

Herstellung und ^{13}C -NMR-Spektroskopie isomerer 1,4-Heterophosphorinanium-Salze

Samir Samaan

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18 – 20, D-6500 Mainz

Eingegangen am 21. April 1977

Die quartären Diallylphosphonium-Salze **1–8** werden mit Natronlauge, Natriumhydrogensulfid, Ammoniak oder prim. Aminen zu den 1,4-Oxa- (**9–14**), 1,4-Thia- (**15–21**) und 1,4-Azaphosphorinanium-Salzen (**22–36**) umgesetzt. Die Konformation bzw. Konfiguration der in den meisten Fällen als Isomerengemische anfallenden Salze **9–36** wird ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung sowohl der $^4J_{\text{PH}}$ - als auch der vicinalen $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten konnte bei diesen nicht gespannten 1,4-Diheterocyclohexanen festgestellt werden.

Synthesis and ^{13}C NMR Spectra of Isomeric 1,4-Heterophosphorinanium Salts

The phosphonium salts **1–8** react with aqueous sodium hydroxide, sodium hydrosulfide, ammonia, or prim. amines to give the corresponding 1,4-oxa- (**9–14**), 1,4-thia- (**15–21**), or 1,4-azaphosphorinanium salts (**22–36**). The conformation and configuration of the salts (which are formed as a mixture of isomers) have been studied by means of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. A dependence on the geometry of the $^4J_{\text{PH}}$ and the vicinal $^3J_{\text{PC}}$ coupling constants is observed for these strained cyclic systems.

Einleitung

Gesättigte 1,4-Heterophosphorinane sind als Phosphoranaloga des Piperazins, Morpholins, 1,4-Dioxans bzw. 1,4-Dithians aus der Sicht sowohl der organischen Phosphorchemie als auch der Stereochemie von Interesse. Keine der bisherigen Methoden, nach denen einzelne Vertreter dieser Stoffklasse hergestellt werden^{1–6}, ist von allgemeiner Bedeutung. In einer vorläufigen Kurzmitteilung konnte dann gezeigt werden, daß Diallyl- bzw. Di(1-propenyl)diphenylphosphoniumbromid (**1** bzw. **1a**) mit verd. Natronlauge, Natriumhydrogensulfid oder Methylamin in hoher Ausbeute zu den entsprechenden 1,4-Heterophosphorinanium-Salzen **9**, **15** und **27** cyclisiert werden können⁷. In dieser Arbeit wird dieses allgemeine Aufbauprinzip für das 1,4-Heterophosphorinanium-System

¹ F. G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth*; 2. Ed., Wiley-Interscience, New York 1970.

² P. Taves, *Angew. Chem.* **81**, 742 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 751 (1969).

³ K. Issleib und H.-R. Roloff, *J. Prakt. Chem.* **312**, 578 (1970).

⁴ J. D. Collins, E. L. Rowley und H. J. Swan, *Aust. J. Chem.* **27**, 841 (1974).

⁵ Y. A. Levin, I. R. Pyrkin und I. V. Galyametdinova, *USSR P 414264* (1974) [*Chem. Abstr.* **80**, 133628 d (1974)].

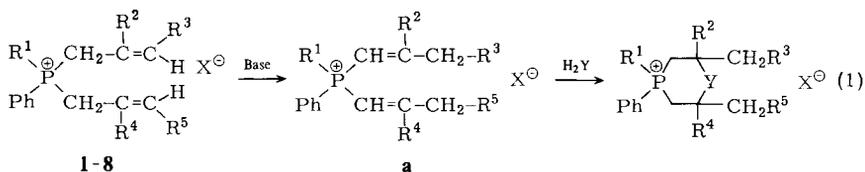
⁶ Y. Nagao und H. Sakurai, *Chem. Lett.* **4**, 379 (1976).

⁷ S. Samaan, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3927.

im einzelnen beschrieben. Die Konformation bzw. Konfiguration der auf diese Weise erhaltenen Phosphor-Heterocyclus konnten mit Hilfe der ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektroskopie weitgehend aufgeklärt werden, wobei die ^{13}C -NMR-Untersuchungen einen allgemeinen Beitrag zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie organischer Phosphor-Verbindungen liefern.

Zur Cyclisierung geeignete Phosphonium-Salze

Im Prinzip kann jedes quartäre Phosphonium-Salz, das zwei allylische Reste trägt, für die Cyclisierung eingesetzt werden. Da die eigentliche Addition des Nucleophils am β -Kohlenstoff des ungesättigten Restes erfolgt, ist eine vorherige Isomerisierung der Allyl- in die 1-Propenylgruppierung notwendig^{7, 8)} (Gl. 1).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	Ph	H	H	H	H	5	Ph	CH ₃	H	H	H
2	CH ₃	H	H	H	H	6	Ph	H	H	H	Ph
3	PhCH ₂	H	H	H	H	7	t-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H
4	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	8	Ph	CH ₃	H	CH ₃	H

Demnach müssen die allylischen Reste in α -Position zum Phosphor mindestens ein Wasserstoffatom tragen. Hierbei werden aus den γ -Kohlenstoffatomen die exocyclischen 2,6-Substituenten im gebildeten Heterocyclus. Die aus quartären Divinylphosphonium-Salzen zu erwartenden in 2,6-Stellung nicht substituierten 1,4-Heterophosphorinanium-Salze konnten auf diesem Wege nicht erhalten werden, da die Ausgangssalze durch Alkylierung von tertiären Divinylphosphinen nicht monomer anfielen^{9, 10)}.

Obwohl die Aktivierung der Doppelbindung in α, β -Stellung zum Phosphor durch die Phosphoniogruppe am größten ist, ist sie durch die Phosphorylgruppe^{4, 5, 10)} (weniger durch die Thiophosphorylgruppe⁷⁾) ausreichend für die Cyclisierung, so daß das C-unsubstituierte 1,4-Heterophosphorinan-System aus den entsprechenden Divinylphosphin-oxiden bzw. -phosphinsäureestern leicht zugänglich ist.

Eine vorherige Isomerisierung der Allylsalze mit Triethylamin in absol. Chloroform bietet gewisse Vorteile (s. u.), bewirkt jedoch keine wesentliche Beschleunigung der Reaktion bei Raumtemperatur.

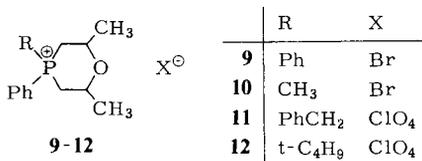
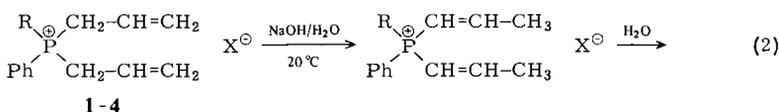
⁸⁾ Zur Isomerisierung quartärer Allylphosphonium-Salze siehe: ^{8a)} H. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon, Chem. Ber. **95**, 2750 (1962). — ^{8b)} P. T. Keough und M. Grayson, J. Org. Chem. **29**, 631 (1964). — ^{8c)} L. Horner, I. Ertel, H.-D. Ruprecht und O. Belovsky, Chem. Ber. **103**, 1582 (1970).

⁹⁾ S. hierzu J. Schutt und S. Trippett, J. Chem. Soc C **1969**, 2038.

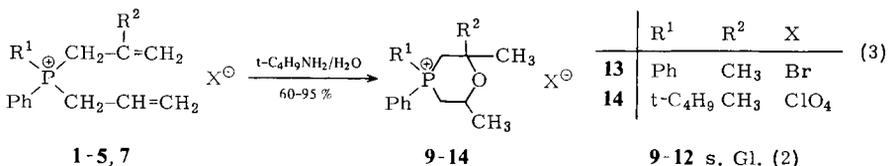
¹⁰⁾ S. Samaan, unveröffentlichte Versuche; auch das aus Allyldiphenylvinylphosphonium-bromid und Natriumhydrogensulfid erhaltene Produkt⁷⁾ ist vermutlich nicht monomer.

1,4-Oxaphosphorinanium-Salze

Von einigen Ausnahmen abgesehen erleiden quartäre Phosphonium-Salze bei der Umsetzung mit Natronlauge eine Phosphinoxidspaltung¹¹⁾. Hierbei werden Benzyl- bzw. Allylreste besonders leicht als Kohlenwasserstoffe abgespalten¹¹⁾. Läßt man jedoch auf quartäre Allylphosphonium-Salze verdünnte Natronlauge bei $\approx 20^\circ\text{C}$ einwirken, so findet in höherem Maße zuerst eine Isomerisierung der Allyl- in die 1-Propenylgruppierung statt. Die so gebildeten 1-Propenylphosphonium-Salze addieren unter den Reaktionsbedingungen die äquimolare Menge Wasser. Im Falle der quartären Diallylphosphonium-Salze **1–4** schließt sich eine intramolekulare Addition zu den 1,4-Oxaphosphorinanium-Salzen **9–12** an (Gl. 2).



Die Reaktion verläuft unter diesen milden Bedingungen relativ langsam, jedoch macht sich auch hier die konkurrierende Phosphinoxid-Spaltung störend bemerkbar, besonders bei der Umsetzung des Benzylsalzes **3**, wo die Ausbeute an dem gebildeten Heterocyclus **11** nur noch 15–20% beträgt. Die beste Ausbeute nach Gl. (2) mit 60–70% wird bei **9** erhalten. Setzt man an Stelle von Diallyldiphenylphosphonium-bromid (**1**) dessen Isomerisierungsprodukt **1a** nach Gl. (2) um, so erhöht sich die Ausbeute an **9** auf 90–95%. Eine weitere Möglichkeit, die Phosphinoxid-Spaltung zu unterdrücken, konnte durch Umsetzung der quartären Diallylphosphonium-Salze mit wäßrigem *tert*-Butylamin an Stelle von Natronlauge erzielt werden (Gl. 3).



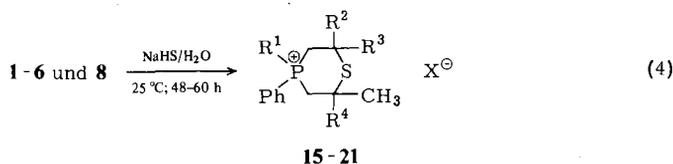
Hierbei bewirkt das Amin als Base die Isomerisierung der Allylreste, ohne jedoch aus sterischen Gründen addiert zu werden. Die Umsetzung gemäß Gl. (3) kann auch bei höheren Temperaturen (40–80°C, z. T. unter Druck) durchgeführt werden. In einigen Fällen kann Triethylamin an Stelle von *tert*-Butylamin verwendet werden. Letzteres ist wegen seiner besseren Löslichkeit in Wasser jedoch vorzuziehen. Das Bis(2-methylallyl)-

¹¹⁾ K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 12/1, S. 144, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

diphenylphosphonium-bromid (**8**) konnte weder mit *tert*-Butylamin noch mit Natronlauge cyclisiert werden. Es war entweder das isomerisierte Salz **8a** und/oder das Produkt einer Phosphinioxidspaltung zu isolieren.

1,4-Thiaphosphorinanium-Salze

Die Cyclisierung der Diallylphosphonium-Salze **1–6** und **8** zu den entsprechenden 1,4-Thiaphosphorinanium-Salzen verläuft am einfachsten durch Umsetzung mit wäßrigem Natriumhydrogensulfid (Gl. 4).

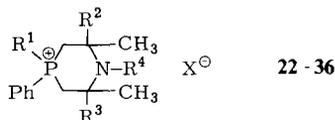


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
15	Ph	H	CH ₃	H	Br	19	Ph	H	CH ₃	CH ₃	Br
16	CH ₃	H	CH ₃	H	Br	20	Ph	H	PhCH ₂	H	Br
17	PhCH ₂	H	CH ₃	H	Br	21	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	I
18	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	Br						

Die Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab und ist nach 48–60 h beendet. Auch **8** kann in 68 proz. Ausbeute zu **21** cyclisiert werden. Dies mag in der höheren Nucleophilie des Sulfid-Anions im Vergleich zum Hydroxid-Ion begründet sein.

1,4-Azaphosphorinanium-Salze

Die Reaktion mit Ammoniak bzw. primären Aminen ist insoweit einfacher, als die Amine selbst als Isomerisierungsbasen und Additionspartner fungieren. Die Amine müssen in genau molaren Verhältnissen eingesetzt werden, da sonst die Gefahr besteht, daß durch überschüssiges Amin die gebildeten 1,4-Azaphosphorinanium-Salze deprotoniert werden. Besonders bei der Umsetzung mit Ammoniak muß auf hohe Verdünnung geachtet werden, um intermolekulare Additionsreaktionen auszuschließen.



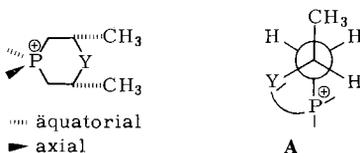
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
22	Ph	H	H	H	Br	30	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	I
23	PhCH ₂	H	H	H	ClO ₄	31	PhCH ₂	H	H	CH ₃	Br
24	Ph	H	CH ₃	H	ClO ₄	32	Ph	H	H	CH ₂ CH ₂ OH	Br
25	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	Br	33	Ph	H	H	CH(CH ₃) ₂	Br
26	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	ClO ₄	34	Ph	H	H	Ph	Br
27	Ph	H	H	CH ₃	Br	35	Ph	H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ ⁻ (<i>p</i>)	Br
28	Ph	H	CH ₃	CH ₃	I	36	Ph	CH ₃	CH ₃	H	I
29	CH ₃	H	H	CH ₃	ClO ₄						

Die Reaktionen mit Ammoniak, Methylamin und 2-Hydroxyethylamin laufen auch bei Raumtemperatur (2–4 Tage) mit hoher Ausbeute ab. Isopropylamin liefert mit Di-allyldiphenylphosphonium-bromid (**1**) in wäßrigem Medium nach 60stündigem Rühren bei 35–40°C zu 75% 1-Isopropyl-2,6-dimethyl-4,4-diphenyl-1,4-azaphosphorinanium-bromid (**33**). Als Nebenprodukt entsteht jedoch das entsprechende 1,4-Oxaphosphorinanium-Salz **9**. Diese Nebenreaktion wird bei der Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylamin zur Hauptreaktion, die bei der Herstellung der 1,4-Oxaphosphorinanium-Salze beschrieben wurde. Der sterische Einfluß des Amins auf den Ablauf der Reaktion zeigt sich bei der Umsetzung von Bis(2-methylallyl)diphenylphosphonium-iodid (**8**, X = I) mit Ammoniak und Methylamin. Mit Ammoniak entsteht das erwartete 2,2,6,6-Tetramethyl-4,4-diphenyl-1,4-azaphosphorinanium-iodid (**36**) in 76 proz. Ausbeute, während im zweiten Fall lediglich das isomerisierte Salz **8a** (X = I) gebildet wird.

Konformation bzw. Konfiguration der 1,4-Heterophosphorinanium-Salze

Mit den hergestellten 1,4-Heterophosphorinanium-Salzen liegt ein Sechsring-System vor, bei dem intramolekular eine nichtbindende elektrostatische 1,4-Wechselwirkung (Ionen-Dipol) denkbar ist, die einen Einfluß auf die Konformation des Sechsrings ausüben kann. Ein Hinweis auf solch eine 1,4-Wechselwirkung ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren dieser Salze. Eine Konformationsanalyse auf Grund der ^1H -NMR-Spektren allein ist ohne größeren Aufwand nicht möglich, da es sich meistens um hochkomplizierte Spinsysteme handelt. Dagegen sind die entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der Salze relativ einfach zu analysieren. Der Schlüssel für die Konformationszuordnung liegt hauptsächlich in der vicinalen P,C-Kopplungskonstante, die eine analoge Torsionswinkelabhängigkeit zeigt, wie dies von vicinalen H,H-Kopplungskonstanten bekannt ist^{12–16}.

Eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von ≈ 15 Hz spricht für einen Torsionswinkel von $\approx 180^\circ$ (antiperiplanar), während bei einem Torsionswinkel von $\approx 60^\circ$ (gauche) eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 0–2 Hz gefunden wird^{14,15}. Hierbei handelt es sich um P^{IV} - und P^{V} -Verbindungen. Nach diesen Kriterien fordern die ^{13}C -Spektren z. B. der Salze **9**, **15** und **27** (s. Tab. 1), daß beide Methylgruppen in 2- und 6-Position eine anti-periplanare Position zum Phosphor einnehmen, wobei sowohl sie als auch die zugehörigen Atome (C-2, -6) magnetisch äquivalent sein müssen. Diese Anforderung kann nur durch eine Sessel-Konformation mit diäquatorialen 2,6-Dimethylsubstituenten (**A**) erfüllt werden.



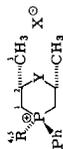
¹² T. A. Albriacht, S. V. De Voe, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, J. Org. Chem. **40**, 1650 (1975).

¹³ J. R. Wiseman und H. O. Krabbenhoff, J. Org. Chem. **41**, 589 (1976).

¹⁴ C. A. Kingsburg und D. Thoennes, Tetrahedron Lett. **1976**, 3037.

¹⁵ G. W. Buchon und C. Benzerra, Can. J. Chem. **54**, 231 (1976).

¹⁶ L. Ernst, Org. Magn. Reson. **9**, 35 (1977).

Tab. 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen^{a)} (in ppm, auf TMS bezogen) der *cis*-2,6-Dimethyl-1,4-heterophosphorinanium-Salze vom Typ

Verb. Nr.	Y	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	N-C	C-1	Ph		p-C	Solvens
										o-C	m-C		
9	O	Ph	25.4	70.4	23.6	b)	b)	—	116.5 121.1	132.0 133.6	130.1 130.6	134.9 134.9	CD ₂ Cl ₂
10	O	CH ₃	25.8 25.8	70.0 70.0	23.8 23.8	12.7 7.2	— —	— —	117.5 120.2	131.5 132.6	130.1 130.4	134.7 134.7	CDCl ₃
11	O	PhCH ₂	23.5 22.4	70.0 70.0	23.8 23.8	32.2 29.0	e) e)	— —	115.5 118.0	131.5 132.6	130.2 130.6	135.1 135.1	CDCl ₃
12	O	t-C ₄ H ₉	20.0	71.1	23.2	31.5	23.9	—	114.8	134.1	131.5	136.0	CDCl ₃ /CD ₃ OD
15	S	Ph	27.9	35.3	22.9	b)	b)	—	117.2 122.4	132.8 134.0	131.3 132.1	136.0 136.4	CD ₃ OD
16	S	CH ₃	28.1 28.9	34.0 34.2	22.9 23.0	12.4 6.8	— —	— —	117.1 120.1	131.6 132.8	130.2 130.7	134.8 134.8	CDCl ₃
17	S	PhCH ₂	27.2 25.5	34.0 33.8	23.1 22.9	31.8 28.6	d) d)	— —	115.6 119.2	132.1 133.5	129.6 130.6	134.8 134.8	CDCl ₃
18	S	t-C ₄ H ₉	23.0	35.1	22.9	31.8	24.3	—	114.9	134.7	131.7	136.2	CD ₃ OD
20 ^{e)}	S	Ph	26.1 28.5	35.3 41.7	23.0 43.3	b) b)	b) b)	— —	116.8 122.1	132.8 133.9	131.2 132.1	136.0 136.5	CDCl ₃
22 ^{f)}	NH	Ph	26.2	48.4	23.9	b)	b)	—	115.4 120.8	131.7 132.4	129.4 130.3	134.4 134.4	CDCl ₃
23	NH	PhCH ₂	24.1	49.6	24.4	33.5	g)	—	117.1	133.9	131.5	136.2	CD ₃ CN/CD ₃ OD
25 ^{f)}	NH	t-C ₄ H ₉	19.3	48.3	24.4	30.8	24.1	—	114.1	133.0	130.1	134.2	D ₂ O

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Y	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	N-C	C-1	o-C	m-C	p-C	Solvens
27	NCH ₃	Ph	169	54.2	22.3	b)	b)	26.0	116.9	131.7	130.0	134.4	CDCl ₃
29 ^{b)}	NCH ₃	CH ₃	15.7	52.5	21.8	5.0	—	24.4	121.9	131.2	129.6	134.2	CD ₃ OD
31	NCH ₃	PhCH ₂	15.3 14.9	53.7 53.7	22.5 22.3	32.2 29.3	b) b)	25.7 25.4	117.0 120.2	131.0 132.6	130.1 130.4	134.4 134.4	CDCl ₃
32	NCH ₂ CH ₂ OH	Ph	18.4	54.3	22.8	b)	b)	42.8 (62.8)	116.7 121.5	131.7 132.9	130.2 130.8	134.6 134.6	CDCl ₃
34	NPh	Ph	25.0	53.5	23.3	b)	b)	b)	116.0 120.6	131.2 132.5	129.8 130.4	134.4 134.6	CD ₃ OD
35	NC ₆ H ₄ CH ₃ (p)	Ph	27.3	55.1	24.6	b)	b)	b)	118.0 122.6	131.3 131.8	132.9 134.1	135.8 136.2	CD ₃ OD

a) Die jeweils unteren Zahlen einer Reihe gelten für das Isomere mit umgekehrter Konfiguration am Phosphor (d. h. äquatorialer Phenylrest).

b) Bei R = Phenyl werden die Daten unter den chem. Verschiebungen des axialen Phenylrestes angegeben.

c) Benzyl: C-1 127.1 (127.4); C-2 130.9; C-3 129.6; C-4 128.8.

d) Benzyl: C-1 127.7 (127.8); C-2 130.9; C-3 129.3; C-4 128.5.

e) Eine Methylgruppe in 2- bzw. 6-Position ist durch einen Benzylrest ersetzt. Die untere Zahlenreihe (C-1 bis C-3) gilt für die benzylsubstituierte Seite. Benzyl: C-1 138.0; C-2 130.5; C-3 129.7; C-4 128.2.

f) Aus dem Spektrum des Gemisches aus *cis*- und *trans*-2,6-Dimethyl-Verbindung.

g) Benzyl: C-1 128.6; C-2 131.4; C-3 130.6; C-4 129.9.

h) Reines Isomeres mit axialer Methylgruppe am Phosphor.

i) Benzyl: C-1 127.5; C-2 130.5; C-3 129.2; C-4 128.1. Die chem. Verschiebungen der NCH₃-Gruppe beider Isomeren können vertauscht sein.

j) PhN: C-1 146.1; C-2 126.3; C-3 128.5; C-4 127.3.

k) NC₆H₄CH₃: C-1 146.0; C-2 128.9; C-3 130.6; C-4 137.6; CH₃ 21.1.

Tab. 3. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (in CDCl_3 ; in ppm, auf TMS bezogen) und ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten in Hz (jeweils die untere Zeile) der *trans*-2,6-Dimethyl- und 2,2,6,6-Tetramethyl-1,4-heterophosphorinanium-Salze

Verb. Nr.	Y	R	C-1	C-1'	C-2	C-2'	C-3	C-3'	C-4	C-5	C-1	Ph			p-C
												o-C	m-C	p-C	
22	NH	Ph	23.1	—	43.6	—	21.8	—	—	—	—	119.6	131.9	129.8	134.0
			50.0	—	4.4	—	7.35	—	—	—	—	—	83.8	10.3	13.2
25	NH	t-C ₄ H ₉	19.3	16.5	46.2	40.6	24.4	24.1	30.6	24.1	24.1	116.4	133.0	129.6	134.2
			44.1	44.1	5.9	4.4	13.2	0 ^{b)}	0 ^{b)}	44.1	0 ^{b)}	0 ^{b)}	73.5	5.9	11.8
30 ^{c)}	NCH ₃	t-C ₄ H ₉	16.0	14.9	54.6	45.1	22.6	17.0	31.6	24.6	24.6	117.0	134.0	130.3	134.9
			42.7	44.1	5.9	5.9	13.2	0 ^{b)}	0 ^{b)}	44.1	0 ^{b)}	0 ^{b)}	75.0	8.8	11.8
36 ^{d)}	NH	Ph	27.0	—	52.0	—	32.6	—	—	—	—	120.6	132.3	130.1	134.8
			48.5	—	4.4	—	7.35	—	—	—	—	—	83.8	10.3	13.2
21 ^{d)}	S	Ph	30.5	—	42.4	—	32.9	—	—	—	—	120.2	132.0	129.9	134.5
			51.5	—	4.4	—	7.35	—	—	—	—	—	83.8	10.3	11.8

a) Aus dem Spektrum des Gemisches der *cis*- und *trans*-Isomeren. *trans*-22 erleidet bei Raumtemperatur eine schnelle Ringinversion, so daß Mittelwerte erhalten werden.

b) Nicht aufgelöst.

c) NCH₃; 36,8 ppm.

d) In $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$; Mittelwerte.

Konformation **A** wird auch durch eine elektrostatische 1,4-Wechselwirkung (*gauche*-Position des Heteroatoms zum Phosphoniumzentrum) begünstigt. Analog läßt sich die Sesselkonformation für die übrigen Salze beweisen. Die unterschiedlichen Werte für die $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante (11.8–16.2 Hz) deuten darauf hin, daß kein idealer Sessel vorliegt, sondern daß er auf der Seite des Heteroatoms mehr oder weniger verflacht ist. Es ist interessant zu erwähnen, daß eine Parallelität zwischen der vicinalen PC- und der $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante besteht.

Nur dann, wenn die Methylgruppe in 2- bzw. 6-Stellung äquatorial sitzt (antiperiplanar zum Phosphor) findet man eine $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von ≈ 3 Hz, im anderen Fall wird keine aufgelöste $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung beobachtet. Dies ist verständlich, denn die sogenannte „W-Geometrie“¹⁷⁾ bedeutet mit anderen Worten, daß das dem koppelnden Wasserstoff zugehörige Atom eine antiperiplanare Position zum Phosphor einnimmt. So erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum von **30** für die Methylgruppen in 2,6-Stellung ein aufgespaltenes Dublett bei 1.5 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3$ Hz) und ein Dublett bei 1.0 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz). Entsprechend findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale mit $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ bzw. ≈ 0 Hz (s. Tab. 3). Dies bedeutet, daß die Methylgruppen in **30** *trans*-ständig sind. Ebenso kann in den 2,2,6-trimethylsubstituierten Salzen zwischen axialen und äquatorialen Methylresten unterschieden werden (s. Tab. 2, 5). Die Tatsache, daß man in fast allen Salzen zwischen axialen und äquatorialen Substituenten am Sechsring unterscheiden kann, spricht für eine verlangsamte Ringinversion bei Raumtemperatur. **21**, **36** und *trans*-2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,4-azaphosphorinanium-bromid (**22**), die durch Ringinversion in einen identischen Sessel übergehen, erleiden dagegen schnelle Ringinversion bei Raumtemperatur, so daß man für die Methylgruppen in 2,6-Stellung jeweils nur ein Signal beobachtet (s. Tab. 3) und eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 7.35 Hz findet, die einem Mittelwert aus *gauche*- und *trans*-Kopplung entspricht (analog eine Kopplung $^4J_{\text{PH}}$ von ≈ 1.5 Hz). Erstaunlicherweise sprechen die ^{13}C -Spektren von **13** und **24** (s. Tab. 2) dafür, daß es sich um Isomerengemische handelt, in denen zwei Methylgruppen äquatorial und die dritte axial steht sowie umgekehrt. Beide Isomeren gehen nämlich durch Ringinversion ineinander über. Durch die verlangsamte Ringinversion kommt es bei den am Phosphor unterschiedlich substituierten Salzen zur Bildung stabiler Isomere, die im ^{13}C -Spektrum unterschieden werden können. Meistens handelt es sich um Isomerengemische, bei denen dasjenige Isomere überwiegt, in dem der größere Rest eine äquatoriale Lage einnimmt. Aus dem öligen *cis*-Isomerengemisch **29** läßt sich mit Natriumiodid oder -perchlorat ein reines Isomeres (als Iodid bzw. Perchlorat) mit axialer Methylgruppe am Phosphor kristallin isolieren. Aus den *cis*- und *trans*-Isomerengemischen **23** (Schmp. 150–159°C) läßt sich durch fraktionierte Umkristallisation aus Acetonitril das reine *cis*-Isomere (Schmp. 196–198°C) mit äquatorialem Benzylrest am Phosphor isolieren. Bei **33** können weder das ^1H - noch das ^{13}C -NMR-Spektrum befriedigend analysiert werden, so daß vorläufig weder über Konformation noch Konfiguration eine Aussage gemacht werden kann. Interessant ist der Befund, daß die ^{13}C -Verschiebung von C-1 bzw. C-1' (s. Tab. 1–3) dann eine Abschirmung von 5–10 ppm zeigen, wenn der Phosphor eine *tert*-Butylgruppe und/oder der Stickstoff eine Methylgruppe tragen. Sowohl

¹⁷⁾ G. Navel in Annual Reports in NMR Spectroscopy, Vol. 5B, S. 32, Academic Press, London-New York 1973.

der *N*-Methylrest als auch die Methylgruppen des *tert*-Butylrestes stellen im Bezug auf die C-1- bzw. C-1'-Atome γ -Substituenten dar, so daß es sich bei dieser Abschirmung um einen γ -Effekt handelt. Da bei den entsprechenden 1,4-Azarsenanium-Salzen gezeigt wurde, daß die äquatorialen Methylgruppen in 2,6-Stellung einen abschirmenden γ -Effekt von ≈ 20 ppm auf die *N*-Methylgruppe ausüben¹⁸⁾, kann auch hier der gleiche Effekt angenommen werden. Auffällig ist, daß bei **30**, in dem nur eine Methylgruppe äquatorial sitzt, nur noch eine Abschirmung von 8–10 ppm auf die *N*-Methylgruppe ausgeübt wird. Die Annahme, der γ -Effekt wirke sich nur bei *gauche*-Position aus¹⁹⁾, würde bedeuten,

Tab. 4. ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten (in Hz) der *cis*-2,6-Dimethyl-1,4-heterophosphorinanium-Salze^{a)}

Verb. Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	Ph		
							<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>p</i> -C
9	50.0	5.9	14.7	—	—	85.3	10.3	11.8	2.9
						85.3	10.3	11.8	2.9
10	50.0	5.9	14.7	52.9	—	83.8	10.3	11.8	2.9
	50.0	5.9	14.7	52.9	—	86.3	10.3	11.8	2.9
11	50.0	5.9	16.2	44.1	b)	80.9	8.8	10.3	2.9
	50.0	5.9	16.2	44.1	b)	80.9	10.3	11.8	2.9
12	45.6	7.3	13.2	42.7	0 ^{c)}	76.5	8.8	11.8	c)
15	53.0	4.4	14.7	—	—	83.7	8.8	13.2	2.9
						86.8	10.3	13.2	2.9
16	52.9	4.4	14.7	52.9	—	82.4	10.3	11.8	2.9
	52.9	4.4	14.7	51.5	—	86.8	10.3	11.8	2.9
17	50.0	5.9	14.7	44.1	b)	79.4	8.8	10.3	c)
	51.5	5.9	14.7	44.1	b)	79.4	10.3	10.3	
18	48.5	5.9	14.7	45.6	0 ^{c)}	75.0	7.4	11.8	c)
20	54.4	4.4	16.2	—	—	83.8	8.8	11.8	c)
	54.4	4.4	13.2	—	—	85.3	11.8	13.2	c)
22	50.0	4.4	14.7	—	—	83.8	10.3	11.8	c)
						83.8	10.3	11.8	c)
23^{d)}	48.5	5.9	14.7	44.1	d)	75.0	8.8	10.3	c)
25	44.1	5.9	13.2	45.6	0 ^{c)}	75.0	5.9	11.8	c)
27	50.0	4.4	14.7	—	—	83.8	10.3	13.2	c)
						83.8	10.3	13.2	c)
29	47.8	4.4	14.7	48.5	—	83.8	10.3	13.2	c)
31	47.0	c)	14.7	44.1	b)	79.4	8.8	11.8	c)
	48.5	c)	14.7	42.6	b)	82.4	10.3	11.8	c)
32	50.0	c)	14.7	—	—	83.8	10.3	13.2	c)
						83.8	10.3	13.2	c)
34	50.0	5.9	16.2	—	—	85.3	11.8	13.2	2.9
						85.3	8.8	13.2	c)
35	50.0	5.9	16.2	—	—	85.3	10.3	13.2	2.9
						85.3	10.3	13.2	2.9

a) S. Bezifferung und Fußnoten in Tab. 1.

b) Benzyl: C-1 8.8; C-2 5.9; C-3 2.9; C-4 4.4.

c) Nicht aufgelöst.

d) Benzyl: C-1 8.8; C-2 5.9; C-3 2.9; C-4 2.9.

¹⁸⁾ S. Samaan, Z. Naturforsch. **32b**, 908 (1977).

¹⁹⁾ D. G. Gorenstein, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2254 (1977); und dort zitierte Literatur.

Tab. 5. ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten (in Hz) der 2,2,6-trimethylsubstituierten 1,4-Heterophosphoranium-Salze^{a)}

Verb. Nr.	C-1	C-1'	C-2	C-2'	C-3	C-3'	C-4	C-5	C-1	o-C	Ph	m-C	p-C
13	45.6	48.5	5.9	5.9	14.7	11.8	0 ^{b)}	—	85.3	7.4	11.8	11.8	b)
13'	48.5	48.5	5.9	5.9	0 ^{b)}	11.8	0 ^{b)}	—	86.8	8.8	13.2	13.2	b)
14	47.1	44.1	5.9	7.4	11.8	11.8	0 ^{b)}	44.1	82.4	7.4	11.8	11.8	b)
19	52.9	52.9	4.4	4.4	14.7	14.7	0 ^{b)}	—	86.8	8.8	13.2	13.2	b)
24	48.5	48.5	4.4	4.4	14.7	14.7	0 ^{b)}	—	75.0	7.4	11.8	11.8	2.9
24'	50.0	48.5	4.4	4.4	0 ^{b)}	14.7	0 ^{b)}	—	82.4	10.3	10.3	10.3	2.9
26	45.6	42.7	5.9	5.9	13.2	11.8	0 ^{b)}	44.1	85.3	10.3	11.8	11.8	b)
28	50.0	47.1	4.5	4.4	14.7	13.2	0 ^{b)}	—	82.4	7.4	10.3	10.3	b)
									85.3	10.3	11.8	11.8	2.9
									82.4	7.4	10.3	10.3	b)
									85.3	10.3	11.8	11.8	b)
									83.8	7.4	11.8	11.8	b)
									83.8	10.3	13.2	13.2	b)
									75.0	8.8	10.3	10.3	2.9
									80.9	10.3	11.8	11.8	b)
									84.5	10.3	11.8	11.8	2.9

a) S. Bezifferung und Bemerkungen in Tab. 2. Eine $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung wurde für die Methylgruppen des *tert*-Butylrestes nicht beobachtet.

b) Nicht aufgelöst.

die *N*-Methylgruppe stehe bevorzugt axial. Andere Autoren berichten jedoch über einen γ -Effekt bei eindeutig antiperiplanarer Konformation²⁰⁾, so daß aus den beobachteten γ -Effekten vorläufig keine sterischen Rückschlüsse gezogen werden können.

Die spektroskopischen Ergebnisse haben gezeigt, daß bei der (formalen) Addition von Wasser, Schwefelwasserstoff und primären Aminen an den quartären Diallylphosphonium-Salzen mit relativ hoher Selektivität die *cis*-2,6-isomeren 1,4-Heterophosphorinanium-Salze entstehen. Wenn diese Selektivität hauptsächlich durch die günstige Sessel-Konformation mit 1,3-diäquatorialen Substituenten bedingt ist, so läßt sich vorläufig nicht erklären, warum diese Selektivität bei der Addition von Ammoniak verlorenggeht.

Für die Aufnahme der 90-MHz- ^1H -NMR- sowie der ^{13}C -NMR-Spektren möchte ich Herrn Dipl.-Chem. *W. Schmitt-Sody* und Herrn *E. Wüstner* meinen besonderen Dank aussprechen.

Experimenteller Teil

60- bzw. 90-MHz- ^1H -NMR-Spektren: Jeol-60, Bruker-HX 60 bzw. Bruker-WH 90. 22.63-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker-WH 90, breitband-entkoppelt. Die Meßlösungen waren ca. 0.2 M. Bei allen NMR-Messungen diente TMS als innerer Standard. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Diallyldiphenylphosphonium-bromid (**1**), Diallylmethylphenylphosphonium-bromid (**2**), Allyl-(2-methylallyl)diphenylphosphonium-bromid (**5**) und Bis(2-methylallyl)diphenylphosphonium-bromid (**8**) wurden nach der Literatur²¹⁾ hergestellt. Analog werden Diallylbenzylphenylphosphonium-bromid (**3**) bzw. Allylcinnamylidiphenylphosphonium-bromid (**6**) durch 3–6stündiges Erhitzen von Diallylphenyl- bzw. Allyldiphenylphosphin mit mindestens molaren Mengen Benzyl- bzw. Cinnamylbromid in Acetonitril erhalten.

3: Ausb. 76%, Schmp. 144–145°C (Ethanol/Ether).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BrP}$ (361.3) Ber. C 63.17 H 6.14 Gef. C 63.15 H 6.21

6: Ausb. 69%, Schmp. 88–89°C (Acetonitril/Essigester).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BrP}$ (423.3) Ber. C 68.01 H 5.71 Gef. C 68.08 H 5.66

Allyl-tert-butylphenylphosphin: Unter Stickstoff wird aus 1.5 mol *tert*-Butylchlorid und 1.5 mol Magnesium in 1 l Ether eine Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid hergestellt. Hierzu tropft man unter Rühren und Kühlen langsam eine Lösung von 1.2 mol Dichlorphenylphosphin und erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluß. Man kühlt wieder auf 0°C ab, tropft unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 1.5 mol Allylmagnesiumchlorid in 1 l Ether zu, erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluß, zersetzt mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die ether. Phase ab und trocknet sie mit Natriumsulfat. Nach Entfernung des Ethers wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 65%, Sdp. 135–137°C/22 Torr. Das Phosphin wird durch Überführung in die Salze **4** bzw. **7** identifiziert.

Diallyl-tert-butylphenylphosphonium-bromid (**4**): Unter Stickstoff werden 0.05 mol Allyl-*tert*-butylphenylphosphin in 200 ml Acetonitril mit 0.07 mol Allylbromid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt die Reaktionslösung auf etwa 100 ml ein und fällt mit Ether aus. **4** kann aus Ethanol/Ether umkristallisiert werden. Ausb. 73%, Schmp. 209–210°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrP}$ (327.3) Ber. C 58.72 H 7.39 Gef. C 58.89 H 7.63

²⁰⁾ ^{20a)} *W. A. Ayer, L. M. Browne, S. Fung und J. B. Stothers*, Can. J. Chem. **54**, 3272 (1976). — ^{20b)} *H. Beierbeck und J. K. Saunders*, Can. J. Chem. **54**, 2985 (1976).

²¹⁾ *G. B. Butler, D. L. Skinner, W. C. Bond jr. und C. L. Rogers*, J. Macromol. Sci. Chem. **4**, 1437 (1970).

Tab. 6. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten der 1,4-Oxaphosphorinanium-Salze, dargestellt nach Gl. (3)

Verb. Nr.	-1,4-oxaphosphorinanium-	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Umkrst. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
9	2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl- ...-bromid	93	243 – 245 (Ethanol/Ether)	$[C_{18}H_{22}OP]Br$ (365.3)	Ber. 59.17 6.07 Gef. 59.04 6.13
10	2,4,6-Trimethyl-4-phenyl- ...-bromid	84 ^{a)}	191 – 192 ^{a)} (Ethanol/Ether)	$[C_{13}H_{20}OP]Br$ (303.2)	Ber. 51.50 6.65 Gef. 51.70 6.83
11	4-Benzyl-2,6-dimethyl-4- phenyl-...-perchlorat	68 ^{a)}	194 – 196 ^{a)} (Ethanol)	$[C_{19}H_{24}OP]ClO_4$ (398.8)	Ber. 57.22 6.07 Gef. 56.96 5.76
12	4-tert-Butyl-2,6-dimethyl- 4-phenyl-...-perchlorat	73 ^{b)}	215 – 217 ^{b)} (Zers.) (Ethanol)	$[C_{16}H_{16}OP]ClO_4$ (364.8)	Ber. 52.68 7.18 Gef. 53.00 7.00
13	2,2,6-Trimethyl-4,4-diphenyl- ...-bromid	91 ^{a)}	234 – 236 ^{a)} (Ethanol/Ether)	$[C_{19}H_{24}OP]Br$ (379.3)	Ber. 60.16 6.39 Gef. 59.90 6.56
14	4-tert-Butyl-2,2,6-trimethyl- 4-phenyl-...-perchlorat	63 ^{b)}	227 – 229 ^{b)} (Ethanol)	$[C_{17}H_{28}OP]ClO_4$ (378.8)	Ber. 53.91 7.45 Gef. 54.16 7.42

a) Isomerenmisch. — b) Reines Isomeres.

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten der 1,4-Thiaphosphorinanium-Salze 15 – 21

Verb. Nr.	-1,4-thiaphosphorinanium-	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Umkrst. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
15	2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl- ...-bromid	90	251 – 252 (Ethanol/Ether)	$[C_{18}H_{22}PS]Br$ (381.3)	Ber. 56.72 5.81 Gef. 57.17 5.57
16	2,4,6-Trimethyl-4-phenyl- ...-bromid	86 ^{a)}	205 – 208 (Ethanol/Ether)	$[C_{13}H_{20}PS]Br$ (319.3)	Ber. 48.95 6.42 Gef. 48.95 6.32
17	4-Benzyl-2,6-dimethyl- 4-phenyl-...-bromid	69 ^{a)}	251 – 253 (Ethanol/Ether)	$[C_{19}H_{24}PS]Br$ (395.4)	Ber. 57.72 6.12 Gef. 57.51 6.19
18	4-tert-Butyl-2,6-dimethyl- 4-phenyl-...-bromid	71 ^{b)}	244 – 246 (Zers.) (Ethanol/Ether)	$[C_{16}H_{16}PS]Br$ (359.4)	Ber. 53.19 7.50 Gef. 52.82 7.50
19	2,2,6-Trimethyl-4,4-diphenyl- ...-bromid	92 ^{a)}	218 – 220 (Methanol/Ether)	$[C_{19}H_{24}PS]Br$ (395.6)	Ber. 57.72 6.12 Gef. 57.84 6.03
20	2-Benzyl-6-methyl-4,4- diphenyl-...-bromid	51	241 – 243 (Chloroform)	$[C_{24}H_{26}PS]Br$ (457.4)	Ber. 63.03 5.73 Gef. 62.96 5.52
21	2,2,6,6-Tetramethyl-4,4- diphenyl-...-iodid	68	258 – 263 (Methanol)	$[C_{20}H_{26}PS]I$ (456.4)	Ber. 52.64 5.74 Gef. 53.01 5.72

a) Isomerenmisch. — b) Reines Isomeres.

Allyl-tert-butyl(2-methylallyl)phenylphosphonium-perchlorat (7): Analog 4 aus Allyl-tert-butylphenylphosphin und 2-Methylallylchlorid. Das ölige Phosphonium-chlorid wird in wäßrigem Methanol gelöst und mit verd. Perchlorsäure versetzt, das ausgefallene 7 abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 61%, Schmp. 136–137°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClO}_4\text{P}$ (360.8) Ber. C 56.59 H 7.26 Gef. C 56.80 H 7.62

1a bzw. **8a**: 0.05 mol Diallyldiphenylphosphonium-bromid (1) bzw. Bis(2-methylallyl)diphenylphosphonium-iodid (8) (Schmp. 169°C) werden in 150–200 ml trockenem Chloroform mit 0.05 mol Triethylamin 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man dampft zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand um. **1a** wird als Perchlorat identifiziert.

Di(1-propenyl)diphenylphosphonium-perchlorat (**1a**): Ausb. 97%, Schmp. 150°C. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): 1-Propenyl: C-1 $\delta = 109.4$ ($^1J_{\text{PC}} = 88.3$ Hz); C-2 159.6 ($^2J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz); C-3 21.6 ($^3J_{\text{PC}} = 19.1$ Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClO}_4\text{P}$ (366.8) Ber. C 58.94 H 5.50 Gef. C 59.24 H 5.52

Bis(2-methyl-1-propenyl)diphenylphosphonium-iodid (**8a**): Ausb. 93%, Schmp. 181–183°C. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): Methylpropenyl: C-1 $\delta = 104.3$ ($^1J_{\text{PC}} = 89.7$ Hz); C-2 170.0 ($^2J_{\text{PC}}$ = nicht aufgelöst); C-3 29.5 ($^3J_{\text{PC}} = 17.6$ Hz); C-3' 24.0 ($^3J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{IP}$ (422.3) Ber. C 56.88 H 5.7 Gef. C 56.97 H 5.9

1,4-Oxaphosphorinanium-Salze (Tab. 6)

a) *Mit tert-Butylamin*: 0.03–0.05 mol quart. Diallylphosphonium-Salz **1–5** bzw. **7** in Wasser werden mit 0.03–0.05 mol *tert*-Butylamin in einem verschlossenen Gefäß 60–80 h auf 35°C (bei **1–3**) bzw. 80 h auf 80°C (bei **4, 5** und **7**) erhitzt. Anschließend wird zur Trockene abgedampft und der Rückstand umkristallisiert. **11** und **12** werden nach Versetzen mit Perchlorsäure als kristalline Perchlorate isoliert.

b) *Mit Natronlauge*: 0.03–0.05 mol **1** (besser **1a**), **2** bzw. **4** werden in 250 ml Wasser mit der molaren Menge maximal 1proz. wäßriger Natriumhydroxid-Lösung 2–3 d bei Raumtemp. gerührt. Man neutralisiert mit Bromwasserstoffsäure, extrahiert mehrmals mit Chloroform oder Methylenchlorid und kristallisiert den Rückstand der organischen Phase um.

1,4-Thiaphosphorinanium-Salze 15–21 (Tab. 7): 0.03–0.05 mol **1–6** und **8** werden in Wasser (notfalls gibt man Aceton, Dioxan oder Acetonitril zu, um alles aufzulösen) mit 0.06–0.1 mol Natriumhydrogensulfid in Wasser versetzt. Die Lösung wird 30–60 h bei Raumtemp. gerührt. Ausgefallene Produkte werden abgesaugt und die Mutterlauge nach Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure (H_2S -Entwicklung) mit Methylenchlorid oder Chloroform extrahiert. Nach Abdampfen der organischen Phase wird der Rückstand umkristallisiert, mit dem Hauptprodukt vereinigt und nochmals umkristallisiert. Ansonsten wird direkt mit HBr neutralisiert und analog aufgearbeitet.

1,4-Azaphosphorinanium-Salze (Tab. 8)

a) *Umsetzung mit Ammoniak bzw. Aminen*: 0.03–0.05 mol der Diallylsalze **1–5, 7** und **8** werden in 150–250 ml Wasser gelöst bzw. suspendiert und mit der molaren Menge Ammoniak, Methylamin, Isopropylamin oder 2-Aminoethanol versetzt (Ammoniak und Methylamin in Form von wäßrigen Lösungen). Zur Herstellung von **23, 27–33** und **36** wird 48–72 h bei ca. 35°C in geschlossenem Gefäß gerührt. Zur Darstellung von **22** und **24** wird 50 h und von **25** und **26** 100 bzw. 120 h im Druckgefäß auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zur Trockene abgedampft und der Rückstand umkristallisiert. Ölig anfallende Produkte werden zur Umwandlung in die entsprechenden Iodide in Aceton gelöst, mit der berechneten Menge Natriumiodid versetzt und 1–2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Natriumbromids und Abdampfen des Acetons wird der Rückstand umkristallisiert.

Tab. 8. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der 1,4-Azaphosphorinanium-Salze 22–36

Verb. Nr.	-1-azaphosphorinanium-	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N
22	2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl- ...-bromid	91 ^{a)}	186–187 (Ethanol/Ether)	[C ₁₈ H ₂₃ NP]Br (364.3)	Ber. 59.35 6.36 3.85 Gef. 59.38 6.41 3.50
23	4-Benzyl-2,6-dimethyl- 4-phenyl-...-perchlorat	57 ^{a)}	150–159	[C ₁₉ H ₂₅ NP]ClO ₄ (397.8)	Ber. 57.36 6.33 3.52 Gef. 57.63 6.18 3.43
24	2,2,6-Trimethyl-4,4-diphenyl- ...-perchlorat	59 ^{a)}	169–171 (Ethanol/Ether)	[C ₁₉ H ₂₅ NP]ClO ₄ (397.8)	Ber. 57.36 6.28 3.52 Gef. 57.65 6.49 3.72
25	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-dimethyl- 4-phenyl-...-bromid	98 ^{a)}	252–254 (Zers.) (Ethanol/Ether)	[C ₁₈ H ₂₇ NP]Br (344.3)	Ber. 55.82 7.90 4.10 Gef. 55.87 7.82 4.12
26	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-trimethyl- 4-phenyl-...-perchlorat	66 ^{b)}	219–221 (Ethanol/Ether)	[C ₁₉ H ₂₉ NP]ClO ₄ (377.9)	Ber. 54.04 7.74 3.70 Gef. 54.21 7.81 3.39
27	1,2,6-Trimethyl-4,4-diphenyl- ...-bromid	98	187–189 (Methanol/Ether)	[C ₁₉ H ₂₅ NP]Br (378.3)	Ber. 60.33 6.66 3.70 Gef. 60.50 6.79 3.75
28	1,2,2,6-Tetramethyl-4,4-diphenyl- ...-iodid	92 ^{b)}	194–195 (Acetonitril/Ether)	[C ₂₀ H ₂₇ NP]I (439.3)	Ber. 54.68 6.19 3.19 Gef. 54.29 6.04 3.13
29	1,2,4,6-Tetramethyl-4-phenyl- ...-perchlorat	31 ^{c)}	188–190 (Ethanol)	[C ₁₄ H ₂₃ NP]ClO ₄ (335.8)	Ber. 50.08 6.90 4.17 Gef. 49.96 6.66 3.94
30	4- <i>tert</i> -Butyl-1,2,6-trimethyl- 4-phenyl-...-iodid	36 ^{c)}	194–195 (Ethanol/Ether)	[C ₁₇ H ₂₆ NP]I (405.3)	Ber. 50.38 7.21 3.46 Gef. 50.63 7.19 3.37
31	4-Benzyl-1,2,6-trimethyl- 4-phenyl-...-bromid	91 ^{a)}	169–181 (Ethanol/Ether)	[C ₂₀ H ₂₇ NP]Br (392.3)	Ber. 61.23 6.94 3.57 Gef. 61.36 7.02 3.37
32	1-(2-Hydroxyethyl)-2,6-dimethyl- 4,4-diphenyl-...-bromid	92	189–190 (Aceton/Ether)	[C ₂₀ H ₂₇ NOP]Br (408.3)	Ber. 58.83 6.67 3.43 Gef. 58.87 6.85 3.47
33	1-Isopropyl-2,6-dimethyl- 4,4-diphenyl-...-bromid	78 ^{a)}	210–211 (Ethanol/Ether)	[C ₂₁ H ₂₉ NP]Br (406.3)	Ber. 62.07 7.19 3.45 Gef. 62.14 7.11 3.49
34	2,6-Dimethyl-1,4,4-triphenyl- ...-bromid	91 ^{d)}	227–230 ^{a)} (Chloroform)	[C ₂₄ H ₂₇ NP]Br (440.4)	Ber. 65.46 6.18 3.18 Gef. 65.58 6.16 3.30
35	2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl- 1- <i>p</i> -tolyl-...-bromid	93 ^{d)}	250 Zers. (Chloroform)	[C ₂₅ H ₂₉ NP]Br (454.4)	Ber. 66.08 6.43 2.08 Gef. 65.94 6.19 3.00
36	2,2,6,6-Tetramethyl-4,4- diphenyl-...-iodid	76	240–243 (Methanol)	[C ₂₀ H ₂₇ NP]I (439.3)	Ber. 54.68 6.19 3.19 Gef. 54.18 6.04 3.13

^{a)} Isomergemisch; das reine Isomere 23 mit äquatorialem Benzylrest schmilzt bei 196–198°C (aus Acetonitril).

^{b)} Reines Isomeres.

^{c)} Ausbeute bezieht sich auf das aus dem öligen Isomergemisch kristallin erhaltene reine Isomere.

^{d)} Ausbeute auf Umsatz bezogen.

Zur Überführung in die Perchlorate werden die öligen Bromide in Wasser oder Wasser/Methanol gelöst und mit Natriumperchlorat versetzt. Beim Stehenlassen fallen die meisten Perchlorate kristallin aus. Man darf die Perchlorate nicht mit Perchlorsäure herstellen, da der Stickstoff protoniert wird. Aus dem Isomerengemisch **23** wird das *cis*-2,6-Dimethyl-Isomere mit äquatorialem Benzylrest durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhalten (Schmp. 196 – 198 °C).

b) *Umsetzung mit Anilin bzw. p-Toluidin*: 0.05 mol **1** in 180 ml Wasser werden mit 0.05 mol Anilin 50 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Methylenchlorid 5mal extrahiert, der Rückstand in Aceton aufgenommen und die Lösung mit wenig Essigester versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird anschließend aus Ethanol/Ether, dann aus Chloroform umkristallisiert. Aus den gesammelten Mutterlaugen lassen sich nach Einengen und Versetzen mit Perchlorsäure 88 – 92% des Ausgangssalzes als Di(1-propenyl)diphenylphosphonium-perchlorat (**1a**, X = ClO₄) isolieren. Die Umsetzung mit *p*-Toluidin wird analog durchgeführt. Nach 120 h Reaktionszeit wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Ethanol aufgenommen und die Lösung mit wenig Ether versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Chloroform umkristallisiert. Der Rückstand der Mutterlauge enthält laut ^1H -NMR-Spektrum 30 – 40% des Ausgangssalzes als Di(1-propenyl)diphenylphosphonium-bromid (**1a**, X = Br).

[131/77]