

[9]  $F_p = 162^\circ\text{C}$  (Zers.);  $A_m = 98\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.98$  (s, 6H; Me), 2.99 (d, br,  $^2J(\text{Ti}, \text{H}) = 692\ \text{Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2$ ). IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1675, 1655$  (C=O), 1285 [ $\text{SO}_3(\text{E})$ ], 1025 [ $\text{SO}_3(\text{A}_1)$ ], 1225 (br) [ $\text{CF}_3(\text{A}_1)$ ], 1155 oder 1165 [ $\text{CF}_3(\text{E})$ ], alle sehr intensiv. Einkristalle von **2** wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **2** in Aceton erhalten.

[10] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **86** (1986) 17.

[11] Kristalldaten für **2** bei  $-95^\circ\text{C}$ :  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{F}_3\text{STl}$  (monomer),  $M_r = 623.8$ . Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 848.2(3)$ ,  $b = 1008.4(4)$ ,  $c = 1288.5(5)$  pm,  $\alpha = 102.73(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.45(3)^\circ$ ,  $\gamma = 106.63(3)^\circ$ ,  $v = 1.0183\ \text{nm}^3$ ,  $Z = 1$  dimer,  $\rho_{\text{ber}} = 2.034\ \text{Mg m}^{-3}$ . Der endgültige R-Wert betrug 0.031 bei 3167 Reflexen  $> 4\sigma(F)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer SD-54696, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

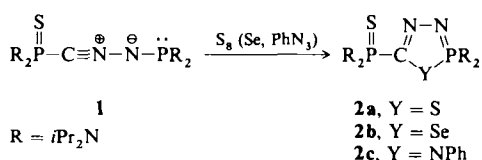
[12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.

# Ein *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin als formaler 1,4-Dipol: Synthese von 1,2,3λ<sup>5</sup>-Diaza- und 1,2,4,3λ<sup>5</sup>-Triazaphosphininen \*\*

Von *Michel Granier, Antoine Baceiredo, Martin Nieger und  
Guy Bertrand\**

Verglichen mit den anderen bekannten Nitrilimin<sup>[1, 2]</sup> ist das *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin **1** (Fp = 100 °C)<sup>[3]</sup> bemerkenswert stabil. So erhob sich die Frage, ob man neben der Nitrilimin-Einheit auch den dreifach koordinierten, trivalenten Phosphor als zweites reaktives Zentrum im Molekül nutzen könnte. Wir berichten nun über Reaktionen, die spezifisch für  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor sind und zeigen, daß das Phosphorzentrum sogar schneller mit Dipolarophilen unter Bildung neuer heterocyclischer Systeme reagieren kann als die Nitrilimin-Einheit.

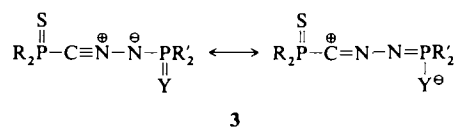
Die Sulfurierung mit  $S_8$  ist eine der klassischen Reaktionen der Phosphane. Die Umsetzung von **1** mit elementarem Schwefel im Überschuß ist bei 20 °C bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen; das 1,3,4,2,2<sup>5</sup>-Thiadiazaphosphol **2a** wird in 85% Ausbeute isoliert. Ein Hinweis auf die Struk-



tur von **2a** ist das Verschwinden der Absorptionsbanden des Nitrilimin-Gerüsts im IR-Spektrum. Die cyclische Struktur folgt eindeutig aus den NMR-Spektren<sup>[4]</sup>. Die Zugabe von Selen führt in 84 % Ausbeute zum analogen Produkt **2b**<sup>[4]</sup>. Die Strukturzuordnung wird durch die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{P(Ring)Se}} = 474.7 \text{ Hz}$  und  $^2J_{\text{PSe}} = 61.7 \text{ Hz}$  erhärtet. Die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion von Phe-

nylazid mit **1** ermöglicht den Zugang zum 1,2,4,3λ<sup>5</sup>-Triazaphosphol **2c**<sup>[4]</sup> in 74% Ausbeute.

Zwar könnten die Produkte **2** formal einer  $[4 + 1]$ -Cycloaddition entstammen, tatsächlich liegt jedoch ein zweistufiger Prozeß vor: Schwefel, Selen oder Phenylazid greifen elektrophil am freien Elektronenpaar des Phosphors an, welches vom elektronenreichen Nitrilimin-Gerüst aktiviert wird. Die daraus resultierende Zwischenstufe **3** unterliegt

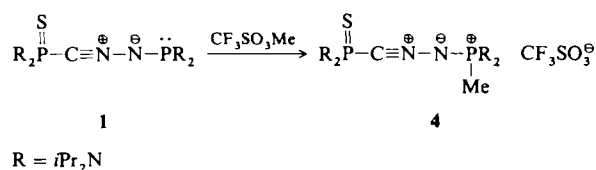


einer [1,5]-Elektrocyclisierung. Über die Bildung von 1,3,4-Thiadiazolen und 1,3,4-Triazolen aus instabilen *N*-Thiocarbonyl<sup>[6]</sup> bzw. *N*-Iminonitrilimin<sup>[7]</sup> wurde bereits berichtet.

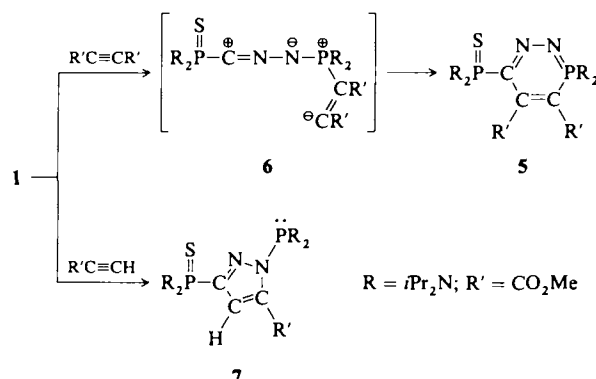
Die Reaktion von **1** mit einer äquimolaren Menge Methyltriflat lieferte den endgültigen Beweis für den einleitenden Angriff auf das freie Elektronenpaar des Phosphors. In einer eindeutigen Reaktion entsteht das neue Nitrilimin **4**, das nach dem Umkristallisieren aus einer THF/Ether-Lösung in Form weißer Kristalle (Fp = 100–102 °C, 87% Ausbeute) anfällt.

Im Gegensatz zu **1** ist das Nitrilimin **4** in unpolaren Lösungsmitteln kaum löslich, so daß man von einer ionischen Struktur ausgehen kann. Die  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\delta = 2.12$ , d,  $J_{\text{PH}} = 6.7$  Hz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte ( $\delta = 16.71$ , d,  $J_{\text{PC}} = 87.9$  Hz) belegen eindeutig eine Verknüpfung der Methylgruppe mit dem Phosphor des Phosphinosubstituenten.

Das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei relativ hohem Feld erscheinende Resonanzsignal des  $\lambda^5$ -Phosphors ( $\delta = +28.75^{[3c]}$ ), die kleine P-P-Kopplungskonstante ( $^4J_{\text{PP}} = 6.7 \text{ Hz}$ ) und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären Kohlenstoffs ( $\delta = 69.83$ , dd,  $J_{\text{PC}} = 90.3$  und  $17.7 \text{ Hz}$ ) sind in Übereinstimmung mit der Nitrilimin-Struktur.



Die Nitrilimin-Einheit war also bei den Umsetzungen mit allen bis jetzt erwähnten Reagentien nicht in der Lage, mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors zu konkurrieren. Umgekehrt müßte man aber erwarten, daß ein Dipolarophil wie Acetylendicarbonsäuredimethylester mit dem 1,3-Dipol



[\*] Dr. G. Bertrand, M. Granier, Dr. A. Baceiredo  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)  
Dr. M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. Edgar Niecke, der M. Nieger die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse ermöglichte.

reagiert. In der Tat erhält man aus der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent des Alkins das 1,2,3λ<sup>5</sup>-Diazaphosphinin **5** in Form orangefarbener Kristalle (Fp = 147 °C, 90 % Ausbeute)<sup>[4]</sup>. Kürzlich wurde über die Synthese von 1,2,4λ<sup>5</sup>-Diazaphosphininen berichtet<sup>[8]</sup>; auch sind mehrere Beispiele für 1,3,2λ<sup>5</sup>-Diazaphosphinine bekannt<sup>[9]</sup>. Verbindungen des Typs **5** wurden dagegen noch nicht beschrieben.

Daher wurde **5** auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Besonders beachtenswert ist, daß die Werte aller Bindungslängen des Ringes zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Au-

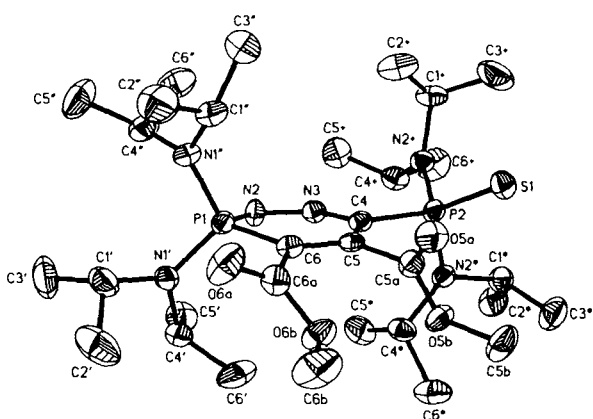
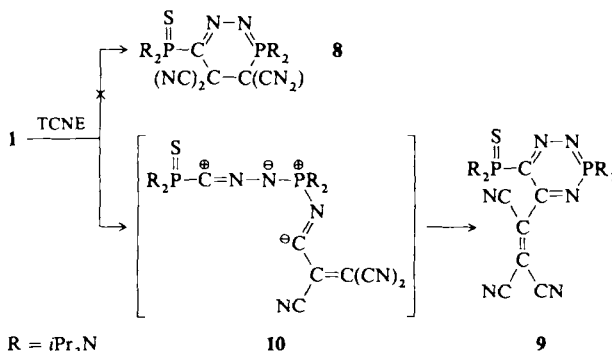


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N2 1.650(4), N2-N3 1.316(5), N3-C4 1.353(6), C4-C5 1.421(6), C5-C6 1.377(6), C6-P1 1.765(5), P1-N1' 1.640(3), P1-N1'' 1.642(3), C4-P2 1.829(4), C5-C5a 1.510(7), C6-C6a 1.475(7), C6-P1-N2 104.8(2), N1'-P1-C6 115.0(2), N1''-P1-C6 113.0(2), N1'-P1-N2 105.9(2), N1''-P1-N2 110.0(2), N1''-P1-N1' 107.8(2), P1-N2-N3 124.3(3), N2-N3-C4 124.3(4), N3-C4-C5 123.5(4), N3-C4-P2 109.6(3), P2-C4-C5 126.7(3), C4-C5-C6 123.0(4), C4-C5-C5a 120.3(4), C5a-C5-C6 116.7(4), C5-C6-P1 118.7(3), C5-C6-C6a 123.1(4), C6a-C6-P1 117.7(3).

ßerdem sind alle Atome des Ringes nahezu coplanar, wie die Abweichungen von der besten Ebene zeigen: P1 0.078, N2 - 0.064; N3 - 0.009; C4 0.064; C5 - 0.025; C6 - 0.043 Å. Formal entsteht der sechsgliedrige Ring **5** in einer [4 + 2]-Cycloaddition. Wie weiter oben beschrieben, ist jedoch ein alternativer Mechanismus wahrscheinlicher, der einen elektrophilen Angriff des elektronenarmen Reagens auf das freie Elektronenpaar des Phosphors einbezieht, gefolgt von einem [1,6]-Ringschluß der Zwischenstufe **6**. Wenn auch [1,6]-Elektrocyclisierungen unter Beteiligung von Nitrilimininen bisher nicht bekannt sind, so konnte doch gezeigt werden, daß elektronenarme Alkine mit Phosphanen zu 1,3-dipolaren Spezies reagieren können<sup>[11]</sup>; dies erklärt die unterschiedliche Reaktivität von Acetylendicarbonsäuredimethylester und Acetylcycloadditionsreaktion zu **7**<sup>[3a]</sup>.

Eine weitere Reaktion, in der das freie Elektronenpaar des Phosphors schneller reagiert als der 1,3-Dipol, ist die Umsetzung von **1** mit Tetracyanethylen (TCNE). Obwohl Additions- und Cycloadditionsreaktionen von Tetracyanethylen normalerweise mit hoher Selektivität über die C-C-Doppelbindung ablaufen<sup>[12]</sup>, erhielten wir anstelle des erwarteten Addukts **8** das 1,2,4,3λ<sup>5</sup>-Triazaphosphinin **9** in 80 % Ausbeute. Formal ist dieser sechsgliedrige Ring das Produkt einer [4 + 2]-Cycloaddition, an der eine Nitrilfunktion des Reagens beteiligt ist. Nur sehr wenige [3 + 2]-<sup>[13]</sup> und [4 + 2]-Cycloadditionen<sup>[14]</sup> über die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung dieses elektronenarmen Olefins sind bisher bekannt. Der Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphors am Stickstoff der Nitrilfunktion statt am Kohlenstoff kann mit der Struktur der Zwischenstufe **10** erklärt werden,

in der die negative Ladung delokalisiert werden kann. Aus der Verbindungsklasse der Triazaphosphinine waren bisher nur 1,3,5,2λ<sup>5</sup>-Triazaphosphinine bekannt<sup>[15]</sup>.



Aus diesen und den Ergebnissen von Regitz et al.<sup>[8]</sup> wird klar, daß die Reaktionsvielfalt von Nitrilimininen durch Phosphanylsubstituenten enorm vergrößert werden kann.

Eingegangen am 21. Mai,  
veränderte Fassung am 9. Juli 1990 [Z3967/3968]

- Übersichtsartikel über Nitrilimine als Zwischenstufen: z. B. a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 742; b) P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa (Hrsg.): *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley Interscience, New York 1984.
- Außer P-substituierten Nitrilimininen<sup>[3]</sup> wurde nur ein anderes Derivat isoliert: F. Castan, A. Baccero, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1250.
- a) G. Sicard, A. Baccero, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663; b) M. Granier, A. Baccero, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1350; c) M. Granier, A. Baccero, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6277.
- Ausgewählte spektroskopische Daten: **2a**: <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = + 86.4 und + 54.3, J(PP) = 7.2 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.9 (dd, J(PC) = 163.8 und 65.7 Hz, C=N), - **2b**: <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = + 91.6 und + 55.7, J(PP) < 1 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.0 (dd, J(PC) = 154.7 und 70.2 Hz, C=N), - **2c**: <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = + 57.3 und + 37.9, J(PP) = 8.2 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.6 (s, o-C), 128.8 (s, p-C), 129.0 (s, m-C), 145.1 (dd, J(PC) = 171.1 und 66.7 Hz, C=N), 148.5 (s, i-C). - **5**: <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = + 68.6 und + 14.5, J(PP) = 4.4 Hz; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.30 und 3.75 (s, OMe); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.3 und 52.4 (s, OMe), 92.2 (dd, J(PC) = 107.5 und 11.7 Hz, NPC), 138.7 (d, J(PC) = 31.7 Hz, PCC), 141.6 (dd, J(PC) = 171.7 und 54.7 Hz, C=N), 166.6 (s, C=O); IR (KBr): ν̄ = 1705 und 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). - **9**: <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = + 50.7 und + 22.4, J(PP) < 1 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 89.9 (d, J(PC) = 8.3 Hz, C(CN)), 106.7 (s, CN), 107.1 (d, J(PC) = 1.5 Hz, CN), 108.1 (s, CN), 149.2 (d, J(PC) = 4.5 Hz, PCCC), 153.2 (dd, J(PC) = 10.6 und 8.3 Hz, PCC), 168.0 (dd, J(PC) = 158.1 und 14.0 Hz, PC).
- Einen Überblick über [1,5]-Elektrocyclisierungen bietet zum Beispiel: E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* 79 (1979) 181.
- R. Huisgen, H. J. Sturm, M. Seidel, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1555.
- a) R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2885; b) H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier, R. Merenyi, *ibid.* 103 (1970) 1918; c) H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, W. R. F. Lingier, *ibid.* 103 (1970) 1960; d) M. S. Gibson, *Tetrahedron* 19 (1963) 1587.
- T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 314.
- a) P. P. Kornuta, L. S. Kuz'menko, L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.* 49 (1979) 2201; b) E. A. Romanenko, V. V. Pen'kovskii, Yu. P. Egorov, A. V. Kirsanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 214 (1974) 821; c) V. P. Kukhar, A. P. Boiko, *Zh. Obshch. Khim.* 46 (1976) 2132; d) A. P. Boiko, V. P. Kukhar, *ibid.* 51 (1981) 400; e) P. P. Kornuta, A. I. Kalenskaya, V. I. Shevchenko, *ibid.* 41 (1971) 993.
- Strukturaldaten für **5**: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S, monoklin, a = 9.859(4), b = 24.543(9), c = 16.474(6) Å, β = 104.82(3)°, V = 3.854 nm<sup>3</sup>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z = 4. Nicolet-R3m-Diffraktometer (MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator), 3° < 2θ < 45°, ω-Scan. Von 5038 Reflexen wurden 3630 für die abschließende Verfeinerung verwendet (F > 4σ(F)). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELXS 86). Alle Nichtwasser-

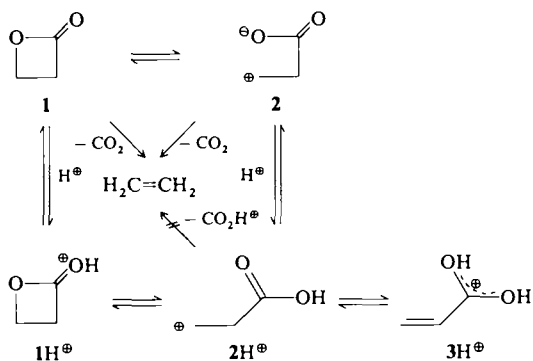
stoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Elektronendichtebestimmungen lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf  $R = 0.058$ ;  $R_w = 0.057$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54756, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] R. Luckenbach: *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Thieme, Stuttgart 1973.  
 [12] Übersichtsartikel über Cycloadditionen mit Tetracyanethylen, beispielsweise: A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1987, 749.  
 [13] Zum Beispiel: a) J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 620; b) M. Brown, R. E. Benson, *ibid.* 31 (1966) 3849; c) Y. D. Samuilov, S. E. Soloveva, A. I. Kononov, *Zh. Obshch. Khim.* 50 (1980) 138; d) K. Burger, H. Schickaneder, M. Prinzel, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1976, 30.  
 [14] a) K. Burger, H. Goth, *Angew. Chem.* 92 (1980) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 810; b) K. Burger, H. Goth, W. Schöntag, *J. Firl, Tetrahedron* 38 (1982) 287.  
 [15] Zum Beispiel: a) G. Schöning, O. Glemser, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2960; b) *ibid.* 110 (1977) 1148; c) V. P. Kukhar, T. N. Kasheva, *Zh. Obshch. Khim.* 46 (1976) 239; d) M. Meyer, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1119.

## Isomerisiert oder decarboxyliert protoniertes Oxetanon? Ein Vergleich experimenteller und theoretischer Befunde\*\*

Von Gregorio Asensio\*, Miguel A. Miranda\*, Julia Perez-Prieto, Maria J. Sabater und Antonio Simón-Fuentes

Die Decarboxylierung von 2-Oxetanonen ist eine allgemeine und sehr nützliche Methode zur stereospezifischen Synthese von Olefinen und verläuft in neutralen organischen Lösungsmitteln unter vollständiger Retention der Konfiguration<sup>[1]</sup>. In Gegenwart einer Säure als Katalysator dagegen decarboxylieren *cis*-3,4-disubstituierte 2-Oxetanone unter vollständiger Inversion der Konfiguration und mit beträchtlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit<sup>[2]</sup>. Neueste Rechnungen<sup>[3]</sup> zur Decarboxylierung von 2-Oxetanon, das am Carbonylsauerstoffatom protoniert ist ( $1H^+$ ), als Modell für die säurekatalysierte Thermolyse scheinen einen Reaktionsverlauf über ein Carbenium-Ion ( $2H^+$ ) zu stützen. Es wird angenommen, daß  $2H^+$  in Ethylen und protoniertes Kohlendioxid fragmentiert. Wir beschlossen daher, bei unseren



[\*] Prof. Dr. G. Asensio, Prof. Dr. M. A. Miranda, Dr. J. Perez-Prieto, M. J. Sabater, Dr. A. Simón-Fuentes  
 Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia  
 Avda. Blasco Ibañez, 13, E-46010-Valencia (Spanien)

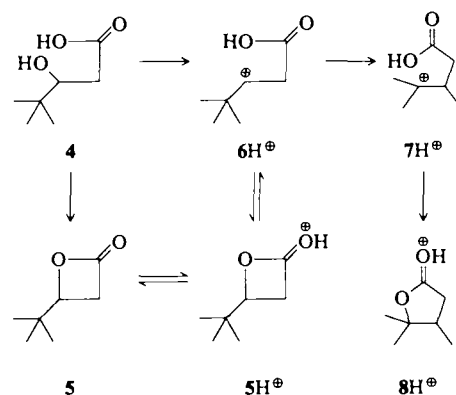
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, Grant-Nr. PB87-0989) gefördert.

Untersuchungen zur Thermolyse protonierter Carbonylverbindungen<sup>[4]</sup> auch das Verhalten der Stammverbindung 2-Oxetanon 1 in konzentrierter Schwefelsäure genauer zu studieren, um Informationen über die Rolle kationischer Spezies bei der Decarboxylierung und die Wahrscheinlichkeit der angenommenen  $C_3$ - $C_4$ -Fragmentierung in Ethylen und protoniertes Kohlendioxid von  $2H^+$  zu erhalten.

Das protonierte Lacton  $1H^+$ <sup>[5]</sup> wurde über einen Temperaturbereich von 30 bis 150 °C und einen Zeitraum von mehreren Tagen untersucht, indem von der in einem thermostatisierten Bad aufbewahrten schwefelsauren Lösung in regelmäßigen Abständen  $^1H$ -NMR-Spektren aufgenommen wurden. Dabei konnte keine Bildung von Ethylen beobachtet werden<sup>[6]</sup>. Statt dessen stellte sich ein Gleichgewicht<sup>[7]</sup> zwischen *O*-protoniertem 2-Oxetanon  $1H^+$  und *O*-protonierter Acrylsäure  $3H^+$  ein<sup>[8]</sup>.

Wenn man  $3H^+$  direkt durch Protonierung von Acrylsäure 3 in konzentrierter Schwefelsäure erzeugt und gemäß den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen behandelt, erhält man dieselben Gleichgewichtsmischungen aus  $1H^+$  und  $3H^+$ , wie wenn man von  $1H^+$  ausgeht. Auch bei längerem Erhitzen auf 150 °C entstehen keine Polymere<sup>[9]</sup>, wie durch Zugabe von Methansulfonsäure als internem Standard für die Integration der  $^1H$ -NMR-Spektren gezeigt werden konnte. Diese Ergebnisse stützen eindeutig das intermediäre Auftreten des Kations  $2H^+$ , das aber in krassem Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen<sup>[3]</sup> nicht decarboxyliert.

Um die Möglichkeit eines alternativen Reaktionsweges ohne  $2H^+$  als Intermediat (d. h.  $E_2$ -Eliminierung ausgehend von  $1H^+$ , konjugate Addition ausgehend von  $3H^+$ ) auszuschließen, untersuchten wir auch das *tert*-butylsubstituierte Oxetanon 5 und seinen Vorläufer, die  $\beta$ -Hydroxycarbonsäure 4<sup>[10]</sup>. Wir nahmen an, daß sich das zu  $2H^+$  analoge Kation  $6H^+$ , sofern es gebildet würde, zum tertiären Kation  $7H^+$  umlagern würde. Tatsächlich lieferte 4 ebenso wie 5 nach dem Lösen in Schwefelsäure bei Raumtemperatur quantitativ *O*-protoniertes, durch Umlagerung entstandenes 4,5,5-Trimethyl- $\gamma$ -butyrolacton  $8H^+$ <sup>[11]</sup>.



Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  für die Umwandlung von *O*-protoniertem Oxetanon  $1H^+$  in *O*-protonierte Acrylsäure  $3H^+$  ist sehr klein<sup>[7]</sup>. Deshalb ist leicht zu verstehen, daß anstelle der vorhergesagten Fragmentierung von  $1H^+$  in Ethylen und protoniertes Kohlendioxid die Isomerisierung  $1H^+ \rightleftharpoons 3H^+$  stattfindet; die Fragmentierung von  $1H^+$  dagegen wäre eine stark endotherme Reaktion<sup>[3]</sup>.

Allerdings muß berücksichtigt werden, daß sich die experimentellen Ergebnisse auf Lösungen, die Berechnungen dagegen auf die Gasphase beziehen. Aus diesem Grund wurde ein CI-Massenspektrum von 1 aufgenommen, da das Fragmenten-