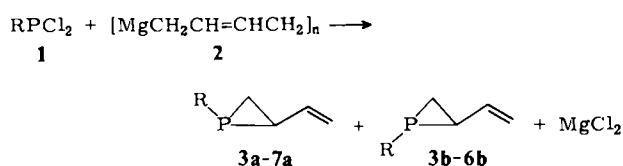


Herstellung von 2-Vinylphosphiranen

Von Wolf Jürgen Richter*

Phosphirane konnten bisher nicht durch Addition eines Phosphandiyls an Olefine hergestellt werden; sowohl bei der Thermolyse von $(\text{PhP})_3$ ^[1] als auch bei der Umsetzung von Organodichlorphosphanen mit Magnesium in Gegenwart von Olefinen^[2] entstehen andere Verbindungen. Lediglich die Reaktion von Dichlor(phenyl)phosphan mit dem Dikalium-Salz des Cyclooctatetraens ergibt ein Phosphiran als Primärprodukt^[3]. Substituierte Phosphirane sind durch Umsetzung vicinaler Dihalogenide mit Alkalimetall-phosphiden (z. B. NaPHR) zugänglich^[4]. Wir beschreiben hier einen einfachen Weg zu Vinyl-substituierten Phosphiranen durch Reaktion von Organodichlorphosphanen **1** mit Magnesium-Butadien **2**^[5].



Neben Cyclooligophosphanen lassen sich isomere 1-Alkyl- oder 1-Phenyl-2-vinylphosphiranen **3-7** isolieren.

Bei tiefen Temperaturen bildet sich vorwiegend ein *cis*-1,2-disubstituiertes Phosphiran, das bei höheren Temperaturen zu einem *cis/trans*-Gemisch epimerisiert. Die ^{31}P -NMR-Signale erscheinen in dem für substituierte Phosphirane charakteristischen Bereich von $\delta = -160$ bis -220 (Tabelle 1); die Resonanzen bei tieferem Feld kommen je-

Tabelle 1: Einige physikalische Daten der Vinylphosphiranen **3-7**.

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	^{31}P -NMR (δ -Werte, C_6D_6)	
				a	b
3	tert-Butyl	32	60/20	-160.1	-171.0
4	Cyclohexyl	38	55/0.01	-190.2	-190.3
5	Methyl	36	68/0.01	-190.1	-191.0
				-190.4 [a]	-197.5 [b]
6	Methyl	10	[c]	-216.1	-216.7
7	Phenyl	2	ca. 60/0.1	-204.5	-

[a] Isomer **5c**. [b] Isomer **5d**; die Struktur ist noch nicht gesichert. [c] Nicht bestimmt.

weils dem *cis*-Epimer zu, wie aus den ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstanten geschlossen wurde.

Ausgehend vom (-)-Menthyl-Derivat **1** erhält man vier Diastereomere, wovon ein *cis*-Isomer (^{31}P -NMR: $\delta = -190.1$) die Hauptkomponente ist (80%, **5a**); das andere *cis*-Phosphiran (**5c**, $\delta = -190.4$) entsteht in ca. 8% Ausbeute. Danach ergibt sich eine asymmetrische Induktion von ca. 82% de.

Die Vinylphosphiranen isomerisieren oberhalb von 150 °C, photochemisch sowie Ni⁰-katalysiert zu Phospholenen.

Eingegangen am 19. Oktober 1981 [Z 52]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 739-743

[*] Dr. W. J. Richter
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

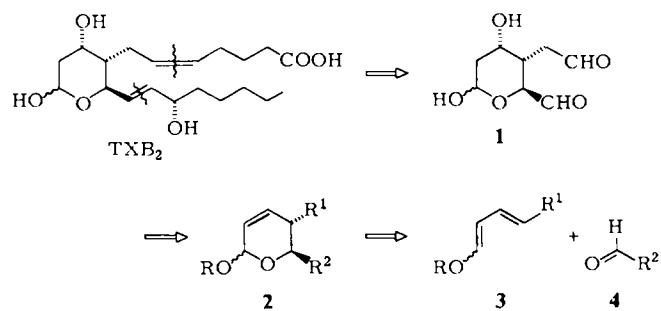
[1] U. Schmidt, *Angew. Chem.* 87 (1975) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 523.
[2] W. A. Henderson Jr., M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2462.

- [3] Th. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3832.
- [4] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, *Tetrahedron* 25 (1969) 1097.
- [5] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.

Hetero-Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese von Thromboxan-Zwischenstufen**

Von Richard R. Schmidt* und Wolfgang Abele

Reaktive Pseudoglycale, die nützliche Zwischenstufen für Synthesen von modifizierten Kohlenhydraten sind, wurden durch Hetero-Diels-Alder-Reaktionen hergestellt^[1]. Diese Reaktion sollte sich auch nutzen lassen, um Kohlenhydrat-analoge Thromboxane wie TXB₂ zu synthetisieren (Schema 1).



Schema 1.

Um das Zielmolekül **2**, das eine Pseudoglycal-Struktur hat, durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion aufzubauen, benötigt man ein 1-Alkoxy-1,3-dien **3** mit einem Substituenten R^1 , der zwei C-Atome enthält und in **2** die stereospezifische Einführung der Hydroxygruppe an C-3 sowie die Anknüpfung der Seitenkette ermöglicht, und eine Carboonylverbindung **4**, deren Substituent R^2 die Dienophilie erhöht und den Aufbau der zweiten Seitenkette gestattet.

Die Cycloaddition des (*Z,E*)-1-Methoxy-1,3-hexadiens **5**^[5], das formal an C-4 einen funktionalisierten C₂-Substituenten trägt, mit dem (-)-Glyoxylsäure-menthyester **6** ergibt ein Gemisch der Pseudoglycaluronate **8**, **9** und **10**, das bequem getrennt werden kann. Auch aus dem Mesoxalsäureester-Addukt **7**^[5] lässt sich in guter Ausbeute ein 1:1-Gemisch aus **8** und **9** erhalten. **9** wandelt sich Bortrifluorid-Ether-katalysiert quantitativ in das α -Anomer **10** um. Die höhere thermodynamische Stabilität von **10** beruht auf dem anomeren und allylischen Effekt^[6], die in der ¹H-Konformation von **10** wirksam sind^[7]. Die Verbindungen **9** und **10** haben an C-4 und C-5 die erforderliche relative Stereochemie. Nach Umwandlung^[8] in das Lacton **11** kann dieses mit äquimolaren Mengen Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) bei -70 °C zum Lactol reduziert werden. Nach Umsetzung mit *tert*-Butyl(dimethyl)silylchlorid (TBDMS-Cl) wird die Carbonsäure **13** durch Esterhydrolyse und der Aldehyd **14** – ein Analogon von **1** – durch nochmalige Reduktion mit DIBAH erhalten. Die Verbindungen **11**, **13** und vor allem **14** sind wertvolle Zwischenstufen für Thromboxan-Synthesen.

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. W. Abele
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

[**] De-novo-Synthese von Kohlenhydraten und verwandten Naturstoffen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: [1c].