

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

Eingegangen am 21. April 1987 [Z. 2213]

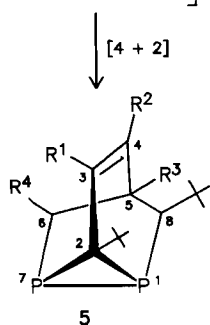
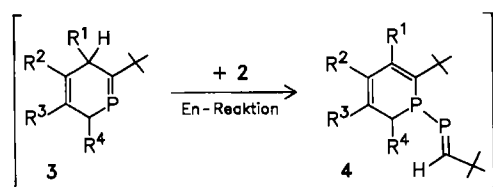
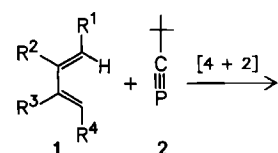
- [1] a) S. Andersson, S. T. Hyde, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 1; b) S. T. Hyde, S. Andersson, *ibid.* 168 (1984) 221; c) *ibid.* 170 (1985) 225; d) *ibid.* 174 (1986) 225.  
 [2] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 138; *Angew. Chem.* 98 (1986) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 110; H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 182; Übersicht: H. G. von Schnering, 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<sup>2,7</sup>]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<sup>[1–3]</sup>. Im Gegensatz dazu sind bisher nur wenige Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen der gleichen Substrate mit cyclischen 1,3-Dienen bekannt geworden<sup>[4]</sup>. 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-



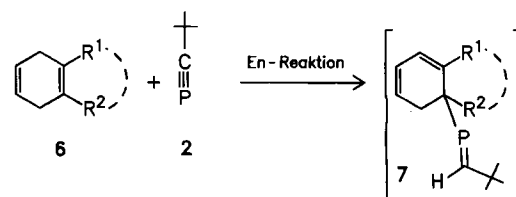
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	H	H	H	H
b	H	H	Me	H
c	H	Me	Me	H
d	H	H	H	Me

[\*] 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.

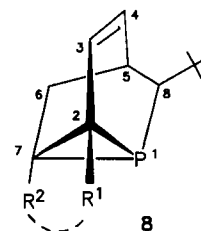
turen  $\geq 90^\circ\text{C}$ . Kugelrohrdestillation liefert in hohen Ausbeuten die öligen 1,7-Diphosphatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene **5a–d**<sup>[5]</sup>. Bei den Reaktionen von **1b** und **1d** mit **2** entstehen jeweils zwei Isomere, wobei **5b** bzw. **5d** die Hauptprodukte sind (Verhältnis 60:40 bzw. 90:10, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch). In den Nebenprodukten ist lediglich die Reihenfolge der Substituenten R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> 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<sup>[6]</sup>, 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<sup>2,7</sup>]oct-3-ene **8a–d** bilden (farblose bis gelbe Öle).



[4 + 2]

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	H	H
b	CH <sub>2</sub> –CH=CH–CH <sub>2</sub>	
c	Me	Me
d	CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub>	



Im Falle von **6c** und **6d** – nicht aber von **6b** – entstehen neben den Hauptprodukten jeweils etwa 10% (<sup>31</sup>P-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, elektronenreicheren C/C-Doppelbindung statt. In

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

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

[a] **5a**, **b** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, alle anderen Verbindungen in CDCl<sub>3</sub>. [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<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1,8-dicarbonsäure-dimethylester reagiert<sup>[7-9]</sup>, doch ist diese Reaktion bisher unseres Wissens nicht verallgemeinert worden.

Alle Produkte (auch die Isomerengemische) sind elementaranalytisch abgesichert. Detaillierte Informationen geben <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Daten der letzteren siehe Tabelle 1). Die Signale der beiden P-Atome von **5a-d** treten als AB-System bei dem erwarteten hohen Feld mit <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplungen von 150.0–158.7 Hz auf<sup>[10]</sup>. Für die Konstitutionsisomere von **5b** und **5d** mit entgegengesetzter Substituentenreihenfolge gilt Analoges<sup>[11]</sup>. Der Phosphor von **8a-d** weist eine vergleichbare chemische Verschiebung auf<sup>[12]</sup>. Die Signale der sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatome C-2, C-6 und C-8 von **5a-d** sowie C-2, C-7 und C-8 von **8a-d** sind durch <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>-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; *f*<sub>p</sub> = 75°C. Die Konstitution von **5a** wird durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse bestätigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: 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 Phosphaalkine grundsätzlich zur En-Reaktion befähigt sind. Das dabei gebildete Phosphaalken addiert allerdings dann nochmals nach dem gleichen Prinzip ein weiteres Mol Isobuten zu Bis(2-methylal-lyl)-neopentyl-phosphan (<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -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 (<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = +268.4, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 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] <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -192.5 bzw. -194.9, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 152.7 Hz und -169.2 bzw. -195.5, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 160.1 Hz.
- [12] <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>) der Konstitutionsisomere von **8c**, d: δ = -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

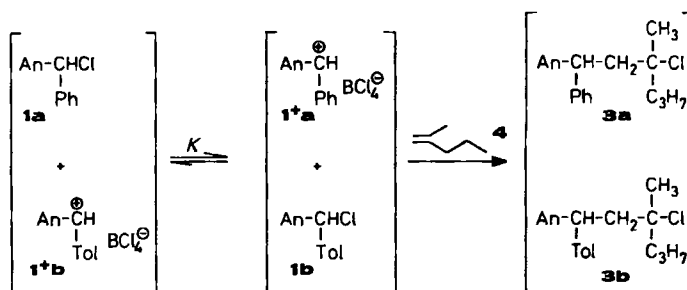
Die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Alkylhalogeniden **1** an Alkene **2** ist eine einfache Methode zur Knüpfung von CC-Bindungen.

[\*] 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.



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**<sup>[1]</sup>. Läßt man die Bedingung ΔG<sup>0</sup>(Ionisation) > 0 fallen, ergeben sich andere Gesetzmäßigkeiten, und die obige Regel erweist sich als Spezialfall eines allgemeineren Reaktionsprinzips<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup> Konkurrenzkonstante *k<sub>a</sub>/k<sub>b</sub>* = 7.2 ähnelt dem Verhältnis der direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (7.06)<sup>[4]</sup> der Reaktionen von **1+a** und **1+b** mit **4**, da unter diesen Bedingungen beide Diarylmethylchloride vollständig ionisiert vorliegen.

Verringert man die BCl<sub>3</sub>-Konzentration, sinkt die relative Reaktivität a/b; sie nimmt bei 0.05 Äquivalenten BCl<sub>3</sub>,

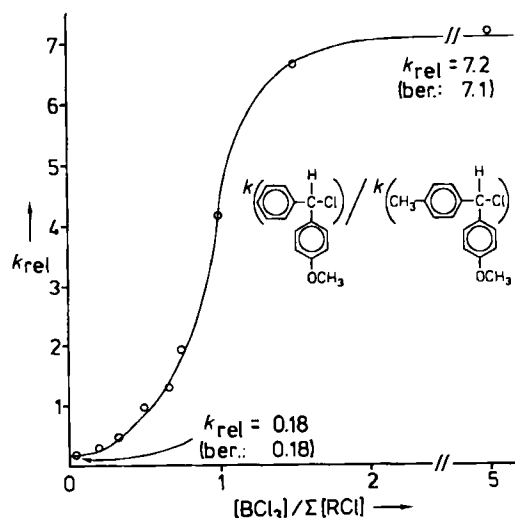


Abb. 1. Relative Reaktivität der Diarylmethylchloride **1a/b** gegenüber 2-Methyl-1-penten in Abhängigkeit von der Konzentration der Lewis-Säure (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/–70°C).