

- [113] R. L. Simmons, A. Rios u. P. K. Ray, *Nature New Biol.* 231, 179 (1971).
- [114] *Lancet* Nr. 7749, S. 523 (1972).
- [115] B. B. Kamrin, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 100, 58 (1959).
- [116] J. F. Mowbray, *Immunology* 6, 217 (1963).
- [117] J. C. Occhino, A. H. Glasgow, S. R. Cooperband, J. A. Mannick u. K. Schmid, *J. Immunol.* 110, 685 (1973).
- [118] *Selecta* 14, 4262 (1972).
- [119] J. C. Houck, R. L. Weil u. V. K. Sharma, *Nature New Biol.* 240, 210 (1972).
- [120] N. Kiger, I. Florentin u. G. Mathé, *Transplantation* 14, 448 (1972).
- [121] W. A. Hinrichs u. D. G. Smyth, *Immunology* 18, 769 (1970).
- [122] F. Miller, *J. Immunol.* 107, 1161 (1971).
- [123] J. D. Smiley u. H. Herten, *Immunochemistry* 2, 61 (1965).
- [124] M. Tomana, W. Niedermeier u. F. Skvarik, *Fed. Proc.* 32, 4486 (1973).
- [125] K. Heide u. F. R. Seiler, *Arzneim.-Forsch.* 21, 1443 (1971).
- [126] F. Melchers u. M. Sela, *Immunochemistry* 7, 749 (1970).
- [127] M. O. Dayhoff, *Sci. Amer.* 221, Nr. 7, S. 87 (1969).
- [128] M. O. Dayhoff: *Atlas of Protein Sequence and Structure*. Bd. 5. National Biomedical Research Foundation, Washington 1972.
- [129] Immunoglobulins. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 190 (1971).
- [130] A. Höpner, *Chem. Unserer Zeit* 3, 3 (1969).
- [131] G. M. Edelman, *Angew. Chem.*, im Druck; R. R. Porter, *ibid.*, im Druck; K. Heide, *Chem. Labor Betr.* 1973, 97.
- [132] N. Hilschmann, *Naturwissenschaften* 56, 195 (1969).
- [133] R. L. Will, R. Delaney, R. E. Fellows u. H. E. Lebovitz, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 56, 1762 (1966).
- [134] F. W. Putnam, K. Titani, M. Wikler u. T. Shinoda, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 32, 9 (1967).
- [135] R. A. Good u. B. W. Papermaster, *Advan. Immunol.* 4, 1 (1964).
- [136] D. Frommel, G. W. Litman, S. L. Chartrand, U. S. Seal u. R. A. Good, *Immunochemistry* 8, 573 (1971).
- [137] G. W. Litman, *Immunochemistry* 8, 345 (1971).
- [138] R. J. Poljak, L. M. Amzel, H. P. Avey, L. N. Becka u. A. Nisonoff, *Nature New Biol.* 235, 137 (1972).
- [139] J. S. Gallagher u. E. W. Voss, *Immunochemistry* 6, 573 (1969).
- [140] R. C. Acton u. P. F. Weinheimer, *Fed. Proc.* 31, 3048 (1972).
- [141] H. G. van Eijk, J. P. van Dijk, W. L. van Noort, B. Leijse u. C. H. Monsoor, *Scand. J. Haematol.* 9, 267 (1972).
- [142] B. G. Hudson, M. Ohno, W. J. Brockway u. F. J. Castellino, *Biochemistry* 12, 1047 (1973).
- [143] K. Schmid, *Chimia* 26, 405 (1972).
- [144] J. A. Black u. G. H. Dixon, *Nature* 218, 736 (1968).
- [145] R. J. Bernacki u. H. B. Bosmann, *Eur. J. Biochem.* 33, 49 (1973).
- [146] G. B. Robinson, J. Molnar u. R. J. Winzler, *J. Biol. Chem.* 239, 1134 (1964).
- [147] L. Li, R. G. Kipfer u. R. E. Olson, *Arch. Biochem. Biophys.* 137, 494 (1970).
- [148] P. M. Knopf, Y. S. Choi u. E. S. Lennox, *Behringwerk-Mitt.* 49, 155 (1969).
- [149] F. Melchers, *Behringwerk-Mitt.* 49, 169 (1969).
- [150] F. Melchers, *Umschau* 69, 105 (1969).
- [151] N. B. Esterly, G. V. Alm, R. D. A. Peterson u. A. Dorfman, *Experientia* 27, 208 (1971).
- [152] F. Melchers, *Biochemistry* 12, 1471 (1973).
- [153] J. Williams, *Biochem. J.* 108, 57 (1968).
- [154] M. Isemura, T. Ikenaka u. Y. Matsushima, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 46, 457 (1972).
- [155] E. H. Eylar, *J. Theor. Biol.* 10, 89 (1966).
- [156] P. J. Winterburn u. C. F. Phelps, *Nature* 236, 147 (1972).
- [157] P. J. Winterburn, *Biochem. J.* 128, 118 P (1972).

ZUSCHRIFTEN

Wie „aromatisch“ sind λ^5 -Phosphorine? Elektrophile Substitutionsreaktionen

Von Werner Schäfer und Karl Dimroth^[1]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet

Der Begriff „Aromazität“^[11] wird vom präparativen Chemiker auch so verstanden, daß die *Substitution* eines H-Atoms unter Erhalt oder Rückbildung des aromatischen Systems vor der *Addition* zu einer weniger ungesättigten Verbindung begünstigt ist. – Bei der Umsetzung von Phosphoniumyliden mit Elektrophilen beobachtet man stets eine Zweistufenreaktion: Addition zum Phosphoniumsalz und, in Gegenwart einer ausreichend starken Base, Abspaltung eines α -Protons. Ist das neue, substituierte Ylid stark mesomeriestabilisiert, so kann das Proton auch vom weniger stabilisierten Ausgangsylid unter „Umylidierung“^[2] aufgenommen werden.

Solche Reaktionen beobachteten Märkl et al. auch bei der Umsetzung von cyclischen 6π -delokalisierten Phosphoniumyliden wie 1,1-Diphenyl- und 1,1,2-Triphenyl-

phosphanaphthalin^[3]. Mit Methyljodid oder Diazoniumsalzen entstanden zunächst die Phosphoniumsalze, die in Gegenwart von Basen in die 4- oder 2-substituierten 1,1-Diphenyl- λ^5 -phosphanaphthaline übergeführt werden konnten; mit Säurechloriden bilden sie sich direkt unter Umylidierung.

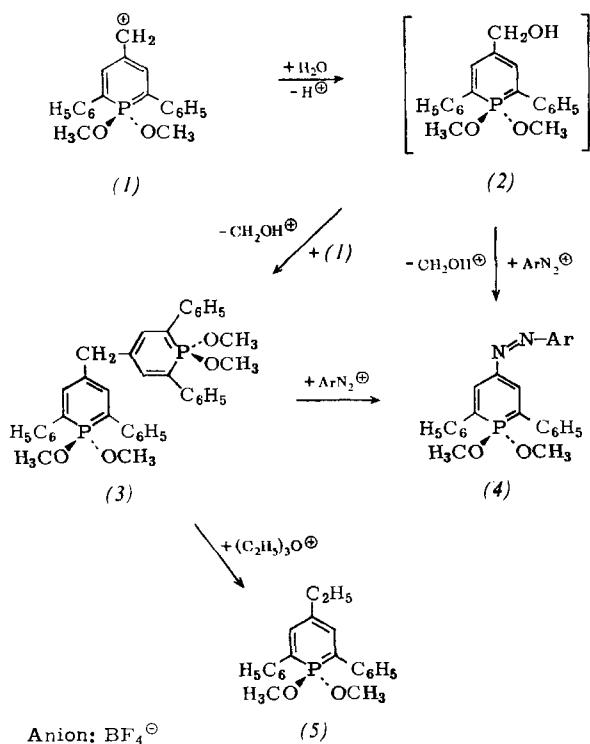
Da 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorine^[4] nach anderen Kriterien der Aromatizität erheblich „aromatischer“ sein sollen als 1,1-Dialkyl- oder 1,1-Diaryl- λ^5 -phosphorine, müßten sich diese sehr schwach basischen Verbindungen besonders für die aus der Benzol-Chemie bekannten elektrophilen Substitutionen an C-2 oder C-4 eignen. Die präparative Überprüfung scheitert jedoch daran, daß derartige 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorine mit einem substituierbaren H-Atom an C-2 oder C-4 bisher nicht zugänglich sind.

Wir berichten hier über die Synthese von λ^5 -Phosphorinen mit anderen elektrofugen Gruppen als einem Proton an C-4. An diesen Derivaten konnten wir zeigen, daß sie glatt und in hoher Ausbeute, auch in saurem Medium, elektrophil substituiert werden können, ohne daß hierbei ein Hinweis für die intermediäre Bildung eines Phosphoniumsalzes gefunden wurde.

Den Zugang zu solchen λ^5 -Phosphorinen bildet (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)carbenium-tetrafluoroborat (1)^[5]. Es reagiert in Acetonitril in Gegenwart von etwas Wasser zunächst zum nicht isolierten Alkohol (2). Dieser kann elektrophil unter Abspaltung

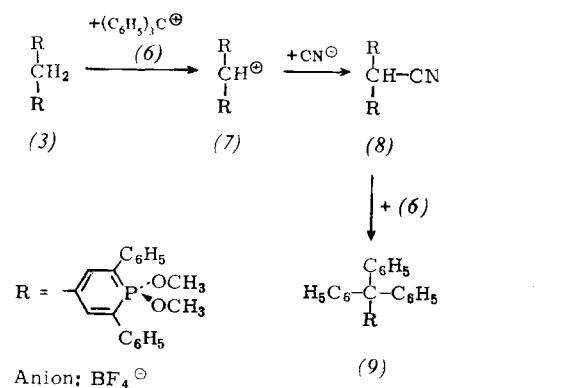
[*] Dr. W. Schäfer und Prof. Dr. K. Dimroth
Organische Chemie im Fachbereich Chemie
der Universität
355 Marburg, Lahnberge

des Formaldehyd-Kations entweder mit noch vorhandenem (1) zu (3)^[6] oder mit Aryldiazonium-tetrafluoroboraten zu (4) reagieren.



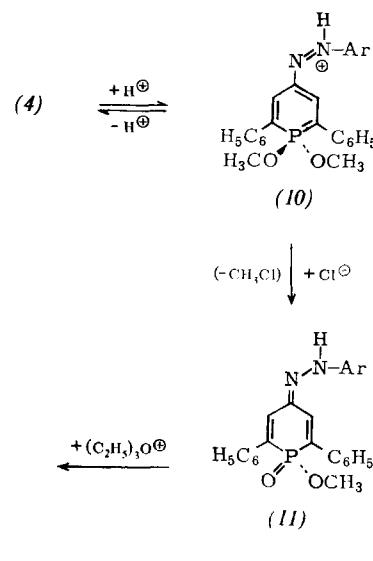
Ar	(4), Fp [°C]	(11), Fp [°C]
p-CH ₃ C ₆ H ₄	186–188	210–211
p-CH ₃ OOC ₆ H ₄	153–156	194
2-CH ₃ -4-NO ₂ C ₆ H ₃	181–183	247–250

Auch (3) enthält eine gute elektrofuge Gruppe: das Kation (1). (3) kann daher ebenfalls mit Diazoniumsalzen zu (4) reagieren, wobei in Gegenwart von Wasser nach dem geschilderten Weg (1)→(2) die Ausbeuten an (4) fast quantitativ sind. Mit Triäthyloxoniumsalz wird (3) zu 4-Äthyl-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ⁵-phosphorin (5) alkyliert, das auch auf anderem Wege zugänglich ist^[7]. Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat (6) spaltet aus (3) nur ein Hydrid-Ion ab, wobei Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ⁵-phosphorin-4-yl)carbenium-tetrafluoroborat (7) entsteht. Durch Addition von Cyanid bildet sich dessen Nitril (8), das jedoch glatt mit (6) nach einer elektrophilen Substitution zu 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-trityl-λ⁵-phosphorin (9) vom Fp=144–145°C reagiert.



Die elektrophile Substitution unter Verdrängung des Kations von Formaldehyd oder Benzaldehyd anstatt eines Protons ist in der Benzol-Reihe wohlbekannt^[8]. Sie wurde auch, ausgehend von geeigneten C-substituierten Derivaten des N,N-Dimethylanilins, zu einer Synthese für Aldehyde ausgebaut^[9]. Die hohe π-Elektronendichte der hier verwendeten λ⁵-Phosphorin-Derivate entspricht nach theoretischen Berechnungen^[10] und Messungen der Photoelektronenspektren^[11] durchaus der elektronenreicher, carbocyclischer Aromaten. Die völlige Analogie der hier beschriebenen Reaktionen mit denen entsprechender Derivate des N,N-Dimethylanilins unterstreicht somit den typisch „aromatischen“ Charakter der 1,1-Dialkoxy-λ⁵-phosphorine^[12].

Die Azoverbindungen (4) werden mit Säuren nicht am Kern (C-4) zu Phosphoniumsalzen protoniert, sondern am β-N-Atom zu (10). Deprotonierung mit Äthyl-diisopropylamin führt zu (4) zurück.



Mit Säuren mit einem leicht polarisierbaren Anion, wie HCl, bilden sich in irreversibler Reaktion (unter Abspaltung von Methylchlorid) die Phosphinsäure-Derivate (11). Diese können durch Alkylieren mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Äthyl-diisopropylamin^[13] wieder in die Azoverbindungen (4') umgewandelt werden.

- [1] D. Lloyd u. D. R. Marshall, Angew. Chem. 84, 447 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 404 (1972).
- [2] H. Bestmann u. R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. 20, 1 (1971).
- [3] G. Märkl u. K. H. Heier, Angew. Chem. 84, 1066 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1016 (1972).
- [4] K. Dimroth u. W. Städte, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968).
- [5] K. Dimroth, W. Schäfer u. H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. 1972, 839.
- [6] W. Schäfer u. K. Dimroth, Tetrahedron Lett. 1972, 843.
- [7] H. H. Pohl, Diplomarbeit, Universität Marburg 1972.
- [8] E. Ziegler, Österr. Chem.-Ztg. 53, 31 (1952); E. Ziegler u. G. Snatzke, Monatsh. Chem. 84, 610 (1953).
- [9] M. Stiles u. A. J. Sisley, J. Org. Chem. 25, 1691 (1960); 27, 279 (1962); Org. Synth. 44, 4 (1964).
- [10] H. Oehling, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 83, 723 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 656 (1971).
- [11] A. Schweig, W. Schäfer u. K. Dimroth, Angew. Chem. 84, 636 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 631 (1972).
- [12] Zusammenfassung s. K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).
- [13] A. Hettche u. K. Dimroth, Chem. Ber. 106, 1001 (1973).

Die Elementaranalysen, Massenspektren, NMR-, IR- und UV-Spektren aller neuen Verbindungen stehen mit der angegebenen Konstitution in Einklang.

Eingegangen am 28. Mai 1973 [Z 860]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

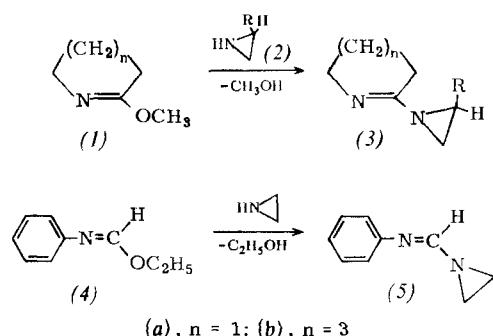
zu Dehydrohalogenierungen eingesetzt werden (Zusammenfassung über die Verwendung ähnlicher Verbindungen s.^[2]). (6), R = H, und (6), R = CH₃, lassen sich durch Destillation reinigen und geben korrekte Elementaranalysen.

Umsetzung von Imidsäureestern mit Aziridinen^[1]

Von Dieter Bormann^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclische Imidsäureester wie 2-Methoxy-1-pyrrolin (1a) oder 7-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin (1b) reagieren in Gegenwart geringer Mengen Ammoniumbromid mit Aziridinen (2) in mild exothermer Reaktion zu 1-iminomethyl-substituierten Aziridinen (3) (Tabelle 1).



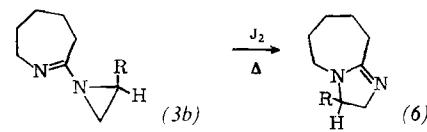
Die Umsetzung gelingt mit Aziridin (2), R = H, sowie 2-Methylaziridin (2), R = CH₃, versagt jedoch unter diesen Bedingungen bei 2,2-Dimethylaziridin.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen.

Verb.	Name	K _p [°C/Torr]	vC=N (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹]	n _D ²⁰	Ausb. [%]
(3a), R = H	2-Aziridinyl-1-pyrrolin	74/20	1634	1.4903	81
(3b), R = H	7-Aziridinyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin	98/20	1658	1.4983	74
(3b), R = CH ₃	7-(2-Methylaziridinyl)-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin	92/20	1658	1.4900	71
(5)	N-(1-Aziridinylmethylene)anilin	105/5	1639	1.5795	28
(6), R = H	1,8-Diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene	108/10	1603	1.5122	90
(6), R = CH ₃	10-Methyl-1,8-diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene	105/10	1603	1.5008	89

N-Phenylformimidäure-äthylester (4) reagiert mit Aziridin (2), R = H, schon bei ca. -10°C in Gegenwart von Ammoniumbromid in stark exothermer Reaktion unter Bildung der Verbindung (5) (Tabelle 1).

Die stark basischen Aziridin-Derivate (3) und (5) lassen sich durch Destillation reinigen, sind mit Ausnahme von (5) lange Zeit haltbar und geben korrekte Elementaranalysen. Beim Erhitzen mit Jod lagern sich (3b), R = H, und (3b), R = CH₃, in 1,8-Diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene (6) um (Tabelle 1). Diese stark basischen Verbindungen können



1-Iminomethyl-substituierte Aziridine (3)

Zu einer Mischung aus 1 mol Imidsäureester (1) und 1.5 mol Aziridin (2) werden bei Raumtemperatur 100 mg NH₄Br gegeben. Nach 8 h Rühren ohne Kühlung werden die Verbindungen (3) abdestilliert.

1,8-Diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene (6)

Eine Lösung von 0.3 mol (3b), R = H, oder (3b), R = CH₃, in 100 ml Aceton wird mit 1.0 g Jod versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, hellt sich aber nach wenigen Minuten wieder auf. Nach 1 h Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt; danach lassen sich die Verbindungen (6) abdestillieren.

Eingegangen am 23. Juli 1973 [Z 871]

[1] Iminoester und ihre Reaktionen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: D. Bormann, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Oediger, F. Möller u. K. Eiter, Synthesis 1972, 591.

Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan^[1]

Von Gerhard E. Herberich und Hans Jürgen Becker^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Komplexe Derivate des Borabenzols (C₅H₅B, Borin) sind bisher nur von Kobalt bekannt: Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)kobalt mit Bor-Halogen-Verbindungen liefert Sandwich-Komplexe des Kobalts, in denen Borinat-Ionen (1)^[2] als Hexahapto-Liganden an das Zentralmetall ge-

[*] Dr. D. Bormann
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80

[*] Doz. Dr. G. E. Herberich und Dipl.-Chem. H. J. Becker
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21