51 Hexan 1.092 g (48.3 %) (4b) als farbloses Öl.

[*] Prof. Dr. H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz
Forschungslaboratorium der Schering AG, Berlin/Bergkamen
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65

Eingegangen am 17. Oktober 1977 [Z 863]

- [1] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, J. Am. Chem. Soc. 96, 5614 (1974); E. J. Corey, D. J. Brunelle, P. J. Stork, Tetrahedron Lett. 1976, 3405; H. Gerlach, A. Thalmann, Helv. Chim. Acta 57, 2661 (1974); S. Masamune, S. Kamata, W. Schilling, J. Am. Chem. Soc. 97, 3515 (1975); T. Mukaijima, M. Usui, K. Saigo, Chem. Lett. 1976, 49.
- [2] T. Kurihara, Y. Nakajima, O. Mitsunobu, Tetrahedron Lett. 1976, 2455.
- [3] Vgl. Übersicht über Makrolidsynthesen: K. C. Nicolaou, Tetrahedron 33, 683 (1977).
- [4] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 75, 296 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 212 (1963); Helv. Chim. Acta 48, 1746 (1965).
- [5] H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 75, 296 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 211 (1963); Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 821.
- [6] Der Polymerisationsgrad wurde massenspektroskopisch bestimmt. Für die Felddesorptionsmassenspektren von (5b) [$m = 3$ (M+H), $m/e = 847$; $m = 4$ (M+H), $m/e = 1129$] danken wir Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz, Technische Universität Berlin.
- [7] Die mögliche Umwandlung von primären und sekundären Alkoholen mit Dimethylformamid-dineopentylacetal und Halogenid-Ionen in die entsprechenden primären und sekundären Halogenide wird von uns zur Zeit untersucht.

Darstellung und Reaktionen eines cyclischen Phosphaallenylids

Von Hans Jürgen Bestmann, Kurt Roth und Rolf W. Saalfrank^[*]

Diethoxyvinyliden-triphenylphosphoran (1) hat in kristallinem Zustand eine gewinkelte Struktur ($\angle \text{PC}_2\text{C}_\beta = 125.6^\circ$), in Toluol-Lösung zeigt jedoch sein ^1H -NMR-Spektrum auch bei -70°C für die beiden C_2H_5 -Gruppen jeweils nur ein scharfes Triplett und Quartett. Daraus folgern wir, daß in Lösung eine schnelle Inversion der Triphenylphosphoniogruppe stattfindet^[1]. Aufgrund der Struktur von (1) ist zu erwarten, daß cyclische Phosphaallenylide auch im Bereich kleiner Ringgrößen existenzfähig sind^[2]. Wir berichten über die Synthese und Reaktionsweise eines ersten Beispiels für diesen Verbindungstyp.

Wird eine Lösung von (1) in Toluol 3 d unter Rückfluß erhitzt, so läßt sich das kristalline Produkt 1,3-Diethoxy-1,1-di-

phenyl-1 λ^5 -phosphaindol (5) isolieren (Fp, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten sowie Ausbeuten aller neuen Verbindungen vgl. Tabelle 1). Wir diskutieren folgenden Mechanismus für die Bildung von (5) aus (1): Das Phosphaallenylid (1) lagert sich zunächst in (3) um; ob dabei die Phosphoniumalkoholat-Stufe (2) durchlaufen wird, ist noch ungeklärt^[3]. (3) läßt sich durch die beiden Hauptgrenzstrukturen (3A) und (3B) beschreiben, die sich in ihrer Geometrie und Elektronenverteilung unterscheiden. Aus (3B) erfolgt ein intramolekularer elektrophiler Angriff des C_β -Atoms auf eine der Phenylgruppen unter Bildung des intermediären σ -Komplexes (4), der sich unter Protonenwanderung zu (5) stabilisiert.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf (5) bildet sich neben Ethylacetat das Phosphoniumchlorid (6). Dieses kann mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid^[4] bei -25°C in das fünfgliedrige cyclische Phosphaallenylid (7) übergeführt werden, das sich in kristalliner Form isolieren läßt. Die Verbindung ist unter Kühlung begrenzt haltbar. Besonders auffällig ist die starke negative Verschiebung des Phosphorsignals im ^{31}P -NMR-Spektrum [$\delta = -38.5$] gegenüber dem von (1) [$\delta = -2.8$].

Folgende Umsetzungen von (7) beweisen seine Struktur: Ethanol wird zu (5)^[3] addiert. In wäßrigem Medium führt Hydrolyse zum Phosphanoxid (8), das unter gleichen Bedingungen auch aus (5) entsteht. Mit Methyljodid reagiert (7) zum Phosphoniumjodid (11).

Die Umsetzung von (7) mit Carbonylverbindungen ist hinsichtlich mechanistischer Überlegungen zum Verlauf der Wittig-Reaktion von besonderem Interesse. Aus dem Phosphaallenylid (7) und Aldehyden oder Ketonen (9), die keine aciden CH_2 -Gruppen tragen, bilden sich die kristallinen Primärprodukte der Wittig-Reaktion (12A). Die angegebene Anordnung der Liganden am pentakoordinierten Phosphor (^{31}P -NMR: $\delta = +52.0$ bis $+57.6$) stützt sich auf die bekannten Regeln über den Ein- und Austritt nucleophiler Gruppen beim wechselseitigen Übergang tetra- und pentakoordinierter Phos-

Tabelle 1. Schmelzpunkte, NMR-Daten und Ausbeuten.

Verbindung	Fp [$^\circ\text{C}$]	^{31}P -NMR [a]	OCH_2	^1H -NMR (τ -Werte) OCH_2CH_3	P—C—H (J_{PH} in Hz)	Ausb. [%]
(5)	189 (Zers.)	+73.6 [b]	6.65 [b] 5.98	8.97 8.80	4.92 (19)	81
(6)	182 (Zers.)	−26.6 [c]	5.27 [c]	8.43	2.80 (22)	91
(7)	> 60 (Zers.)	−38.5 [b]	4.84 [b]	8.50		93
(8)	151	−20.0 [c]	5.96 [c]	8.60	4.68 (10)	81
(11)	175 (Zers.)	−31.0 [c]	5.06 [c]	8.44	7.57 (15) [d]	62
(12a)	135 (Zers.)	+57.6 [c]	6.05 [c]	8.98		74
(12b)	178 (Zers.)	+56.9 [c]	6.68 [c]	9.23		70
(12c)	139 (Zers.)	+52.0 [c]	6.10 [c, e]	8.89	4.40 (13.5) [f]	83
(13a)	179	−30.7 [c]	6.65 [c]	9.16		96
(13b)	154	−31.2 [c]	6.48 [c]	9.24		76
(14a)	197 (Zers.)	−26.1 [c]			3.25 (37)	48
(14b)	185 (Zers.)	−26.1 [c]			3.67 (36)	46
(14c)	196 (Zers.)	−21.5 [c]			5.84 (29)	45

[a] 100 MHz-PFT-Technik, δ -Werte rel. H_3PO_4 ext. [b] In C_6D_6 . [c] In CDCl_3 . [d] P—C— CH_3 anstelle von P—C—H. [e] Die CH_2 -Gruppe erscheint wegen ihrer Diastereotopie als Multiplett. [f] P—O—CH bzw. P—C—CH anstelle von P—C—H.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Roth, Priv.-Doz. Dr. R. W. Saalfrank
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

phorverbindungen^[5] sowie die Röntgen-Strukturanalyse des Addukts aus Hexaphenylcarbodiphosphoran mit Hexafluoracetone^[6]. Die Lösung der P—C-Bindung in den 1,2-Oxaphosphetanen (12A) sollte nur dann möglich sein, wenn ein Ligan-