

3,5-Dialkyl-2-hydroxy-1,4-benzochinone lassen sich ozonolytisch in 1,2,3-Triketone überführen^[2]. Analog haben wir das Catenan (2) in Äthylacetat bei -40°C in Gegenwart von Tetracyanäthylen^[3] ozonisiert. Ohne die Zwischenprodukte zu isolieren, wurde das Tetraketon (3) mit Natriumborhydrid zum Tetraol (4) reduziert. Das Rohprodukt (4) wurde bei Raumtemperatur mit Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, wobei sich ein Gemisch der Bromide und Acetate bildete. Nach Hydrierung über Raney-Nickel wurden die *O*-Acetylgruppen abgespalten. Um den vollständigen Ersatz der Hydroxygruppen durch Wasserstoff zu erreichen, wurden die Reaktion mit Bromwasserstoff, die katalytische Reduktion und die Verseifung insgesamt viermal durchgeführt. Durch chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches an einer Kieselgelsäule mit *n*-Butylacetat wurde das Catenan (5) in reiner Form mit 24% Ausbeute [bezogen auf (1)] isoliert und durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert; $\text{Fp} = 149.5$ bis 150.5°C (nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Methanol).

Die Abspaltung der *N*-Acetylgruppe mit Salzsäure in Dioxan oder mit Schwefelsäure in Essigsäure führte zum Catenan (6). Geringe Mengen an nicht umgesetztem (5) wurden durch präparative Dünnschichtchromato-

graphic auf Kieselgel mit *n*-Butylacetat abgetrennt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol oder *n*-Butylacetat wurden farblose Plättchen vom $\text{Fp} = 191$ bis 194°C (nach vorherigem Sintern) erhalten.

Die Verbindungen (5) und (6) sind die ersten, aus Lösungen in kristalliner Form erhaltenen Catenane.

Das Massenspektrum von (6) zeigt bei $m/e = 757$ die Massenlinie des Molekülions (Intensität 53%). Der Bereich von $m/e = 755$ bis $m/e = 395$ ist praktisch frei (kein Signal über 0.2% der Basismassenlinie). Bei $m/e = 392.4372$ (ber. 392.4382; Intensität 1.6%) tritt eine Massenlinie auf, die dem 28-gliedrigen Polymethylenring des Catenans zukommt. Die Basismassenlinie bei $m/e = 366.4085$ (ber. 366.4100) entspricht dem $(M+1)$ -Ion vom Aza-Makrocyclus des Catenans (6). Wir erklären seine Entstehung durch Wasserstoffübertragung innerhalb des Catenans^[4].

Eingegangen am 8. September 1972 [Z 716 b]

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

[2] G. Schill, E. Logemann u. C. Zürcher, *Angew. Chem.* 84, 1144 (1972). *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 12 (1972).

[3] R. Criegee u. P. Günther, *Chem. Ber.* 96, 1564 (1963).

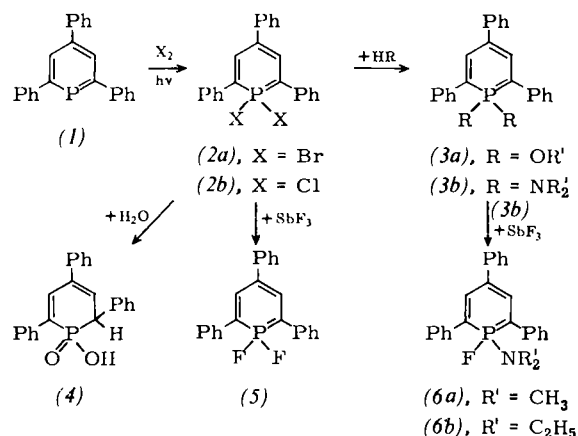
[4] W. Vetter u. G. Schill, *Tetrahedron* 23, 3079 (1967).

1,1-Dihalogen- λ^5 -phosphorine^[**]

Von Hartmut Kanter und Karl Dimroth^[*]

λ^3 -Phosphorine mit Substituenten in 2,4,6-Stellung werden leicht zum Radikalkation oxidiert^[1]. Nucleophile und Radikale addieren sich an das Phosphoratom zu 1,1-disubstituierten λ^5 -Phosphorinen (3)^[2]. Läßt man auf 2,4,6-Tri-tert.-butyl- λ^3 -phosphorin überschüssiges Brom oder Chlor einwirken, so entstehen nach Mach höhere Oxidationsprodukte^[3].

Wir fanden jetzt, daß auch die Dibromide und Dichloride (2a) bzw. (2b) synthetisiert werden können, wenn man 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin am Licht mit 1 mol Brom bzw. Chlor umsetzt. Während das Dibromid (2a), das in allen gängigen inerten Lösungsmitteln sehr gut löslich ist,



[*] Dipl.-Chem. H. Kanter und Prof. Dr. K. Dimroth
Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Anmerkung bei der Korrektur (17. Okt. 1972): (2b) reagiert auch mit Organolithium- oder -magnesium-Verbindungen zu 1-Alkyl- oder 1-Aryl-substituierten λ^5 -Phosphorinen.

zwar fest, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte, ließ sich das Dichlorid (2b) als gelbe, kristallisierte und analysenreine Verbindung gewinnen. Beide Stoffe sind durch ihre ^1H -NMR-Spektren (s. u.) wohl charakterisiert. Sie lassen sich auch ohne Licht herstellen, (2a) aus (1) mit Pyridinium-perbromid, (2b) aus (1) mit Phosphorpentachlorid.

Viele neue synthetische Möglichkeiten werden durch die große Reaktionsfähigkeit der Dihalogenide (2a) und (2b) eröffnet. Mit Alkoholen oder Aminen entstehen die schon auf anderem Wege^[2] erhaltenen 1,1-Dialkoxy- bzw. Bis-(dialkylamino)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine, mit Wasser die ebenfalls bekannten cyclischen Phosphinsäuren (4)^[4]. Mit Antimontrifluorid erhält man die 1,1-Difluorverbindung (5) als gelbe, kristallisierte, chemisch sehr beständige Verbindung. Ihre ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten (s. u.) sind wegen der Bindungsverhältnisse der λ^5 -Phosphorinreihe von besonderem Interesse.

Die 1-Dialkylamino-1-fluor-Verbindungen (6a) und (6b) erhielten wir durch nucleophile Verdrängung^[5] aus den Bis(dialkylamino)- λ^5 -phosphorinen vom Typ (3b) mit Antimontrifluorid.

1,1-Dibrom-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (2a)

Zu 1 mmol (1) in 25 ml wasserfreiem CCl_4 tropft man während 1 Std. unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe unter N_2 eine Lösung von 1 mmol Br_2 in 20 ml CCl_4 , bestrahlt noch 1 weitere Std. und dampft dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein braunes Pulver; Rohausbeute quantitativ. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.0$ –7.8 ppm (m/15 H); 7.47 ppm (d/2 H, $J_{\text{P-H}} = 48$ Hz). Mit Alkoholen entstehen sofort die stark fluoreszierenden 1,1-Dialkoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine (3a) ($\text{R}' = \text{CH}_3$ oder C_2H_5) in über 50% Ausbeute.

1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (2b)

6 mmol (1) und 8 mmol PCl_5 in 125 ml CCl_4 werden 25 min unter Rühren mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kann aus wenig Acetonitril zum analysenreinen (2b) umkristallisiert werden. Ausbeute mindestens 55%, $\text{Fp} = 100$ –103°C. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.1$ –7.8 ppm (m/15 H); 7.6 ppm (d/2 H; $J_{\text{P-H}} = 50$ Hz); ^{31}P -NMR in C_6D_6 (gegen H_3PO_4 extern): $\delta = -17.00$ ppm (t, $J_{\text{P-H}} = 50$ Hz).

1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (5)

Aus (2a) oder (2b) entsteht (5) durch 12 Std. Rühren mit überschüssigem SbF_3 in CCl_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels. Der Rückstand wird mit Petroläther (60–70°C)/Aceton (3:1) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (Akt. 4) filtriert und eingengt: gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 129$ –131°C, analysenrein, 50–60% Ausbeute. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.0$ –7.6 ppm (m/15 H); 7.68 ppm (2 t/2 H, $J_{\text{P-H}} = 46$ Hz; $J_{\text{F-H}} = 8$ Hz); ^{19}F -NMR in C_6D_6 (CFCl_3 intern): $\delta = +47.02$ ppm (2 t, $J_{\text{F-H}} = 8$ Hz; $J_{\text{P-F}} = 1040$ Hz); ^{31}P -NMR in C_6D_6 (gegen H_3PO_4 extern): $\delta = -73.0$ ppm (3 t, $J_{\text{P-F}} = 1040$ Hz; $J_{\text{P-H}} = 46$ Hz).

1-Diäthylamino-1-fluor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (6b)

(6b) wird aus 1 mmol 1,1-Bis(diäthylamino)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin in 40 ml wasserfreiem Acetonitril durch 3 Std. Kochen unter Rückfluß unter N_2 mit 1.5 mmol SbF_3 und 1.2 mmol Trifluoressigsäure erhalten, Ausbeute

74 %, $\text{Fp} = 158$ –159°C. Die Verbindung entsteht auch mit Bortrifluorid-Äther-Addukt in Gegenwart von Nucleophilen. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.9$ ppm (2 d/2 H; $J_{\text{P-H}} = 37$ Hz; $J_{\text{F-H}} = 6$ Hz; 7.0–7.5 ppm (m/15 H); 2.64 ppm (2 q/4 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz; $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz; 0.47 ppm (t/6 H; $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz); ^{19}F -NMR in C_6D_6 (CFCl_3 intern): $\delta = +29.3$ ppm ($J_{\text{P-F}} = 1020$ Hz).

Eingegangen am 11. September 1972 [Z 717 a]

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[2] K. Dimroth u. W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968); A. Hettche u. K. Dimroth, Tetrahedron Lett. 1972, 829.

[3] W. Mach, Dissertation, Universität Marburg 1968.

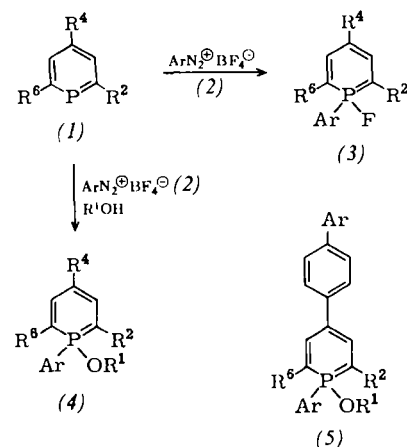
[4] A. Hettche u. K. Dimroth, unveröffentlicht; siehe auch K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach u. U. Schoeler, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[5] K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter u. W. Städe, Tetrahedron Lett. 1972, 835.

Reaktionen von λ^3 -Phosphorinen mit Arendiazoniumsalzen zu λ^5 -Phosphorinen

Von Ortwin Schaffer und Karl Dimroth^[*]

Die leichte Oxidierbarkeit von 2,4,6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorinen (1) zum Radikalkation^[1] und dessen Fähigkeit, an den Phosphor Nucleophile^[2] und Radikale^[3] zu addieren, veranlaßte uns, ihr Verhalten gegenüber Arendiazonium-tetrafluoroboraten (2) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zu untersuchen. In überraschend glatter Reaktion erhält man in Dimethoxyäthan unter Entwicklung von Stickstoff 1-aryl-1-fluor-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (3). Führt man die Reaktion in Gegenwart von Alkoholen durch, so entstehen 1-alkoxy-1-aryl-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (4) (siehe Tabelle 1). Das Radikalkation des λ^3 -Phosphorins läßt sich ESR-spektroskopisch leicht nachweisen. Es ist wahrscheinlich das erste Zwischenprodukt, das durch die Oxidation des λ^3 -Phosphorins durch das Arendiazonium-Ion entsteht und das dann mit dem Arylradikal und dem Nucleophil (Alkohol oder F^- -Ion aus dem BF_4^- -Ion) die 1,1-Additionsprodukte ergibt.



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