

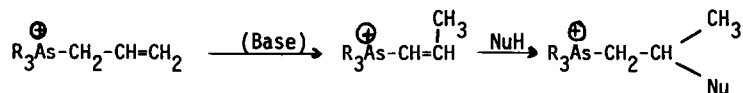
1,4-THIA- UND 1,4-AZA-PHOSPHORINANE BZW. -ARSENANE

S. Samaan

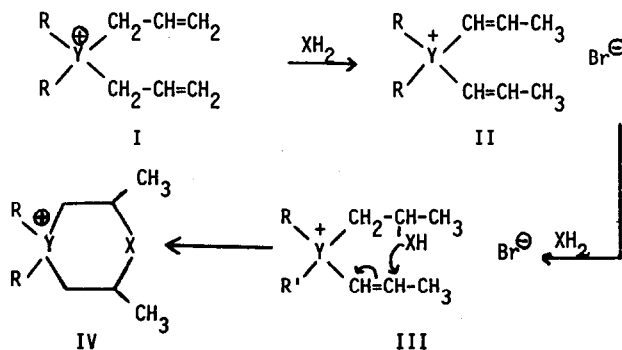
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 3 September 1974; received in UK for publication 1 October 1974)

WIE an anderer Stelle berichtet wurde, werden quart. Arsoniumsalze mit einem Allylrest im basischen Medium in die entsprechenden Propenyl-arsoniumsalze¹⁾ umgelagert. Die auf diese Weise entstandene vinyliche Doppelbindung ist durch das in α -Stellung befindliche Oniumzentrum so aktiviert, daß Nucleophile nach Art der Michael-Addition angelagert werden.



Diese bei den entsprechenden Vinylphosphoniumsalzen von M. Grayson²⁾ als "Phosphonioäthylie- rung" bezeichnete Reaktion erlaubt auch die Herstellung von 1,4-Diheterocyclohexanen mit einem Phosphor- oder Arsenatom. Da diese Systeme³⁻⁸⁾ entweder wegen der geringen Ausbeute oder wegen anderer präparativer Schwierigkeit nur schwierig zugänglich sind, stellt der neue Weg eine einfache und präparativ ergiebige Synthese dar⁹⁾. Hierbei wird ein quart. Phosphonium- bzw. Arsoniumsalz mit zwei Allylresten in Wasser, Wasser/Dioxan oder Dioxan mit stark verd. Natron- lauge, Natriumhydrogensulfid oder prim. Aminen bei 25 - 40° umgesetzt:



X = O, NR, S
Y = P bzw. As

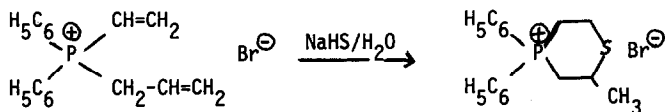
Dargestellte Verbindungen vom Typ IV (1-9)

	Y	R	R'	X	Ausbeute % d.Th.	F. °C
<u>1</u>	P	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O	92	241
<u>2</u>	P	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	S	88	218-220
<u>3</u>	P	C ₆ H ₅	CH ₃	S	84	207 (Zers.)
<u>4</u>	P	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N-CH ₃ *	91	242-244
<u>5</u>	P	C ₆ H ₅	CH ₃	N-CH ₃ **	81	257 (Zers.)
<u>6</u>	P	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N-CH ₃	96	183
<u>7</u>	As	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O	90	208
<u>8</u>	As	C ₆ H ₅	CH ₃	O	78	182-184
<u>9</u>	As	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N-CH ₃	68	190 (Zers.)

* Hydrobromid

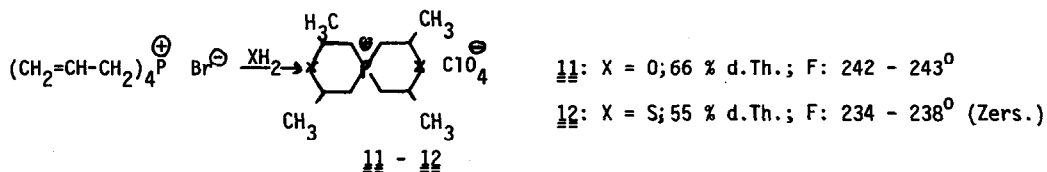
** Hydroperchlorat

Die 60-MHz-NMR-Spektren (in Trifluoressigsäure und mit TMS als innerem Standard) zeigen für die Methylgruppen in 2,6-Stellung ein einziges Dublett (bei den Verbindungen 1 - 6 durch den Phosphor aufgespaltenes Dublett). Dies bedeutet, daß die Methylgruppen cis-ständig zueinander stehen. Nicht cyclische, durch zweifache Addition zu erwartende Salze werden nicht beobachtet. Dies liegt daran, daß die intermediär entstandenen Alkohole, Thiole oder sek. Amine (III) nucleophiler sind als die eingesetzten Basen⁹⁾. Die Umsetzung von Vinyl-allyl-diphenylphosphoniumbromid mit Natriumhydrogensulfid führt erwartungsgemäß zu einem Sechsring mit nur einem Methylsubstituenten, dem 2-Methyl-4,4-diphenyl-1,4-thiaphosphorinaniumbromid 10 (43 % d.Th.; F: 212 - 215°C unter Zers.)

10

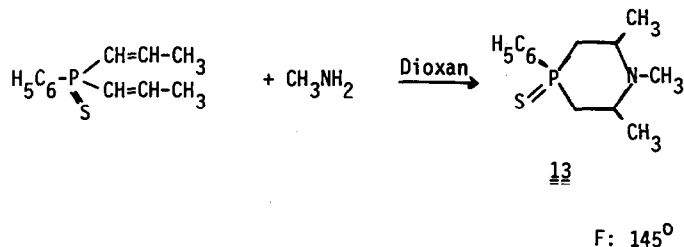
43 % d.Th.; F: 212 - 215° (Zers.)

Spirophosphoniumsalze werden in mäßiger bis guter Ausbeute durch Umsetzung von Tetraallylphosphoniumbromid mit den entsprechenden Nucleophilen erhalten⁹⁾:

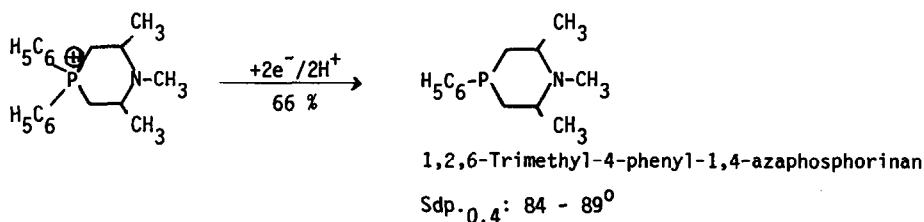


Wie zu erwarten ist, sind die Methylgruppen in den Verbindungen 11 und 12 nicht äquivalent. Es erscheinen im NMR-Spektrum zwei aufgespaltene Dubletts, die sich überlagern.

Obwohl eine Addition an Divinyl-phosphin radikalisch⁷⁾ oder mit starken Nucleophilen wie Phosphiden¹⁰⁾ möglich ist, reicht die Nucleophilie der hier eingesetzten Verbindungen für eine Addition nicht aus. Lediglich Methylamin läßt sich an Dipropenyl-phenylphosphinsulfid in Dioxan nach mehrtägigem Erhitzen in 10 %iger Ausbeute zu 1,2,6-Trimethyl-4-phenyl-1,4-azaphosphorinan-4-sulfid 13 (F: 145°) addieren.



Die entsprechenden trivalenten Phosphor- bzw. Arsenverbindungen werden aus den quartären Salzen durch kathodische Reduktion oder Spaltung mit Lithiumalanat erhalten.



Erste chemische und spektroskopische Untersuchungen dieser Systeme deuten auf eine 1,4-Wechselwirkung hin, die sowohl für die Reaktivität der Heteroatome als auch für die konformativen Verhältnisse des Sechsrings von besonderer Bedeutung ist. Dies ist Gegenstand von z.Z. laufenden Untersuchungen.

Literatur:

- 1 L.Horner und S.Samaan, PHOSPHORUS 3, 153 (1973)
- 2 P.T.Keough und M.Grayson, J.Org.Chem. 29, 631 (1964)
- 3 A.Jobé et al., Bull.Soc.Chim. (4), 35, 1404 (1924)
- 4 M.H.Beeby und F.G.Mann, J.Chem.Soc. 1951, 886
- 5 F.G.Mann und I.T.Millar, J.Chem.Soc. 1952, 3039, 1953, 3746
- 6 K.Sommer, Z.anorg.allg.chem. 377, 278 (1970)
- 7 P.Taves, Angew.Chem. 81, 742 (1969)
- 8 K.Issleib und H.-R.Roloff, J.prakt.Chem. 312, 578 (1970)
- 9 L.Horner und S.Samaan, PHOSPHORUS 4, 1 (1974)
- 10 R.B.King, J.Am.Chem.Soc. 95, 5083 (1973)