

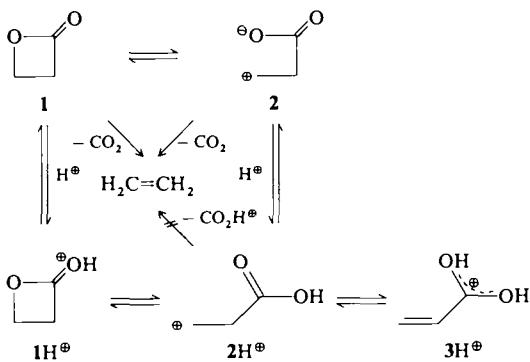
stoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Elektronendichtebestimmungen lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf $R = 0.058$; $R_w = 0.057$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum 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. Samulov, S. E. Soloveva, A. I. Konovalov, *Zh. Obshch. Khim.* 50 (1980) 138; d) K. Burger, H. Schickaneder, M. Prinzel, *Justus Liebigs 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 Pérez-Prieto, María 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^[1]. In Gegenwart einer Säure als Katalysator dagegen decarboxylieren *cis*-3,4-disubstituierte 2-Oxetanone unter vollständiger Inversion der Konfiguration und mit beträchtlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit^[2]. Neueste Rechnungen^[3] zur Decarboxylierung von 2-Oxetanon, das am Carbonylsauerstoffatom protoniert ist (1H^{\oplus}), als Modell für die säurekatalysierte Thermolyse scheinen einen Reaktionsverlauf über ein Carbenium-Ion (2H^{\oplus}) zu stützen. Es wird angenommen, daß 2H^{\oplus} in Ethylen und protoniertes Kohlendioxid fragmentiert. Wir beschlossen daher, bei unseren



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

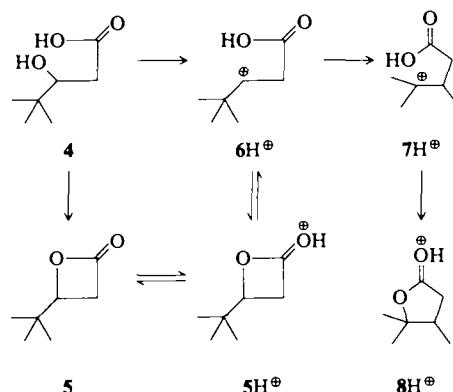
[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, Grant-Nr. PB87-0989) gefördert.

Untersuchungen zur Thermolyse protonierter Carbonylverbindungen^[4] 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 $\text{C}_3\text{--C}_4$ -Fragmentierung in Ethylen und protoniertes Kohlendioxid von 2H^{\oplus} zu erhalten.

Das protonierte Lacton 1H^{\oplus} ^[5] 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^[6]. Statt dessen stellte sich ein Gleichgewicht^[7] zwischen *O*-protoniertem 2-Oxetanon 1H^{\oplus} und *O*-protonierter Acrylsäure 3H^{\oplus} ein^[8].

Wenn man 3H^{\oplus} direkt durch Protonierung von Acrylsäure 3 in konzentrierter Schwefelsäure erzeugt und gemäß den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen behandelt, erhält man dieselben Gleichgewichtsmischungen aus 1H^{\oplus} und 3H^{\oplus} , wie wenn man von 1H^{\oplus} ausgeht. Auch bei längerem Erhitzen auf 150 °C entstehen keine Polymere^[9], 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^{\oplus} , das aber in krassem Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen^[3] nicht decarboxyliert.

Um die Möglichkeit eines alternativen Reaktionsweges ohne 2H^{\oplus} als Intermediat (d.h. E_2 -Eliminierung ausgehend von 1H^{\oplus} , konjugate Addition ausgehend von 3H^{\oplus}) auszuschließen, untersuchten wir auch das *tert*-butylsubstituierte Oxetanon 5 und seinen Vorläufer, die β -Hydroxycarbonsäure 4^[10]. Wir nahmen an, daß sich das zu 2H^{\oplus} analoge Kation 6H^{\oplus} , sofern es gebildet würde, zum *tertiären* Kation 7H^{\oplus} 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- γ -butyrolacton 8H^{\oplus} ^[11].



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

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 Fragmen-

tierungsverhalten des ($M + 1$)-Peaks dem Verhalten des entsprechenden Ions in der Gasphase ähnelt^[4]. In diesem Massenspektrum ist der Peak mit m/z 73, der sich aus den Beiträgen der isobaren Ionen 1H^{\oplus} und 3H^{\oplus} zusammensetzt, der intensivste. Die Dehydratisierung von 3H^{\oplus} zum korrespondierenden Acylum-Ion erklärt den Peak bei m/z 55 (5%). Ebenfalls mit 5% tritt ein Peak bei m/z 45 auf, der protoniertem Kohlendioxid zugeordnet werden kann. Dies bedeutet, daß unter den drastischen Bedingungen im Massenspektrometer die theoretisch vorhergesagte Spaltung von 1H^{\oplus} in geringem Maße tatsächlich stattfindet. Allerdings spielt eine alternative Reaktionsmöglichkeit von 1H^{\oplus} , die formale [2 + 2]-Cycloreversion unter Bildung von protoniertem Keten (m/z 43 (21%)), unter diesen Bedingungen eine sehr viel bedeutendere Rolle. Diese Fragmentierung ist auch in Lösung nachgewiesen worden^[9].

Es konnte also gezeigt werden, daß die einzige wesentliche Reaktion von 1H^{\oplus} in konzentrierter Schwefelsäure die Isomerisierung zu *O*-protonierter Acrylsäure 3H^{\oplus} ist und daß sie über das intermediär auftretende 2H^{\oplus} abläuft, das entgegen früheren Vorhersagen^[3] nicht decarboxyliert. Diese Befunde könnten in Verbindung mit der berichteten inversen Stereospezifität und höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Decarboxylierung von 3,4-disubstituierten 2-Oxetanonen in Gegenwart katalytischer Mengen Säure^[2] von Interesse sein. Unter diesen Bedingungen befindet sich 2H^{\oplus} (oder die entsprechende substituierte Spezies) im Gleichgewicht mit dem Zwitterion **2**. Es ist vernünftig anzunehmen, daß schnelle Rotationen um C-C-Bindungen auf der Stufe von 2H^{\oplus} stattfinden, weil hier die 1,4-Wechselwirkungen schwächer sind, während Decarboxylierung von **2** ausgehen dürfte, wie es für die neutrale Verbindung **1** postuliert wurde^[1b,c].

Eingegangen am 11. August 1989,
veränderte Fassung am 8. Juni 1990 [Z 3492]

- [1] a) W. Adam, J. Baeza, J. C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2000; b) J. Mulzer, M. Zippel, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 751; c) J. Mulzer, M. Zippel, G. Büntrup, *Angew. Chem.* **92** (1980) 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 465; d) W. Adam, L. A. Arias Encarnación, *Synthesis* **1979**, 388; e) W. Adam, G. Martínez, J. Thompson, F. Yany, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3359; f) N. S. Isaacs, A. N. Laila, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2897.

[2] J. Mulzer, M. Zippel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 891.

[3] A. Moyano, M. A. Pericás, E. Valentí, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 573.

[4] a) A. M. Amat, G. Asensio, M. J. Castelló, M. A. Miranda, A. Simón-Fuentes, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4790; b) A. M. Amat, G. Asensio, M. A. Miranda, M. J. Sabater, A. Simón-Fuentes, *ibid.* **53** (1988) 5480.

[5] Spektroskopische Daten für 1H^\oplus : $^1\text{H-NMR}$ (96proz. H_2SO_4 , 80 MHz, 30°C): $\delta = 3.2$ (t; 2H), 4.5 (t; 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (96proz. H_2SO_4 , 20 MHz): $\delta = 187.5$ (s), 67.3(t), 34.1(t).

[6] Unter diesen Bedingungen würde das Ethylen als (2-Hydroxyethyl)sulfonsäure (Isethionsäure) abgefangen: W. Adam, M. A. Miranda, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 5498.

[7] Die gemessenen Werte für die Gleichgewichtskonstante K liegen nahe 1.0 und zeigen innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Das Gleichgewicht wurde nach etwa 80 h bei 60°C oder nach 1 h bei 150°C erreicht. Ein K von ca. 1 bedeutet $\Delta G^\ominus \approx 0$.

[8] G. A. Olah, M. Calin, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 405. In zusätzlichen Experimenten beobachteten wir unterhalb von 30°C keine wechselseitige Umwandlung von 1H^\oplus und 3H^\oplus . Dies ist in Einklang mit Olahs Feststellung, daß 3H^\oplus bei -78°C in Supersäure eine stabile Spezies ist.

[9] Neben 1H^\oplus und 3H^\oplus wurden auch kleine Mengen (ca. 4%) protonierter Essigsäure, wohl gebildet aus protoniertem Keten, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.

[10] T. H. Black, J. A. Hall, R. G. Sheu, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2371.

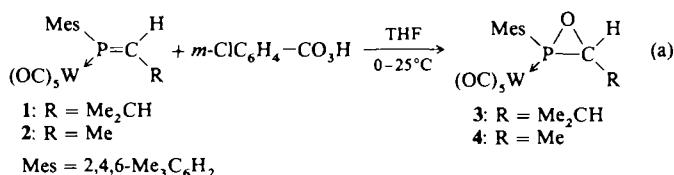
[11] Spektroskopische Daten für 8H^\oplus : $^1\text{H-NMR}$ (96proz. H_2SO_4 , 80 MHz): $\delta = 3.5-2.5$ (m; 3H), 1.7 (s; 3H), 1.5 (s; 3H), 1.1 (d; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (96proz. H_2SO_4 , 20 MHz): $\delta = 195.2$ (s), 113.1(s), 39.9(t), 38.8(d), 26.2(q), 20.7(q), 13.0(q).

Epoxidation der P-C-Doppelbindung von Phosphaalken-Komplexen: Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Oxaphosphiran-Komplexes

Von Siegfried Bauer, Angela Marinetti, Louis Ricard und
François Mathey*

Wegen seiner Analogie zum Oxiran-Ring ist der Oxaphosphiran-Ring von besonderem Interesse. Bisher wurde allerdings nur ein einziges Oxaphosphiran, das durch [2 + 1]-Cycloaddition von Hexafluoraceton an ein sterisch anspruchsvolles Amino-imino-phosphan erhalten wurde, spektroskopisch charakterisiert¹¹⁾. Die direkte Epoxidation der P-C-Doppelbindung von Phosphaalkenen würde einen wesentlich besseren Zugang zu Oxaphosphiranen ermöglichen. Freie Phosphaalkene werden jedoch bevorzugt am Phosphor oxidiert²⁾. Es lag daher nahe, das freie Elektronenpaar am Phosphor zu blockieren und das Oxidationsverhalten einer Reihe von *P*-komplexierten Phosphaalkenen zu untersuchen.

Komplex 1, ausgehend vom entsprechenden Aldehyd über die „Phospha-Wittig“-Reaktion^[3] leicht zu erhalten, wurde direkt mit *m*-Chlorperbenzoësäure in THF quantitativ zum entsprechenden Oxaphosphiran 3^[4] [Gl. (a)] oxidiert.



Die Kristallstrukturanalyse von 3^[5] (Abb. 1) bestätigt das Vorliegen eines Oxaphosphiran-Ringes. Der Winkel C1-P-O2 liegt mit 50.9(2)° nahe dem Wert, der in einem Phosphi-

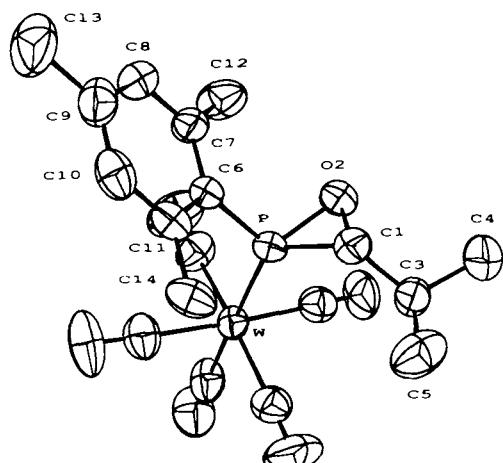


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [5]. Die Ellipsoide umhüllen 50% der Elektronendichte. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-P 2.443(1), P-O2 1.657(4), P-C1 1.778(6), P-C6 1.819(5), O2-C1 1.480(7), C1-C3 1.505(8); W-P-O2 120.7(2), W-P-C1 128.7(2), W-P-C6 122.1(2), O2-P-C1 50.9(2), O2-P-C6 106.3(2), C1-C6 106.5(3), P-O2-C1 68.8(3), P-C1-O2 60.3(3), P-C1-C3 125.7(4), O2-C1-C3 114.9(5).

[*] Prof. Dr. F. Mathey, S. Bauer, Dr. A. Marinetti, Dr. L. Ricard
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
DCPH, Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)