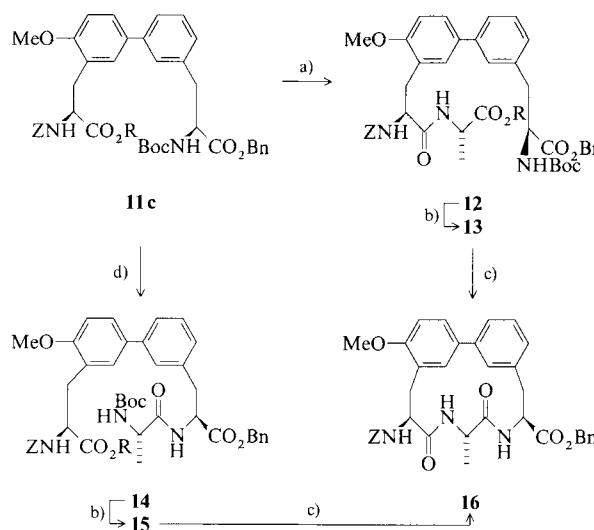


beim Aufbau der Didehydroaminoäuren mit entsprechend geschützten (Dialkoxyphosphoryl)glycinestern^[14] eingeführt.

Mit der Monomethoxyverbindung **11c** – analog **11a, b** synthetisiert – und (S)-Alanin wurde das Ansatripeptid **16** aufgebaut (Schema 2). Für den erfolgreichen Ringschluß über ω -Amino-pentafluorphenylester^[16] zum Ansapeptid ist oft die Verknüpfungsstelle entscheidend, und wir haben deshalb die Cyclisierung an der Carboxygruppe *und* an der Aminogruppe des Diisotyrosins untersucht. Dazu wurden mit konventionellen Methoden die Peptide **12** und **14** aufgebaut, die Trimethylsilylethylester mit Fluorid-Ionen gespalten und die Carbonsäuren mit EDCI^[17]/Pentafluorphenol zu den Pentafluorphenylestern **13** und **15** umgesetzt. Nach Deblockierung der *N*-Schutzgruppe mit Trimethylsilyltriflat in Dichlormethan ließ man die Lösung der offenkettigen



11c, 12, 14: R = Me₃SiCH₂CH₂; 13, 15: R = C₆F₅

Schema 2. a) 1. Bu₄NF/DMF/1 h, 2. (S)-Alanin-(2-trimethylsilylethyl)ester/EDCI/Hydroxybrotiazol/CH₂Cl₂/−15 °C bis 20 °C/14 h, 82%. b) 1. Bu₄NF/DMF/1 h, 2. C₆F₅OH/EDCI/CH₂Cl₂/−15 bis 20 °C/14 h. c) 1. Me₃SiOSO₂CF₃/CH₂Cl₂/−40 bis 20 °C/2 h, 2. CHCl₃/gesätt. NaHCO₃/20 °C/3 h, 80%. d) 1. Me₃SiOSO₂CF₃/CH₂Cl₂/−40 bis 20 °C/2 h, 2. Boc-(S)-Alan-OH/EDCI/CH₂Cl₂/−15 bis 20 °C/14 h, 85%.

Pentafluorphenylester in eine stark gerührte Mischung aus CHCl₃/gesätt. NaHCO₃ eintropfen und isolierte die Ringverbindung **16** (Tabelle 1) in 80% Ausbeute aus *beiden* Vorstufen **13** und **15**.

Eingegangen am 28. Februar 1989 [Z 3209]

- [1] Isolierung und Struktur: S. Tamai, M. Kaneda, S. Nakamura, *J. Antibiot.* 35 (1982) 1130; M. Kaneda, S. Tamai, S. Nakamura, T. Hirata, Y. Kushi, T. Suga, *ibid.* 35 (1982) 1137.
- [2] Isolierung und Struktur: S. Sano, K. Ikai, H. Kuroda, T. Nakamura, A. Obayashi, Y. Ezure, H. Enomoto, *J. Antibiot.* 39 (1986) 1674; S. Sano, K. Ikai, K. Katayama, K. Takesako, T. Nakamura, A. Obayashi, Y. Ezure, H. Enomoto, *ibid.* 39 (1986) 1685.
- [3] Isolierung und Struktur: H. Kase, M. Kaneko, K. Yamada, *J. Antibiot.* 40 (1987) 450; T. Yasuzawa, K. Shirahata, H. J. Sano, *ibid.* 40 (1987) 455.
- [4] Isolierung und Struktur: S. D. Jolad, J. J. Hoffman, S. J. Torrance, R. M. Weidhopf, J. R. Cole, S. K. Arora, R. B. Bates, R. L. Gargiulo, G. R. Krieg, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8040.
- [5] Isolierung und Struktur: H. Itokawa, K. Takeya, N. Mori, T. Hamanaka, T. Sonobe, K. Mihara, *Chem. Pharm. Bull.* 32 (1984) 284; H. Itokawa, K. Takeya, K. Mihara, N. Mori, T. Hamanaka, T. Sonobe, Y. Iitaka, *ibid.* 31 (1983) 1424.

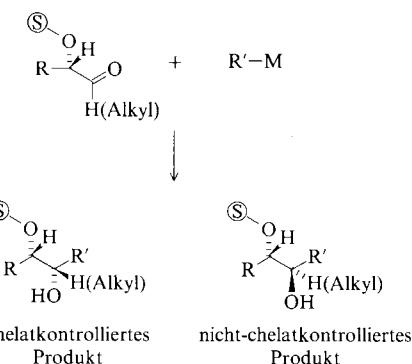
- [6] Übersicht: D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 364.
- [7] S. Nishiyama, K. Nakamura, Y. Suzuki, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4481.
- [8] T. Inaba, I. Umezawa, M. Yuasa, T. Inoue, S. Mihashi, H. Itokawa, K. Ogura, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2958.
- [9] S. Nishiyama, Y. Suzuki, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 559.
- [10] U. Schmidt, D. Weller, A. Holder, A. Lieberknecht, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3227.
- [11] D. A. Evans, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1063.
- [12] Isolierung und Struktur: M. Ezaki, M. Iwami, M. Yamashita, S. Hashimoto, T. Komori, K. Umehara, Y. Mine, M. Kohsaka, H. Aoki, H. Imanaka, *J. Antibiot.* 38 (1985) 1453; I. Uchida, N. Shigematsu, M. Ezaki, M. Hashimoto, H. Aoki, H. Imanaka, *ibid.* 38 (1985) 1462; I. Uchida, M. Ezaki, N. Shigematsu, M. Hashimoto, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1342; R. Kannan, D. H. Williams, *ibid.* 52 (1987) 5435.
- [13] M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5093.
- [14] U. Schmidt, A. Lieberknecht, *J. Wild. Synthesis 1984*, 53.
- [15] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5946; dipamp = *P,P*-Ethylenebis[*o*-methoxyphenyl(phenyl)phosphan].
- [16] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, J. Talbiersky, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3261; in zweiphasigen System: U. Schmidt, R. Utz, A. Lieberknecht, H. Griesser, B. Potzolli, J. Bahr, K. Wagner, P. Fischer, *Synthesis 1987*, 236; U. Schmidt, M. Kroner, H. Griesser, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4407.
- [17] EDCI = 1-[3-(Dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimid-hydrochlorid.

Nicht-chelatkontrollierte Additionen von 1-Brom-1-lithio-1-alkenen an O-geschützte Lactaldehyde **

Von *Manfred Braun** und *Hellmut Mahler*

In memoriam Hans Musso

Acyclische chirale α -Alkoxyaldehyde und α -Alkoxyketone reagieren mit Grignardreagentien^[1] sowie mit einer Reihe anderer Organometallverbindungen^[2] nach *Cram's* cyclischem Modell^[3] und liefern so bevorzugt das „chelatkontrollierte“^[4] Produkt (Schema 1, links). Dagegen ist die „Nicht-Chelatkontrolle“ (Schema 1, rechts), gelegentlich



Schema 1. \textcircled{S} : Schutzgruppe; M: z. B. Li, MgX, ZnX, TiX₃.

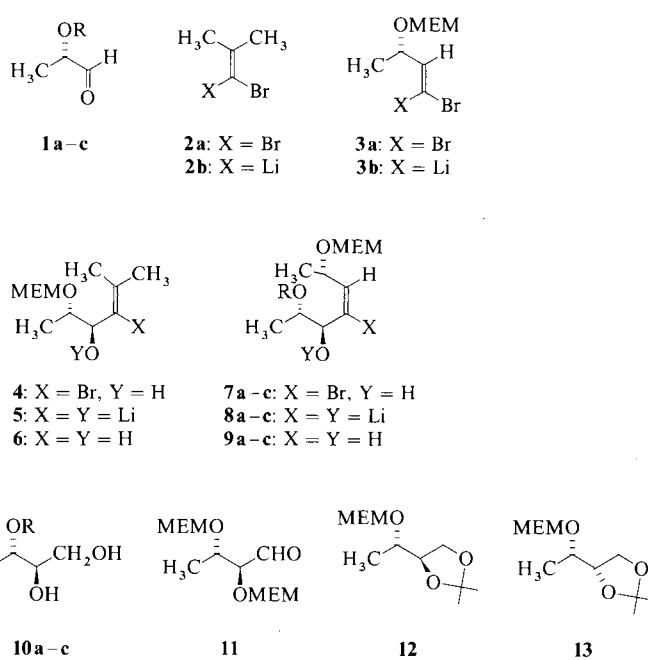
auch als „Felkin-Anh-Selektivität“^[5] bezeichnet, allgemein „ein schwieriges Unterfangen“^[4]. Erst in neuerer Zeit ließen sich Additionen unter überwiegender Nicht-Chelatkontrolle realisieren, etwa mit schwach Lewis-sauren Alkyltitantagentien^[4], mit Allylsilanen in Gegenwart von Bortrifluorid^[4] sowie bei der Cr^{II}-induzierten Reaktion von Vinyl- und

[*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. H. Mahler
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF AG (Chemikalienspenden) gefördert.

Allylhalogeniden^[6]. Organolithiumverbindungen addieren sich an die obengenannten Carbonylverbindungen teils chelatkontrolliert^[1a, 7], teils ohne nennenswerte Selektivität^[8].

Wir konnten nun erstmals eine weit überwiegende nicht-chelatkontrollierte Addition einer Organolithiumverbindung an den *O*-geschützten Lactaldehyd **1a** beobachten. Obwohl die (2-Methoxyethoxy)methyl(MEM)-Schutzgruppe des Aldehyds wegen ihrer kromenetherartigen Struktur als geradezu prädestiniert^[1b] erscheint, um die Addition eines Nucleophils im Sinne von *Cram's* cyclischem Modell zu lenken, bildet sich mit dem in situ aus dem Dibromalken **2a** erzeugten Lithiumreagens **2b** unter Bevorzugung des *Re*-Seiten-Angriffs das nicht-chelatkontrollierte Produkt **4** (Ausbeute 86.3%, *de* = 85%). Das chirale Vinylolithiumreagens (*S*)-**3b**, analog aus dem Dibromalken (*S*)-**3a** generiert^[9], addiert sich an achirale Aldehyde vorzugsweise unter *ul* (unlike)-Topizität^[10], d. h. ebenfalls von der *Re*-Seite. Erwartungsgemäß läßt sich daher bei Addition von **3b** an die *O*-geschützten Lactaldehyde **1a–c** die Selektivität zugunsten der nicht-chelatkontrollierten Produkte **7a–c** noch erheblich steigern (**7a**: Ausbeute 78%, *de* = 91%; **7b**: 79.5/92; **7c**: 83.5/95).



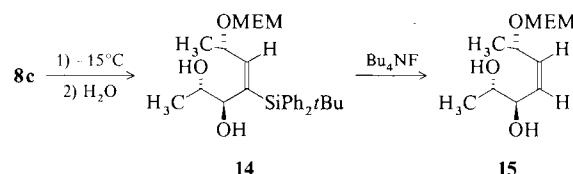
1; 7–10: a: $\text{R} = \text{MEM}$, b: $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{tBu}$, c: $\text{R} = \text{SiPh}_2\text{tBu}$

Die C-C-Doppelbindung in den Nucleophilen **2b** und **3b** läßt sich durch oxidative Spaltung in eine Hydroxymethylen- oder eine Formyl-Einheit umwandeln; die stereoselektive Einführung eines $\text{^eCH}_2\text{OH}$ - oder ^eCHO -Synthons mit (umgepolter) d^1 -Reaktivität^[11] ist somit möglich. Um dies zu demonstrieren, haben wir die Addukte **4** sowie **7a–c** durch erneuten Brom/Lithium-Austausch bei -78°C (vgl. **5** bzw. **8a–c**) und anschließende Protonierung mit 89–95% Ausbeute in die Olefine **6** bzw. **9a–c** umgewandelt, die unter vollständigem Erhalt der Doppelbindungskonfiguration^[12] anfallen. Ozonolyse liefert nach Aufarbeitung mit LiAlH_4 die Diole **10a** (aus **6** oder **9a**) und **10b, c** (aus **9b, c**) in Ausbeuten zwischen 78 und 88%. Führt man eine weitere MEM-Schutzgruppe in das Alken **9a** ein, wird nach Ozonolyse auch der Aldehyd **11** (81% Ausbeute) zugänglich^[13].

Die Spaltung der Doppelbindung dient ferner zum Konfigurationsbeweis der Addukte **4** und **7a**: Das aus diesen hergestellte (*2R, 3S*)-Diol **10a** wurde ins Acetal **12** umgewandelt. Zur Unterscheidung der Isomere **12** und **13** wurden

Vergleichsproben durch die mit mäßiger Diastereoselektivität (unter Nicht-Chelatkontrolle) erfolgende Addition von Methylmagnesiumiodid an *D*-1,2-Di-*O*-isopropylidenglycerinaldehyd^[14] und anschließende Veretherung mit MEM-Cl hergestellt (**12: ent-13** 69:31). Da sich diese in ihren ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten signifikant unterscheiden^[13], war eine eindeutige Strukturzuordnung der Addukte **4** und **7**^[15] gegeben.

Wird das durch Brom/Lithium-Austausch erzeugte Vinylanion **8c** nicht bei -78°C , sondern bei -15°C protoniert, so bildet sich unter $\text{O} \rightarrow \text{C}$ -Wanderung des Silylrestes quantitativ das Vinylsilan **14**, dessen fluoridinduzierte Entsilierung das (*Z*)-konfigurierte Olefin **15** liefert.



Da von (*S*)-Lactaldehyd ausgegangen wird, fallen alle beschriebenen Produkte enantiomerenrein an; Diastereomerenüberschüsse, beispielsweise der Alkene **9a, b**, lassen sich durch Destillation oder Säulenchromatographie auf *de* > 98% erhöhen. Mit den heute ebenfalls verfügbaren (*R*)-Milchsäureestern sind auch die entsprechenden Enantiomere zugänglich. Die Nicht-Chelatkontrolle bei Umsetzung der 1-Brom-1-lithio-1-alkene **2b** und **3b** mit *O*-geschützten Lactaldehyden unterstreicht einmal mehr, daß es sich bei derartigen Carbenoiden nicht nur um Intermediate mit ungewöhnlichen strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften^[16] handelt, sondern auch um eine Spezies mit überraschender Reaktivität. Das Unvermögen, mit „Liganden“ wie **1a** Chelate zu bilden, demonstriert, daß 1-Brom-1-lithium-1-alkene keineswegs den für Organolithiumverbindungen typischen Charakter einer Elektronenmangelverbindung haben.

Eingegangen am 6. März 1989 [Z 3215]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 88722-70-7; **1b**, 87727-28-4; **1c**, 87696-33-1; **2b**, 2799-45-3; **3b**, 120854-23-1; **4**, 120854-13-9; **7a**, 120854-14-0; **7b**, 120854-15-1; **7c**, 120854-16-2; **10a**, 120854-17-3; **11**, 120854-18-4; **12**, 120854-19-5; **13**, 120854-20-8; **14**, 120854-21-9; **15**, 120854-22-0.

[1] a) D. J. Cram, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1245–1249; b) W. C. Still, J. H. McDonald III, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1031–1034; c) K. C. Nicolaou, D. A. Claremon, W. E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6611–6612.

[2] a) Mit Lewis-sauren Organotitanreagentien sowie unter den Bedingungen der Mukaiyama-Reaktion: M. T. Reetz, K. Kehler, S. Schmidberger, B. Wenderoth, R. Steinbach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1007–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 989–990; C. Gennari, P. G. Cozzi, *Tetrahedron* 44 (1988) 5965–5974; b) mit Cupraten: K. Mead, T. L. Macdonald, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 422–424; c) mit Alkyl-Zink-Verbindungen: K. T. Mead, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1019–1022.

[3] a) D. J. Cram, F. A. Abd Elhafiz, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 5828–5835; J. Kallmerten, M. Balestra, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2855–2857; b) Übersichtsartikel: E. L. Eliel in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 2, Part A, Academic Press, New York 1983, S. 125–155; J. Mulzer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 16–18.

[4] Übersicht: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 542–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 556–569.

[5] M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199–2204; N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 145–162.

[6] H. Jin, J. Uenishi, W. J. Christ, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5644–5646; J. Mulzer, T. Schulze, A. Strecker, W. Denzer, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4098–4103.

[7] D. J. Cram, K. R. Kopcke, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2748–2755.

[8] Vgl. [2c] und [3b] sowie U. Mahler, R. M. Devant, M. Braun, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2035–2044. – Ungewöhnlich hohe Selektivität ist kürzlich bei

- der chelatkontrollierten Addition eines Lithiumenolats an ein *N*-(2-Siloxy-alkyliden)silylamin beobachtet werden: G. Cainelli, M. Panunzio, D. Giacomini, G. Martelli, G. Spunta, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6879–6880.
- [9] H. Mahler, M. Braun, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5145–5149.
- [10] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **94** (1982) 696–702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 654–660.
- [11] D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239–258.
- [12] Formale Konfigurationsumkehr bei **4** → **6** sowie bei **7** → **9** wegen Prioritätsänderung.
- [13] Die neuen Verbindungen lieferten korrekte C,H-Analysen; charakteristische physikalische und spektroskopische Daten: **4**: $K_p = 91\text{--}93\text{ }^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$; $de = 85\%$; α_D^{20} ($c = 0.8$, 95% währ. Ethanol) = 9.7%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.29$ (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.42 (d, $J = 7\text{ Hz}$, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.48–3.69 (m, 4H), 3.74–3.88 (m, 1H), 4.32 (dd, $J = 8.5, 6\text{ Hz}$, 1H), 4.67–4.73 (m, 2H). – **7a**: $de = 91\%$; α_D^{20} ($c = 2.4$, 95% währ. Ethanol) = -91.2%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.27$ (d, $J = 6\text{ Hz}$, 6H), 3.3 (s, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.54–3.80 (m, 8H), 3.90–3.99 (m, 1H), 4.42 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 1H), 4.69–4.89 (3m, 5H), 6.01 (d, $J = 9.5\text{ Hz}$, 1H). – **7b**: $K_p = 132\text{ }^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$; $de = 95\%$; α_D^{20} ($c = 1.3$, 95% währ. Ethanol) = -86.6%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.1$ (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 1.21 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 1.27 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 2.95 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.54–3.57 (m, 2H), 3.62–3.79 (m, 2H), 3.98–4.08 (m, 1H), 4.27 (dd, $J = 6.5, 5.5\text{ Hz}$, 1H), 4.66–4.88 (2m, 3H), 6.00 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1H). – **7c**: $de = 96\%$; α_D^{20} ($c = 2.5$, 95% währ. Ethanol) = -39.2%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.07$ (s, 9H), 1.09 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 1.22 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 3.04 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 3.37 (s, 3H), 3.51–3.56 (m, 2H), 3.62–3.72 (m, 2H), 4.02–4.11 (m, 1H), 4.36 (dd, $J = 6, 5\text{ Hz}$, 1H), 4.63–4.79 (m, 2H), 4.80–4.89 (m, 1H), 5.97 (d, $J = 9.5\text{ Hz}$, 1H), 7.34–7.46 (m, 3H), 7.67–7.74 (m, 2H). – **10a**: 79.6%; $de = 90\%$; α_D^{20} ($c = 1$, 95% währ. Ethanol) = 12.1%; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 16.05, 58.99, 62.82, 67.18, 71.71, 74.37, 75.02, 94.17$. – **11**: 81%; $de = 90\%$; α_D^{20} ($c = 2.6$, 95% währ. Ethanol) = -30.8%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.26$ (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.51–3.58 (m, 4H), 3.68–3.87 (m, 4H), 4.04 (dd, $J = 1.5, 4\text{ Hz}$, 1H), 4.10–4.17 (m, 1H), 4.77 (s, 2H), 4.85 (s, 2H), 9.69 (d, $J = 1.5\text{ Hz}$, 1H). – **12**: 86.2%; $de = 83\%$; α_D^{20} ($c = 1.2$, 95% währ. Ethanol) = 11.5%; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 16.49, 25.30, 26.45, 59.04, 66.46, 67.00, 71.74, 73.53, 78.75, 94.17, 109.25$. – *ent*-**13** (aus *D*-1,2-Di-*O*-isopropylidenglycerinaldehyd): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 15.90, 25.36, 26.51, 58.99, 65.81, 66.84, 71.74, 73.71, 78.87, 94.28, 109.44$. – Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von **3a** mit Aldehyden siehe [9]; von **2a**: Lithierung mit 1.05 Äquiv. *n*-BuLi in THF, sonst wie bei **3a**.
- [14] J. Mulzer, A. Angermann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2843–2846; A. Angermann, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1986.
- [15] Korrelation von **7b**, **c** mit **7a** jeweils nach Enthalogenierung durch Abspaltung von Silyl- und Einführung von MEM-Schutzgruppen sowie Ozonolyse zu **11**.
- [16] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 2046–2053; D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **66** (1983) 308–337.

Wasser-Abspaltung aus Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen: Die Thermolyse von Dimethylphosphanoxid zu 2-Phosphapropen **

Von Hans Bock* und Martin Bankmann

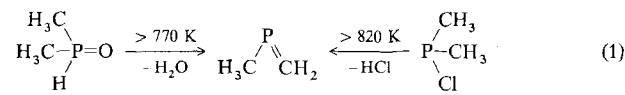
Professor Gottfried Märkl zum 60. Geburtstag gewidmet

Ungesättigte Organophosphor-Verbindungen mit Struktureinheiten wie $-\text{C}\equiv\text{P}$, $\text{C}=\text{P}-$, $-\text{P}=\text{C}=\text{P}-$, $-\text{C}\equiv\text{P}$ oder $\text{C}-\text{P}$ sind in jüngster Zeit mit einer Vielzahl von Substituenten und auf zahlreichen Wegen synthetisiert worden^[1, 2]. Unbekannt ist bislang^[3] ihre Herstel-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. M. Bankmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Gasphasen-Reaktionen, 75. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und dem Land Hessen gefördert. Wir danken Herrn Prof. K. Kühlein (Hoechst AG) für Chemikalien. – 74. Mitteilung: H. Bock, B. Solouki in S. Patai; Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, S. 555–653.

lung durch thermische Dehydratisierung z. B. der inzwischen auch in technischem Maßstab^[4] zugänglichen Dialkylphosphoxide $\text{R}_2\text{HP}=\text{O}$. Allgemein gilt die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung mit Bindungsdissoziationsenthalpien zwischen 520 und 720 kJ mol⁻¹^[5, 6] als energetisch günstig; ihre bevorzugte Bildung wird in Wittig- oder Arbusow-Reaktionen genutzt^[5]. Wir berichten hier über die Gasphasen-Thermolyse von Dimethylphosphanoxid^[2, 4] zu dem bereits durch HCl-Abspaltung aus Dimethylchlorphosphoran^[1, 2, 4] hergestellten 2-Phosphapropen [Gl. (1)].



Verfolgt man die Zersetzung von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$ an Quarzwolle mit der insbesondere für reaktive Moleküle in der Gasphase bewährten PE-spektroskopischen Echtzeitanalytik^[7], so sind dem bei Raumtemperatur registrierten Ionisationsmuster keinerlei Hinweise auf ein Hydroxy-Isomer zu entnehmen^[8] (Abb. 1 oben). Die oberhalb 770 K

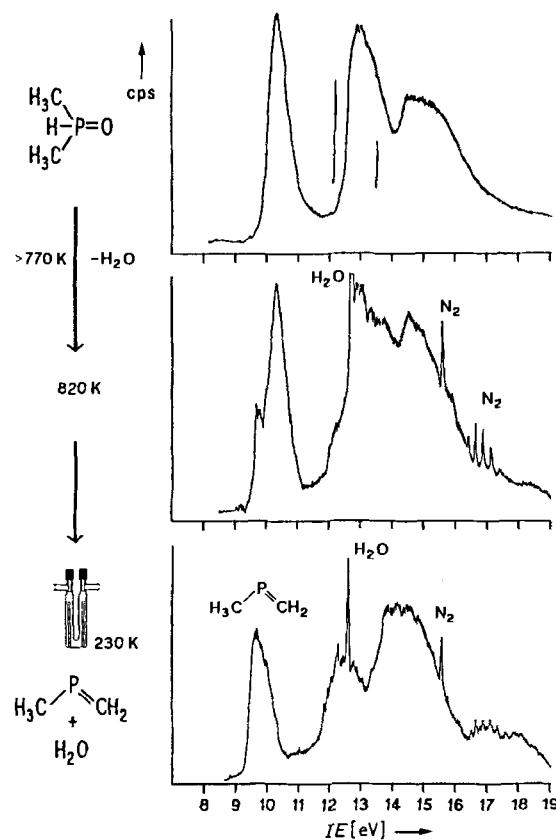


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Dimethylphosphanoxid (oben) und seinem 820 K-Thermolysegemisch an Quarzwolle aus H_2O und $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$ (Mitte) sowie nach Zwischenschalten einer 230 K-Kühlzelle zum Ausfrieren von unzerstettem $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$ (unten).

beginnende Zersetzung ist am Auftreten der charakteristischen H_2O -Ionisationsnadel bei 12.6 eV erkennbar. Durch Zwischenschalten einer 230 K-Kühlzelle läßt sich unzerstettem Dimethylphosphanoxid ausfrieren, so daß die Banden von H_2O und dem Dehydratisierungs-Produkt (vgl.^[11]: 9.7, 10.0, 12.4 und 14.3 eV) im Spektrum dominieren. Oberhalb 970 K spaltet sich, wie bereits früher beobachtet^[11], Methan ab ($\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{P} + \text{CH}_4$).