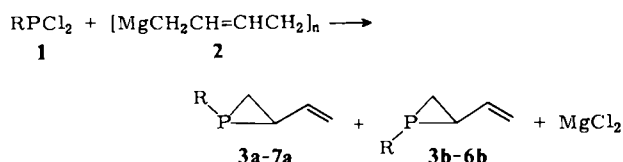


## Herstellung von 2-Vinylphosphiranen

Von Wolf Jürgen Richter\*

Phosphirane konnten bisher nicht durch Addition eines Phosphandiyls an Olefine hergestellt werden; sowohl bei der Thermolyse von  $(\text{PhP})_5$ <sup>[1]</sup> als auch bei der Umsetzung von Organodichlorphosphanen mit Magnesium in Gegenwart von Olefinen<sup>[2]</sup> entstehen andere Verbindungen. Lediglich die Reaktion von Dichlor(phenyl)phosphan mit dem Dikalium-Salz des Cyclooctatetraens ergibt ein Phosphiran als Primärprodukt<sup>[3]</sup>. Substituierte Phosphirane sind durch Umsetzung vicinaler Dihalogenide mit Alkalimetallphosphiden (z. B. NaPHR) zugänglich<sup>[4]</sup>. Wir beschreiben hier einen einfachen Weg zu Vinyl-substituierten Phosphiranen durch Reaktion von Organodichlorphosphanen 1 mit Magnesium-Butadien 2<sup>[5]</sup>.



Neben Cyclooligophosphanen lassen sich isomere 1-Alkyl- oder 1-Phenyl-2-vinylphosphirane 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 <sup>31</sup>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 Vinylphosphirane 3-7.

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	<sup>31</sup> P-NMR ( $\delta$ -Werte, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
				a                      b
3	<i>tert</i> -Butyl	32	60/20	-160.1                      -171.0
4	Cyclohexyl	38	55/0.01	-190.2                      -190.3
5	Menthyl	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 <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten geschlossen wurde.

Ausgehend vom (–)-Menthyl-Derivat 1 erhält man vier Diastereomere, wovon ein *cis*-Isomer (<sup>31</sup>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 Vinylphosphirane isomerisieren oberhalb von 150 °C, photochemisch sowie Ni<sup>0</sup>-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.

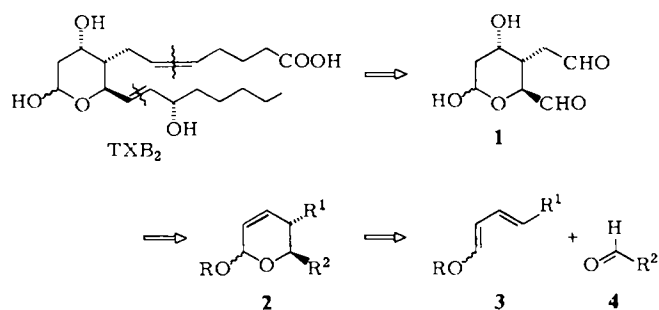
[4] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, *Tetrahedron* 25 (1969) 1097.

[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 Pseudoglycane, die nützliche Zwischenstufen für Synthesen von modifizierten Kohlenhydraten sind, wurden durch Hetero-Diels-Alder-Reaktionen hergestellt<sup>[1]</sup>. Diese Reaktion sollte sich auch nutzen lassen, um Kohlenhydrat-analoge Thromboxane wie TXB<sub>2</sub> 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<sup>1</sup>, der zwei C-Atome enthält und in 2 die stereospezifische Einführung der Hydroxygruppe an C-3 sowie die Anknüpfung der Seitenkette ermöglicht, und eine Carbonylverbindung 4, deren Substituent R<sup>2</sup> die Dienophilie erhöht und den Aufbau der zweiten Seitenkette gestattet.

Die Cycloaddition des (Z,E)-1-Methoxy-1,3-hexadiens 5<sup>[5]</sup>, das formal an C-4 einen funktionalisierten C<sub>2</sub>-Substituenten trägt, mit dem (–)-Glyoxylsäure-menthylester 6 ergibt ein Gemisch der Pseudoglycaluronate 8, 9 und 10, das bequem getrennt werden kann. Auch aus dem Mesoxalsäureester-Addukt 7<sup>[5]</sup> läßt sich in guter Ausbeute ein 1:1-Gemisch aus 8 und 9 erhalten. 9 wandelt sich Bortriäthylfluorid-Ether-katalysiert quantitativ in das  $\alpha$ -Anomer 10 um. Die höhere thermodynamische Stabilität von 10 beruht auf dem anomeren und allylischen Effekt<sup>[6]</sup>, die in der <sup>o</sup>H<sub>5</sub>-Konformation von 10 wirksam sind<sup>[7]</sup>. Die Verbindungen 9 und 10 haben an C-4 und C-5 die erforderliche relative Stereochemie. Nach Umwandlung<sup>[8]</sup> 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 55 60, 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].