

Ether unter vermindertem Druck abgezogen und (3) im Kugelrohrapparat destilliert. Ausbeute 1.1 g (91%) (3),  $K_p = 140-150^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ .

(4) und (5): Zu einer Lösung von 0.91 g (3 mmol) (3) und 0.66 g (6.2 mmol) 2,6-Lutidin in 10 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.37 g (3.1 mmol)  $\text{SOCl}_2$  in 4 mL Toluol gegeben. Nach 16 h fügte man ca. 20 mL Ether hinzu, schüttelte mit ca. 15-20 mL Wasser aus, trocknete über  $\text{MgSO}_4$ , zog das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und destillierte im Kugelrohrapparat. Ausbeute 0.75 g (88%) (4) und (5) im Verhältnis 80:20,  $K_p = 130-140^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ .

(6): 0.52 g (1.8 mmol) (4) und (5) wurden bei Raumtemperatur 30 h mit 14.4 mL (3.6 mmol) 0.25 N HCl gerührt. Man extrahierte einmal mit Ether, engte die wäßrige Phase unter vermindertem Druck auf ca. 1-2 mL ein (Badtemperatur 60-80°C), überschichtete mit ca. 10 mL Ether und gab unter kräftigem Schütteln konz. Ammoniaklösung bis  $\text{pH}=8-10$  hinzu, trennte die Etherphase ab und extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether. Die vereinigten Etherlösungen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, der Ether wurde unter vermindertem Druck abgezogen und (6) im Kugelrohrapparat destilliert. Ausbeute 0.22 g (64%, bezogen auf das Isomerengemisch (4) und (5)),  $K_p = 100-110^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -62.1$  ( $c=0.6$ , Ethanol), Enantiomerenreinheit > 95%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.83$  (s,  $\text{NH}_2$ ), 3.71 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 4.54 (s,  $\alpha\text{-H}$ ), 5.34 und 5.43 (2s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 7.25-7.49 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Eingegangen am 10. April 1981 [Z 891]

- [1] B. W. Metcalf, K. Jund, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3689; R. R. Rando, *Acc. Chem. Res.* 8, 281 (1975).
- [2] Vgl. W. J. Greenlee, D. Taub, A. A. Pachett, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3999; B. W. Metcalf, E. Bonilauri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 914; W. Steglich, H. Wegmann, *Synthesis* 1980, 481; I. Hoppe, U. Schöllkopf, *ibid.* 1981, 646.
- [3] R. V. J. Chari, J. Wemple, *Tetrahedron Lett.* 1979, 111.
- [4] U. Schöllkopf, U. Groth, K. O. Westphalen, C. Deug, *Synthesis* 1981, im Druck und frühere Mitteilungen dieser Serie.
- [5] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93, 793 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 798 (1981).
- [6] Vgl. U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, K.-O. Westphalen, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 696; U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* 91, 922 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 863 (1979); A. K. Bose, M. S. Manhas, R. V. Tawares, J. M. van der Veen, H. Fujiwara, *Heterocycles* 7, 1227 (1977).
- [7] > 95% nehmen wir an, wenn nur ein Enantiomer  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Eu(hfc), anhand des  $\text{OCH}_3$ -Signals nachweisbar ist.
- [8] Zur Synthese dieser Aminosäure (D-Isodehydrovalin) aus Methyl-2-aminoacrylat mit Racematspaltung und ihrer Verwendung zur Penicillinsynthese vgl. E. J. Baldwin, M. A. Christie, S. B. Haber, L. I. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3045 (1976).

## Struktureigenschaften der Phosphoroxide im festen Aggregatzustand<sup>[\*\*]</sup>

Von Martin Jansen, Marlen Voss und Hans-Jörg Deiseroth<sup>[\*]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Reihe der Phosphoroxide  $\text{P}_4\text{O}_{6+n}$  ( $n=0-4$ ) ist in idealer Weise geeignet, den gegenseitigen Einfluß von

dreiwertigem und fünfwertigem Phosphor bei praktisch gleichbleibender Umgebung auf ihre Bindungseigenschaften zu studieren (z. B. durch Vergleich von Bindungslängen und -winkeln). Besonderes Interesse kommt hierbei den Kristallstrukturen der Endglieder  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{P}_4\text{O}_6$  zu, von denen Phosphor(III)-oxid das letzte binäre Phosphoroxid ist, dessen Struktur im festen Zustand noch nicht untersucht wurde. Die Abmessungen des  $\text{P}_4\text{O}_6$ -Moleküls in der Gasphase<sup>[1]</sup> sind mit den bisher vorliegenden, an kristallinem  $\text{P}_4\text{O}_7$ <sup>[2]</sup>,  $\text{P}_4\text{O}_8$ <sup>[3]</sup> und  $\text{P}_4\text{O}_9$ <sup>[4]</sup> bestimmten Strukturdaten nicht unmittelbar vergleichbar.

Einkristalle von  $\text{P}_4\text{O}_6$  wurden aus der Schmelze ( $F_p = 23^\circ\text{C}$ ) auf einem Diffraktometer<sup>[5]</sup> gezogen. Dazu wurde ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) bis zur Höhe von ca. 20 mm unter Argon mit flüssigem  $\text{P}_4\text{O}_6$  gefüllt, abgeschmolzen und auf dem Diffraktometer zentriert. Die Kapillare ragte durch eine beheizte Metallblende ( $+30^\circ\text{C}$ ) mit ihrer Spitze in einen gekühlten Gasstrom ( $-20^\circ\text{C}$ ). Durch langsames Verschieben der Metallblende ließ sich erreichen, daß Teile der Flüssigkeitssäule einkristallin erstarnten. Die Datensammlung erfolgte bei  $-5^\circ\text{C}$ .

Die Kristallstruktur<sup>[6]</sup> enthält molekulare Gruppen  $\text{P}_4\text{O}_6$  mit der Lagesymmetrie  $m$ ; die Spiegelebene verläuft durch  $\text{P}1$ ,  $\text{P}2$ ,  $\text{O}1$  und  $\text{O}4$  (vgl. Abb. 1). Eine nähere Analyse der geometrischen Gegebenheiten zeigt, daß innerhalb der Fehlerngrenzen der Strukturbestimmung die Punktgruppe  $\text{T}_d$  vorliegt. Die Bindungslängen, unkorrigierte ebenso wie auf den Effekt der Libration starrer Gruppen korrigierte, sind signifikant größer als diejenigen in gasförmigem  $\text{P}_4\text{O}_6$ <sup>[1]</sup>. Wir führen dies auf die stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen im festen Aggregatzustand zurück, die nach den kürzesten intermolekularen Kontaktten  $[d(\text{O}-\text{O}) = 319 \text{ pm}]$  vom van-der-Waals-Typ sein dürften. Nunmehr nehmen die  $\text{P}-\text{O}$ -Abstände in den  $\text{P}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{III}}$ -Brücken in der Reihe  $\text{P}_4\text{O}_6 - \text{P}_4\text{O}_7 - \text{P}_4\text{O}_8$  monoton von 166 über 164 bis 163 pm ab. In ähnlicher Weise ändern sich die Bindungslängen  $\text{P}^{\text{V}}-\text{O}(\text{terminal})$  von  $\text{P}_4\text{O}_7$  (145 pm) bis  $\text{P}_4\text{O}_9$  (141 pm). Die Abstandsverringerung ist erklärbar durch die Annahme zunehmender effektiver Ladungen an den dreiwertigen Phosphoratomen mit zunehmender Anzahl fünfwertiger Phosphoratome im Molekül oder durch eine Verringerung der effektiven Ladungen an  $\text{P}^{\text{V}}$  mit wachsendem  $\text{P}^{\text{III}}$ -Anteil. Diese Deutung ist in Einklang mit den an  $\text{P}_4\text{O}_6\text{E}_n$  ( $\text{E}=\text{O, S, Se}; n=1-4$ ) bestimmten Verschiebungen des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals<sup>[7]</sup>.

Es ist erstaunlich, daß  $\text{P}_4\text{O}_6$ , ein Paradebeispiel für eine „umhüllte“ Verbindung, zwar mit einem relativ niedrigen Schmelzpunkt und einem hohen Dampfdruck erwartete

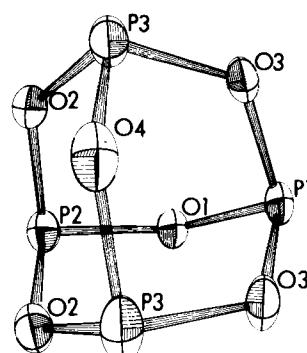


Abb. 1. Perspektivische Darstellung eines  $\text{P}_4\text{O}_6$ -Moleküls. Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $\text{P}_4\text{O}_6$  (maximale Standardabweichung: 0.4 pm): a) fest:  $\text{P}1-\text{O}1(\text{O}3) = 165.8$  (165.8),  $\text{P}2-\text{O}1(\text{O}2) = 165.9$  (165.9),  $\text{P}3-\text{O}2(\text{O}3) = 165.9$  (164.6),  $\text{P}4-\text{O}4 = 165.6$  (mit Librationskorrektur);  $\text{P}-\text{O}-\text{P} = 127.0$ ,  $\text{O}-\text{P}-\text{O} = 99.5$ . - b) gasförmig [1]:  $\text{P}-\text{O} = 163.8$ ;  $\text{P}-\text{O}-\text{P} = 126.4$ ,  $\text{O}-\text{P}-\text{O} = 99.8$ .

[\*] Prof. Dr. M. Jansen [\*], Dipl.-Chem. M. Voss  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen  
Dr. H.-J. Deiseroth  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse:  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG ( $\text{P}_4\text{O}_6$  vom Werk Knapsack) unterstützt.

physikalische Eigenschaften aufweist, jedoch *keine* plastische Phase bildet: unmittelbar am Erstarrungspunkt ( $23^{\circ}\text{C}$ ) entsteht vollständig geordnetes  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Damit ergibt sich ein auffälliger, zunächst nicht erklärbarer Gegensatz zu  $\text{P}_4$ , das bei höherem Schmelzpunkt ( $44^{\circ}\text{C}$ ) in einem weiten Temperaturbereich plastisch-kristallin existiert.

Eingegangen am 2. März 1981 [Z 899]

- [1] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, K. H. Jost, *Trans. Faraday Soc.* 65, 1219 (1969).
- [2] M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* 93, 120 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 100 (1981); K. H. Jost, M. Schneider, *Acta Crystallogr. B* 37, 222 (1981).
- [3] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* 21, 34 (1966).
- [4] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* 17, 1593 (1964); B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, A. Haaland, *Trans. Faraday Soc.* 63, 836 (1967).
- [5] A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423, 203 (1976).
- [6]  $\text{P}_2/\text{m}$ ,  $a=643.0$ ,  $b=788.7$ ,  $c=681.2$  pm,  $\beta=106.01^{\circ}$ ,  $Z=2$ ; 1277 beobachtete Intensitäten (Diffaktometerdaten),  $R=0.087$ .
- [7] M. Walker, D. Recknagel, J. Mills, *Inorg. Chem.* 18, 2792 (1979).

## Umlagerung bicyclischer Diazhen-N-oxide: Selektive Spaltung der C—NO-Bindung<sup>[\*\*]</sup>

Von Henrik Olsen und Jean F. M. Oth<sup>[\*]</sup>

Die thermische  $\text{N}_2$ -Abspaltung aus dem bicyclischen Diazhen (1) ist – wie *Berson* et al. zeigten – von einer Umlagerung zum Isomer (4) begleitet<sup>[1a]</sup>. Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktion und MO-Betrachtungen ergaben, daß die Thermolyse über das Diradikal (2) verläuft<sup>[1]</sup>. Wir berichten über die thermische Isomerisierung der analogen Diazhen-N-oxide (5)–(7).

Werden entgaste Lösungen von (5) in Pyrex-Ampullen erhitzt, so entsteht quantitativ das Isomer (8a), für das eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt<sup>[2]</sup>. Ein Gemisch der Dia stereomere (6) ergibt bei Thermolyse ein Gemisch der Dia stereomere (9)<sup>[3]</sup>. Obwohl die genaue Stereochemie der Methyl- und Phenylgruppe in (6) und (9) nicht festzustellen

ist, deuten doch die vor und nach der Umsetzung registrierten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren darauf hin, daß jedes Stereo isomer jeweils nur ein Produkt liefert: in allen Fällen ist das molare Verhältnis der Produkte gleich dem der Edukte. Die Thermolyse von (7) führt zu einem Gleichgewichts gemisch von (7) und (10)<sup>[3]</sup> ( $K_{(10)/(7)}=1.75$  bei  $134.6^{\circ}\text{C}$ ).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und freie Reaktionsenthalpien der Isomerisierungen von (5)–(7) in  $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$  bei  $134.6^{\circ}\text{C}$ .

Verbindung	$k \cdot 10^5$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^+$ [kcal/mol]
(5)	2.6	32.6
(6a)	3.8	32.3
(6b)	4.9	32.1
(7)	9.6	31.6

Tabelle 2. Der Einfluß von Solvenceigenschaften und Temperatur auf die thermische Isomerisierung von (5).

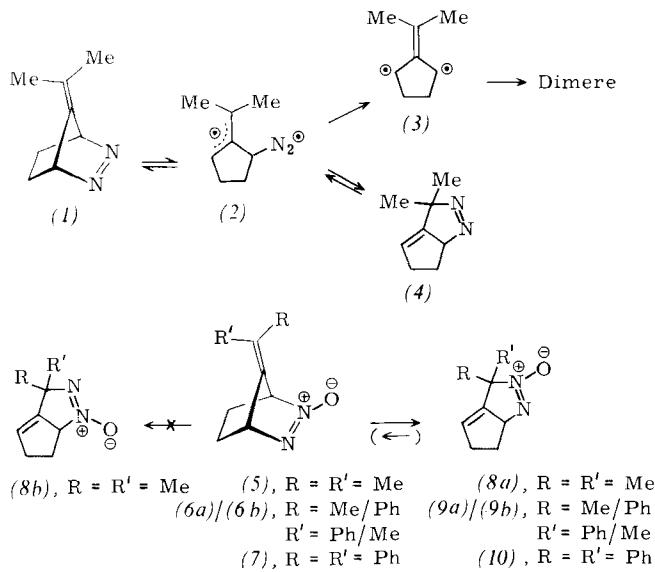
Solvans	$E_t$	$k \cdot 10^5$ [s <sup>-1</sup> ] [a]	$\Delta H^+$ [kcal/mol] [b, c]	$\Delta S^+$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] [b, c]
$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	33.9	21.6	—	—
$[\text{D}_8]\text{Dioxan}$	36	12.0	$33.6 \pm 1.9$	$8.9 \pm 4.4$
$\text{CD}_3\text{CN}$	46	4.5	—	—

[a] Bei  $150.5^{\circ}\text{C}$ . [b] Bei  $25^{\circ}\text{C}$ . [c] Die Werte sind mit Standardabweichungen angegeben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von (5)–(7) wurden bei  $134.6^{\circ}\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$  gemessen (Tabelle 1). Den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittelleigenschaften auf die Isomerisierung (5)–(8a) gibt Tabelle 2 wieder. Die Geschwindigkeit des Verschwindens der Edukte (5)–(7) – Reaktionen erster Ordnung – wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

Für die Umlagerungen sind mehrere Mechanismen denkbar: sie können entweder konzertiert verlaufen, oder es treten diradikalische oder zwitterionische Zwischenstufen (11a) bzw. (11b, c) auf. Folgende Hinweise machen es wahrscheinlich, daß das Diradikal (11a) involviert ist: 1) Die Geschwindigkeit der Isomerisierung von (5) hängt nicht von der Polarität des Solvens ab, d. h. zwitterionische Zwischenstufen sind unwahrscheinlich. 2) Die Aktivierungsentropie der Isomerisierung von (5) ist stark positiv ( $\Delta S^+ = 8.7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); dies deutet auf einen flexiblen Übergangszustand hin und nicht auf den starren eines pericyclischen Prozesses. 3) Bei  $140^{\circ}\text{C}$  lagern sich die Verbindungen (5)–(7) fast genauso schnell um wie die Triazolidindion-Derivate (12)–(14), was auf einen ähnlichen Mechanismus schließen läßt. Die Isomerisierungen von (12)–(14), die ebenfalls Reaktionen erster Ordnung sind, führen über eine gemeinsame Zwischenstufe – ein Diradikal – zu zwei Produkten: zu einem Isomer mit einem anellierten Triazolidindion und zu einem durch H-Abstraktion entstandenen Isomer<sup>[4]</sup>.

Nach allen NMR-Daten entsteht bei der Thermolyse von (5) nur (8a); (8b) könnte höchstens in einem Anteil



[\*] Dr. H. Olsen [†], Prof. Dr. J. F. M. Oth  
Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[†] Korrespondenzautor. Neue Adresse:  
Teknologisk Institut  
Gregersensvej, DK-2630 Tåstrup (Dänemark)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

