

Tabelle 2. Elektrochemische Reduktion von 1a–1h zu 2a–2h [a].

	Aryl	R	Ausb. [%] [b]	Fp [°C]
a	C ₆ H ₅	H	76	126–127
b	C ₆ H ₅	CH ₃	67	83–87
c	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	63	75–80
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	78	131–133
e	C ₅ H ₄ N [c]	H	62	101–104
f	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	52	121–123
g	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	64	115–116
h	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	75	134–135

[a] Zelle mit keramischem Diaphragma und Rührvorrichtung, Cu-Kathode, Pt-Anode, DMF als Solvens, Tetraäthylammonium-*p*-toluolsulfonat als Leitelektrolyt, Kathodenpotential –1.9 bis –2.2 V vs. SCE, 10–15 °C, 4.0 F/mol. [b] Isolierte Ausbeute. [c] 2-Pyridyl.

daß die Reaktion über ein Radikalanion-Dimer wie **4**^[5] verläuft, das je nach dem, wie leicht das Solvens deprotoniert wird, das Cyclisierungsprodukt **2** oder das Hydrodimer **3** ergibt; eine Dieckmann-Kondensation von **3** zu **2** findet unter diesen Bedingungen offenbar nicht statt.

Eingegangen am 9. März 1981,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1982 [Z 406]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 70–74

- [1] c) N. L. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part II, Wiley, New York 1974, S. 87–136, zit. Lit.
[2] M. M. Baizer, J. M. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 223.
[3] a) E. L. Totton, R. C. Freeman, T. L. Yarboro, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 343; b) J. P. Petrovich, M. M. Baizer, M. R. Ort, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 749.
[4] Alle Produkte wurden isoliert und spektroskopisch und/oder elementaranalytisch identifiziert.
[5] M. M. Baizer, J. P. Petrovich, D. A. Tyssee, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 173.

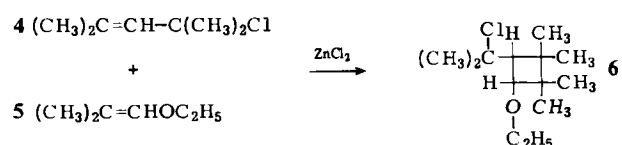
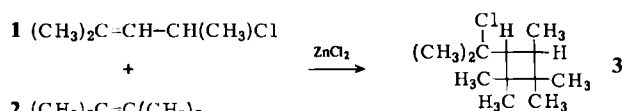
[2 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen**

Von Herbert Klein, Gerhard Freyberger und Herbert Mayr*

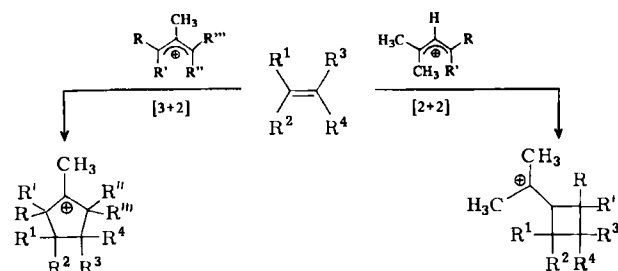
Allylkationen eignen sich als Bausteine zur Konstruktion von Carbocyclen. Hoffmann berichtete über die Herstellung sechs- und siebengliedriger Ringe durch [2 + 4]- bzw. [3 + 4]-Cycloadditionen von Allylkationen an 1,3-Diene^[1]. Wir fanden in der [3 + 2]-Cycloaddition von Allylkationen an Alkene eine einfache Cyclopenten-Synthese^[2a] und berichten nun über [2 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen, die zu Cyclobutan-Derivaten führen.

Behandelt man ein Gemisch aus 4-Chlor-2-methyl-2-penten **1** und 2,3-Dimethyl-2-buten **2** mit Zinkchlorid-Ether bei –78 °C, erhält man das Cyclobutan-Derivat **3**^[3a]

in 72% Ausbeute^[2]. Analog reagiert 4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten **4** mit 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen **5** in 80% Ausbeute zu **6**^[3b]. NMR-spektroskopisch ist in beiden Fällen nur ein Isomer zu beobachten, das aus sterischen Gründen *trans*-konfiguriert sein sollte. Lineare Zwischenstufen sind nicht nachweisbar. Die Lewis-Säure-katalysierte Umlagerung von **3** und **6** zu den thermodynamisch stabileren Cyclopentan-Derivaten, die über sekundäre Carbenium-Ionen verlaufen müßte, gelang nicht. **3** setzt sich mit Zinkchlorid-Ether bei 20 °C zu einem komplexen Produktgemisch um, in dem 2-Chlor-2,3-dimethylbutan (Addition von HCl an das durch [2 + 2]-Cycloreversion entstehende **2**) nachweisbar ist.



2-Alkyl-substituierte Allylkationen reagieren mit Alkenen in einer [3 + 2]-Cycloaddition zu tertiären Cyclopentylkationen^[2a]. Durch Umsetzung von Alkenen mit 1,1-dialkylierten, 2-unsubstituierten Allylkationen erhielten wir nun Cyclobutane. Hier sind die [2 + 2]-Cycloadditionen bevorzugt, weil sie zu tertiären Carbenium-Ionen führen, während die [3 + 2]-Cycloadditionen sekundäre Carbenium-Ionen ergäben.



1,1-Dialkylierte, 2-unsubstituierte Allylkationen ergeben jedoch nicht generell Cyclobutan-Derivate. Die Addition von 1-Chlor-3-methyl-2-buten an Isobuten, 2-Methyl-2-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten ergibt unter den gleichen Bedingungen ausschließlich lineare Addukte^[2b]. Nach Kraftfeld-Rechnungen^[4] sind die dabei entstehenden acyclischen Addukte stabiler als die isomeren Cyclobutan-Derivate. Dagegen berechnet man für **3** eine um 3.8 kcal/mol negativere Bildungswärme als für das entsprechende lineare Addukt 6-Chlor-2,4,5,5,6-pentamethyl-2-hepten^[4]. Die Gruppenhäufung in diesem System destabilisiert das lineare Isomer durch *gauche*-Wechselwirkungen stärker als das cyclische Isomer (*gem*-Dialkyl-Effekt^[5]). Da sich die sterischen Effekte im gleichen Sinn auch auf die entsprechenden Carbenium-Ionen auswirken sollten, ist das unterschiedliche Ergebnis der Additionen von **1** und 1-Chlor-3-methyl-2-buten an **2** erklärbar.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Mayr, H. Klein, G. Freyberger
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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

[2+2]-Cycloadditionen des hier beschriebenen Typs sind daher zu erwarten, wenn sie elektronisch gegenüber den [3+2]-Cycloadditionen bevorzugt sind, und wenn sterische Effekte die linearen Addukte gegenüber den isomeren Cyclobutan-Derivaten destabilisieren.

Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 27. Oktober 1982 [Z 154]

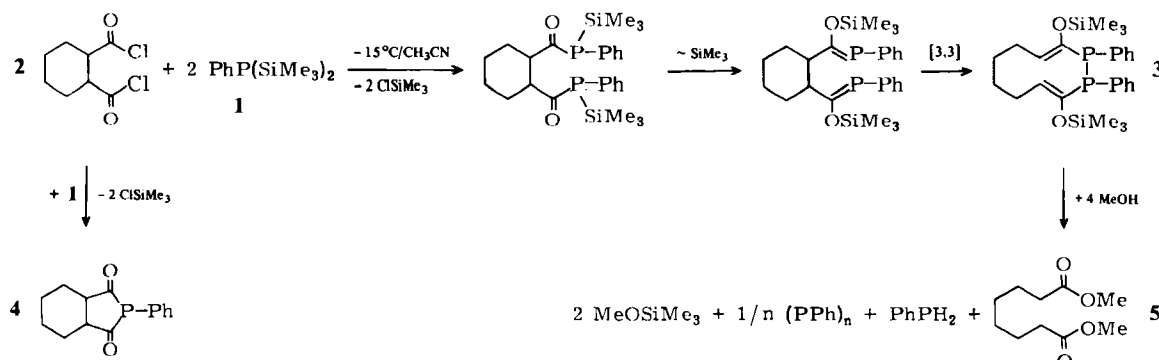
- [1] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 819; H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2208.
- [2] Experimentelle Details siehe a) H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027; b) H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *ibid.* 94 (1982) 63 bzw. 21 (1982) 82; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 105.
- [3] a) 3-(1-Chlor-1-methylethyl)-1,1,2,2,4-pentamethylcyclobutan 3; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 0.81, 0.88, 0.96, 1.08$ (4s; 15H, 1-CH₃, 2-CH₃, die beiden mittleren Signale sind durch d von 4-CH₃ überlagert), 1.50 (s; 6H, (CH₃)₂CCl), 1.82–2.14 (m; 2H, 3-H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.71, 19.44, 20.63, 22.75, 25.54, 32.18, 32.64$ (7q), 38.65 (s), 39.10 (d), 42.86 (s), 60.33 (d), 72.93 (s); b) 3-(1-Chlor-1-methylethyl)-4-ethoxy-1,1,2,2-tetramethylcyclobutan 6; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.98$ (s, CH₃), 1.00 (s, 2CH₃ und rechter Ast des OCH₂CH₃-Triplets), 1.13 (s, CH₃), 1.15 (t, $J = 7$ Hz; OCH₂CH₃), 1.57 (s, C(CH₃)₂Cl), 2.06 (d, $J = 10$ Hz; 3-H), 3.46 (q, $J = 7$ Hz; OCH₂H₃), 3.59 (d, $J = 10$ Hz; 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.59, 18.93, 21.23, 23.60, 25.84, 32.67, 32.91$ (7q), 37.40, 42.50 (2s), 59.30 (d), 65.73 (t), 71.71 (s), 81.42 (d).
- [4] N. L. Allinger, Y. Yuh, *MM2 Molecular Mechanics, Programm Nr. 395 QCPE*, Indiana University, Bloomington 1980; N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
- [5] N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 701; B. Capon, S. P. McManus: *Neighboring Group Participation, Vol. 1*, Plenum Press, New York 1976, S. 58 ff.

Ringöffnung durch [3,3]-Diphospha-Cope-Umlagerung**

Von Rolf Appel*, Johannes Hünnerbein und Falk Knoch

Bei der Umsetzung von Bernsteinsäuredichlorid mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan 1 war eine unter Spaltung der zentralen CC-Bindung verlaufende Phospha-Cope-Umlagerung beobachtet worden^[1]. Es lag nahe, nunmehr auch cyclische 1,2-Dicarbonsäurechloride in diese Untersuchungen einzubeziehen. Bei entsprechendem Reaktionsablauf sollte z. B. *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbon-säurechlorid 2 mit 1 das zehngliedrige Ringsystem 3 liefern.

Tatsächlich konnte 3 bei dieser Reaktion in guter Ausbeute isoliert werden. Wir nehmen an, daß nach der primär-



[*] Prof. Dr. R. Appel, J. Hünnerbein, F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] 19. Mitteilung über niederkordinierte Phosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 18. Mitteilung: R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.*, im Druck.

ren Kondensation eine Wanderung der Silylgruppen unter Bildung des Phospha-alkens stattfindet, das ebenfalls nicht stabil ist und sich rasch und schon bei tiefer Temperatur durch sigmatrope Verschiebung bei gleichzeitiger Öffnung der CC-Bindung in 1,2-Diphenyl-3,10-bis(trimethylsiloxy)-1,2-diphospha-3,9-cyclodecadien 3 umwandelt.

Neben 3 entstehen je nach Reaktionstemperatur und Lösungsmittel noch wechselnde Mengen 8-Phenyl-8-phosphabicyclo[4.3.0]nonan-7,9-dion 4^[4]. 3 (Fp = 112–116 °C) und 4 (Fp = 75–77 °C) wurden durch Elementaranalyse, Molmasse (MS und kryoskopisch) sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Befunde^[2] eindeutig identifiziert. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt *E*-Konfiguration an beiden Doppelbindungen und *S*-Konfiguration an den Phosphoratomen (Fig. 1)^[3,4].

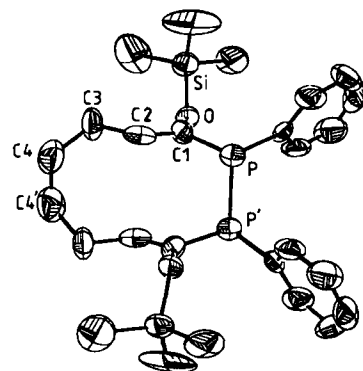


Fig. 1. Struktur von 3 im Kristall [3]. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°]: Si—O 164.1(8), O—C1 133.5(14), C1—C2 135.2(15), C2—C3 154.2(18), C3—C4 154.5(24), C4—C4' 155.1(25), C1—P 182.0(10), P—P' 225.4(5); SiOC1 127.5(6), OC1P 123.7(7), OC1C2 123.4(9), C2C1P 112.7(9), C3C2C1 125.3(8), C4C3C2 112.2(10), C4'C4C3 113.5(14), C1PP' 96.6(3).

In Einklang mit dieser Struktur konnte bei der Methanolyse von 3 anstelle eines Cyclohexans der Suberinsäuredimethylester 5 mit C₈-Einheit in 82% Ausbeute neben Silylmethylether, Phenylcyclophosphanen und Phenylphosphan isoliert werden. Das primär zu erwartende Bruchstück, 1,2-Diphenyldiphosphan, ließ sich bei der Methanolyse (24 h Sieden) nicht nachweisen, da es unter den drastischen Reaktionsbedingungen disproportioniert.

Eingegangen am 9. September,
in erweiterter Fassung am 10. November 1982 [Z 146]

[1] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1617.

[2] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): 3: $\delta = -9.3$ (s), 4: $\delta = 17.0$ (s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , TMS int., ausgewählte Daten): 3: $\delta = 149.3$ (pt, $J' = 12.9$ Hz, C-1), 128.1 (pt, $J' = 24.6$ Hz, C-2); 4: $\delta = 222.9$ (m, CO).

[3] Einzelheiten zur Kristalluntersuchung von 3 können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50276, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.