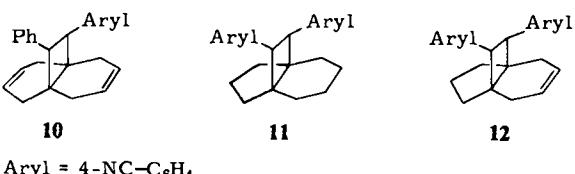


bildetem) 7 sowie zur Ladungsübertragung in 8 muß auch hier die „Wegführung“ der positiven Ladung durch zusätzliche Lichtabsorption und Photodeprotonierung des Radikalkations beschleunigt werden, wenn stabiles 3a entstehen soll.

Die aus 1, 6 oder 10 erzeugten Radikal anionen 3a und 3b sind bis zum Erweichen des Glases bei 95–100 K stabil. Jedoch führt kurzwellige Belichtung (253.7 nm oder Laser-Überbestrahlung) zum schnellen Ausbleichen der roten Farbe (vermutlich wegen „Photoablösung“<sup>[5]</sup>); durch intensive langwellige Anregung (Hg-Hochdruckbrenner,  $\lambda = 546$  oder gepulst 567, 517.5, 427 nm) lassen sich jedoch im polaren Glas keine Elektronen übertragen; genauso verhält sich das Radikal anion von 4,4'-Dicyanacetylen.

Die Ladungstrennung beruht nicht auf spezifischen Exciplexeigenschaften: Die Belichtung ( $\lambda = 365$  oder gepulst 377, 360 nm) des aus 6 mit  $\lambda = 253.7$  nm erhältlichen Charge-Transfer-Komplexes 9 führt bei 15–77 K nicht zu 3a (im UV-Spektrum verschwinden die langwellig verschobenen Banden von 1a, und es treten neue Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}} = 300$  und 280 nm auf), sondern zu einer Chromophorverkürzung von 1a um eine 4-Cyanphenylgruppe (durch H<sub>2</sub>-Übertragung oder Cycloaddition mit 2-H).

Die Cycloreversionsvariante des Ladungstrennungsverfahrens führt zu den besseren Ausbeuten an 3, besonders



bei 277 nm-Anregung. In Einklang mit dem formulierten Mechanismus bilden sich die Radikal anionen in der Reihe 10, 11, 12, 6 zunehmend leichter.

Eingegangen am 15. Februar 1982 [Z 105b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1089–1099

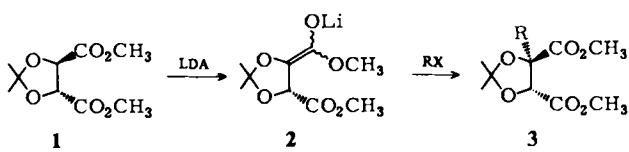
[2] a) Blitzphotolyse-Spektroskopie: R. Bonneau, J. Joussot-Dubien, K. J. Toyne, *Chem. Phys. Lett.* 63 (1979) 269; A. T. Poulos, C. K. Kelley, R. Simone, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 823; b) Abfänger für positive Ladungen bei sehr stabilen Radikal anionen: Y. Achiba, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 515; c) kinetischer Nachweis: G. Jones, W. G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4630; d) Micelleneffekte: S. S. Atik, J. K. Thomas, *ibid.* 103 (1981) 3550.

[4] Radikal anionen tetrasubstituierter Alkene absorbieren bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 280$  nm: P. S. Williams, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, 3rd Int. Symp. Org. Free Radicals, Poster-Nr. M 21, Freiburg 1981.

## „Kontra-sterische“ Alkylierung der Enolate von Dioxolan carbonsäureestern

Von Wolfgang Ladner\*

Kürzlich wurde über die Deprotonierung der *trans*-substituierten Dioxolane (Weinsäureester-Acetonide) 1 zu den Enolaten 2 berichtet<sup>[1]</sup>, die mit Elektrophilen bevorzugt zu den Isomeren 3 reagieren. Die Substitution 1 → 3 entspricht dabei stereochemisch einer Retention.

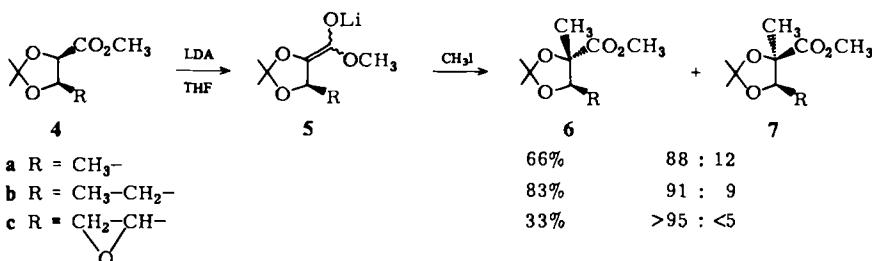


Unsere Untersuchungen gingen von den *cis*-substituierten Dioxolalen 4 aus. Die daraus erzeugten Enolate 5 ergeben bei der Methylierung bevorzugt die Isomeren 6, so daß die Umwandlung 4 → 6 stereochemisch einer Inversion entspricht. Offensichtlich sind die Begriffe Inversion oder Retention hier nicht relevant, vielmehr zeigen die Enolate 2 und 5 eine Tendenz zur „kontra-sterischen“<sup>[2]</sup> Alkylierung *cis* zum benachbarten Substituenten am Dioxolannring (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> in 1<sup>[1]</sup> bzw. R in 5).

Das sterisch einheitliche 4a wurde in 72% Ausbeute aus *trans*-2,3-Epoxy-buttersäuremethylester<sup>[3]</sup> durch Umsetzung mit SnCl<sub>4</sub> und Aceton (Molverhältnis 1:0.2:1) in CCl<sub>4</sub> bei –35 °C erhalten. Nach Deprotonierung von 4a mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei –78 °C wurde Methyliodid zugegeben (Molverhältnis 1:1.1:1). In dem nach dem Aufstauen erhaltenen Gemisch von 6 und 7 überwog in allen Fällen das Diastereomer 6 mit *cis*-ständiger Methylgruppe (<sup>13</sup>C-NMR bei  $\delta = 19$ ) gegenüber dem Isomer 7 mit *trans*-ständiger Methylgruppe (<sup>13</sup>C-NMR bei  $\delta = 22$ –23). Die Strukturen konnten weiterhin durch Vergleich mit auf anderen Wegen hergestelltem 7b<sup>[4]</sup> und 7c gesichert werden. Das stereochemische Ergebnis der Alkylierung sollte unabhängig davon sein, ob man von 4 oder dessen *trans*-Isomeren ausgeht. Wie erwartet ergab eine Probe von 4b (Ethylester), die 20% des *trans*-Isomers enthielt, wie das sterisch einheitliche 4b (Ethylester) 90% an 6 und 7 im Verhältnis 91:9.

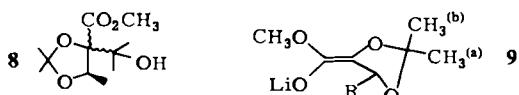
Das Enolat 5a ließ sich in 85% Ausbeute mit Aceton zu 8 hydroxyalkylieren. Hier wurde mit einer Diastereoselektivität von >98% nur ein Isomer erhalten, dessen relative Konfiguration noch bestimmt werden muß.

Die Ursache für den „kontra-sterischen“ Verlauf der Alkylierung ist unklar. Möglicherweise hat das Enolat 5 die Konformation 9, in der die Methylgruppe (a) und der Rest



[5] In unpolaren Lösungsmitteln (Raumtemperatur) setzen aromatische Radikal anionen auch bei langwelliger Belichtung mit hoher Quantenausbeute ein Elektron frei: U. Sowada, R. A. Holroyd, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 541.

[\*] W. Ladner  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg



R maximal voneinander entfernt sind, so daß die Alkylierungsrichtung von der Methylgruppe (b) bestimmt wird.

Eingegangen am 1. Februar 1982 [Z 120]

- [1] R. Naef, D. Seebach, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1030.
- [2] Den Begriff „kontra-sterische Alkylierung“ schlug Prof. B. M. Trost im Juni 1981 in einem Gespräch mit Prof. R. W. Hoffmann vor.
- [3] M. Mugdan, D. P. Young, *J. Chem. Soc.* 1949, 2988.
- [4] Vgl. C. H. Heathcock, S. D. Young, J. P. Hagen, M. C. Pirrung, C. T. White, D. van Derveer, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3846.

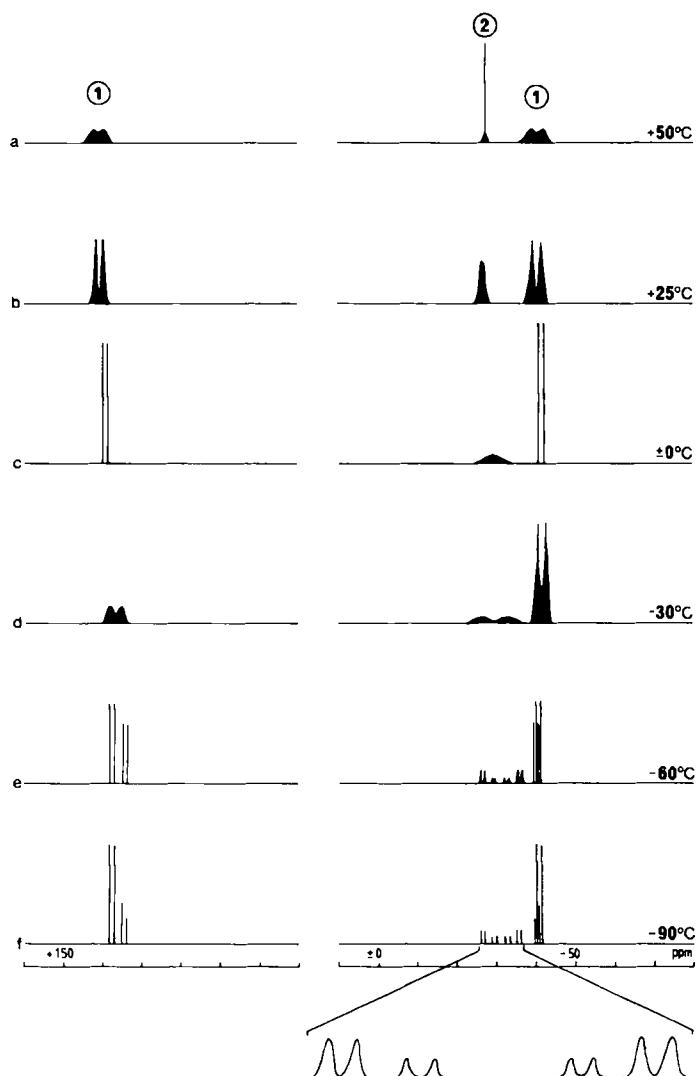


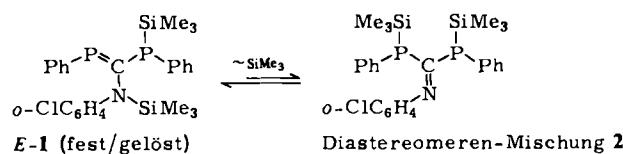
Fig. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Gleichgewichtsmischung von 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur. a-f siehe Text.

### Konfigurationsidentität (fest, gelöst), (N→P)-Silatropie und Rotameren-Nachweis am Beispiel des Methylenphosphans $\text{PhP}=\text{C}(\text{NArSiMe}_3)(\text{PPhSiMe}_3)^{*}$

Von Rolf Appel\*, Hans Förster, Benno Laubach,  
Fritz Knoll und Ingo Ruppert

Kürzlich wurde über die beim Lösungsvorgang ablaufende Umwandlung von E/Z-Stereoisomeren an einer speziellen CC-Doppelbindung berichtet<sup>[1]</sup>. Wir fanden nun, daß die räumliche Anordnung der Substituenten an der PC-Doppelbindung des festen Methylenphosphans 1<sup>[2]</sup> auch in Lösung stabil ist.

Das aus Disilylphosphan und Isocyaniddichlorid herstellbare gelbe, kristalline C-Amino-C-phosphino-methylenphosphan 1 ist nach Röntgen-Strukturanalyse E-konfiguriert<sup>[2]</sup>.



Die bei Raumtemperatur in Lösung (AB-Typ, Fig. 1a-d) und an der Festsubstanz aufgenommenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen gleiche Verschiebungswerte der Phosphoratome. Eine E → Z-Isomerisierung beim Lösungsvorgang ist somit auszuschließen.

Das Lösungsspektrum enthält allerdings zusätzlich im Verschiebungsbereich des dreibindigen P-Atoms einen Signalberg (Fig. 1b, c), der beim langsamen Abkühlen zwei AB-Muster unterschiedlicher Intensität ergibt (Fig. 1d-f). Sie lassen sich nach Lage und Spektrenhabitus einem 3:1-Gemisch (Integration) diastereomerer Formen des Di phosphaguanidins 2 mit fixierter CN-Doppelbindung zuordnen. Bildung und Gleichgewichtsverhalten der beiden

Silatautomere 1 ⇌ 2 werden durch die folgenden Befunde erhärtet.

Wird festes, auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühltes 1 ohne Unterbrechung der Kühlkette bei  $-90^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und vermessen, so ist sein Isomer 2 unterhalb  $0^\circ\text{C}$  im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht nachweisbar, d. h. bis zu dieser Temperatur tritt noch keine Silylwanderung ein. Erst oberhalb dieser Grenztemperatur erscheint das Signal von 2 bei  $\delta = -23$ . Die temperaturabhängige Abfolge der Spektren ist reversibel. Darüber hinaus zeigt der Vergleich von Figur 1a mit 1b und 1c durch die gegenläufige Verbreiterung der Signale von 1 und 2 das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts innerhalb der NMR-Zeitskala an.

Im Spektrum des Methylenphosphans 1 läßt sich unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  eine zunehmende Differenzierung des ursprünglichen AB-Multipletts (Fig. 1e, f) registrieren, die auf eine bisher nicht beachtete konformative Besonderheit am Methylen-Kohlenstoff zurückzuführen sein dürfte. Durch vergleichende Untersuchungen an echten E/Z-Paaren ähnlich strukturierter Phosphaalkene<sup>[2]</sup> konnten wir wahrscheinlich machen, daß diese Signalverdoppelung nicht etwa durch das Z-Isomer, sondern durch Rotamere – vermutlich an der CN-Bindung – verursacht wird<sup>[3]</sup>.

Die Silatropie erinnert an das Gleichgewichtsverhalten Siloxy-substituierter Derivate von 1<sup>[4]</sup>; beide Phänomene –

[\*] Prof. Dr. R. Appel, B. Laubach, Dr. F. Knoll,

Priv.-Doz. Dr. I. Ruppert

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. H. Förster

Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, D-7512 Rheinstetten

[\*\*] Niederkoordinative Phosphorverbindungen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 12. Mitteilung: R. Appel, *Chem. Ber.*, im Druck.