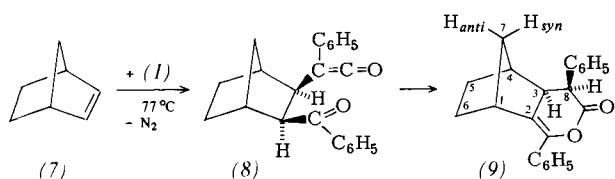
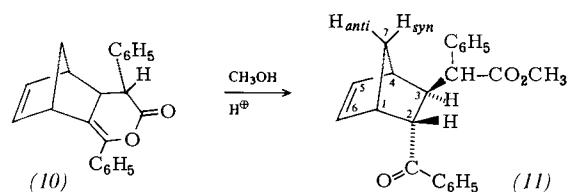


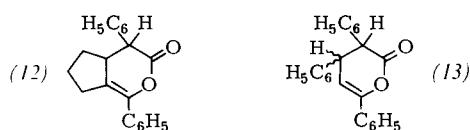
langsame Prozeß kommt zum Zuge, weil das überbrückte Cyclopentan in (8) weit weniger nucleophil ist als das Bicyclo[1.1.0]butan in (4).



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (9) (Tabelle 1) liefert Argumente für die Konfiguration an C-3 und C-8. Weil $J_{3,4}$ nicht aufgelöst ist, sollte 3-H *endo*-ständig sein, was den erwarteten *exo*-Angriff von (1) auf (7) anzeigen. Die große Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden 7-H-Atome röhrt daher, daß 7-H_{syn} in den Abschirmungsbereich der 8-Phenylgruppe gelangt, womit deren *exo*-Anordnung naheliegt.



Aus (1) und Norbornadien in Tetrachlormethan ist nach 4 d bei 45–50°C (10) mit 43% Ausbeute erhältlich. Seine Umsetzung mit Methanol unter Schwefelsäurekatalyse führt zur Öffnung des Lactonrings. In (11) (73% Ausbeute) zeigen die Kopplungskonstanten von 2-H und 3-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß die Benzoylfunktion die *endo*- und die Phenylsigsäureestergruppe die *exo*-Position einnehmen. Die Stereochemie an C-3 beweist die *exo*-Addition von (1) an Norbornadien.



Cyclopenten ergibt mit (1) in Tetrachlormethan nach 10 d bei 100°C im Autoklaven nur noch 4% des Enollactons (12). Immerhin mit 24% Ausbeute entstehen die beiden diastereomeren Dihydrotriphenoxy- α -pyrone (13), wenn (1) und Styrol in Tetrachlorethen 24 h auf 121°C erhitzt werden. Den Strukturbeweis erbrachte hier der Vergleich mit den authentischen^[3] Substanzen (13). Somit verläuft die Addition von (1) an Styrol ebenso wie jene an 1-Diethylaminopropin^[1] regioselektiv.

Eingegangen am 25. November 1980 [Z 812]

Valenzisomerisierung eines Imino(methylen)phosphorans zu einem 1,2 λ^3 -Azaphosphoridin: Eine neuartige Umlagerung im Phosphorsystem^[**]

Von Edgar Niecke, Anette Seyer und
Dirk-Andreas Wildbrett^[†]

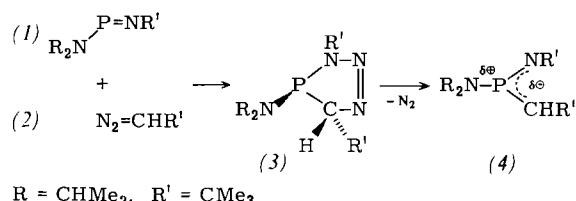
Professor Marianne Baudler zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Phosphorverbindungen vom Ylid- (A)^[1] und vom Dreiring-Typ (B)^[2] haben in jüngster Zeit als wertvolle Synthesebausteine sowie aufgrund ihrer ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse starke Beachtung gefunden.

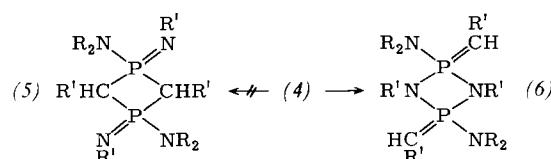


Nachdem wir kürzlich beide Verbindungsklassen aus isoelektronischen Vorstufen erzeugen konnten^[3], berichten wir hier über eine Valenzisomerisierung eines Imino(methylen)phosphorans (A) zu einem 1,2 λ^3 -Azaphosphoridin (B), X = N—, Y = C^[18].

Diisopropylamino(*tert*-butylimino)phosphan (1) reagiert mit 1-Diazo-2,2-dimethylpropan (2) zum kristallinen [2+3]-Cycloaddukt (3). Die bei 40°C einsetzende N₂-Eliminierung des λ^3 -Triazaphospholins (3) führt zum Imino(methylen)phosphoran (4), das durch Blitzdestillation in reiner Form zugänglich ist.



Nebenprodukt der Reaktion ist das Cycloaddukt (6), das auch aus gealterten Proben von (4) isoliert werden kann. Die bisher bei kinetisch labilen Imino(methylen)phosphoranan beobachtete Bildung von Diphosphetanen (5)^[4] findet hier nicht statt; aufgrund sterischer Effekte ist die [2+2]-Cycloaddition zum Diazadiphosphetidin-System (6) begünstigt.



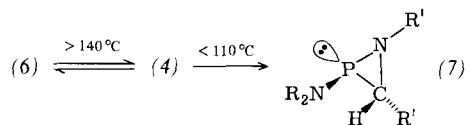
Überraschenderweise führte die thermisch induzierte Ringöffnung von (6) nicht zum erwarteten Cycloreversionsprodukt (4), sondern zu einer thermostabilen Verbindung, die sich als das zu (4) isomere, unbekannte λ^3 -Azaphosphoridin (7) erwies. Der Nachweis für die Valenzisomerisierung (4) → (7) gelang über $^{31}\text{P-NMR}$ -kontrollierte Tem-

[†] Prof. Dr. E. Niecke, cand. d. L. A. Seyer,
Dipl.-Chem. D.-A. Wildbrett
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

[**] 20. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19.
Mitteilung: E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, An-
gew. Chem. 92, 738 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 709
(1980).

- [1] W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, *Synthesis* 1977, 252.
[2] M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppe, G. Freitag, *Chem. Ber.* 110, 3745 (1977); M. Christl, *Angew. Chem.* 93, 515 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 529 (1981).
[3] S. Avery, G. C. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 3628 (1930); R. B. Meyer, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* 27, 1067 (1962).

peraturstudien an Toluol-Lösungen des Imino(methylen)phosphorans. Hierbei wird die Bildung des Phosphor-Dreirings bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur von (6) beobachtet.



Die Verbindungen (3), (4), (6) und (7) wurden durch Elementaranalyse, Massenspektren und anhand der IR- und NMR-Daten (Tabelle 1) charakterisiert.

Tabelle 1. ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen (3), (4), (6) und (7) [a].

	(3)	(4)	(6)	(7)
$\delta(^{31}\text{P})$	17.8	77.2	21.5	-73.3
$\delta(^1\text{H}) (J_{\text{HP}} [\text{Hz}]$				
PNC<Me	0.92 (2.6) [b]	1.08 (<0.2)	1.38 [c]	1.05 (<0.2) [b]
PNCH<Me	1.00 (2.8) [b]			1.09 (<0.2) [b]
PNCH	2.63 (10.1) [c]	3.33 (14.8) [c]	4.70 (12.5)	3.10 (8.0) [c]
PNCMe ₃	1.51 (<0.4)	1.32 (1.2)	1.61 (<0.2)	1.19 (<0.2)
PCCMe ₃	1.08 (<0.3)	1.28 (1.5)	1.39 (0.7) [d]	0.92 (0.7)
PCH	4.39 (2.8)	2.71 (18.2)	1.84 (15.0)	2.30 (3.4)
$\delta(^{13}\text{C}) (J_{\text{CP}} [\text{Hz}]$				
PNC<C	21.3 (14.8) [b]	23.0 (2.1)	26.0 (1.8) [d]	23.6 (6.2) [b]
PNC<C	24.3 (18.5) [b]			24.3 (10.3) [b]
PNC<	49.0 (6.5)	48.5 (1.8)	48.7 (3.7) [d]	47.4 (8.3)
PNCC ₃	30.6 (2.3)	34.6 (12.6)	35.5 (4.3) [d]	30.6 (3.7)
PNC<=	56.1 (6.2)	53.5 (12.4)	54.2 (<0.2)	52.4 (5.4)
PCCC ₃	26.6 (2.3)	33.1 (13.0)	32.2 (4.1) [d]	28.8 (5.0)
PCC<=	35.3 (31.2)	43.1 (11.8)	32.6 (2.9) [d]	45.9 (5.1)
PC	91.8 (24.9)	79.2 (199.5)	38.2 (208.7) [d]	49.4 (9.8)

[a] 30proz. Lösungen in C_6D_6 oder C_7D_8 ; H_3PO_4 als externer (^{31}P) bzw. TMS (^1H , ^{13}C) als interner Standard. [b] Anisochrone Methylgruppen in einer prochiralen Einheit. [c] $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz. [d] $|J_{\text{HP}} + J_{\text{HP}^*}|$ bzw. $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}^*}|$.

Die Konstitution von (7) als die des cyclischen Valenzisomers von (4) ergibt sich zweifelsfrei aus einem Vergleich ihrer NMR-Daten. So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von (4) die für den sp^2 -hybridisierten λ^3 -Phosphor typische Tieffeldverschiebung, während die Lage des Methylenkohlenstoffresonanzsignals im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum den für Imino(methylen)phosphorane beobachteten Werten entspricht. Mit der Änderung der Hybridisierung des Phosphors und des Methylenkohlenstoffs sowie der Bildung des gespannten λ^3 -Azaphosphoridins (7) erfährt der Phosphor und der Methylenkohlenstoff die zu erwartende starke Abschirmung. Damit verbunden ist eine drastische Verringerung der P-C-Kopplungskonstanten [199.5 Hz in (4), 9.8 Hz in (7)]. In Übereinstimmung mit dieser Valenzisomerisierung am Phosphor steht die zu beobachtende Verdopplung der Methylresonanzen der Isopropylgruppe in der nun prochiralen Einheit. Die Phosphor-Ylid-Struktur des [2+2]-Cycloadduktes (6) äußert sich in den ähnlich großen P-C-Kopplungskonstanten von (4) und (6), wobei Modellbetrachtungen für das Vorliegen der sterisch begünstigten *trans*-Form mit einer *Z*-Konfiguration im $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{CHR}'$ -Fragment sprechen.

Der geringe Absolutbetrag von $^2J_{\text{PC}}$ in (3) und (7) ist aufgrund der signifikanten Abhängigkeit dieser Wechselwirkung vom Interplanarwinkel^[15] als Indiz für eine *trans*-Beziehung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom zum Wasserstoffatom anzusehen. Diese Untersuchungen zeigen, daß wie im C-P-C-System auch noch im C-P-N-Sy-

stem die Bildung der cyclischen gegenüber der acyclischen, dipolaren Form energetisch begünstigt ist.

Während jedoch die bisher beschriebenen Amin-silylierten Amino(imino)methylenphosphoran-Derivate thermisch durch 1,3-Silylgruppenverschiebung zum Diimino-phosphoran^[6] der Bildung eines λ^3 -Azaphosphoridins ausweichen, wird im alkylierten System die Reaktion in Richtung einer entsprechenden Valenzisomerisierung gelehnt^[7].

Arbeitsvorschrift:

(3): Zu einer Lösung von ca. 50 mmol (2) in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei -30°C unter Röhren 8 g (40 mmol) (1) getropft. Es wird 2 h bei -30°C gerührt und die Lösung wird anschließend bei -30°C auf das halbe Volumen eingeengt. Der hierbei ausfallende kristalline Feststoff wird bei -30°C abgenutscht und mit wenig kaltem THF gewaschen. Man erhält 7.3 g (63%) (3); Zers. ab ca. 45°C .

(4): 6 g (20 mmol) (3) werden solange bei 50°C pyrolysiert, bis keine N_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Das erhaltene hellgelbe, flüssige Rohprodukt (ca. 85%) wird sofort durch Kurzwegdestillation gereinigt und das Destillat in der Vorlage bei -30°C ausgefroren. $K_p = 52-53^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausbeute 3.8 g (70%) (4).

(6): Aus 1.5 g (5 mmol) (4) erhält man bei 0°C innerhalb von 6 h nahezu quantitativ das entsprechende [2+2]-Cycloaddukt (6) als farblosen kristallinen Feststoff. $F_p = 147-149^\circ\text{C}$ (Zers.).

(7): 3 g (10 mmol) (4) werden kurzzeitig (ca. 5 min) auf 140°C erhitzt. Die anschließende Destillation ergibt 1.7 g (57%) (7) als farblose Flüssigkeit. $K_p = 53-55^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

Eingegangen am 4. März 1981 [Z 814]

- [1] Übersicht: E. Fluck, Top. Phosphorus Chem. 10, 194 (1980); E. Niecke, D.-A. Wildbrett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 72.
- [2] Übersicht: M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980), zit. Lit.; E. Niecke, A. Nicklowitz-Lüke, R. Rüger, Angew. Chem. 93, 406 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 385 (1981).
- [3] E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrett, Angew. Chem. 93, 119 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 131 (1981).
- [4] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, Chem. Ber. 113, 1549 (1980).
- [5] W. Mc Fairlane, Proc. R. Soc. London, Ser. A 306, 185 (1968); J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Rogert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 40.
- [6] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, noch unveröffentlicht.
- [7] Zur Valenzisomerisierung dieses Typs in anderen Systemen vgl. F. D. Greene, S. S. Hecht, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970); R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 572 (1977); R. M. Kellogg, Tetrahedron 32, 2165 (1976). Zur Problematik im Phosphor-System vgl. H. Quast, M. Heusmann, Liebigs Ann. Chem. 1981, 967.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Die elektrocyclische Ringöffnung zum Ylid, (B) \rightarrow (A) ist uns kürzlich im 1,2,3 λ^3 -Diazaphosphoridin-System gelungen; E. Niecke, K. Schwichtenhövel, B. Krebs, Angew. Chem., im Druck.

Gaschromatographische Trennung enantiomerer Kohlenhydrate an einer neuen chiralen stationären Phase

Von Wilfried A. König, Ingrid Benecke und
Hagen Bretting^[1]

Mikromethoden zur Konfigurationsanalyse niedermolekulärer chiraler Verbindungen sind von großem Interesse

[*] Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. I. Benecke
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Dr. H. Bretting
Zoologisches Institut und Zoologisches Museum der Universität
Martin-Luther-King-Platz 3, D-2000 Hamburg 13