

In Lösung verschieben sich die Verhältnisse etwas zugunsten von (4). Zwar befinden sich die Gleichgewichte für  $R=CH_3$  noch völlig auf Seiten von (4) bzw. für  $R=(C_6H_5)_2PS$  und  $C_6H_5CO$  noch völlig auf Seiten von (6), für  $R=C_6H_5$  und  $(CH_3)_2PS$  bringen sie aber eine beträchtliche Umlagerung von (6) in (4) mit sich:

X	R		(4) : (6)
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.8 M CDCl <sub>3</sub>	60 : 40
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS	0.9 M C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20 : 80
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS	1.0 M CDCl <sub>3</sub>	45 : 55
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS	1.0 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	40 : 60

Sowohl für (4) als auch für (6) ist der Ringschluß und die damit erreichte Pentakoordination des Brückenkopfphosphors durch Hochfeldverschiebungen  $\delta^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>-Lösung) = -30 bis -50 bzw. -20 bis -40 ausgewiesen. In Benzol liegen die Verschiebungen allgemein bei noch höherem, in Dimethylsulfoxid bei tieferem Feld. Besonders ausgeprägt ist diese Abhängigkeit bei den Addukten mit elektronenziehenden Gruppen R ( $\delta^{31}P$ -Gang etwa 20). Sie wird als geringe Beteiligung der zwitterionischen Formen (3) bzw. (5) und ihre Begünstigung durch polare Solventien gedeutet. (3) und (5) müssen dabei durch eine Rotationsbarriere voneinander getrennt sein. Erst bei Temperaturerhöhung auf 70 bis 90°C wird die (3,4)/(5,6)-Umlagerung rasch genug, daß es zur Koaleszenz der <sup>1</sup>H(PCH<sub>3</sub>)-Signale der beiden isomeren Addukte kommt. Die Umlagerung verläuft intramolekular und nicht über eine Rückdissoziation (6) ⇌ (1) + (2) ⇌ (4). Dies wird dadurch belegt, daß zusätzlich zugegebenes Azaphosphol (1a) an der Koaleszenz nicht teilnimmt.

Ein drittes Adduktisomer wird bei der Umsetzung von (1a) mit (2c) oder (2e) in Benzol beobachtet. Es handelt sich hierbei um das 1-Dimethylthiophosphinoyl- bzw. 1-Benzoylazaphospholium-thiocyanat (7c) bzw. (7e). Aufgrund kinetischer Kontrolle entstehen sie zu etwa 2/3 und werden durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol der raschen weiteren Veränderung entzogen. (7c) wandelt sich in Chloroformlösung über eine NMR-spektroskopisch erkennbare Rückbildung von (1a) und (2c), langsamer auch in Benzolsuspension in eine Lösung des (4),(6)-Gleichgewichtsgemisches um.

#### 7-Methyl-5,7-diaza-1-phosphabicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-thione (4) und 7-Thia-5-aza-1-phosphabicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-imine (6)

Bei Zugabe von überschüssigem Isothiocyanat (2) zur gelben, konzentrierten Lösung von (1) in CHCl<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entfärbt sich diese weitgehend oder vollständig. Daraus scheiden sich die Cycloaddukte (4), R = CH<sub>3</sub>, oder (6), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PS, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PS, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO z.T. langsam spontan, z.T. nach Zugabe von n-Pentan in farblosen Kristallen ab.

#### 2,2-Dimethyl-1-dimethylthiophosphinoyl- und 1-benzoyl-1,2-azaphospholium-thiocyanate (7)

Bei Zugabe der äquimolaren Menge der Isothiocyanate (2c) oder (2e) zur Lösung von 10 mmol (1a) in 250 ml Benzol bildet sich sofort ein voluminöser, farbloser, kristalliner Niederschlag von (7c) bzw. (7e). Nur (7e) kann unzersetzt aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Eingegangen am 9. März 1978 [Z 957]

[1] 30. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, zugleich 63. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 29. bzw. 62. Mitteilung: [2c] bzw. A. Schmidpeter, J. Högel, Chem. Ber., im Druck.

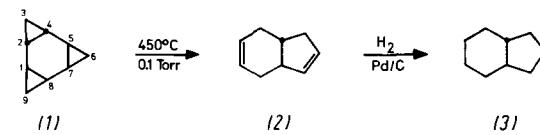
[2] a) A. Schmidpeter, J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974); b) A. Schmidpeter, T. v. Criegern, Angew. Chem. 90, 64 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 55 (1978); c) J. Chem. Soc. Chem. Commun., im Druck.

#### Thermolyse des endo,exo-Tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]-nonans (trans-Tris- $\sigma$ -homobenzols)<sup>[\*\*]</sup>

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

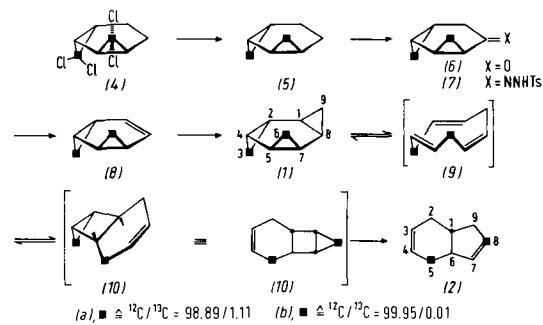
Während alle bisher bekannten Strukturanalogen des cis-Tris- $\sigma$ -homobenzols bei 60 bis 200°C eine [2+2+2]-Cycloreversion zu Derivaten<sup>[1]</sup> des cis,cis,cis-Cyclononatriens eingenommen, ist das unsubstituierte trans-Tris- $\sigma$ -homobenzol (1) unter diesen Bedingungen stabil<sup>[2]</sup>. Dagegen lagert sich sein 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-Derivat bereits oberhalb 120°C reversibel in das Hexamethyl-trans-tricyclo[4.3.0.0<sup>7,9</sup>]non-3-en um<sup>[3]</sup>. Die Leichtigkeit dieser Reaktion, hinter der ein [ $\sigma_{2s}$  +  $\sigma_{2g}$ ]-Prozeß vermutet wurde<sup>[3]</sup>, könnte auf die durch den sterischen Einfluß der Methylgruppen mitbestimmte Molekülgeometrie zurückzuführen sein<sup>[4]</sup>.

Wie wir jetzt fanden, tritt bei 380–400°C im Strömungssystem (10–75 s Kontaktzeit) auch beim Stammkohlenwasserstoff (1) eine zu ca. 75 % einheitliche Umlagerung ein. Das gaschromatographisch isolierte Hauptprodukt ist laut <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) trans-Bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (2). Bei der katalytischen Hydrierung (2 mol Wasserstoff) liefert es trans-Bicyclo[4.3.0]nonan (3), dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) sich von dem des cis-Isomers deutlich unterscheidet. Die Gesamtreaktion von (1) folgt



einem Zeitgesetz 1. Ordnung; die Aktivierungsparameter betragen  $E_a = 175.7 \pm 3.8$  kJ/mol,  $\log A = 13.39$  ( $\Delta H_{298}^{\ddagger} = 173.2 \pm 3.8$  kJ/mol,  $\Delta S^{\ddagger} = 3.14$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup>.

Näheren Aufschluß über den Mechanismus der Hauptreaktion lieferte die Untersuchung des [3,6-<sup>12</sup>C<sub>2</sub>]-markierten Kohlenwasserstoffs (1b), der auf einem neuen Wege dargestellt



wurde. Die Addition von Dichlorcarben (aus <sup>12</sup>CHCl<sub>3</sub>) an 1,3-Cyclohexadien führt zu (4b) (68 % Ausbeute), dessen Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> in Diglyme den Kohlenwasserstoff

[\*] Dr. W. Spielmann, Dr. D. Kaufmann, Prof. Dr. A. de Meijere [+] Organisch-Chemisches Institut der Universität Tammanstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/9/11) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[+] Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

(5b) (73 %) ergab. (5b) wurde mit Ozon auf Kieselgel zum Keton (6b) (44 %) oxidiert<sup>[6]</sup>, dessen Tosylhydrazon (7b) (78 %) mit Methylolithium in Ether das Olefin (8b) (78 %) lieferte, das sich nach Simmons-Smith zu (1b) (45 %) cyclopropanieren ließ. Analog wurde das unmarkierte (1a) erhalten.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten.

$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{\text{TMS}}$ (Signalform, rel. Intensität)			
(1)	(2)	(3)	
1.23–0.87 (m, 5H)	5.78 (s, 2H)	2.00–1.18 (bm, 9H)	
0.79 (mc, 2H)	5.67 (m, 2H)	0.92 (bs, 7H)	
0.51 (mc, 2H)	2.54–1.56 (bm, 8H)		
0.27 (mc, 1H)			
0.07 (mc, 2H)			

$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta_{\text{TMS}}$ (rel. Intensität)			
(1a)	(1b)	(2a)	(2b)
11.05 (2.1)	11.05 (1.6)	134.68 (1.0)	134.68 (1.0)
10.81 (1.0)	—	131.22 (1.2)	—
9.45 (2.0)	9.45 (1.0)	128.26 (1.2)	128.26 (1.3)
8.06 (2.0)	8.06 (1.6)	127.15 (1.1)	127.15 (1.4)
7.59 (1.7)	7.59 (1.9)	46.85 (1.1)	46.85 (0.9)
		44.49 (1.1)	44.49 (1.3)
		37.22 (1.2)	37.21 (1.6)
		31.11 (1.4)	31.11 (0.6)
		30.89 (1.2)	30.87 (0.6)

Bei der Thermolyse ergab (1b) ein Bicyclononadien (2b), in dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Signal von C-8 vollständig fehlte und die Signale von C-2 und C-5 nur etwa halb so intensiv wie im Spektrum von (1a) waren. Bei der Bildung von (2b) durch eine  $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloaddition zwischen den Bindungen C-2/C-4 und C-5/C-7<sup>[7]</sup> in (1b) müßte an C-8, C-2 und C-5 die  $^{12}\text{C}$ -Markierung im Verhältnis 50:75:75 auftreten. Die gefundene Verteilung von 100:50:50 spricht für einen Mechanismus, bei dem sich primär alle drei Cyclopropanringe – entweder schrittweise oder synchron als  $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozeß – zum cis,trans,trans-1,4,7-Cyclononatrien (9) öffnen. Eine  $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition zwischen den beiden gespannten trans-Doppelbindungen<sup>[8]</sup> führt dann zu (10), das sich unter Erhaltung der charakteristischen trans-Verknüpfung zu (2) umlagert. In dieser Folge ist nur der letzte Schritt irreversibel; beim Hexamethyl-Derivat von (1), bei dem die Methylgruppen wegen ihres +I-Effektes den ersten, wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand erniedrigten dürften, unterbleibt dieser letzte Schritt, und die Reversibilität der beiden ersten wird wegen der Gleichgewichtslage der Gesamtreaktion bequem nachweisbar<sup>[3]</sup>.

Damit ist gezeigt, daß die thermische Umlagerung zumindest unüberbrückter<sup>[9]</sup> trans-Tris- $\sigma$ -homobenzole von der gleichen  $[2+2+2]$ -Cycloreversion bestimmt wird, die für die cis-Isomere charakteristisch ist<sup>[11]</sup>. Nach dem Wert der für (1) gefundenen Aktivierungsenergie erscheint es nicht aussichtslos, unter Kurzzeitpyrolyse-Bedingungen auch (10) und eventuell sogar (9)<sup>[10]</sup> zu fassen.

Eingegangen am 23. Februar 1978 [Z 945a]

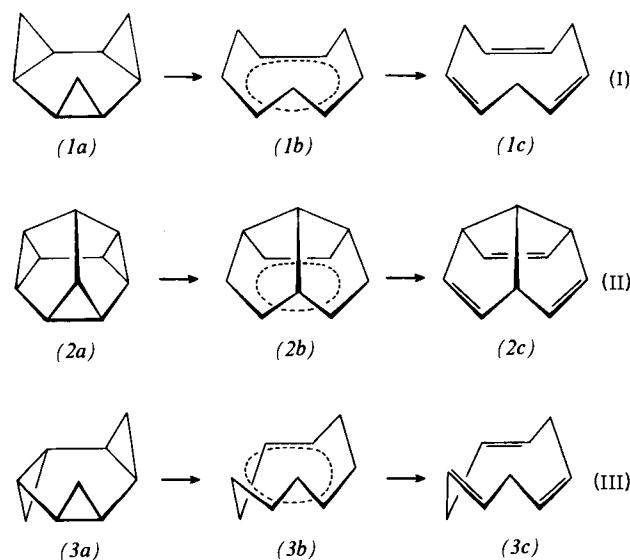
[1] W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1976, 4057, zit. Lit.; E. Vogel, H. J. Altenbach, E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973), zit. Lit.; H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, Chem. Ber. 109, 2823 (1976), zit. Lit.

- [2] M. Engelhard, W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 310 (1972); M. Engelhard, Dissertation, Universität Göttingen 1974.
- [3] P. Binger, J. McMeeking, Angew. Chem. 87, 383 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 371 (1975).
- [4] C. Krüger, P. J. Roberts, Cryst. Struct. Commun. 1974, 459.
- [5] Kinetische Messungen durchgeführt im Mikroströmungsreaktor; vgl. L.-U. Meyer, A. de Meijere, Chem. Ber. 110, 2545 (1977).
- [6] E. Proksch, A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 802 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 761 (1976).
- [7] Ein  $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozeß zwischen C-1/C-8 und C-5/C-7 ist aus geometrischen Gründen sehr unwahrscheinlich.
- [8] Vgl. G. Koltzenburg, K. Kraft, Tetrahedron Lett. 1966, 389.
- [9] Überbrückte Derivate vgl. A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, Tetrahedron Lett. 1974, 3835.
- [10] Vgl. J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 471 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978).

## Umlagerung von Tris- $\sigma$ -homobenzolen zu 1,4,7-Cyclo-nonatrienen<sup>[\*\*]</sup>

Von Jens Spanget-Larsen und Rolf Gleiter<sup>[\*]</sup>

Die thermische Isomerisierung der cis-Tris- $\sigma$ -homobenzole in die  $\pi$ -Isomere gilt als  $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion<sup>[1, 2]</sup>; dabei wird angenommen, daß die Geometrie des Übergangszustandes der entsprechenden Trishomobenzols ähnlich ist („trishomoaromatisch“). Zur Absicherung dieser auf stereoelektronischen, kinetischen und thermochemischen Kriterien basierenden Klassifizierung und zur näheren Charakterisierung solcher Reaktionen haben wir für die carbocyclischen Beispiele (I–III) Teile der multidimensionalen Potentialfläche mit der MINDO/3-Methode<sup>[3]</sup> berechnet.



Bei (I) wurde die Rechnung unter Variation sämtlicher geometrischer Parameter ohne Symmetriebeschränkung durchgeführt (siehe Tabellen 1 und 2). Die Rechnung reproduziert qualitativ zufriedenstellend die für (1a) erwarteten<sup>[4]</sup> und für (1c) bekannten<sup>[5]</sup> Strukturparameter, die abgeschätzten  $H_f$ -Werte (269.1 bzw. 191.3 kJ/mol<sup>[1a]</sup>) sowie die aus zahlreichen Modellreaktionen extrapolierte Aktivierungsenergie ( $E_a = 100–126 \text{ kJ/mol}$ <sup>[2, 6]</sup>). Laut Korrelationsdiagramm (Abb. 1) wird der hochsymmetrische Übergangszustand (1b) – in Übereinstimmung mit einem konzertierten Ablauf der Reak-

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. J. Spanget-Larsen  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.