

Cyclisierung von (1) zu (2) und (3):

Vor der Cyclisierung wird das Nitril in Dioxan unter Stickstoff 200 Std. auf 100°C erhitzt.

5,2 g des Dinitrils (1) in 250 ml wasserfreiem Äther läßt man unter Rühren innerhalb 60 Std. zu einer siedenden Lösung von Na-Methylanilin in Äther (0,66 M Lösung) tropfen. Nach weiteren 5 Std. wird Wasser zugegeben und die Ätherphase abgetrennt. Äther, Methylanilin und Äthylbenzol werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Propionsäure gelöst, die Lösung mit 100 ml 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird unter Stickstoff 9 Std. unter Rückfluß gekocht. Danach wird Wasser zugegeben und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit Wasser und Na-Bicarbonat-Lösung gewaschen und mit Na-Sulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand in 250 ml Aceton gelöst. 10 ml Dimethylsulfat und 20 g Pottasche werden zugegeben und die Mischung 5 Std. unter Rühren, Stickstoff und Rückfluß gekocht. Überschüssiges Dimethylsulfat wird hydrolysiert. Das Cyclisierungsprodukt wird ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol an einer kurzen Säule mit neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhält 3,2 g Eluat. Die Trennung von (2) und (3) gelingt durch wiederholte Chromatographie an einer SiO₂-Säule (55 cm Länge, 4 cm Durchmesser) mit Benzol.

Spaltung von (2) und (3) zu (4), (5) und (6):

500 mg (3) werden mit 50 ml HBr-gesättigtem Eisessig, 20 ml Propionsäure und 10 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und unter Stickstoff 12 Std. gekocht. Nach Wasserzugabe wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen und eingedampft. Die weitere Arbeitsweise deckt sich mit der von Schill^[4] beschriebenen. Als Reaktionsprodukte erhält man (4) und (5).

Auf gleiche Weise werden 90 mg (2) verarbeitet. Das Produkt wird durch Chromatographie an SiO₂ mit Essigester/Benzol (7:3) gereinigt. Man erhält 60 mg des Catenans (6) als farbloses Öl.

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 612]

[*] Prof. Dr. A. Lüttringhaus und Dipl.-Chem. G. Isele
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Achenbach, Freiburg/Brsg., danken wir herzlich für die Ausführung und Hilfe bei der Diskussion der Massenspektren, dem Fonds der chemischen Industrie und den Farbenfabriken Bayer AG. für Unterstützung unseres Laboratoriums.

[1] Darstellung: G. Isele, Diplomarbeit, Universität Freiburg/Brsg., 1965.

[2] K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933).

[3] H. L. Frisch u. E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. 82, 4433 (1960); 83, 3789 (1961).

[4] G. Schill u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 76, 567 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 546 (1964). G. Schill, Chem. Ber. 100, 2021 (1967).

[5] W. Vetter u. G. Schill, Tetrahedron 23, 2079 (1967).

Lineare Beziehung zwischen chemischer Verschiebung der ³¹P-Resonanz und Hammett-Konstanten^[1]

Von A. Schmidpeter und H. Brecht^[*]

Die Interpretation von Substituenteneinflüssen auf die chemische Verschiebung der ³¹P-Resonanz des tetrakovalenten Phosphors ist noch immer unsicher. Wir untersuchen daher mögliche Zusammenhänge zwischen der Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ und Größen, die einen bekannten Effekt der Substituenten charakterisieren. Bei einigen Reihen von Phosphinyl-Deriv-

vaten fanden wir für $\delta^{31}\text{P}$ dieselbe Reihenfolge wie für die Hammett-Konstanten σ_{para} ^[3] der Substituenten, und zwar nimmt die Abschirmung mit steigender Elektronendonator-Qualität des Substituenten zu.

Trägt man die für alle verfügbaren Diphenylphosphinyl-Derivate (1) gemessenen Verschiebungen gegen σ_X auf, so wird eine lineare Beziehung erkennbar (Abb. 1). Gleiches gilt bei den Tetraphenyl-imidodiphosphinyl-Derivaten (3), die sich formal von (1) durch den Austausch von O durch N⁺/2 herleiten.

Näherungsweise gilt für (1) und (3) gemeinsam die Beziehung

$$\delta_{(1),(3)} (\text{ppm}) = -39,4 - 23,8 \sigma_X$$

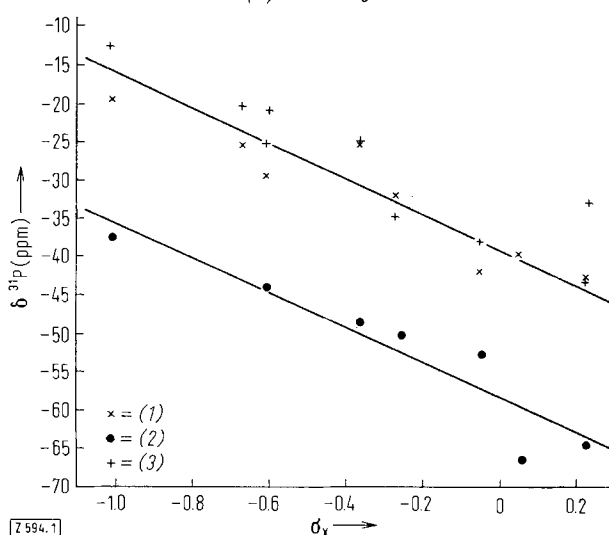
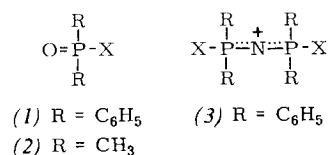


Abb. 1. Beziehung zwischen chemischer Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ und Hammett-Konstanten σ_X für die Verbindungen (1) bis (3).

Tabelle 1. Für die Verbindungen (1) bis (3) nach den im Text angegebenen Gleichungen berechnete und experimentell gefundene Werte der chemischen Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ (Zahlenangaben in ppm bezogen auf 85-proz. H₃PO₄; negative Werte bedeuten Verschiebungen zu kleinerer Feldstärke).

X	σ_X	$\delta(1)$ gef.	$\delta(3)$ gef.	$\delta(1),(3)$ ber.	$\delta(2)$ gef.	$\delta(2)$ ber.
-O [⊖]	-1,0	-19,5 [a]	-12,7 [c]	-15,5	-37,5 [c]	-35,3
-NH ₂	-0,660	-25,5 [5]	-20,3 [8]	-23,6		-43,1
-N(CH ₃) ₂	-0,600	-29,6 [b]	-25,4 [d]	-25,1	-44,1 [11]	-44,5
-NHCH ₃	-0,592		-20,9 [b]	-25,2		-44,8
-OH	-0,357	-25,5 [6]	-25,1 [e]	-30,8	-48,6 [6]	-50,1
-OCH ₃	-0,268	-32,2 [b]	-35,0 [b]	-33,0		-52,3
-OC ₂ H ₅	-0,250			-33,8	-50,3 [12]	-52,7
-S [⊖]	[g]		-35,6 [9]			
-SCH ₃	-0,047	-42,3 [b]	-38,4 [2]	-38,2	-52,7 [11] [f]	-57,4
-F	+0,062	-40,0 [7]		-40,8	-66,3 [7]	-60,3
-Cl	+0,226	-42,7 [6]	-43,3 [9,10]	-44,7	-64,3 [13]	-64,8
-Br	+0,232		-33,2 [9] [b]	-44,9		-64,9

Bisher unveröffentlichte eigene Messungen: [a] in Glykol (in [5] werden -23,6 ppm angegeben); [b] in CH₂Cl₂; [c] in CH₃OH; [d] in C₆H₅NO₂; [e] Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure in Eisessig. — [f] Wert für (CH₃)₂PO(SC₂H₅). — [g] nicht bekannt.

(Korrelationskoeffizient: -0,96). Die danach berechneten Verschiebungen sind in Tabelle 1 den gemessenen gegenübergestellt. Auch die Verschiebungen der Dimethylphosphinyl-Derivate (2) ergeben gegen σ_X aufgetragen eine Gerade (Abb. 1), die parallel zur Geraden für die Phenyl-Derivate verläuft:

$$\delta_{(2)} (\text{ppm}) = -58,4 - 23,2 \sigma_X$$

(Korrelationskoeffizient $-0,94$). Mit dem Unterschied der Achsenabschnitte von $19,0$ ppm steht die bei Phosphinylchloriden früher^[4] ermittelte durchschnittliche Verschiebung von $10,8$ ppm für den Austausch einer Methyl- gegen eine Phenylgruppe in Einklang. Der Wert besitzt jedoch nicht, wie damals angenommen, allgemeine Gültigkeit.

Die gefundene Beziehung zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und σ_X ist insofern bemerkenswert, als der Verschiebungseinfluß eines Substituenten durch seine Hammett-Konstante keineswegs erschöpfend charakterisiert sein sollte. Offenbar treten in den angeführten Beispielen andere Veränderungen weitgehend zurück gegenüber der mit der Erhöhung der Elektronendichte einhergehenden Steigerung der diamagnetischen Abschirmung. Die größte, bei (3), $X=\text{Br}$, beobachtete Abweichung kann einem Anisotropie-Effekt des Substituenten zugeschrieben werden.

Nicht einbezogen werden können die Phosphinoxide (1) und (2), in denen X ein organischer Rest ist. Ihre Verschiebungen liegen stets bei höheren Feldstärken als sich aus den obigen Beziehungen ergeben würde.

Eingegangen am 30. August 1967 [Z 594]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. H. Brecht
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 3. Mitteilung über ^{31}P -NMR-Untersuchungen. — Als 1. und 2. Mitteilung gelten: [2] und A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 535 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 564 (1967).

[2] A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).

[3] K. B. Wiberg, Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1964, S. 410.

[4] L. C. D. Groenweghe, L. Maier u. K. Moedritzer, J. phys. Chem. 66, 901 (1962).

[5] M. L. Nielsen u. J. V. Pustinger, J. phys. Chem. 68, 152 (1964).

[6] K. Moedritzer, L. Maier u. L. C. D. Groenweghe, J. chem. Engng. Data 7, 307 (1962).

[7] R. Schmutzler, J. chem. Soc. (London) 1964, 4559.

[8] H. H. Sisler, H. S. Ahuja u. N. L. Smith, Inorg. Chem. 1, 84 (1962).

[9] A. Schmidpeter u. H. Groeger, Chem. Ber., im Druck.

[10] E. Fluck, Z. Naturforsch. 20b, 505 (1966).

[11] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield u. J. R. van Wazer: Topics in Phosphorus Chemistry. Interscience New York Bd. 5, (im Druck), Kap. 4.

[12] N. Müller, P. C. Lauterbur u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 78, 3557 (1956).

[13] K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4381 (1961).

Derivate des Phosphorins aus Piryliumsalzen und Phosphorwasserstoff

Von G. Märkl, F. Lieb und A. Merz[*]

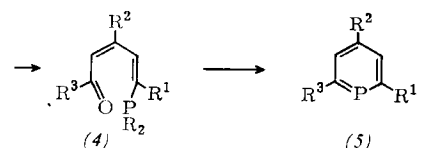
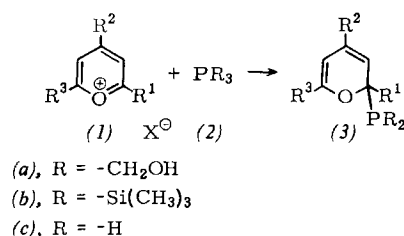
Die Beschränkung der Synthese von Phosphorinen aus Piryliumsalzen (1) und Tris-hydroxymethyl-phosphin (2a)^[1] oder Tris-trimethylsilyl-phosphin (2b)^[2] auf 2,4,6-Triaryl-

sowie tert.-Butyl-Derivate^[3] hat sterische Gründe: Der in (1) an C-2 oder C-4 mögliche nucleophile Angriff von (2a) oder (2b) wird durch die Abspaltung von Formaldehyd bzw. $\text{X}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ irreversibel. Es entstehen die α -Pyrane (3) bzw. deren γ -Isomere.

Ist $\text{R}^2 < \text{R}^1$ und R^3 , so reagieren die Phosphine (2a) und (2b) mit (1) ausschließlich an C-4: 2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat wird quantitativ zu 2,2',6,6'-Tetraphenylidipyrylen, $\text{Fp} = 313^\circ\text{C}$ ^[4], dimerisiert; (1), $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ bildet kein Phosphorin.

Ist R in (2a) und (2b) größer als oder gleich groß wie R^1 und R^3 und sind diese kleiner als R^2 , so tritt das Nucleophil zwar bevorzugt an C-2, das α -Pyrane (3a) oder (3b) scheint aber (im Gegensatz zu den 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen, bei denen $\text{R} < \text{R}^1-\text{R}^3$) zu dem mit (4) isomeren Keton mit trans-ständigem Phosphinrest zu öffnen; (1), $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ reagiert nicht zu (5).

Diese Schwierigkeiten würden entfallen, wenn es gelänge, Phosphorwasserstoff (2c) mit (1) zur Reaktion zu bringen. Der nucleophile Angriff auf (1) wäre dann reversibel, der geringe Raumbedarf von PH_3 sollte in jedem Fall die zum Ringschluß erforderliche Öffnung des α -Pyrans (3c) zu (4c) begünstigen. Die geringe Nucleophilie von PH_3 machte diese Umsetzung indes wenig wahrscheinlich. Zwar reagiert



2,4,6-Triphenylpyryliumsalz in Acetonitril mit PH_3 , aber in dem komplexen Reaktionsgemisch konnte — auch beim Arbeiten mit Hilfsbasen wie Äthylidicyclohexylamin — (5), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, nicht nachgewiesen werden.

Als Zwischenstufe der beabsichtigten Synthese muß man das primäre Phosphin (4c) annehmen, das — wie primäre und sekundäre Phosphine allgemein^[5] — zur Umsetzung mit der Carbonylgruppe unter Protonenkatalyse bereit sein sollte. Tatsächlich setzt sich das Piryliumsalz (1), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, in n-Butanol in Gegenwart von Mineralsäuren mit Phosphorwasserstoff bei $120-130^\circ\text{C}$ innerhalb 48 Std. glatt und ohne Nebenreaktionen zum 2,4,6-Triphenylphosphorin um. Wie die Tabelle zeigt, gelang so auch erstmalig die Darstellung von 2- und 4-Methylphosphorinen. Durch Alkyl-

R^1	R^2	R^3	(5) Fp ($^\circ\text{C}$)	(5) Ausb. (%)	(5) λ_{max} (nm) und (ϵ) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3)
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	172—174	61	siehe [1]	$\tau_{\text{CH}_3} = 7,55$; Dublett, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 3,5$ Hz; $\tau_{\text{H}_3, \text{H}_5} = 2,24$; Dublett, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 6$ Hz; $\tau_{\text{Phenyl}-\text{H}} = 2,3-2,8$, Multiplett $\tau_{\text{CH}_3} = 7,32$; Dublett, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 15$ Hz; $\tau_{\text{H}_3, \text{H}_5} = 2,02$; Dublett, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 6$ Hz; $\tau_{\text{Phenyl}-\text{H}} = 2,15-2,85$, Multiplett
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	134	81	siehe [2]	
C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	107	63	siehe [2]	
2,3,4,5,6-Pentaphenyl-			253—255	67	siehe [2]	
CH_3	C_6H_5	C_6H_5	79—81	61	267 (25300); Schulter bei 296 (13400)	
C_6H_5	CH_3	C_6H_5	118—120	63	276 (27700)	