

länger bzw. $4.5(3)^\circ$ kleiner als entsprechende r_n -Werte in $\text{Ge}(\text{CF}_3)_4$ ^[7]. Jedes K-Atom hat zehn nächste F-Atome als Nachbarn, und zwar vier bzw. sechs $\text{F}(\text{Ge})$ -Atome mit 2.644(2) bis 2.798(2) Å sowie sechs bzw. vier $\text{F}(\text{C})$ -Atome mit 2.973(3) bis 3.269(4) Å.

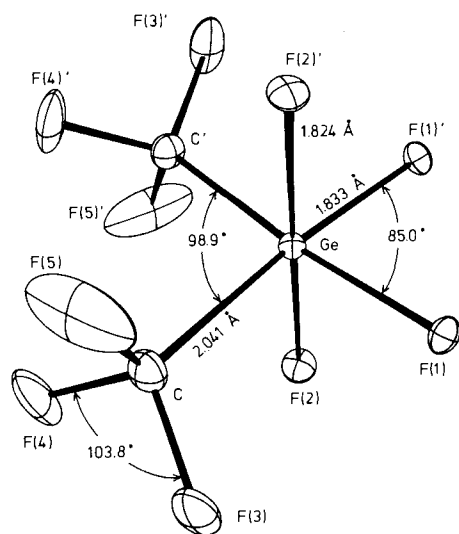


Abb. 1. Struktur von (2b) im Kristall $\text{K}_2[\text{criss}-(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]$.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 235 mg (5.6 mmol) NaF in 2 ml H_2O werden 650 mg (1.4 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ gegeben. Unter kräftigem Schütteln mischen sich die Flüssigkeiten langsam. Nach Entfernen des H_2O im Vakuum wird mit Ethanol I⁺ ausgewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute 380 mg (82%) $\text{Na}_2[(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]$.

Eingegangen am 24. Januar 1980 [Z 590]

- [1] H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc. 84, 898 (1962).
 [2] J. A. Morrison, L. L. Gerchman, R. Eujen, R. J. Lagow, J. Fluorine Chem. 10, 333 (1977).
 [3] R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 100, 1722 (1978).
 [4] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk Bd. 24, S. 129 ff. Springer-Verlag, Berlin 1975.
 [5] Farblose Nadeln aus $\text{Na}_2[(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]$, KBr und H_2O ; Kristalldaten: $a = 17.815(2)$, $b = 11.474(1)$, $c = 8.4782(6)$ Å, Raumgruppe $Ibca$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.80 \text{ g cm}^{-3}$. Die anisotrope Verfeinerung der Struktur konvergierte mit den 746 beobachteten Meßdaten bei $R = 0.028$; zur Meß- und Rechenmethodik siehe: D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegel, J. Organomet. Chem. 150, 215 (1978).
 [6] J. L. Hoard, W. B. Vincent, J. Am. Chem. Soc. 61, 2849 (1939).
 [7] H. Oberhammer, R. Eujen, J. Mol. Struct. 51, 211 (1979).

Doppelcycloaddition zu einem tricyclischen Diphosphoran^[**]

Von Alfred Schmidpeter, Werner Zeiß, Dietmar Schomburg und William S. Sheldrick^[*]

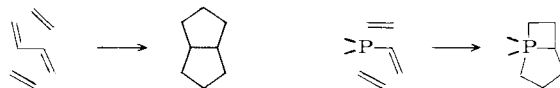
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der „criss-cross“-Addition an eine Dien-Viererkette zieht die erste [3 + 2]-Cycloaddition eine zweite nach sich,

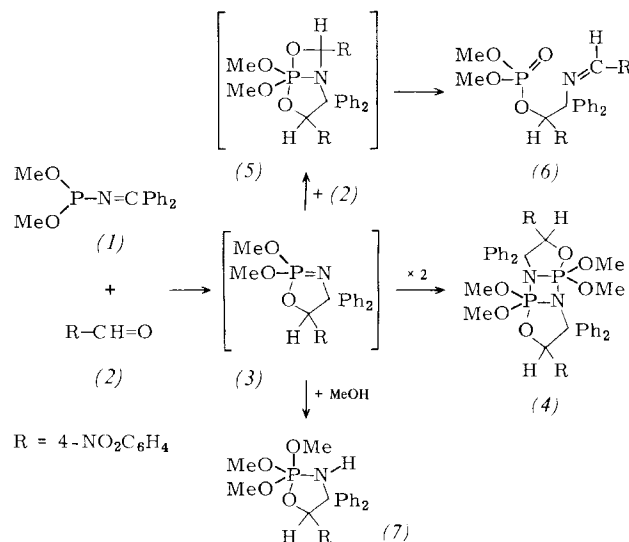
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. W. Zeiß
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2
 Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick, Dr. D. Schomburg
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
 Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] 46. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 45. Mitteilung: K. C. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, Inorg. Chim. Acta 46, 167 (1980).

und es entsteht ein fünf/fünfgliedriger Bicyclus. Ebenso ist bei der hier mitgeteilten Doppeladdition an die Dreierkette eines Enphosphans die zweite Addition die notwendige Folge der ersten. Die Rolle des zweiten Ens übernimmt hier P^{III}, der seine Koordination um zwei Stufen erhöht und zum P^V-Brückenkopf eines vier/fünfgliedrigen Bicyclus wird.



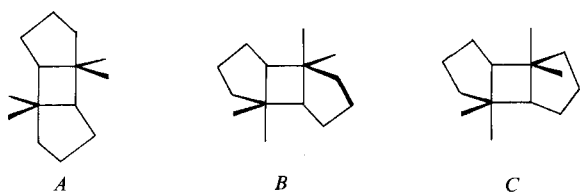
(Methylenamino)phosphane^[1] wie (1) sind ein formalladungsfreier Sonderfall der 1,3-Dipole. Mit elektronenarmen Olefinen und Acetylenen reagieren sie in [3 + 2]-Cycloadditionen zu 1,2-Azaphospholen bzw. 1,2-Azaphospholinen^[2]. Ihre Umsetzung mit Carbonylverbindungen ist komplizierter. Wir fanden, daß aus Dimethoxy(diphenylmethylenamino)phosphan (1) und *p*-Nitrobenzaldehyd (2) mit 40 bzw. 30% Ausbeute ein 2:2- und ein 1:2-Additionsprodukt entstehen, die sich als tricyclisches Diphosphoran (4) bzw. als (Methylenaminoethyl)phosphat (6) erweisen. Beide müssen als Ergebnis doppelter Cycloadditionen angesehen werden: Eine [3 + 2]-Addition führt unter Knüpfung der thermodynamisch günstigen PO-Bindung, aber entgegen der kinetischen Erwartung, regiospezifisch zum 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholin (3). Infolge der hohen Additionsneigung seiner P=N-Bindung^[3] bleibt (3) nicht erhalten, sondern reagiert in [2 + 2]-Cycloadditionen weiter, und zwar mit sich selbst zum Dimer (4)^[5], mit weiterem (2) im Sinne einer Wittig-Reaktion^[4] über (5) zu (6)^[5].



Führt man die Reaktion von (1) und (2) in Gegenwart von Methanol durch (Molverhältnis 1:1:1), so wird (3) durch Addition von Methanol an die P=N-Bindung^[6] zum stabilen Phosphoran (7) abgefangen^[5].

Die in einer Stufe aus vier acyclischen Bausteinen gebildete tricyclische Titelverbindung (4) wird durch die Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals, $\delta^{31}\text{P} = -57.9$, und durch die Protonensignale der *cis*- und *trans*-OCH₃-Gruppen gesichert, die jeweils den X-Teil von $[\text{AX}_3]_2$ -Spinsystemen ausmachen: $\delta^1\text{H} = 2.92$ ($\text{N} = J(\text{POCH}) + J(\text{PNPOCH}) = 13.6 \text{ Hz}$) und 3.63 ($\text{N} = 12.5 \text{ Hz}$); OCHR: $\delta^1\text{H} = 5.88$ ($\text{N} < 1.5 \text{ Hz}$). Nimmt man trigonal-bipyramidale Koordination des Brückenkopfphosphors an und axial-äquatoriale Anordnung aller Ringe, so ergeben sich für (4) drei (hinsichtlich der Polaritätsregel äquivalente!) mögliche Konfigurationen A, B und C mit äquatorialer bzw. *trans*- oder *cis*-axialer Anellierung; au-

Berdem kann sich R in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden (nicht eingezeichnet).



Das ^1H -NMR-Spektrum ist mit jeder Form oder auch mit einem mobilen Gleichgewicht zwischen A, B und C vereinbar. Eine Röntgen-Strukturbestimmung^[7] zeigt, daß im Kristall weitgehend A verwirklicht ist, allerdings mit deutlichem Übergang zu C (Abb. 1).

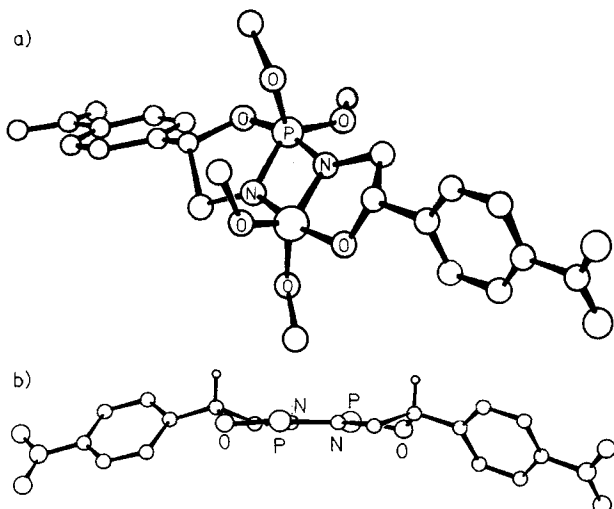


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von (4). Der Übersichtlichkeit halber sind die Phenyl-, in b) auch die Methoxygruppen weggelassen. Die wichtigsten Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ sind (Standardabweichungen 0.4 pm bzw. 0.2 $^\circ$; die beiden Kolonnen beziehen sich auf die beiden kristallographisch unabhängigen Molekülhälften):

				PNP	102.0	102.2
ax.	PO	169.4	169.0	ap./ap.	OPN	162.5
äq.	PO	159.0	159.7	ap./äq.	OPN	88.1
	PO	159.1	159.0		OPO	92.1
	PN	166.9	165.1		OPO	96.2
ax.	PN	178.2	176.2		NPN	77.4
					NPO	91.4
					NPO	99.3
				äq./äq.	OPO	105.7
					NPO	135.3
					NPO	118.8
						119.3

Der Vierring ist eben, die Fünfringe zeigen Briefumschlag-Konformation. Mit der *cis*-Anellierung der Fünfringe korrespondiert die *cis*-Stellung der Gruppen R und der Ringatome, an denen sie sich befinden (Abb. 1). Am Phosphor ist, durch die kleinen Innenwinkel in Vier- und Fünfring bedingt, der Winkel zwischen den beiden Methoxyresten verkleinert. Die wechselseitige Abhängigkeit dieser beiden Größen^[8] wird durch Vergleich der Winkelverhältnisse an den beiden kristallographisch unabhängigen Phosphor-Atomen bestätigt.

Arbeitsvorschrift

(4): 20 mmol (1)^[1] in 50 ml Ether werden unter N_2 20 h mit 20 mmol (2) gerührt. Das auch in anderen Solventien schwerlösliche (4) scheidet sich kristallin ab, wird abgetrennt und mit Ether farblos gewaschen; Fp=175–176 $^\circ\text{C}$.

(6): Das eingedampfte Filtrat wird in Dichlormethan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Aus dem eingedampften Eluat kristallisiert (6) beim Verrühren mit Pentan/Ether; Fp=195–196 $^\circ\text{C}$.

(7): Je 20 mmol (1) und Methanol in 50 ml Ether werden 20 h mit 20 mmol (2) gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ein Viertel scheidet sich (7) in farblosen Kristallen ab (45% Ausbeute); Fp=135–140 $^\circ\text{C}$ (Zers.) nach Umfällen aus Dichlormethan mit Methanol.

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 582]

- [1] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Chem. Ber. 104, 1199 (1971).
- [2] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 379 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 396 (1971); A. Schmidpeter, W. Zeiß, H. Eckert, Z. Naturforsch. B 29, 769 (1972); W. Zeiß, A. Schmidpeter, Tetrahedron Lett. 1972, 4229.
- [3] A. Schmidpeter, J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974).
- [4] Die (5)-analogen bicyclischen [2+2]-Cycloaddukte von Ketonen an 1,2-Azaphosphole können dagegen isoliert werden: A. Schmidpeter, Th. von Criegern, Angew. Chem. 90, 64 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 55 (1978); W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, Th. von Criegern, Chem. Ber. 113, 55 (1980).
- [5] Die isolierten Verbindungen (4), (6) und (7) ergaben befriedigende C,H,N-Werte. (6), $\delta^{31}\text{P}$ =21.6; die Methoxygruppen sind diastereotop: $\delta^1\text{H}$ =3.38 ($J(\text{POCH})$ =11.6 Hz) und 3.62 ($J(\text{POCH})$ =11.2 Hz); OCHR: $\delta^1\text{H}$ =6.38 ($J(\text{POCH})$ =7.0 Hz). (7), $\delta^{31}\text{P}$ =-59.6; die Protonen der drei Methoxygruppen ergeben bei 36 $^\circ\text{C}$ nur ein gemittelttes Dublett: $\delta^1\text{H}$ =3.68 ($J(\text{POCH})$ =12.6 Hz), bei -54 $^\circ\text{C}$ aufgrund der verlangsamten Pseudorotation aber die zu erwartenden drei getrennten Signale: äquatorial-*cis*, äquatorial-*trans*, axial, $\delta^1\text{H}$ =3.91, 3.81 bzw. 3.54 ($J(\text{POCH})$ =13.0, 13.8 bzw. 11.0 Hz).
- [6] Acyclische Phosphazene sind gegenüber Alkoholen inert.
- [7] (4), kristallisiert triklin, P1, mit einem Molekül Diethylether in der Zelle, a =13.671(4), b =16.567(5), c =9.818(2) Å, α =97.30(3), β =92.67(4), γ =96.71(4) $^\circ$; Z =2; ρ_{ber} =1.34 g cm $^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu R =0.081, R_w =0.070, R_0 =0.075 für 4342 unabhängige Reflexe verfeinert (Vierkreisdiffraktometer, $F > 3.0\sigma(F)$). Die Lagen der Wasserstoffatome konnten mit Ausnahme der Methylprotonen gefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert werden. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. – Eine Liste der Atomkoordinaten und Strukturparameter kann angefordert werden (W.S.S.).
- [8] A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 109, 3581 (1976).

Synthese von Norbornen-Derivaten aus Cyclopentadien und Allylalkoholen in einem sauren Zweiphasensystem^[***]

Von Heidrun Ernst und H. M. R. Hoffmann^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese von Bicyclo[3.2.1]oct-6-enen^[1] aus Allylkationen und Cyclopentadien ist eine Vielfalt von sieben- und fünfgliedrigen Ringen durch Kombination geeigneter π -Systeme zugänglich geworden^[2]. Bei diesen Reaktionen wird häufig, wenn auch nicht notwendigerweise, ein 2-Alkoxyallylkation oder eine verwandte Organometall-Spezies als entscheidende elektrophile Zwischenstufe gebildet.

Wir fanden nun, daß Allylkationen eines anderen Typs mit konjugierten Dienen anders reagieren. Diesen Allylkationen fehlt der potentiell elektronenabgebende Substituent am Zentralatom des Allylsystems, doch enthalten sie stabilisierende Substituenten an den Termini. Die beiden untersuchten Allylkationen, das α,α,γ -Trimethyl- (2a) und das $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylallylkation (2b), greifen Cyclopentadien unter Bildung überbrückter Cyclohexene an. Hier sei nur die

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. H. Ernst (geb. Vathke)^[**]
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

[**] Neue Adresse: BASF Hauptlabor, D-6700 Ludwigshafen

[***] Cycloaddition von Allylkationen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, Chem. Ber., im Druck.