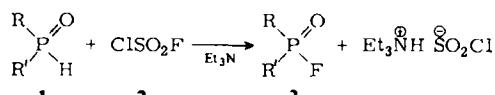
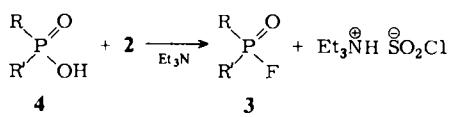


CISO_2F auch Organophosphor-Fluor-Verbindungen $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{F}$ und R_3PF_2 aus Sulfiden und Seleniden $\Rightarrow \text{P}=\text{X}$ hergestellt^[4].

Verbindungen mit der Teilstruktur $>\text{P}(\text{O})\text{H}$ und $>\text{P}(\text{O})\text{OH}$ wie 1 bzw. 4 können als Protonendonoren fungieren. Wir fanden eine neue Methode für ihre Umwandlung in Säurefluoride $>\text{P}(\text{O})\text{F}$ 3: die Umsetzung mit 2, die unter äußerst milden Bedingungen gelingt.



a, $\text{R} = \text{R}' = \text{OEt}$



b, $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{Ph}$

Dialkylphosphite und andere Verbindungen vom Typ 1 reagieren bei -40°C in Dichlormethan mit 2 in Gegenwart von tertiärem Amin zu Fluoriden 3. Höchstwahrscheinlich verläuft die Reaktion über $\text{RR}'\text{POH}$, das Tautomer von 1 mit trikoordiniertem Phosphor. Die wichtigste Entdeckung war jedoch, daß sich 2 in Dichlormethan bei -60°C glatt mit Salzen tetrakoordinierter Phosphorsäuren 4 zu Fluoriden 3 umsetzt. Bei höheren Temperaturen entstehen neben 3 die Chloride $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, vermutlich über die gemischten Anhydride $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$.

Arbeitsvorschrift

3b: 1.5 g (0.012 mol) 2 wurde bei -65°C zu einer Lösung von 1.9 g (0.01 mol) *tert*-Butyl(phenyl)phosphinsäure 4b in 15 mL CH_2Cl_2 und 1.0 g (0.01 mol) Et_3N gegeben. Die Mischung wurde bei -55 bis -60°C 2 h gerührt. Nach 6 h bei 0°C wurde die Lösung mit 15 mL H_2O gewaschen. Destillation der über MgSO_4 getrockneten organischen Phase ergab 1.5 g (73%) *tert*-Butyl(phenyl)phosphinsäurefluorid 3b, $K_p = 68-70^\circ\text{C}/0.2$ Torr, $\delta^{31}\text{P} = 58.63$, $J_{\text{PF}} = 1048$ Hz; $\delta^{19}\text{F} = 98.34$ (CFCl₃, int).

3a: Auf ähnliche Weise wurde aus 1.3 g (0.01 mol) 1a, 1.0 g (0.01 mol) Et_3N und 1.5 g (0.012 mol) 2 bei -40°C Diethylfluorophosphat 3a in 85% Ausbeute erhalten; $K_p = 59-60^\circ\text{C}/12$ Torr, $\delta^{31}\text{P} = -9.4$, $J_{\text{PF}} = 964$ Hz.

Eingegangen am 15. Dezember 1981 [Z 55]

- [1] C. W. Tullock, D. D. Coffmann, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 2016.
- [2] G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5163.
- [3] G. A. Olah, S. C. Narang, A. Garcia-Luna, *Synthesis* 1980, 659, 661; M. Hedayatullah, A. Guy, *Phosphorus Sulfur* 7 (1979) 95; G. A. Sokolskii, *Zh. Obrashch. Khim.* 36 (1966) 860.
- [4] A. Łopusiński, J. Michalski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 290.

Relaxationsuntersuchungen zur Stabilisierung von Trityl-Kationen durch Säure**

Von Franz L. Dickert* und Helmut Fackler

Supersäuren ermöglichen die Herstellung äußerst reaktiver Carbenium-Ionen^[1]. Die gut stabilisierten Trityl-Katio-

[*] Prof. Dr. F. L. Dickert, H. Fackler
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

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

nen Trt^\ominus werden dagegen bereits aus Triphenylmethanol durch Säuren von der Stärke gewöhnlicher Mineralsäuren erhalten^[2]. So nimmt beim Ionogen Trityl-trifluoracetat $\text{Trt}(\text{TFA})$ die Leitfähigkeit in Acetonitril bei Zugabe von Trifluoressigsäure H(TFA) beträchtlich zu^[3a]. Dies ist nicht auf die in Acetonitril praktisch undissozierte Säure^[3b], sondern auf die Bildung von Trityl-Kationen zurückzuführen:



Zur Erklärung der Leitfähigkeitszunahme führen wir Relaxationsuntersuchungen^[4] durch (Drucksprungmethode mit Leitfähigkeitsdetektion und optischer Beobachtung). Die Befunde in Fig. 1^[3c] weisen darauf hin, daß bei der Ionenrekombination nach Gl. (1) die Ionenpaarbildung als vorgelagerter Schritt vernachlässigt werden kann.

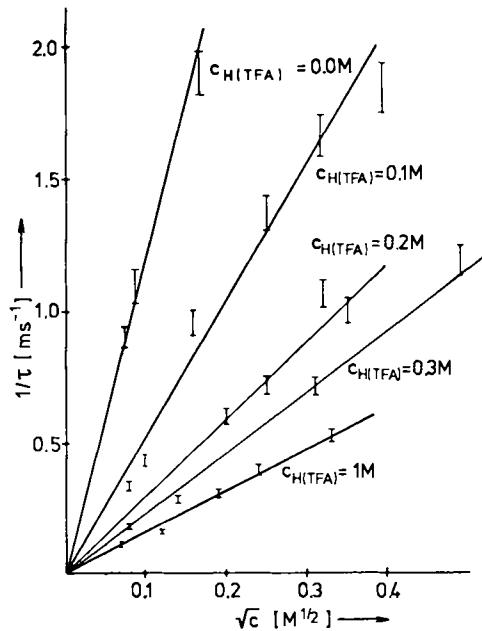


Fig. 1. Reziproke Relaxationszeiten $1/r$ als Funktion der Bruttokonzentrationen von Trityl-trifluoracetat in Acetonitril, mit zugefügter Trifluoressigsäure als Scharparameter bei 273 K.

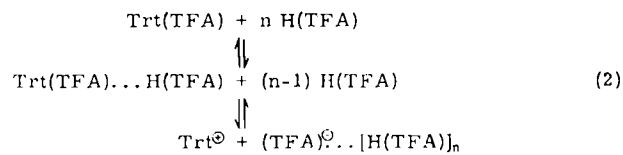
In Tabelle I sind die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter aufgeführt. k_{21} wurde unabhängig von den Relaxationsuntersuchungen durch ^{19}F -NMR-Messungen bestimmt^[3b]. Die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts (1) durch Säurezugabe zugunsten der Bildung von Trityl-Kationen ist auf eine drastische Veränderung von k_{12} zurückzuführen. Trifluoressigsäure mit der Acceptorzahl AN = 105.3 in der Gutmann-Skala^[5] solvatisiert Anionen äußerst wirksam über H-Brücken, mit

Tabelle I. Geschwindigkeitskonstanten k_{12} der Ionenrekombination mit Aktivierungsparametern sowie Geschwindigkeitskonstanten k_{21} der Dissoziation für Trityl-trifluoracetat in Trifluoressigsäure + Acetonitril.

$c_{\text{H}(\text{TFA})}$ [mol/L]	k_{12} (273 K) [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	ΔH_{12}^+ [kJ · mol ⁻¹]	ΔS_{12}^+ [J · K ⁻¹ · mol ⁻¹]	k_{21} (273 K) [s ⁻¹]
0.0	$(6.0 \pm 2.0) \cdot 10^6$	28 ± 3	-24 ± 4	6.9 ± 0.4
0.1	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^6$	29 ± 3	-22 ± 4	11.0 ± 0.6
0.2	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^5$	31 ± 3	-17 ± 4	11.0 ± 0.9
0.3	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^5$	36 ± 3	-9 ± 4	11.0 ± 1.2
1.0	$(6.8 \pm 0.7) \cdot 10^4$	44 ± 3	+ 9 ± 4	11.0 ± 1.8

steigender Säurekonzentration wird somit die Nucleophilie der Trifluoracetat-Ionen immer stärker vermindert. Auf k_{21} wirkt sich die Säurezugabe nur wenig aus. Wie bereits früher erkannt wurde^[3b], bilden Trityl-trifluoracetat und Trifluoressigsäure einen 1:1-Komplex. Dadurch wird k_{21} geringfügig erhöht (Tabelle 1).

Gl. (1) muß demnach durch zwei zusätzliche Solvationsgleichgewichte modifiziert werden:



Der Ionenrekombination ist somit die schnelle Desolvatation der Anionen vorgelagert. In Einklang mit dieser Vorstellung ist der Befund, daß ΔH_{12}^+ bei Säurezugabe zunimmt (Tabelle 1). Die experimentell erhaltene Aktivierungsenthalpie ΔH_{12}^+ setzt sich additiv aus der positiven Anionendesolvationsenthalpie ΔH_{12}^0 und der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{12}^+(0)$ bei Abwesenheit von Säure zusammen:

$$\Delta H_{12}^+ = \Delta H_{12}^0 + \Delta H_{12}^+(0) \quad (3)$$

Nach Gl. (3) und Tabelle 1 erhält man für ΔH_{12}^0 in 1 M Trifluoressigsäurelösung 16 kJ/mol. Dieser enthalpische Effekt überwiegt im untersuchten Temperaturbereich den Anstieg der Aktivierungsentropie und führt zu stark verminderten Konstanten k_{12} . – Auf diese Weise wird die Bildung von Carbenium-Ionen begünstigt, wenn man Ionenlösungen mit Säure vermischt.

Eingegangen am 5. August 1981 [Z 57]

- [1] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Science* 206 (1979) 13.
- [2] M. Walper, H. D. Brauer, H. Kelm, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 561.
- [3] a) H. Blumenstock, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1981; b) H. Blumenstock, F. L. Dickert, A. Reichenbacher, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 113 (1979) 199; c) H. Fackler, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1981.
- [4] H. Strehlow, W. Knoche: *Fundamentals of Chemical Relaxation*, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [5] V. Gutmann, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 661.

Bicyclo[4.4.2]dodec-1-en – das erste „hyperstabile“ Brückenkopfolefins**

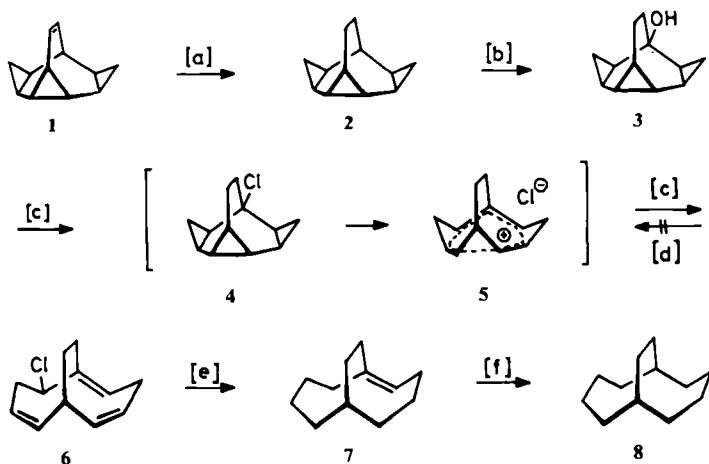
Von Hanspeter Kukuk, Ehrhardt Proksch und Armin de Meijere*

Brückenkopfolefine an sich haben längst den Reiz des Einmaligen eingebüßt^[1]. Kürzlich wurde auf der Basis von Kraftfeldrechnungen die Existenzfähigkeit „hyperstabiler“ Brückenkopfolefine vorhergesagt^[2], für die es jedoch noch keinen experimentellen Beweis gibt. Wir beschreiben das überraschende Ergebnis von Versuchen, die statt zu einem überbrückten Trishomocycloheptatrienyl-Kation zur „hyperstabilen“ Verbindung 7 führten (Schema 1).

Die katalytische Hydrierung des *exo,exo*-Bishomobullvalens 1^[3] liefert Pentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan 2,

* Prof. Dr. A. de Meijere, H. Kukuk, Dr. E. Proksch
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.



Schema 1. [a] PtO_2/H_2 , MeOH , RT; [b] $\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-KOH}$; [c] SOCl_2 , polymere Base, CH_2Cl_2 , -40°C bis RT; [d] SbF_5 , SO_2ClF , -110 bis -78°C ; [e] PtO_2/H_2 , Et_2O , 24 h; [f] wie [e], jedoch 72 h.

ein ethanoüberbrücktes *cis*-Trishomocycloheptatrien. 2 lässt sich durch trockene Ozonisierung^[4] auf Silicagel, welches mit 5 Gew.-% Kaliumhydroxid deaktiviert ist, zum Brückenkopfalkohol 3 (42% Ausbeute) oxidieren. Bei der Umsetzung von 3 mit Sulfinylchlorid in Gegenwart von Diethylaminomethylpolystyrol erhält man auch unter schonenden Bedingungen (-40 bis $+20^\circ\text{C}$) nicht das erwartete Brückenkopfchlorid 4. Das Produkt (61% Ausbeute) ist vielmehr nach seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren das 10-*exo*-Chlorbicyclo[4.4.2]dodeca-1,4,7-trien 6 [$\delta(^1\text{H})$ = 5.82 (dd, H-5); 5.52–5.65 (m, H-2,4,7), 5.12 (ddd, H-8), 4.37 (ddd, H-10^{"end"}); $\delta(^{13}\text{C})$ = 140.5 (C-1), 5 Dubletts bei 138.1, 131.7, 130.8, 128.8, 117.9 (C-2,4,5,7,8)].

Offenbar ist 4 so labil, daß es sich sogar im schwach polaren Lösungsmittel Dichlormethan über das Brückenkopfkation unter $[s_2 + s_2 + s_2]$ Cycloreversion zu 6 umlagert. Mehrere Versuche, das dabei als Zwischenstufe zu vermutende überbrückte Trishomocycloheptatrienyl-Kation 5 als erstes seiner Art^[5] direkt spektroskopisch nachzuweisen, gelangen nicht. Sowohl aus 3 als auch aus 6 wurden unter supersauren Bedingungen ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ bzw. $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$) lediglich Polymere erhalten.

6 ist ein Brückenkopfolefin des bisher kaum bekannten Bicyclo[4.4.2]dodecansystems. Solche Brückenkopfolefine sollten sich dadurch auszeichnen, daß ihre Spannungsenergie kleiner ist als die der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe^[2]. 6 kann über vorhydriertem Platin-dioxid in Ether reduktiv enthalogeniert und selektiv zum Monoolefin 7 hydriert werden [$\delta(^1\text{H})$ = 5.35 (br. dd, H-2); $\delta(^{13}\text{C})$ = 142.26 (s, C-1), 126.95 (d, C-2), 10 Signale zwischen 36.84 und 24.35]. Der Befund, daß die weitere Hydrierung zu Bicyclo[4.4.2]dodecan 8 mindestens die dreifache Zeit erfordert, läßt auf einen „Hyperstabilitätseffekt“^[2] in 7 schließen.

Eingegangen am 19. November 1981 [Z 56]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 696–701

- [1] Vgl. G. Köbrich, *Angew. Chem.* 85 (1973) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 464; R. Keese, *ibid.* 87 (1975) 568 bzw. 14 (1975) 528, zit. Lit.
- [2] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.
- [3] A. de Meijere, C. Weitemeyer, O. Schallner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1504.
- [4] E. Proksch, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 88 (1976) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 761, zit. Lit.
- [5] Vgl. K. Ohkata, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1082; L. A. Paquette, P. B. Lavrik, R. H. Summerville, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2659, zit. Lit.