

2,4,8,10-tetraen (9) um. Die Umlagerung verläuft in CCl_4 -Lösung bei 26°C nach der 1. Reaktionsordnung; $k = (1.31 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Den Beweis für das Vorliegen von (9) erbrachte die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) seines Cycloadduktes (11) mit ETAD, das in Aceton-Lösung bei 0°C neben dem Stereoisomer mit *endo*-ständigem siebengliedrigem Ring ($\text{Fp} = 112^\circ\text{C}$) im Verhältnis 3:4 entsteht. Bei der Niederdruckchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigester 4:1 wird (11) als zweite Komponente eluiert und anschließend aus Ether umkristallisiert (20%).

Das Addukt (11) entsteht durch Angriff des Dienophils auf den sechsgliedrigen Ring in (9) von der konkaven Seite her. Im Addukt bilden die Ebenen der Doppelbindungen des siebengliedrigen Ringes einen Winkel von 38.5° .

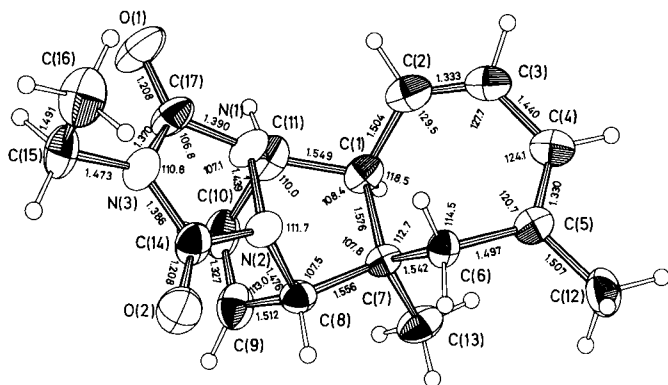
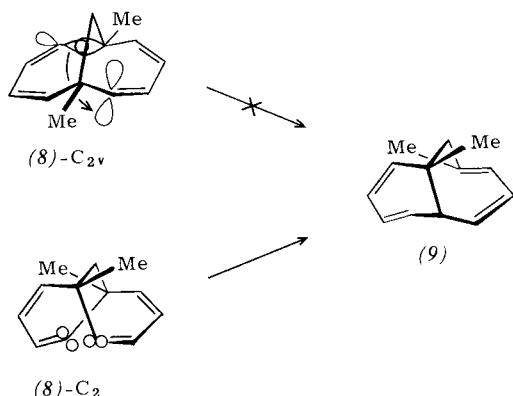


Abb. 1. Molekülstruktur des Cycloadduktes (11) von 4-Ethyl-1,2,4-triazolin-dion (ETAD) an 5,7-Dimethyl-*cis*-bicyclo[5.4.0]undeca-2,4,8,10-tetraen (9) (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in $^\circ$). Verbindung (11) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, mit $a = 13.684(3)$, $b = 7.607(2)$, $c = 16.142(4)$ Å; $\beta = 109.84(2)^\circ$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.258$, $\rho_{\text{exp}} = 1.263 \text{ g/cm}^3$. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (CAD-4 der Fa. Enraf Nonius) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt ($3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$). Über direkte Methoden konnten die schwereren Atome lokalisiert werden, eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der Wasserstoffatome. Die Verfeinerung der Atomparameter (C, N, O anisotrop, H isotrop) mit den Struktur-faktoren von 1441 beobachteten Reflexen ($1 > 2\sigma_I$) konvergierte bei $R = 0.045$.

Die Umlagerung (8) \rightarrow (9) läßt sich formal als sigmatrope 1,5-Verschiebung^[7] einer Butadieno-Brücke beschreiben; dieser Reaktionstyp tritt bei den niederen Vinylogen (2) und (1) erst bei wesentlich höheren Temperaturen auf und beschränkt sich auf Verschiebungen der Methanobrücke^[1c, 8]. Ein anderer Reaktionsablauf erscheint daher einleuchtender: An einem Molekülmodell wird deutlich, daß für (8) neben der winkelgespannten C_{2v} -Konformation eine Twistkonformation mit C_2 -Symmetrie möglich ist, in der die Winkelspannung verschwindet, aber die Butadien- π -Orbitale mit je einem Ende σ -artig gegeneinander gepreßt werden.



Die Umlagerung von (8)- C_2 , die mit dem Knüpfen der transannularen Bindung beginnt, verläuft entweder unter gleich-

zeitigem Lösen einer Brückenkopfbindung (vgl. photochemische Di- π -methan-Umlagerung^[9]) oder unter Passieren eines zweifach allyl-stabilisierten Diradikals. Die Wechselwirkung der Butadieno-Brücken in (8) äußert sich somit eher als transannulare σ -Überlappung denn als cyclische Homokonjugation.

Eingegangen am 4. Oktober 1978 [Z 102]

CAS-Registry-Nummern:

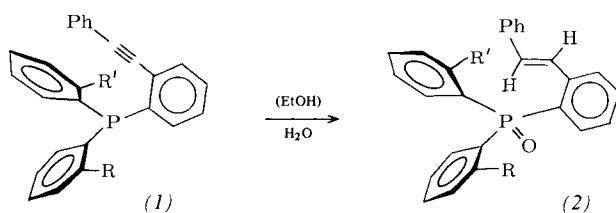
(4): 33237-03-5 / (5): 68388-80-7 / (6): 68388-81-8 / (7a): 68388-82-9 / (7b): 68388-83-0 / (8): 68388-84-1 / (9): 68388-85-2 / (10): 68388-86-3 / (11): 68388-87-4 / 4-Ethyl-1,2,4-triazolin-dion: 40609-72-1.

- [1] a) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1425 (1970), zit. Lit.; b) E. F. Ullman, *Chem. Ind. (London)* 1958, 1173; A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 667 (1959); R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, J. D. R. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 1962, 615; c) J. A. Berson, R. R. Boettcher, J. J. Vollmer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1540 (1971).
- [2] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 228 (1964).
- [3] a) W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5531; b) W. Klug, Dissertation, Universität Köln 1972.
- [4] R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. v. E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8605 (1973).
- [5] a) E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther, *Angew. Chem.* 83, 401 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 398 (1971); b) E. Lohmar, Dissertation, Universität Köln 1967.
- [6] Das bei 0°C in Aceton-Lösung erhaltene Cycloaddukt von ETAD an (2) schmilzt bei $102\text{--}104^\circ\text{C}$.
- [7] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [8] W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swift, G. E. Pollard, *Ind. Eng. Chem.* 50, 1131 (1958).
- [9] S. S. Hixon, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.* 73, 531 (1973).

Addition von Wasser an *o*-Phenylethynyl-substituierte Triphenylphosphane

Von Werner Winter^[*]

Beim Umkristallisieren des *o*-Phenylethynyl-substituierten Triphenylphosphans (1a)^[1a] aus handelsüblichem Ethanol konnte überraschenderweise das Triphenylphosphanoxid (2a) mit einem (stereospezifisch entstandenen) *trans*-Stilben-Strukturelement isoliert werden. Die analoge Reaktion mit den Phosphanen (1b) und (1c)^[1b] führte ebenfalls stereospezifisch zu den Phosphanoxiden (2b) bzw. (2c). Die Charakterisierung der durch eine formale Addition von H_2O entstandenen Produkte (2a)–(2c) gelang anhand ihrer spektroskopischen Daten^[2].

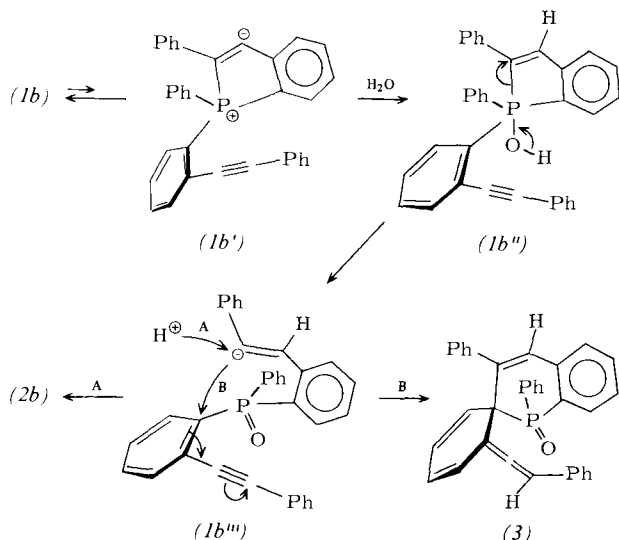


(a), R, R' = H; (b), R = $-\equiv-\text{Ph}$, R' = H; (c), R, R' = $-\equiv-\text{Ph}$

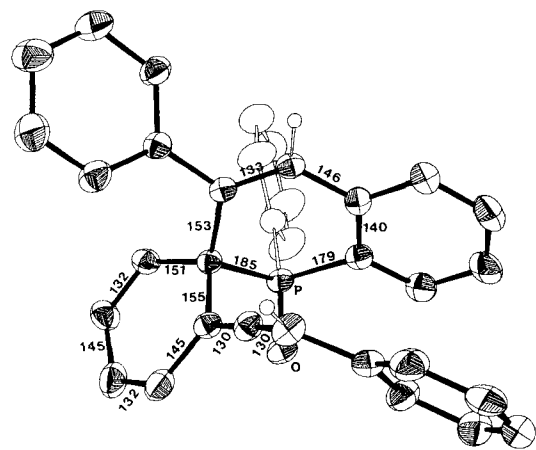
In heißem wasserfreiem Ethanol blieben die Verbindungen (1a)–(1c) völlig stabil und konnten „normal“ umkristallisiert werden. Somit mußte die H_2O -Anlagerung auf den Wassergehalt des handelsüblichen Ethanols zurückgeführt werden. Die Reaktion gelang auch in anderen wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Aceton/ H_2O . Bei Verwendung von aprotischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton) und D_2O entstanden die deuterierten *trans*-Olefine.

[*] Dr. W. Winter
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Phosphors an ein sterisch günstiges Acetylen-C-Atom^[3] von (*1b*) entsteht die Zwischenstufe (*1b'*), die sich in Anwesenheit von H₂O zum Hydroxyphosphoran (*1b''*) stabilisieren kann.



In Anwesenheit von HCl entsteht *nur* (2b); offensichtlich verläuft die Protonierung des Carbanion-C-Atoms schneller als dessen nucleophile Addition an den Benzolring. Die ungewöhnliche Struktur von (3) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[41] gesichert.



Die Reaktion (1) \rightarrow (2) erscheint in zweifacher Hinsicht bemerkenswert: Durch einfaches „Umkristallisieren“ können die *o*-Phenylethynyl-substituierten Triphenylphosphane (1a)–(1c) stereospezifisch in Triphenylphosphanoxide mit *trans*-Stilben- und Tolan-Strukturelementen umgewandelt werden. Durch Reduktion dieser Phosphanoxide (2) mit SiHCl₃^[5] entstehen neue Übergangsmetall-Liganden mit Phosphan-, Acetylen- und Olefin-Donorstellen innerhalb eines Moleküls. Weiterhin repräsentiert der Reaktionsweg B eines der wenigen Beispiele^[6] in denen nach apicaler Ringöffnung eines cycl-

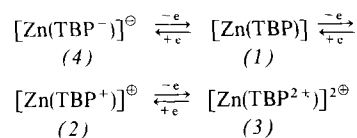
Der ausschließliche Angriff des Phenylethynyl-substituierten Phenylrings in (1b'') dürfte dadurch zu erklären sein, daß sich ein konjugationsfähiges Cyclohexadien-Allen-System bilden kann.

Eingegangen am 19. September 1978 [Z 103]

- [1] a) W. Winter, *Angew. Chem.* 88, 260 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 241 (1976); b) Synthese von (1b): W. Winter, *Chem. Ber.* 109, 2405 (1976); Synthese von (1c): analog (1b).
- [2] a) Ausb. 76 %, farblose Kristalle, $F_p = 169-170^\circ\text{C}$ (Cyclohexan/Benzol); IR: 1195 ($\text{P}=\text{O}$) und 960 cm^{-1} (C—H out-of-plane für *trans*-Olefin); $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): Olefin-AB-System: $\delta_A = 7.83$, $\delta_B = 6.87$, $J_{AB} = 16\text{ Hz}$; (2b): Ausb. 54 %, farblose Kristalle, $F_p = 160-161^\circ\text{C}$ (EtOH); IR: 2225 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1190 ($\text{P}=\text{O}$) und 965 cm^{-1} (*trans*-Olefin); $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): Olefin-AB-System: $\delta_A = 7.80$, $\delta_B = 6.83$, $J_{AB} = 16\text{ Hz}$; (2c): Ausb. 88 %, farblose Kristalle, $F_p = 205-207^\circ\text{C}$ (EtOH); IR: 2210 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1190 ($\text{P}=\text{O}$) und 950 cm^{-1} (*trans*-Olefin); $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): Olefin-AB-System: $\delta_A = 7.62$, $\delta_B = 6.38$, $J_{AB} = 16\text{ Hz}$.
- [3] D. W. Allen, J. C. Tebbey, *Tetrahedron* 23, 2795 (1967).
- [4] Monoklin, Raumgruppe P_21/c ; $a = 873.7(2)$, $b = 1817.4(10)$, $c = 1639.8(5)\text{ pm}$, $\beta = 104.16(2)^\circ$; $Z = 4$; 2413 symmetrieunabhängige Reflexe [$\geq 2\sigma(I)$], Nonius CAD-4, MoK_α -Graphitmonochromator; Bestimmung der Phasen mit direkten Methoden (SHELX); Verfeinerung: $R = 0.042$ (P, O, C anisotrop, H isotrop).
- [5] W. Winter, noch unveröffentlicht.
- [6] S. E. Fishwick, J. Flint, W. Hawes, S. Tripett, *Chem. Commun.* 1967, 1113; S. E. Cremer, *ibid.* 1968, 1132; D. Hellwinkel, H.-J. Wilfinger, *Chem. Ber.* 105, 3878 (1972).

Von Arnd Vogler, Birgit Rethwisch, Horst Kunkely, Jürgen Hüttermann und Jürgen Otto Besenhard^[*]

Die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie sollen anhand des Reaktionsschemas



erläutert werden. (1) läßt sich in zwei reversiblen Eielektro-
nenschritten zu (2) und (3) oxidieren, $E_{1/2} = +0.36$ bzw.

- [*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely, B. Rethwisch
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2
Prof. Dr. J. Hüttermann
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
Regensburg
Dr. J. O. Besenhard
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.