

flächen erklärt werden können. Wir hoffen, demnächst auch gewöhnliche Alkalimetallzeolithe in dieser Art untersuchen zu können.

Eingegangen am 21. April 1987 [Z. 2213]

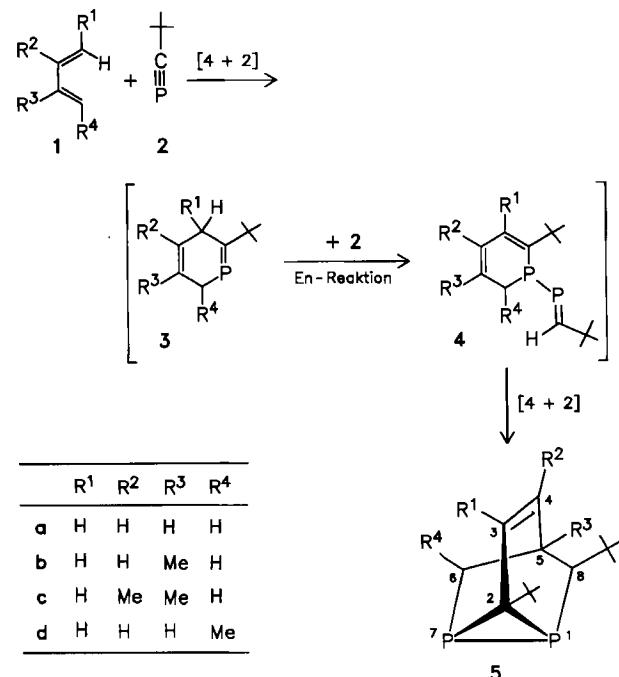
- [1] a) S. Andersson, S. T. Hyde, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 1; b) S. T. Hyde, S. Andersson, *ibid.* 168 (1984) 221; c) *ibid.* 170 (1985) 225; d) *ibid.* 174 (1986) 225.
- [2] R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 138; *Angew. Chem.* 98 (1986) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 110; H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 182; Übersicht: H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
- [3] L. V. C. Rees, *Chem. Ind. (London)* 1984, 252.
- [4] N. E. Christiansen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 6490.
- [5] H. Stach, U. Lohse, H. Tamm, W. Schirmer, *Zeolites* 6 (1986) 74.

Mono- und Diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene – Synthese aus 1,3- bzw. 1,4-Dienen und einem stabilen Phosphaalkin**

Von Eberhard P. O. Fuchs, Wolfgang Rösch und Manfred Regitz*

Phosphaalkine gehen mit 1,3-Dipolen wie Diazoverbindungen, Aziden und Nitriloxiden regiospezifische [3+2]-Cycloaddition zu entsprechenden Phospholen ein^[1-3]. Im Gegensatz dazu sind bisher nur wenige Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen der gleichen Substrate mit cyclischen 1,3-Dienen bekannt geworden^[4]. Die Reaktion offenkettiger 1,3-Diene mit dem Phosphaalkin 2 ist – wie wir hier berichten – viel komplexer: Sie verläuft – weitestgehend unabhängig vom Reaktantenverhältnis – mit 1:2-Stöchiometrie.

Um die Umsetzung zu erreichen, erhitzt man die Reaktanten in einem Druckgefäß aus Glas teils mit, teils ohne Lösungsmittel (siehe Fußnoten zu Tabelle 1) auf Tempera-

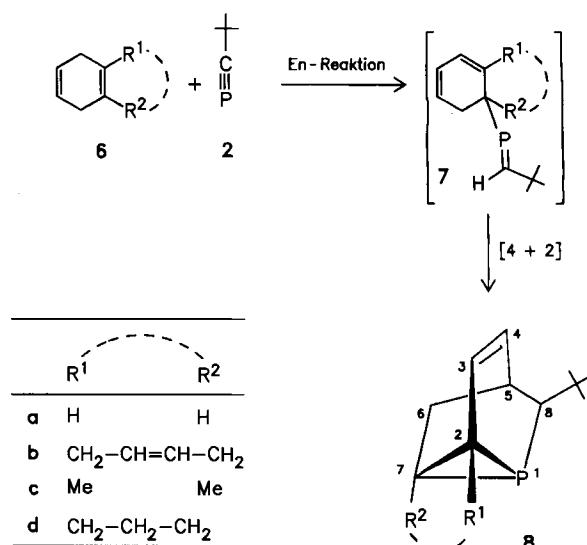


[*] Prof. Dr. M. Regitz, cand.-chem. E. P. O. Fuchs, Dr. W. Rösch
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 23. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 22. Mitteilung: W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* 1987, 689.

turen ≥ 90°C. Kugelrohrdestillation liefert in hohen Ausbeuten die ölichen 1,7-Diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene **5a-d**^[5]. Bei den Reaktionen von **1b** und **1d** mit 2 entstehen jeweils zwei Isomere, wobei **5b** bzw. **5d** die Hauptprodukte sind (Verhältnis 60:40 bzw. 90:10, ³¹P-NMR-spektroskopisch). In den Nebenprodukten ist lediglich die Reihenfolge der Substituenten R¹-R⁴ entgegengesetzt zu der von **5b** und **5d**.

Die Produktbildung ist zu erklären, wenn einer einleitenden Diels-Alder-Reaktion (**1** + **2** → **3**) eine En-Reaktion von **3** mit einem zweiten Äquivalent **2** zu **4** folgt^[6], der sich noch eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition (**4** → **5**) anschließt. Der erste Schritt ist im Falle von **1b** und **1d** nicht orientierungsspezifisch, was die Bildung der Nebenprodukte erklärt. Die En-Reaktion dagegen erfolgt spezifisch an der P/C-Doppelbindung. Die Schritte **3** → **4** und **4** → **5** waren in der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen bisher unbekannt. Die mechanistische Interpretation der Reaktion **1** + **2** → **5** wird auch dadurch gestützt, daß die 1,4-Cyclohexadiene **6a-d** unter vergleichbaren Bedingungen (siehe Fußnoten zu Tabelle 1) mit **2** im Verhältnis 1:1 die 1-Phosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene **8a-d** bilden (farblose bis gelbe Öle).



Im Falle von **6c** und **6d** – nicht aber von **6b** – entstehen neben den Hauptprodukten jeweils etwa 10% (³¹P-NMR-spektroskopisch) eines Isomers, das die Substituenten in 4,5-Position trägt, destillativ aber nicht abgetrennt werden kann. Die En-Reaktion mit **6b** findet also ausschließlich, die mit **6c** und **6d** mit großer Selektivität an der substituierten, elektronenreicherem C/C-Doppelbindung statt. In

Tabelle 1. Ausbeuten und charakteristische NMR-Daten (δ -Werte) der Mono- und Diphosphatricyclooctene **5** und **8**.

Verb.	Ausb. [%]	³¹ P-NMR [a]		¹³ C-NMR [a]					
		P-1	P-7	C-7	C-2	C-3/C-4	C-5	C-6	C-8
5a [b]	90	–190.0	–194.5	—	43.2	124.2/128.4	32.9	32.5	59.4
5b [b]	85	–165.5	–202.2	—	43.0	128.6/127.7	37.9	44.0	61.7
5c [c]	86	–165.6	–210.6	—	43.4	123.6/131.6	40.7	45.1	61.7
5d [d]	66	–174.2	–176.3	—	42.9	120.1/128.3	37.7	39.5	58.9
8a [b]	90	–234.0	—	19.1	22.2	124.7/124.6	33.8	33.5	56.2
8b [d]	33	–196.9	—	33.6	39.8	124.7/130.3	36.1	41.1	57.5
8c [c]	60	–192.0	—	32.9	37.3	124.6/131.5	35.9	43.3	59.5
8d [d]	46	–204.6	—	41.0	45.8	123.9/129.5	35.6	37.5	58.2

[a] **5a, b** in C₆D₆, alle anderen Verbindungen in CDCl₃. [b] Herstellung: ohne Lösungsmittel, ca. 15 h bei 90–120°C. [c] Herstellung: Benzol, ca. 30 h bei 120°C. [d] Herstellung: Petrolether 30–75°C, ca. 30–50 h bei 140°C.

der Kohlenstoffchemie ist bekannt, daß **6a** mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester entsprechend zu Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-1,8-dicarbonsäure-dimethylester reagiert^[7-9], doch ist diese Reaktion bisher unseres Wissens nicht verallgemeinert worden.

Alle Produkte (auch die Isomerengemische) sind elementaranalytisch abgesichert. Detaillierte Informationen geben ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren (Daten der letzten siehe Tabelle 1). Die Signale der beiden P-Atome von **5a-d** treten als AB-System bei dem erwartet hohen Feld mit $^1\text{J}_{\text{P},\text{P}}$ -Kopplungen von 150.0–158.7 Hz auf^[10]. Für die Konstitutionsisomere von **5b** und **5d** mit entgegengesetzter Substituentenreihenfolge gilt Analoges^[11]. Der Phosphor von **8a-d** weist eine vergleichbare chemische Verschiebung auf^[12]. Die Signale der sp^3 -Kohlenstoffatome C-2, C-6 und C-8 von **5a-d** sowie C-2, C-7 und C-8 von **8a-d** sind durch $^1\text{J}_{\text{P},\text{C}}$ -Kopplungen (28.2–49.0 Hz) aufgespalten.

Eingegangen am 15. Mai 1987 [Z 2242]

- [1] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 900.
 - [2] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.
 - [3] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
 - [4] W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 931.
 - [5] Nur **5a** kristallisiert beim Entfernen des überschüssigen 1,3-Butadiens; $T_{\text{fp}} = 75^{\circ}\text{C}$. Die Konstitution von **5a** wird durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse bestätigt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: P1-P7 2.183(2), P1-C2 1.886(4), P7-C2 1.888(4); P7-P1-C2 54.7(1), P1-P7-C2 54.6(1), P1-C2-P7 70.7(2).
 - [6] Aus der Umsetzung von **2** mit Isobuten bei 120°C (Druckgefäß) weiß man, daß Phosphalkine grundsätzlich zur En-Reaktion befähigt sind. Das dabei gebildete Phosphalken addiert allerdings dann nochmals nach dem gleichen Prinzip ein weiteres Mol Isobuten zu Bis(2-methylallyl)-neopentyl-phosphan ($^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -43.9$). Mit 2,3-Dimethyl-2-buten reagiert **2** nur in einer einfachen En-Reaktion zu 2,3,3,6,6-Pentamethyl-4-phospha-1,4-heptadien ($^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +268.4$, $^2J_{\text{P},\text{H}} = 24.6$ Hz); E. P. O. Fuchs, M. Regitz, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kaiserslautern 1987.
 - [7] C. Bong, *Dissertation*, Universität Köln 1952. Zitiert in H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1972, S. 139 ff.
 - [8] K. Alder, F. Brochhagen, C. Kaiser, W. Roth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 593 (1955) 1.
 - [9] C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Danieli, E. Wenkert, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1185.
 - [10] Siehe hierzu L. Quin: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, 1. Aufl., Wiley, New York 1981, S. 231.
 - [11] $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -192.5$ bzw. -194.9 , $^1J_{\text{P},\text{P}} = 152.7$ Hz und -169.2 bzw. -195.5 , $^2J_{\text{P},\text{P}} = 160.1$ Hz.
 - [12] $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) der Konstitutionsisomere von **8c, d**: $\delta = -208.1$ bzw. -207.9 .

Steuerung der relativen Elektrophilie von Alkylierungsmitteln durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration**

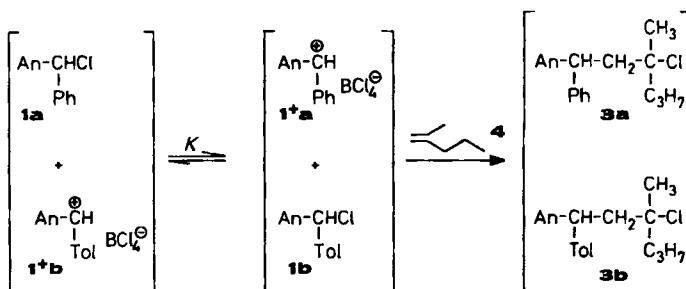
Von *Herbert Mayr*, Christian Schade, Monika Rubow*
und Reinhard Schneider

Professor George A. Olah zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Alkylhalogeniden **1** an Alkene **2** ist eine einfache Methode zur Knüpfung von CC-Bindungen.



Treten bei derartigen Reaktionen Carbenium-Ionen nur in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen auf, ist die selektive Bildung von 1:1-Produkten nur dann möglich, wenn die Reaktanten 1 rascher ionisieren als die Produkte 3^[1]. Läßt man die Bedingung $\Delta G^0(\text{Ionisation}) > 0$ fallen, ergeben sich andere Gesetzmäßigkeiten, und die obige Regel erweist sich als Spezialfall eines allgemeineren Reaktionsprinzips^[2]. Wir zeigen nun an einer Modellreaktion, wie durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration die relativen Reaktivitäten von Alkylierungsmitteln gesteuert und sogar umgekehrt werden können (siehe Schema 1).



Schema 1. An = *p*-Methoxyphenyl, Tol = *p*-Tolyl.

Gibt man zu einer Lösung der Diarylmethylchloride **1a** (0.40 mmol) und **1b** (0.80 mmol) in Dichlormethan 5 Äquivalente Bortrichlorid (6.0 mmol) sowie 0.20 mmol 2-Methyl-1-penten **4**, entstehen die beiden 1 : 1-Addukte **3a** und **3b** im Verhältnis 2.98 : 1. Die daraus berechnete^[3] Konkurrenzkonstante $k_a/k_b = 7.2$ ähnelt dem Verhältnis der direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (7.06)^[4] der Reaktionen von **1⁺a** und **1⁺b** mit **4**, da unter diesen Bedingungen beide Diarylmethylchloride vollständig ionisiert vorliegen.

Verringert man die BCl_3 -Konzentration, sinkt die relative Reaktivität a/b ; sie nimmt bei 0.05 Äquivalenten BCl_3

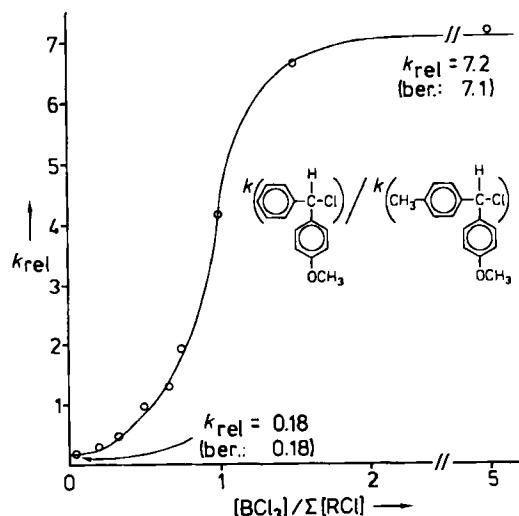


Abb. 1. Relative Reaktivität der Diarylmethylchloride **1a/b** gegenüber 2-Methyl-1-penten in Abhängigkeit von der Konzentration der Lewis-Säure ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/-70^\circ\text{C}$).

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. C. Schade, M. Rubow, Dipl.-Chem. R. Schneider
Institut für Chemie der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. C. S. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Kekulé-Stipendium.