

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

(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) 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 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, $K_p = 130\text{--}140^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$.

(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 $60\text{--}80^\circ\text{C}$), überschichtete mit ca. 10 mL Ether und gab unter kräftigem Schütteln konz. Ammoniaklösung bis $\text{pH} = 8\text{--}10$ hinzu, trennte die Etherphase ab und extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether. Die vereinigten Etherlösungen wurden über 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)), $K_p = 100\text{--}110^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$, $[\alpha]_D^{20} = -62.1$ ($c = 0.6$, Ethanol), Enantiomerenreinheit $> 95\%$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (s, NH_2), 3.71 (s, OCH_3), 4.54 (s, $\alpha\text{-H}$), 5.34 und 5.43 (2s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7.25–7.49 (m, C_6H_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. Bonilavri, *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. Fuijwara, *Heterocycles* 7, 1227 (1977).
- [7] $> 95\%$ nehmen wir an, wenn nur ein Enantiomer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Eu(hfc)_3 anhand des 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^[**]

Von Martin Jansen, Marlen Voss und
Hans-Jörg Deiseroth^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Reihe der Phosphoroxide P_4O_{6+n} ($n = 0\text{--}4$) ist in idealer Weise geeignet, den gegenseitigen Einfluß von

[*] 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 (P_4O_6 vom Werk Knapsack) unterstützt.

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 P_4O_{10} und P_4O_6 zu, von denen Phosphor(III)-oxid das letzte binäre Phosphoroxid ist, dessen Struktur im festen Zustand noch nicht untersucht wurde. Die Abmessungen des P_4O_6 -Moleküls in der Gasphase^[1] sind mit den bisher vorliegenden, an kristallinem P_4O_7 ^[2], P_4O_8 ^[3] und P_4O_9 ^[4] bestimmten Strukturdaten nicht unmittelbar vergleichbar.

Einkristalle von P_4O_6 wurden aus der Schmelze ($T_p = 23^\circ\text{C}$) auf einem Diffraktometer^[5] gezogen. Dazu wurde ein Markröhrchen ($\varnothing = 0.3\text{ mm}$) bis zur Höhe von ca. 20 mm unter Argon mit flüssigem P_4O_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°C). Durch langsames Verschieben der Metallblende ließ sich erreichen, daß Teile der Flüssigkeitssäule einkristallin erstarrten. Die Datensammlung erfolgte bei -5°C .

Die Kristallstruktur^[6] enthält molekulare Gruppen P_4O_6 mit der Lagesymmetrie m ; die Spiegelebene verläuft durch P1, P2, O1 und O4 (vgl. Abb. 1). Eine nähere Analyse der geometrischen Gegebenheiten zeigt, daß innerhalb der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung die Punktgruppe T_d vorliegt. Die Bindungslängen, unkorrigierte ebenso wie auf den Effekt der Libration starrer Gruppen korrigierte, sind signifikant größer als diejenigen in gasförmigem P_4O_6 ^[1]. Wir führen dies auf die stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen im festen Aggregatzustand zurück, die nach den kürzesten intermolekularen Kontakten [$d(\text{O} \cdots \text{O}) = 319\text{ pm}$] vom van-der-Waals-Typ sein dürften. Nunmehr nehmen die P—O-Abstände in den $\text{P}^{\text{III}}\text{—O—P}^{\text{III}}$ -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 P_4O_7 (145 pm) bis P_4O_9 (141 pm). Die Abstandsverringerng 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 P^{V} mit wachsendem P^{III} -Anteil. Diese Deutung ist in Einklang mit den an $\text{P}_4\text{O}_6\text{E}_n$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; n = 1\text{--}4$) bestimmten Verschiebungen des $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals^[7].

Es ist erstaunlich, daß P_4O_6 , ein Paradebeispiel für eine „umhüllte“ Verbindung, zwar mit einem relativ niedrigen Schmelzpunkt und einem hohen Dampfdruck erwartete

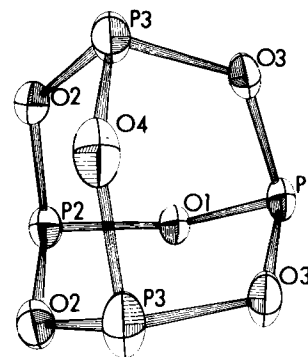


Abb. 1. Perspektivische Darstellung eines P_4O_6 -Moleküls. Abstände [pm] und Winkel $^\circ$ in P_4O_6 (maximale Standardabweichung: 0.4 pm): a) fest: P1—O1(O3) 165.8 (165.8), P2—O1(O2) 165.9 (165.9), P3—O2(O3) 165.9 (164.6), P3—O4 (165.6 (mit Librationskorrektur)), P—O—P 127.0, O—P—O 99.5. – b) gasförmig [1]: P—O 163.8; P—O—P = 126.4, O—P—O 99.8.

physikalische Eigenschaften aufweist, jedoch *keine* plastische Phase bildet: unmittelbar am Erstarrungspunkt (23 °C) entsteht vollständig geordnetes P₄O₆. Damit ergibt sich ein auffälliger, zunächst nicht erklärbarer Gegensatz zu P₄, das bei höherem Schmelzpunkt (44 °C) in einem weiten Temperaturbereich plastisch-kristallin existiert.

Eingegangen am 2. März 1981 [Z 899]

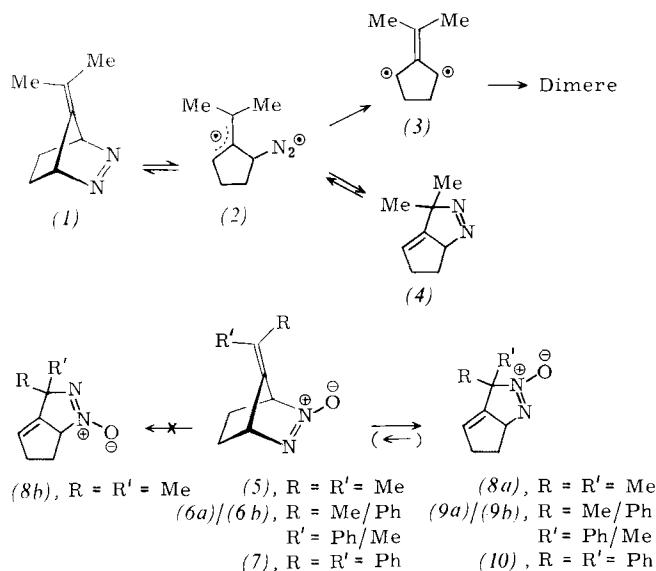
- [1] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, K. H. Jost, Trans. Faraday Soc. 65, 1219 (1969).
 [2] M. Jansen, M. Voss, Angew. Chem. 93, 120 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 100 (1981); K. H. Jost, M. Schneider, Acta Crystallogr. B 37, 222 (1981).
 [3] K. H. Jost, Acta Crystallogr. 21, 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] P₂/m, *a* = 643.0, *b* = 788.7, *c* = 681.2 pm, β = 106.01°, *Z* = 2; 1277 beobachtete Intensitäten (Diffraktometerdaten), *R* = 0.087.
 [7] M. Walker, D. Reckenpaugh, J. Mills, Inorg. Chem. 18, 2792 (1979).

Umlagerung bicyclischer Diazen-*N*-oxide: Selektive Spaltung der C—NO-Bindung^[**]

Von Henrik Olsen und Jean F. M. Oth^[*]

Die thermische N₂-Abspaltung aus dem bicyclischen Diazen (1) ist – wie Berson et al. zeigten – von einer Umlagerung zum Isomer (4) begleitet^[1a]. Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktion und MO-Betrachtungen ergaben, daß die Thermolyse über das Diradikal (2) verläuft^[1]. Wir berichten über die thermische Isomerisierung der analogen Diazen-*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^[2]. Ein Gemisch der Diastereomere (6) ergibt bei Thermolyse ein Gemisch der Diastereomere (9)^[3]. Obwohl die genaue Stereochemie der Methyl- und Phenylgruppe in (6) und (9) nicht festzustellen



[*] Dr. H. Olsen [⁺], Prof. Dr. J. F. M. Oth
 Laboratorium für Organische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 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.

ist, deuten doch die vor und nach der Umsetzung registrierten ¹H-NMR-Spektren darauf hin, daß jedes Stereoisomer 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 Gleichgewichtsgemisch von (7) und (10)^[3] (*K*_{(10)/(7)} = 1.75 bei 134.6 °C).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und freie Reaktionsenthalpien der Isomerisierungen von (5)–(7) in [D₈]Dioxan bei 134.6 °C.

Verbindung	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	Δ <i>G</i> ⁺ [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 Solvenseigenschaften und Temperatur auf die thermische Isomerisierung von (5).

Solvens	<i>E</i> _t	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹] [a]	Δ <i>H</i> ⁺ [kcal/mol] [b, c]	Δ <i>S</i> ⁺ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] [b, c]
[D ₈]Toluol	33.9	21.6	—	—
[D ₈]Dioxan	36	12.0	33.6 ± 1.9	8.9 ± 4.4
CD ₃ CN	46	4.5	—	—

[a] Bei 150.5 °C. [b] Bei 25 °C. [c] Die Werte sind mit Standardabweichungen angegeben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von (5)–(7) wurden bei 134.6 °C in [D₈]Dioxan gemessen (Tabelle 1). Den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittels-eigenschaften auf die Isomerisierung (5) → (8a) gibt Tabelle 2 wieder. Die Geschwindigkeit des Verschwindens der Edukte (5)–(7) – Reaktionen erster Ordnung – wurde ¹H-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 Aktivierungs-entropie der Isomerisierung von (5) ist stark positiv (Δ*S*⁺ = 8.7 cal mol⁻¹ K⁻¹); dies deutet auf einen flexiblen Übergangszustand hin und nicht auf den starren eines pericyclischen Prozesses. 3) Bei 140 °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^[4].

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

