

- [159] D. W. Yesair, L. Remington, M. Callahan u. C. J. Kensler, Biochem. Pharmacol. 19, 1591 (1970).
- [160] J. R. Vane, Nature 231, 232 (1971).
- [161] J. B. Smith u. A. L. Willis, Nature 231, 235 (1971).
- [162] S. H. Ferreira, S. Moncada u. J. R. Vane, Nature 231, 237 (1971).
- [163] M. W. Greaves, J. Sondergaard u. W. MacDonald-Gibson, Brit. Med. J. 1971, Nr. 2, S. 258.

- [164] A. L. Willis, Pharmacol. Res. Commun. 2, 297 (1970); A. J. Anderson, W. E. Brocklehurst u. A. L. Willis, ibid. 3, 13 (1971).
- [165] Brit. Med. J. 1971, Nr. 5766, S. 61.
- [166] E. A. Ham, V. J. Cirillo, M. Zanetti, T. Y. Shen u. F. A. Kuehl, Jr., Proceedings of the Alza Conference on Prostaglandins in Cellular Biology and the Inflammatory Processes. 1972, im Druck.
- [167] H. O. J. Collier, Nature 232, 17 (1971).
- [168] J. G. Collier u. R. J. Flower, Lancet, 1971 II, 852.

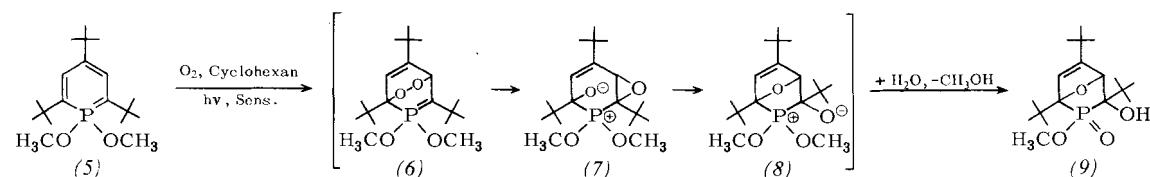
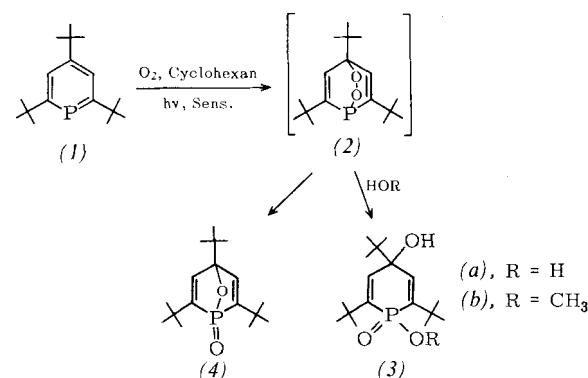
ZUSCHRIFTEN

Photochemische Oxygenierung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl- λ^3 -phosphorin und 2,4,6-Tri-tert.-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin

Von Karl Dimroth, Anastasios Chatzidakis und
Ortwin Schaffer^[*]

Herrn Professor G. Wittig in dankbarer Verehrung zum
75. Geburtstag gewidmet.

Oxygenierungen von Heterocyclen mit durch Photosensibilisierung erzeugtem Singlettsauerstoff^[1] fanden in der letzten Zeit großes Interesse^[2]. Wir beobachteten eine



neuartige Reaktion, bei der im Primärschritt der Sauerstoff *unter Beteiligung des Heteroatoms* in 1,4-Stellung addiert wird: Bestrahlt man 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (1)^[3] in wasserfreiem Cyclohexan mit Eosin als Sensibilisator unter Durchleiten von Sauerstoff mit einer Quecksilberhochdrucklampe, dann lassen sich mit je etwa 15% Ausbeute zwei kristallisierte Verbindungen vom $F_p = 167$ und 152°C isolieren. Der höher schmelzende Stoff ist identisch mit der bereits bekannten, aus (1) durch $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Oxidation erhaltenen 4-Hydroxyphosphinsäure (3a)^[4]. Die Verbindung vom $F_p = 152^\circ\text{C}$ besitzt

aufgrund der Elementaranalyse sowie des UV-, IR-, NMR- und Massenspektrums die Konstitution (4). Wir nehmen den durch die Formeln (1) bis (4) dargestellten Reaktionsverlauf an. Das Primärprodukt (2) wurde nicht in Substanz gefasst, wie dies auch bei anderen Oxygenierungsreaktionen meist der Fall ist^[5].

2,4,6-Triphenylphosphorin liefert bei der Photooxygenierung eine größere Zahl von Produkten, die nur schwer zu trennen sind^[6].

Anders verläuft die sensibilisierte Photooxygenierung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin (5)^[**]. Hier wird der Sauerstoff im Primärschritt wieder „normal“ in 1,4-Stellung an die Kohlenstoffatome 2 und 5 addiert. Auch hier lässt sich das Primärprodukt (6) nicht fassen. Unter Spaltung der O—O-Bindung lagert es sich wahrscheinlich über (7) und (8) in den 2-Hydroxy-phosphinsäuremethylester (9) um. Dessen Konstitution ergibt sich aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten.

Arbeitsvorschrift:

528 mg (2 mmol) (1) und 15 mg Eosin werden in 60 ml wasserfreiem Cyclohexan 45 min unter Durchleiten von wasserfreiem Sauerstoff mit einer Quecksilberhochdruck-

lampe (Hanau NK 6/20; Emissionsmaximum 366 nm) bestrahlt. Nach Abdestillieren von $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels fällt man mit wenig Methanol die Phosphinsäure (3a) aus, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert bei 167°C schmilzt. Mit Diazomethan bilden sich die beiden durch Dünnschichtchromatographie trennbaren *cis-trans*-isomeren Methylester (3b) vom $F_p = 274$ und 280°C (Zers.)^[4].

Durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Methanol 5:1 als Laufmittel erhält man (4), das aus Ligroin umkristallisiert bei 152°C schmilzt.

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. A. Chatzidakis und
Dipl. Chem. O. Schaffer
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Nach einem Vorschlag der IUPAC-Kommission für Nomenklatur der organischen Chemie wird die Wertigkeit von Heteroatomen in heterocyclischen Systemen durch die Zahl λ^n der von ihnen ausgehenden Bindungen (Bindungszahl, connecting number) gekennzeichnet.

Bestrahlung von (5) und Aufarbeitung (Ausbeute 20%) erfolgen analog. Der Hydroxyphosphinsäuremethylester (9) vom $F_p = 51^\circ\text{C}$ ließ sich nicht in zwei Diastereoisomere trennen.

Ein eingegangen am 4. Februar 1972 [Z 596]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Nachr. Chem. Techn. 19, 446 (1971); W. Adam u. Ju-Chao Liu, Chem. Commun. 1972, 73.

[2] C. N. Skold u. R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1970, 791; Zen-ichi Yoshida, T. Sugimoto u. S. Yonada, ibid. 1971, 4259; T. S. Reid, Advan. Heterocycl. Chem. 11, 1 (1970); K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1969.

[3] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968).

[4] W. Mach, Dissertation, Universität Marburg 1968; siehe auch Oxidation in feuchtem Benzol, K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach u. U. Schoeler, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[5] Siehe z.B. K. H. Schulte-Elte, B. Wilhalm u. G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 985 (1969); W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte u. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 54, 1913 (1971).

[6] A. Chatzidakis u. K. Dimroth, unveröffentlicht.

DTA-Untersuchungen zur Bildung von Dehydrobenzol und Dichlorcarben aus Halogenorganolithium-Verbindungen

Von Oleg M. Nefedov und Andrej I. Dyachenko^[*]

Herrn Professor Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet

Wir berichten über differentialthermoanalytische (DTA) Studien^[1] der Zersetzung von *o*-Halogenphenyllithium, *o*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (1)^[1-3] und Trichlormethylolithium (2)^[3-5] in Gegenwart von Äthern oder Aminen. (1) und (2) erhielten wir durch Zusatz von 1.0–10 ml 1.0 N *o*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$



(1), X = F, Cl, Br



(2)

Tabelle 1. Thermische Stabilität von Halogenorganolithium-Verbindungen in polaren Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Dipolmoment (D)	Zersetzungstemperatur (°C) [a]					
		<i>o</i> - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (1) aus <i>o</i> - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$	Cl_3CLi (2) aus $\text{Cl}_3\text{CX}'$	$\text{X} = \text{F}$	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X}' = \text{H}$
Diäthyläther	1.15	-48	-73	-85	-88	-89	
Di-n-propyläther	1.18	-50	-73	-83	-84	—	
Di-n-butyläther	1.22	—	-70	—	-87	-85	
Triäthylamin	0.82	—	—	—	-87	-85	
Tetrahydropyran	1.55	-21	-50	-75	-65	-67	
Tetrahydrofuran	1.75	-20	-51	-75	-66	-66	
Oxetan	1.92	-19	-50	-76	-65	-65	
Methyloxiran	1.95	-20	-52	-73	—	—	
1,2-Dimethoxyäthan	1.72	-19	-50	-80	-75	-75	
Tetramethyläthyldiamin	—	-16	-48	—	-76	—	

[a] Mittelwerte aus 3–4 Versuchen.

($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) oder $\text{Cl}_3\text{CX}'$ ($\text{X}' = \text{H}, \text{Br}$) in Isopentan oder n-Pentan zum gleichen Volumen 1.0 N n-Butyllithium im

[*] Prof. Dr. O. M. Nefedov und A. I. Dyachenko
N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau B-334, Leninsky Prospekt 47 (UdSSR)

gleichen Lösungsmittel bei -150°C . Danach wurde die Mischung in einer DTA-Apparatur innerhalb etwa einer Stunde auf Raumtemperatur angewärmt; Tabelle 1 zeigt die so ermittelten Zersetzungstemperaturen. Unabhängige Experimente^[6] haben bestätigt, daß die exothermen Effekte auf der Zersetzung von (1) oder (2) beruhen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die Stabilität der Verbindung (1) nur beim Übergang von acyclischen zu cyclischen Äthern als Lösungsmittel beträchtlich zu. Innerhalb dieser beiden Reihen von Äthern sind die Zersetzungstemperaturen trotz der unterschiedlichen Polarität der Äther annähernd gleich.

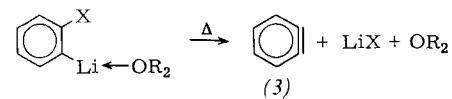


(3)



(4)

Diese Ergebnisse sind nicht mit einer Bildung von Dehydrobenzol (3) über ein intermediäres *o*-Halogenphenyl-Anion (4) zu vereinbaren^[7], denn dabei sollte die Stabilität von (1) mit steigender Polarität des Lösungsmittels abnehmen. Wir folgern aus den Ergebnissen, daß sich (3) durch konzertierte β -Eliminierung von LiX aus einem Komplex^[2, 3] von (1) und dem Äther (oder dem Trialkylamin) bildet.



Die Zersetzung des Komplexes beginnt offensichtlich mit der thermischen Dissoziation der koordinativen Bindung $\text{Li} \leftarrow \text{O}$. Dabei wird eine Koordinationsstelle am Lithium frei, was zur sofortigen Eliminierung von Lithiumhalogenid aufgrund der intramolekularen Koordination $\text{X} \rightarrow \text{Li}$ führt. Wenn diese Vorstellung richtig ist, müßten die Komplexe von (1) mit cyclischen Äthern und andern stark basischen Liganden (z. B. Dimethoxyäthan oder Tetramethyl-

äthyldiamin) aufgrund ihrer festeren $\text{Li} \leftarrow \text{O}$ -Bindung stabiler als die Komplexe mit Dialkyläthern sein.

Da die Beständigkeit der Komplexe von (1) mit cyclischen Äthern, Dimethoxyäthan und Tetramethyläthyldiamin tatsächlich unabhängig von der Polarität ist, scheint die Folgerung vernünftig zu sein, daß die Stärke der $\text{Li} \leftarrow \text{O}$ -