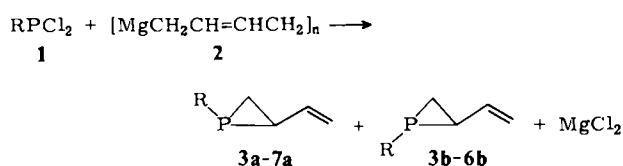


## Herstellung von 2-Vinylphosphiranen

Von Wolf Jürgen Richter\*

Phosphirane konnten bisher nicht durch Addition eines Phosphandiyls an Olefine hergestellt werden; sowohl bei der Thermolyse von  $(\text{PhP})_3$ <sup>[1]</sup> als auch bei der Umsetzung von Organodichlorphosphanen mit Magnesium in Gegenwart von Olefinen<sup>[2]</sup> entstehen andere Verbindungen. Lediglich die Reaktion von Dichlor(phenyl)phosphan mit dem Dikalium-Salz des Cyclooctatetraens ergibt ein Phosphiran als Primärprodukt<sup>[3]</sup>. Substituierte Phosphirane sind durch Umsetzung vicinaler Dihalogenide mit Alkalimetall-phosphiden (z. B. NaPHR) zugänglich<sup>[4]</sup>. Wir beschreiben hier einen einfachen Weg zu Vinyl-substituierten Phosphiranen durch Reaktion von Organodichlorphosphanen **1** mit Magnesium-Butadien **2**<sup>[5]</sup>.



Neben Cyclooligophosphanen lassen sich isomere 1-Alkyl- oder 1-Phenyl-2-vinylphosphiranen **3-7** isolieren.

Bei tiefen Temperaturen bildet sich vorwiegend ein *cis*-1,2-disubstituiertes Phosphiran, das bei höheren Temperaturen zu einem *cis/trans*-Gemisch epimerisiert. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale erscheinen in dem für substituierte Phosphirane charakteristischen Bereich von  $\delta = -160$  bis  $-220$  (Tabelle 1); die Resonanzen bei tieferem Feld kommen je-

Tabelle 1: Einige physikalische Daten der Vinylphosphiranen **3-7**.

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta$ -Werte, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
				a	b
3	<i>tert</i> -Butyl	32	60/20	-160.1	-171.0
4	Cyclohexyl	38	55/0.01	-190.2	-190.3
5	Methyl	36	68/0.01	-190.1	-191.0
				-190.4 [a]	-197.5 [b]
6	Methyl	10	[c]	-216.1	-216.7
7	Phenyl	2	ca. 60/0.1	-204.5	-

[a] Isomer **5c**. [b] Isomer **5d**; die Struktur ist noch nicht gesichert. [c] Nicht bestimmt.

weils dem *cis*-Epimer zu, wie aus den  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten geschlossen wurde.

Ausgehend vom (*-*)-Methyl-Derivat **1** erhält man vier Diastereomere, wovon ein *cis*-Isomer ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -190.1$ ) die Hauptkomponente ist (80%, **5a**); das andere *cis*-Phosphiran (**5c**,  $\delta = -190.4$ ) entsteht in ca. 8% Ausbeute. Danach ergibt sich eine asymmetrische Induktion von ca. 82% de.

Die Vinylphosphiranen isomerisieren oberhalb von 150 °C, photochemisch sowie Ni<sup>0</sup>-katalysiert zu Phospholenen.

Eingegangen am 19. Oktober 1981 [Z 52]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 739–743

[\*] Dr. W. J. Richter  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

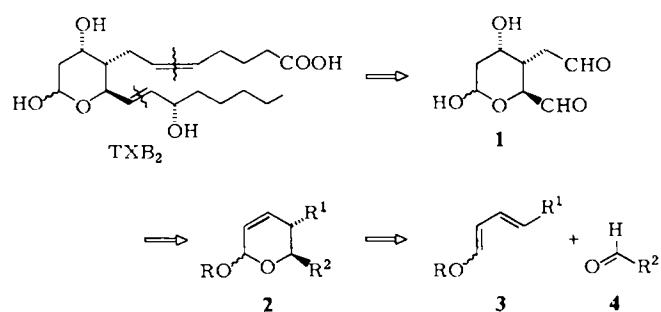
[1] U. Schmidt, *Angew. Chem.* 87 (1975) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 523.  
[2] W. A. Henderson Jr., M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2462.

- [3] Th. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3832.
- [4] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, *Tetrahedron* 25 (1969) 1097.
- [5] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.

## Hetero-Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese von Thromboxan-Zwischenstufen\*\*

Von Richard R. Schmidt\* und Wolfgang Abele

Reaktive Pseudoglycale, die nützliche Zwischenstufen für Synthesen von modifizierten Kohlenhydraten sind, wurden durch Hetero-Diels-Alder-Reaktionen hergestellt<sup>[1]</sup>. Diese Reaktion sollte sich auch nutzen lassen, um Kohlenhydrat-analoge Thromboxane wie TXB<sub>2</sub> zu synthetisieren (Schema 1).



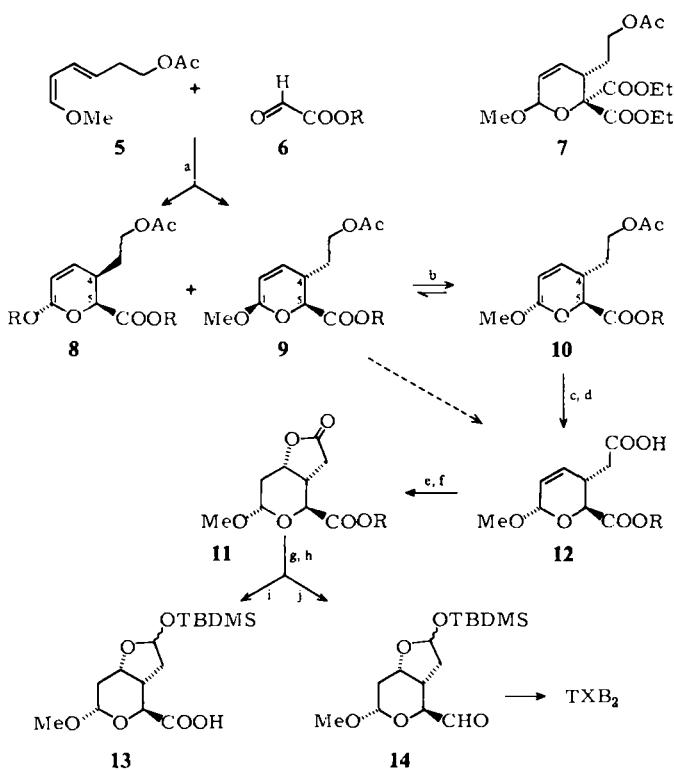
Schema 1.

Um das Zielmolekül **2**, das eine Pseudoglycal-Struktur hat, durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion aufzubauen, benötigt man ein 1-Alkoxy-1,3-dien **3** mit einem Substituenten  $\text{R}^1$ , der zwei C-Atome enthält und in **2** die stereospezifische Einführung der Hydroxygruppe an C-3 sowie die Anknüpfung der Seitenkette ermöglicht, und eine Carboonylverbindung **4**, deren Substituent  $\text{R}^2$  die Dienophilie erhöht und den Aufbau der zweiten Seitenkette gestattet.

Die Cycloaddition des (*Z,E*)-1-Methoxy-1,3-hexadiens **5**<sup>[5]</sup>, das formal an C-4 einen funktionalisierten C<sub>2</sub>-Substituenten trägt, mit dem (*-*)-Glyoxylsäure-menthyester **6** ergibt ein Gemisch der Pseudoglycaluronate **8**, **9** und **10**, das bequem getrennt werden kann. Auch aus dem Mesoxalsäureester-Addukt **7**<sup>[5]</sup> lässt sich in guter Ausbeute ein 1:1-Gemisch aus **8** und **9** erhalten. **9** wandelt sich Bortrifluorid-Ether-katalysiert quantitativ in das  $\alpha$ -Anomer **10** um. Die höhere thermodynamische Stabilität von **10** beruht auf dem anomeren und allylischen Effekt<sup>[6]</sup>, die in der  $^{\text{O}}\text{H}_5$ -Konformation von **10** wirksam sind<sup>[7]</sup>. Die Verbindungen **9** und **10** haben an C-4 und C-5 die erforderliche relative Stereochemie. Nach Umwandlung<sup>[8]</sup> in das Lacton **11** kann dieses mit äquimolaren Mengen Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) bei -70 °C zum Lactol reduziert werden. Nach Umsetzung mit *tert*-Butyl(dimethyl)silylchlorid (TBDMS-Cl) wird die Carbonsäure **13** durch Esterhydrolyse und der Aldehyd **14** – ein Analogon von **1** – durch nochmalige Reduktion mit DIBAH erhalten. Die Verbindungen **11**, **13** und vor allem **14** sind wertvolle Zwischenstufen für Thromboxan-Synthesen.

[\*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. W. Abele  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

[\*\*] De-novo-Synthese von Kohlenhydraten und verwandten Naturstoffen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: [1c].



6, 8-12, R = (-)-Menthyl

Schema 2. Es sind nur die D-Isomere aufgeführt. TBDMS steht für *tert*-Butyl(dimethyl)silyl. a: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 120°C, 72 h; Ausb. 62% (8: 31%, 9: 26%, 10: 5%) oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 60°C, 96 h, 8.5 kbar; Ausb. 71% (8: 35%, 9: 30%, 10: 6%). b: Et<sub>3</sub>O, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, RT; Ausb. 100% 10, farbloses Öl. c: MeOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, RT, 12 h; Ausb. 75%. d: Dimethylformamid (DMF), Pyridiniumdichromat, RT, 8.5 h; Ausb. 57% 12, F<sub>p</sub> = 166–168°C (n-Hexan). e: Tetrahydrofuran (THF), KI/1<sub>2</sub>, RT, 5 h; Ausb. 94%. f: Toluol, n-Bu<sub>3</sub>SnH, 80°C, 30 h; Ausb. 92% 11, farbloses Öl. g: Toluol, DIBAH, -70°C, 20 h; Ausb. 70%. h: DMF, TBDMSCl, 40°C, 1.5 h; Ausb. 92%. i: NaOH, EtOH, 40°C, 24 h; Ausb. 77% 13, farbloses Öl. j: Toluol, DIBAH, -70°C, 12 h; Ausb. 54% 14, farbloses Öl.

Eingegangen am 20. Juli 1981 [Z 41]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 616–621

[1] a) R. R. Schmidt, R. Angerbauer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 783; b) *Carbohydr. Res.* 72 (1979) 272; *ibid.* 89 (1981) 159, 193; c) R. R. Schmidt, A. Wagner, *Synthesis* 1981, 272.

[5] W. Abele, R. R. Schmidt, noch unveröffentlicht; W. Abele, Diplomarbeit und Dissertation, Universität Konstanz 1978 bzw. 1981.

[6] Siehe [1b] und dort zit. Lit.

[7] <sup>13</sup>C-Konformation wurde auch bei den Pseudoglycaluronaten 8 und 12 beobachtet.

[8] Eine entsprechende Reaktionssequenz ist beschrieben: E. J. Corey, M. Shibasaki, J. Knolle, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1625; O. Hernandez, *ibid.* 1978, 219.

## Eintopfverfahren zur Synthese von 1-Alken-5-in-Derivaten<sup>[1]</sup>

Von Hanno Priebe und Henning Hopf\*

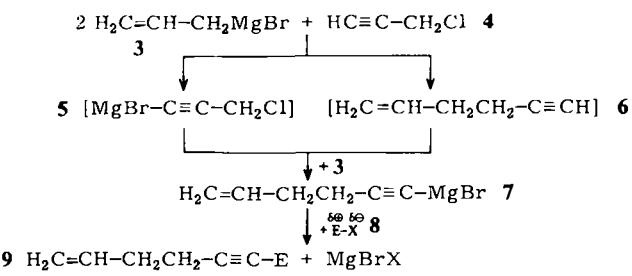
In 3-Stellung metallierte Propargylhalogenide 1 sind dem Zwitterion 2 äquivalent, einer Spezies, die sich als funktionalisierter C<sub>3</sub>-Baustein zum Aufbau komplizierterer Kohlenstoffgerüste anbietet, da sie sowohl mit elektro- als auch mit nucleophilen Partnern verknüpfbar sein sollte:



[\*] Prof. Dr. H. Hopf, H. Priebe

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Wie die im folgenden beschriebene Eintopfreaktion zur Synthese von 1-Alken-5-in-Derivaten 9 zeigt, ist das auch der Fall, wenngleich die reaktiven Zentren in 1 nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aktiviert werden. Die Verbindungen (siehe [2]) lassen sich bequem herstellen, wenn zunächst zwei Äquivalente Allylmagnesiumbromid 3<sup>[3]</sup> mit Propargylchlorid 4<sup>[4]</sup> umgesetzt werden.



9 H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C≡C-E + MgBrX

E-X 8	—E in 9	Ausb. [%]
H <sub>2</sub> O	—H	93
CH <sub>2</sub> O	—CH <sub>2</sub> OH	18
CH <sub>3</sub> CHO	—CH(OH)CH <sub>3</sub>	50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	—CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO	—CH(OH)—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45
H <sub>2</sub> C=CH-CHO	—CH(OH)—CH=CH <sub>2</sub>	31
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	—C(OH)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C=O	—C(OH)CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	35
H <sub>2</sub> C=CH-CO-CH <sub>3</sub>	—C(OH)CH <sub>3</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )	22
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CHO	—CHO	15
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	—CO-CH <sub>3</sub>	17
CO <sub>2</sub>	—CO <sub>2</sub> H	63
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	13

Dabei bildet sich über 5 (Typ 1/2) oder 6 nahezu quantitativ 5-Hexen-1-inyl-magnesiumbromid 7, das mit elektrophilen Reagenzien 8 als gewünschte Produkte 9<sup>[5]</sup> abgefangen werden kann.

Einen ersten Eindruck von der Anwendungsbreite des Verfahrens vermitteln die tabellarisch zusammengefaßten Reaktionen, deren Ausbeuten bis auf die Umsetzung von 7 mit Aceton noch nicht optimiert wurden. Das Grignard-Reagens 3 und die Kupplungskomponente 4 können variiert werden: Beispielsweise liefern Ethylmagnesiumbromid, 4 und Acetaldehyd 3-Heptin-2-ol (22%)<sup>[5]</sup>; aus 3, Propiolaldehyd und Acetaldehyd entsteht 7-Octen-3-in-2,5-diol (36%)<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 21. August 1981 [Z 45a]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 635–639

[1] Alkine und Cumulene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: H. Hopf, H. Siegel, L. Eisenhuth, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3772.

[2] H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.

[3] O. Grummitt, E. P. Budewitz, C. C. Chudd, *Org. Synth. Coll. Vol.* 4 (1963) 749.

[4] Die Verwendung von Propargylchlorid 4 ist entscheidend, da 4 im Gegensatz zum entsprechenden Bromid mit dem im Überschuß vorhandenen Magnesium in Ether nicht reagiert.

[5] Alle neuen Substanzen wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden und die Elementaranalyse charakterisiert.

## Kreuzkonjugierte Triene durch thermische Isomerisierung von Alkinen<sup>[1]</sup>

Von Hanno Priebe und Henning Hopf\*

Obgleich einfache kreuzkonjugierte Polyolefine wie 2-Vinyl-1,3-butadien 1 und 3,4-Bis(methylen)-1,5-hexadien 2

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, H. Priebe

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig