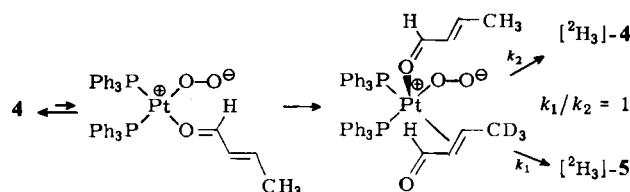
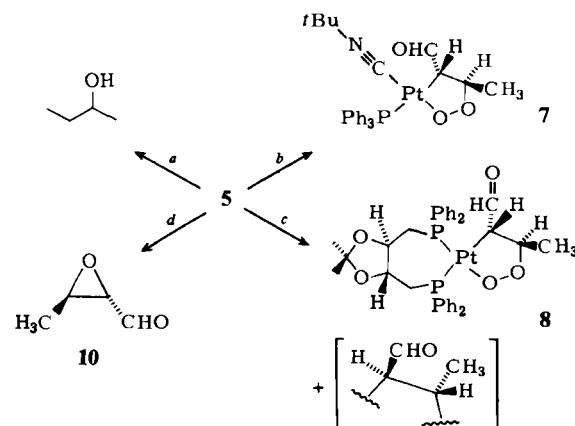


( $F_p = 145^\circ\text{C}$ , Zers.). Zur Klärung des Mechanismus dieser Umwandlung wurde [ $4-\text{H}_3$ ]-(*E*)-2-Butenal<sup>[8]</sup> als Edukt verwendet, und der Reaktionsverlauf wurde  $^1\text{H}$ - oder  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Mit dem Ausmaß der Deuterierung der verschiedenen Zwischenstufen ist nur ein Mechanismus vereinbar, bei dem der Aldehyd im Primäraddukt vom deuterierten Aldehyd verdrängt wird, ohne daß sich noch einmal der Ausgangskomplex **1** bildet; den von uns bevorzugten Mechanismus zeigt Schema 1.



Schema 1. Mechanismus der Umwandlung von **4** in [ $^2\text{H}_3$ ]-**4** und [ $^2\text{H}_3$ ]-**5**.

Im Produkt **5** kann ein  $\text{PPh}_3$ -Ligand durch  $t\text{BuNC}$  mit hoher Regioselektivität ausgetauscht werden, beide  $\text{PPh}_3$ -Liganden lassen sich durch chelatisierende Bisphosphane wie DIOP ersetzen (Schema 2). Mit  $\text{NaBH}_4$  wird **5** zu 2-Butanol als einzigm organischen Produkt reduziert; **4** ergibt unter ähnlichen Bedingungen (*E*)-2-Buten-1-ol. Die Umsetzung von **5** mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ergibt in über 90% Ausbeute das Oxiran **10** (93% Stereoselektivität) und  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO}_2)_2$ . Der Reaktionsverlauf wird auch von einem fünffachen Überschuß  $\text{PPh}_3$  (Abfänger für peroxidierte Spezies) nicht verändert; daraus ist abzuleiten, daß die Reaktion in der Koordinationssphäre stattfindet; eine Freisetzung von (*E*)-2-Butenal und  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[10]</sup> mit nachfolgender Epoxidierung ist auszuschließen. Die Reaktionssequenz, formal eine stöchiometrische Epoxidierung mit molekularem Sauerstoff<sup>[11]</sup>, ist für Katalysestudien von Bedeutung.



Schema 2. Reaktionen von **5**. *a*:  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; *b*:  $t\text{BuNC}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; *c*:  $P,P'$ -[2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-bis(methylen)]bis(diphenylphosphoran) (DIOP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; *d*:  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Eingegangen am 18. August 1982 [Z 134]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1-9

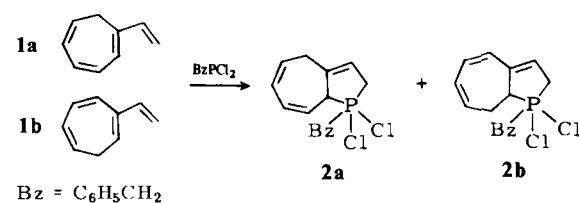
- [2] Y. Tatsumi, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5832; R. Ugo, G. M. Zanderighi, A. Fusi, D. Carreri, *ibid.* 102 (1980) 3745.
- [4] R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 115.
- [8] Nach einer Vorschrift für die Synthese von 4-Hydroxy-2-hexenal über 1,3-Bis(methylthio)allyllithium (B. W. Erickson, *Org. Synth.* 54 (1974) 19); wir verwendeten [ $^2\text{H}_3$ ]Methylmethansulfonat als Elektrophil.
- [10] A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8337; G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* 79 (1967) 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 92.
- [11] Siehe A. Heumann, F. Chauvet, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2767.

## 2-Benzyl-1-phosphaazulen

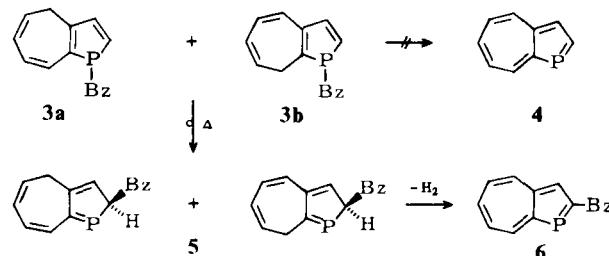
Von Gottfried Märkl\* und Ernst Seidl

Im Gegensatz zu den Azaazulen waren Azulene, in denen eine Methingruppe durch dreibindigen Phosphor der Koordinationszahl 2 ersetzt ist – Phosphaazulene – nicht bekannt.

Wir berichten über die Synthese des ersten Mitglieds dieser neuen Verbindungsklasse. Das nach Dran et al.<sup>[3]</sup> hergestellte Gemisch von 1-Vinyl- und 2-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien **1a**/**1b** (40/60) bildet mit Benzylchlorophosphoran in Gegenwart von Cu-Stearat durch McCormack-Cyclisierung<sup>[4]</sup> (Reaktionszeit etwa 4 Wochen) die isomeren 1-Benzyl-1,1-dichlortetrahydro-1*λ*<sup>5</sup>-phosphaazulene **2a**/**2b**, die sich aus der Lösung der Edukte in Petrolether ( $K_p = 50-70^\circ\text{C}$ ) zunächst schmierig, dann farblos kristallin abscheiden.



Die Benzylchlorophosphorane **2** können zu den Phosphanoxiden hydrolysiert werden; durch direkte Dehydrochlorierung von **2** mit  $\alpha$ -Picolin in Dichlormethan/Petrolether<sup>[5]</sup> erhält man die 1-Benzyl-dihydro-1-phosphaazulene **3a** und **3b** ( $K_p \approx 125^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr).



Es war zu erwarten, daß analog den von uns beschriebenen Thermolysen von 1-Benzyl-1,2- und -1,4-dihydrophosphorinen zu  $\lambda^3$ -Phosphorinen aus **3** unter Eliminierung von Toluol 1-Phosphaazulen **4** entsteht. **3** wurde in Diphenylether oder Xylol  $\approx 20$  min auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzt. Chromatographie an Silicagel (Laufmittel Petrolether/Benzol) und destillative Reinigung bei  $120-125^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr ergab ein blaugrünes Öl, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten überraschenderweise um 2-Benzyl-1-phosphaazulen **6** handelt.

**6** muß sich aus **3** über eine 1,5-Verschiebung des Benzylrestes zu **5** und anschließende Aromatisierung unter Eliminierung von Wasserstoff bilden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **6** treten die Signale der Ringprotonen  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$  und  $\text{H}^8$  bei  $\delta = 7.82$ ,  $8.18$ ,  $7.57$  bzw.  $8.79$ , die von  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^7$  und den Phenylprotonen bei  $\delta = 7.06-7.39$  (m) auf.

Das Massenspektrum von **6** bestätigt die Summenformel. Das Fragmentierungsschema wird durch die Eliminierung phosphorhaltiger Bruchstücke und den Zerfall zu 2-Benzyl- $\lambda^3$ -phosphorin bestimmt.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, E. Seidl

Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

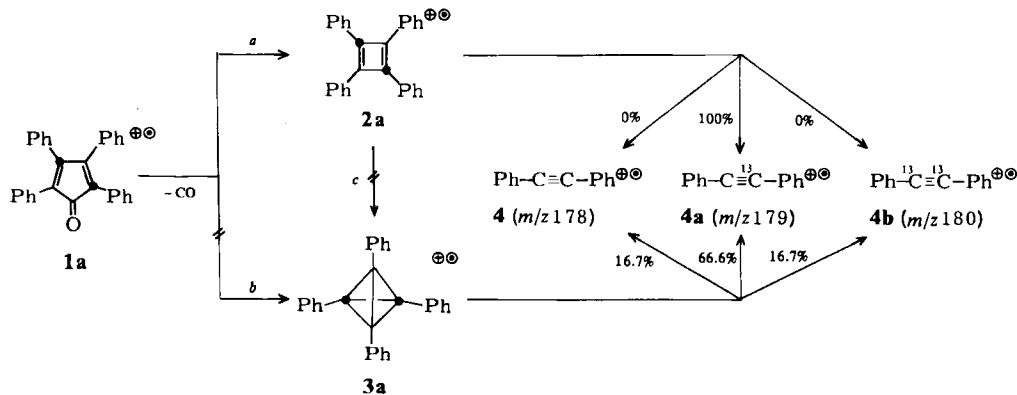
Das UV-Spektrum von **6** beweist dessen Azulenstruktur. Während Azasubstitution des Azulens in 1-Stellung eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 120 nm bewirkt, stimmt im Gegensatz hierzu die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums von **6** (700 nm) praktisch mit der von Azulen (697 nm) überein, ist aber gegenüber der von 2-Benzylazulen<sup>[10]</sup> (677 nm) um 23 nm bathochrom verschoben [**6**, UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=788 \text{ sh} (93); 756 \text{ sh} (116); 700 (270); 684 (270); 640 (286); 588 \text{ sh} (179); 400 (4110); 380 (5240); 364 (3260); 322 (40700); 310 (38000); 246 (17200)].$

Eingegangen am 16. Juli,  
in veränderter Fassung am 8. November 1982 [Z 95]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 75–83

- [3] R. B. Dran, B. T. Le Révérend Decock, *C. R. Acad. Sci. C* 270 (1970) 1036.
- [4] W. B. McCormack, US-Pat. 2671077 (1954); *Chem. Abstr.* 48 (1954) 6737.
- [5] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* 1981, 983; zit. Lit.
- [10] J. F. Tilney-Bassett, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1959, 3123.

ion<sup>[1c]</sup>. Daraus wurde geschlossen, daß auch beim Radikalkation des sterisch überladenen Tetra-*tert*-butyltetrahedrans eine Einebnung zum Cyclobutadiensystem stattfindet.

Wir berichten nun über einen unabhängigen Weg zur Erzeugung des bisher unbekannten Tetraphenylcyclobutadien-Radikalkations **2**. Bei elektronenstoßinduzierter (70 eV) Decarbonylierung von 2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadienon **1** ( $M^{\bullet\bullet} = 45\% \text{ rel. Int.}$ ) ist unter anderem ein Signal bei *m/z* 356 (35%) zu beobachten. Das Stoßaktivierungsmassenspektrum<sup>[2]</sup> des unter MS/MS-Bedingungen<sup>[3]</sup> mit einem Tripel-Quadrupol-Instrument massenselektierten Ions *m/z* 356 enthält nur ein einziges Signal bei *m/z* 178, das dem Radikalkation des Diphenylacetylen **4** zugeordnet werden kann. Die Untersuchung des [2,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-markierten Isotopomers **1a** ergibt folgende Resultate: *m/z* 356 wird, wie erwartet, quantitativ zu *m/z* 358 verschoben, und dessen MS/MS-Spektrum enthält nach Isotopenkorrektur<sup>[4]</sup> nur noch ein einziges Signal bei *m/z* 179 ( $\triangle 4\mathbf{a}$ ). Hieraus ist folgender Schluß zu ziehen: Die elektronenstoßinduzierte Decarbonylierung von **1** führt zu einer Zwi-



Schema 1. • = <sup>13</sup>C.

## Erzeugung des Tetraphenylcyclobutadien-Radikalkations durch ionisierende Gasphasendecarbonylierung\*\*

Von Wolfgang Blum, Harry Kurreck, Wilhelm J. Richter,  
Helmut Schwarz\* und Helga Thies  
Professor Hans-Werner Wanzlick  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Oxidation von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und -tetrahedran mit AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>⊕</sup> führt zu Radikalkationen, deren ESR<sup>[1a]</sup> und Stoßaktivierungsspektren<sup>[1b]</sup> identisch sind. Die MNDO-Analyse<sup>[1a]</sup> der Valenzisomerisierung Tetrahedran  $\rightleftharpoons$  Cyclobutadien ergibt für das sterisch ungehinderte Tetramethylsystem, daß dem Radikalkation des Tetramethyltetrahedrals kein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche zukommt; es isomerisiert spontan zum Tetramethylcyclobutadien-Radikalkat-

schenstufe, die ein Cyclobutadien-Derivat **2** sein muß. Die Erzeugung eines Tetraphenyltetrahedran-Radikalkations **3**, dessen Existenz früher postuliert wurde<sup>[5]</sup>, ist mit den für **1a** erhaltenen Daten vollständig unverträglich. Würde die Tetrahedran-Zwischenstufe **3a** tatsächlich durchlaufen oder fände bei den  $[M - CO]^{\bullet\bullet}$ -Ionen aus **1a** ein Kohlenstoff-Scrambling der C<sub>4</sub>-Einheit statt, dann sollte für die Bildung der ionisierten Diphenylacetylen-Isotopomere (**4**, **4a** und **4b**) das in Schema 1 angegebene Verteilungsmuster erhalten werden. Dies ist nicht der Fall. Die Ergebnisse sind nur mit Weg *a* vereinbar und schließen Route *b* wie auch die Isomerisierung *c* mit Sicherheit aus.

Eingegangen am 21. September 1982 [Z 153]

- [1] a) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 209; b) R. Wolfschütz, H. Schwarz, unveröffentlicht; c) zur lichtinduzierten Erzeugung des Radikalkations von Tetramethylcyclobutadien siehe Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, D. M. Kok, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 173.
- [2] K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 88 (1976) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 509.
- [3] H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 687.
- [4] Ein schwaches Signal bei *m/z* 180 (6%) ist auf die unvollständige <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Markierung von **1a** zurückzuführen. 38% von **1** liegen als <sup>13</sup>C<sub>1</sub>-Isotopomere vor, und es ist der natürliche <sup>13</sup>C-anteil im  $[M - CO]^{\bullet\bullet}$ -Ion dieser Spezies, der Anlaß zur Entstehung von *m/z* 180 gibt. Ein Signal bei *m/z* 178 wird im MS/MS-Spektrum von *m/z* 358 nicht beobachtet.
- [5] M. M. Bursey, T. A. Elwood, *Org. Mass Spectrom. I* (1968) 531.

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, H. Thies  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Prof. Dr. H. Kurreck  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33  
Dr. W. J. Richter, W. Blum  
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel (Schweiz)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Kieslich danken wir für **1a**.