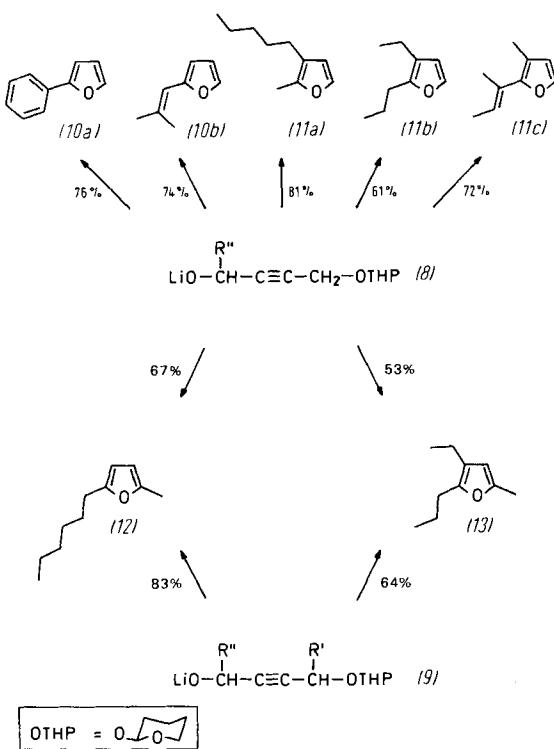


Auf die gleiche Weise gelang es, die einfach und doppelt verzweigten Tetrahydropyranloxy-butinolate (8) [ $R' = C_6H_5$ ,  $CH=C(CH_3)_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ , (*Z*)- $C(CH_3)=CHCH_3$ ] und (9) [ $R'=CH_3$ ;  $R''=C_3H_7$ ,  $C_6H_{13}$ ] in 2-mono-, 2,3- und 2,5-di- sowie 2,3,5-tri-substituierte Furane (10)-(13) umzuwandeln. Struktur und Reinheit aller Furane sind durch NMR-Spektren und Elementaranalyse gesichert<sup>[8]</sup>.



Wir kennen nur ein einziges Beispiel, das mit diesem neuen Zugang zu Furanen verwandt ist: 2-Octinyl(2-tetrahydropyranyl)ether reagiert nach Metallierung mit Benzaldehyd zu einem Produktgemisch, das sich mit Säure teilweise zu 3-Pentyl-2-phenyl-furan umsetzt<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 20. August 1979 [Z 325]

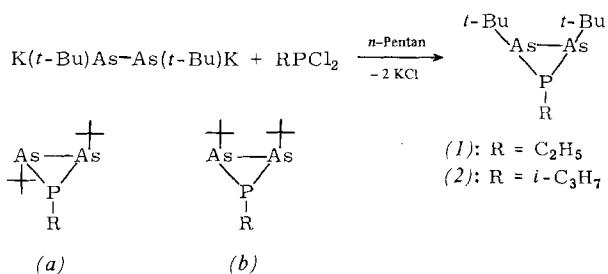
- [1] D. R. Dimmel, S. B. Gharpure, J. Am. Chem. Soc. 93, 3991 (1971).
  - [2] L. I. Olsson, A. Claesson, Tetrahedron Lett. 1974, 2161.
  - [3] Vgl. J. Hartmann, M. Stähle, M. Schlosser, Synthesis 1974, 888.
  - [4] Vgl. die erstmalige Metallierung eines 2-Alkinyl-tetrahydropyranylethers [5], 2-Alkinyl-methylethers [6] und 1,2-Alkadienyl-methylethers [7].
  - [5] F. Mercier, R. Epsztein, S. Holand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 690.
  - [6] R. Mantione, C. R. Acad. Sci., Ser. C 268, 997 (1969).
  - [7] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 916 (1968); 88, 609 (1969).
  - [8] Detaillierte Arbeitsvorschriften aller Synthesen werden in Kürze veröffentlicht: M. Schlosser et al., Helv. Chim. Acta, im Druck.

## Phosphadiarsirane<sup>[\*\*]</sup>

Von Marianne Baudler und Dietrich Habermann<sup>[\*]</sup>  
Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Monocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen sind gegenwärtig ein Schwerpunkt der präparativen Phosphorchemie<sup>[1,2]</sup>. Cyclotriphosphane ( $\text{RP}_3$ )<sup>[3]</sup>, Diphosphirane ( $\text{RP}_2\text{CR}_2$ )<sup>[4]</sup>, Diphosphasilirane ( $\text{RP}_2\text{SiR}_2$ )<sup>[5]</sup> und Diphosphaborirane ( $\text{RP}_2\text{BNR}_2$ )<sup>[6]</sup> konnten bereits synthetisiert und isoliert werden. Wir berichten nun über die ersten Phosphadispirane ( $\text{RAs}_2\text{PR}'_2$ ) – Beispiele dafür, daß auch dreigliedrige Heterocyclen mit Elementen der 4. Periode hinreichend beständig sein können.

Bei der [2 + 1]-Cyclo kondensation eines 1,2-Dialkalimetall-1,2-diorganyl-diarsenids mit einem Dihalogen(organyl)phosphoran war mit einer Oligomerisierung des primär gebildeten Phosphadiarsirans zu größeren Ringsystemen zu rechnen. Derartige Umlagerungsreaktionen werden durch nucleophile Reaktionspartner, polare Solventien und höhere Umsetzungstemperatur begünstigt<sup>[3-6]</sup>. Doch lassen sich metastabile Primärprodukte oftmals durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisieren. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurde 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyl-diarsenid mit Ethyl- und Isopropyl-dichlorphosphoran bei milden Bedingungen in heterogener Reaktion umgesetzt.



Als Hauptprodukte fanden wir  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrometrisch die Phosphadiarsirane (1) bzw. (2). Beide Verbindungen entstehen jeweils als Gemisch der Diastereomere (a) und (b), von denen das Isomer (a) mit *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen stabiler ist. Daneben treten zunächst vor allem die viergliedrigen Heterocyclen (*t*-BuAs)<sub>3</sub>PR [(3) bzw. (4); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], (*t*-BuAs)<sub>2</sub>(PR)<sub>2</sub> [(5) bzw. (6)], [(*t*-BuAs)-(PR)]<sub>2</sub> [(7) bzw. (8)] und *t*-BuAs(PR)<sub>3</sub> [(9) bzw. (10)] auf, bei denen die Substituenten benachbarter Ringatome jeweils *trans*-ständig angeordnet sind (vgl. Tabelle 1). Außerdem sind geringe Anteile der Diphosphphaarsirane *t*-BuAs(PR)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> nach-

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. D. Habermann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 92. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 91. Mitteilung: *M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

weisbar. In einem späteren Reaktionsstadium werden zunehmend auch fünf- und sechsgliedrige Ringe gebildet.

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen (1)–(10) [a].

(1a): $\delta = -117.2$	(1b): $\delta = -118.3$
(2a): $\delta = -81.2$	(2b): $\delta = -91.9$
(3): $\delta = -87.0$	(4): $\delta = -67.7$
(5): $\delta = -77.1$	(6): $\delta = -61.7$
(7): $\delta = -84.0$	(8): $\delta = -72.7$
(9): $\delta_A = -66.4, \delta_{B_2} = -77.7; J_{AB} = 124.7 \text{ Hz}$	
(10): $\delta_A = -54.4, \delta_{B_2} = -68.6; J_{AB} = 135.0 \text{ Hz}$	

[a] Alle Messungen in *n*-Pantan;  $\delta$ -Werte mit negativem Vorzeichen für Hochfeldverschiebung.

Während das Phosphadiarsiran (1) schon bei der Reaktionstemperatur von  $-78^\circ\text{C}$  eine beträchtliche Oligomerisierungsgeschwindigkeit aufweist und nicht unzersetzt isoliert werden kann, ist Verbindung (2) infolge der wirksameren Abschirmung des Dreiringes durch die Isopropylgruppe am Phosphor thermisch wesentlich beständiger. Die [2+1]-Cyclokondensation kann in diesem Fall bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt werden; das Produkt (2) ist durch Kurzweg-Destillation und Tieftemperaturkristallisation in Form des Isomers (*a*) rein erhältlich.

Bei Raumtemperatur ist (2) eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die bei längerer Lichteinwirkung schwach gelb wird. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse (As, P, C, H) und Massenspektrum (Feldionisation,  $M^+$ :  $m/e=338$ ) bestätigt. Ein unentkoppeltes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein nicht aufgelöstes Multiplett bei  $\delta = -81$  mit einer Halbwertsbreite von ca. 50 Hz, so daß keine P–H-Bindungen vorliegen können. Im IR- und Raman-Spektrum beobachtet man zwischen 400 und 200  $\text{cm}^{-1}$  starke Ringschwingungsbanden. Das  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sichert die Isomerenzuordnung.

#### Arbeitsvorschrift

(2): Zur Suspension von 10.7 g (31 mmol) 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyl-diarsenid<sup>[8]</sup> in 100 ml *n*-Pantan werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren innerhalb von 5 h 2.56 g (17.7 mmol, Unterschuß) frisch destilliertes Dichlor(isopropyl)phosphan in 100 ml Pantan getropft. Das Gemisch wird noch 1 h gerührt; danach ist  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch kein *i*-PrPCl<sub>2</sub> mehr nachweisbar, ca. 40% des Phosphorgehalts liegen als (2) vor. Man saugt vom Niederschlag rasch in der Kälte ab, wäscht ihn 2 mal mit je 20 ml Pantan und engt die vereinigten Filtrate bei  $0^\circ\text{C}$  ein (Ölpumpenvakuum). Der Rückstand, ein orangefarbenes Öl und ein hellgelber Feststoff, wird bei  $10^{-4}$  Torr über ein Kniestück destilliert (Ölbad auf  $110^\circ\text{C}$  vorgeheizt, Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt). Die bis zu einer Badtemperatur von  $140^\circ\text{C}$  übergehende Fraktion wird erneut in gleicher Weise destilliert. Nach Lösen des schwach gelben, ölichen Rohproduktes (1.5 g) in 1.5 ml *n*-Pantan und Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man weiße Kristalle, die noch dreimal in gleicher Weise umkristallisiert werden; Ausbeute 0.8 g (13.4%) (2), Reinheit 99.8% ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

Eingegangen am 17. September 1979 [Z 328]

[1] Siehe H. Quast, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 120 (1979).

[2] M. Baudler, Plenarvortrag Int. Conf. Phosphorus Chem. in Halle, 17. 9. 1979; J. Pure Appl. Chem., im Druck.

[3] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B 31, 1305 (1976); M. Baudler, Ch. Gruner, ibid. B 31, 1311 (1976); M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn, B. Kloth, ibid. B 32, 1244 (1977); M. Baudler, W. Driehsen, S. Klautke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[4] M. Baudler, F. Saykowski, Z. Naturforsch. B 33, 1208 (1978).

[5] M. Baudler, H. Jongebloed, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; K.-F. Tebbe, ibid., im Druck.

[6] M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, Z. Naturforsch. B 33, 355 (1978); M. Baudler, A. Marx, ibid., im Druck.

[7] M. Baudler, S. Klautke, K. Förster, unveröffentlicht.

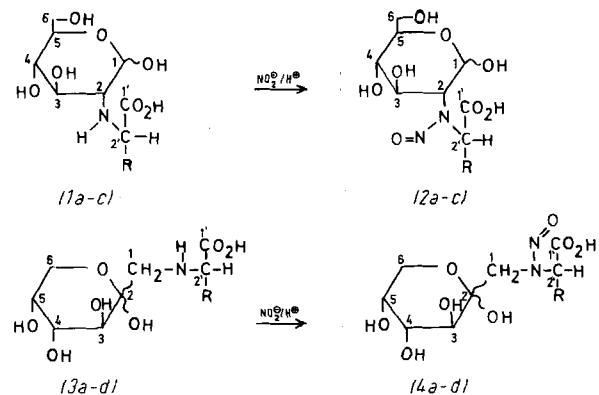
[8] Herstellung nach A. Tschach, V. Kiesel [J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971)], jedoch in Benzol/Hexan (1:1), wodurch das Salz lösungsmittelfrei erhältlich ist.

#### N-Nitroso-zuckeraminosäuren<sup>[\*\*]</sup>

Von Kurt Heyns, Siyka Röper, Harald Röper und Bernd Meyer<sup>[†]</sup>

Aldosen oder Ketosen reagieren mit Aminosäuren zu Zuckeraminosäuren vom Typ (1) bzw. (3); diese sind Schlüsselsubstanzen der nicht-enzymatischen Bräunung (Maillard-Reaktion)<sup>[1]</sup>.

Es ist uns erstmals gelungen, die *N*-Nitroso-glucose- (2a–c) und *N*-Nitroso-fructoseaminosäuren (4a–d) durch Umsetzung der Glucose- (1a–c) bzw. Fructoseaminosäuren (3a–d) mit Natriumnitrit (pH = 3,  $0^\circ\text{C}$ ) herzustellen und sie zu charakterisieren (siehe Tabelle 1).



Die überraschend leichte und quantitative Nitrosierung der Edukte (1) und (3) wirft mehrere Fragen auf: Welche Rolle spielt diese Reaktion beim Erhitzen von „natürlichen“ nitrithaltigen Maillard-Systemen, z. B. von gepökelten Fleischerzeugnissen? In welchem Umfang und unter welchen Bedingungen werden hierbei *N*-Nitroso-zuckeraminosäuren gebildet, und wirken diese Verbindungen mutagen und/oder carcinogen? Könnte die Aufnahme von *N*-Nitrosoverbindungen mit der Nahrung oder die Bildung im Magen aus Zuckeraminosäuren und Nitrit zu Krebskrankungen führen?

Das *N*-Nitrosoderivat (2a) zeigt im Ames-Test wie die Stammverbindung (1a) keine mutagenen Wirkungen; (3b) und (4b) werden noch untersucht<sup>[3]</sup>.

Die *N*-Nitrosierung macht sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum stark bemerkbar. Das Spektrum von (2a) zeigt gegenüber dem von (1a) Tieffeldverschiebungen für C-2 um  $\Delta\delta = 9.4$ , für C-3 um  $\approx 3.7$ , für C-1 um 3.3 und für C-2' um 1.5<sup>[2,4]</sup>.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1) der *N*-Nitroso-D-glucoseaminosäuren (2a–c) wird im Vergleich zu den Spektren von (1a–c) für H-2 eine starke Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 1.3$ –1.5 beobachtet. Bei H-2' ist sie etwas geringer. Für

[†] Prof. Dr. K. Heyns [+] Dr. H. Röper [+], Dipl.-Chem. S. Röper, Dipl.-Chem. B. Meyer

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[+] Korrespondenzautoren.