

weitere funktionelle Gruppen im allgemeinen nicht. Eine eventuelle Chelatbildung mit einer sterisch günstigen zweiten Ami-no- oder einer Hydroxy-Gruppe lässt sich leicht am Auftreten einer zusätzlichen CD-Bande um 530 nm erkennen; die 700-nm-Bande bleibt im allgemeinen aber weiter auswertbar. Leicht oxidierbare Gruppen wie —SH (Cystein) zerstören den Komplex.

Die beschriebene Methode ist viel einfacher und sicherer als die vergleichbare der Umsetzung von Aminen<sup>[7]</sup> oder Aminoal-koholen<sup>[7, 8]</sup> mit Lanthanoid-Reagentien oder mit dem Pentadionatonickel-Komplex<sup>[8]</sup>, bei denen im kurzwelligen Bereich ( $\approx 300$  nm) nahe der Durchlässigkeitsgrenze der Lösungen gemessen wurde und die Vorzeichen des CD häufig vom Konzen-trationsverhältnis Substrat:Komplex abhängen.

Eingegangen am 14. November 1974 [Z 129]

[1] L. Tschugaeff, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 2899 (1906).

[2] E. Larsen u. I. Olsen, Acta Chem. Scand. 18, 1025 (1964).

[3] P. Pfeiffer, Angew. Chem. 53, 93 (1945), und dort zit. Lit.

isomerisiert bei Raumtemperatur sehr schnell zum Isothiocyanatidat<sup>[3]</sup>.

Wir versuchten, die Schwierigkeiten der Silbercyanidmethode durch Anwendung von Trimethylsilylcyanid zu umgehen. Dieses Reagens wurde kürzlich zur Synthese anorganischer und organischer Cyanide herangezogen<sup>[4]</sup>.

Wir setzten die entsprechenden Sulfenylchloride<sup>[\*\*]</sup> mit Trimethylsilylcyanid bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Dichlormethan um. Nach der exothermen Reaktion wurde das Trimethylsilylchlorid im Va-kuum bei  $0^{\circ}\text{C}$  entfernt. Die Thiocyanatidate (1a)–(1d) (Tabelle 1) hatten die gleichen spektralen Eigenschaften wie in unseren Arbeiten<sup>[3, 5]</sup> angegeben.

Die mit der Trimethylsilylcyanidmethode erhaltenen Thiocyanatidate waren deutlich stabiler als die mit der Silber-cyanidmethode dargestellten Verbindungen. Wir konnten tert.-Butyl(phenyl)phosphinothiocyanatidat (1d) in kristalli-ner Form gewinnen (Fp im abgeschmolzenen Röhrchen: 38 bis  $42^{\circ}\text{C}$ ; Umlagerung). (1d) war unter sorgfältigem Feuchtig-keitsausschluß bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Phosphorthiocyanatidate (1a)–(1c) und des Phosphinothiocyanatids (1d) sowie ihrer Isomerisierungsprodukte, der Isothiocyanatidate (2a)–(2c) bzw. (2d).

Verb.	R	R'	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] [a]	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] vP=O vSCN	Kp [°C/Torr]	$n_D^{20}$
(1a)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}$	-10.8	1270 2170	—	—
(2a)			+18.0	1275 2010	68/0.01	1.4651
(1b)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	-7.8	1270 2173, 2185	—	—
(2b)			+21.0	1290 2008	65/0.2	1.4692
(1c) [b]	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$		-2.0	2150	—	—
cis-(2c)			+27.0		—	—
trans-(2c)			+25.5	1225 2005	—	—
(1d)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	-73.0	1208, 1235 2185	—	—
(2d)			-39.0	1210, 1240 2000	97/0.01	1.5750

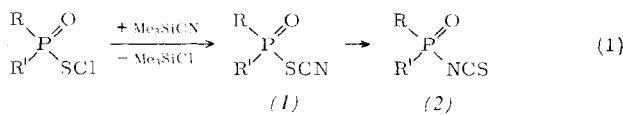
[a]  $\delta$ -Werte,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Standard.

[b] (1c) isomerisiert zu cis-(2c) (64 %) und trans-(2c) (36 %) [5].

- [4] T. Yasui, J. Hidaka u. Y. Shimura, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2762 (1965).
- [5] K. M. Wellmann, S. Bogdansky, C. Piontek, C. R. Have u. M. Mathieson, Inorg. Chem. 8, 1025 (1968).
- [6] R. D. Gillard u. S. H. Laurie, Chem. Commun. 1969, 488.
- [7] G. N. Mitchell u. F. I. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7912 (1973).
- [8] J. Dillon u. K. Nakanishi, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4057, 4059 (1974).

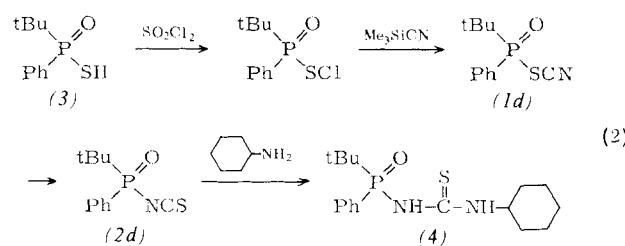
## Ein neuer Weg zu Phosphor- und Phosphinothiocyanatidaten

Von Andrzej Łopusiński, Jan Michalski und Wojciech Stec<sup>[\*]</sup> Phosphor- und Phosphinothiocyanatidate (1) scheinen notwendige Zwischenstufen vieler Reaktionen zu sein, die zu den isomeren Isothiocyanatiden (2) führen<sup>[1, 2]</sup>, doch gelang es uns erst 1972, die Bildung eines Phosphorthiocyanatids bei der Reaktion von Bis(neopentyloxy)phosphorylsulfenylchlorid mit Silbercyanid nachzuweisen. Das Thiocyanatidat



[\*] Dr. A. Łopusiński, Prof. Dr. J. Michalski und Doz. Dr. W. J. Stec  
Polska Akademia Nauk,  
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych  
PL 90-362 Łódź, Bociana 5 (Polen)

Aus optisch aktiver tert.-Butyl(phenyl)phosphinothiosäure (3) erhielten wir optisch aktives (1d), das im Reaktionsgemisch zu (2d)<sup>[11]</sup> isomerisierte. (2d) konnten wir als optisch aktiven N-[tert.-Butyl(phenyl)phosphinoyl]-N'-cyclohexylthioharnstoff (4) absfangen<sup>[\*\*\*]</sup>.



Den Grund für die verhältnismäßig hohe Stabilität von (1d) sehen wir angesichts unserer früheren Befunde über die Umlagerung cyclischer Phosphorthiocyanatide in der sterischen Hinderung, die die Geschwindigkeit der SCN<sup>-</sup>-katalysierten S<sub>N</sub>2(P)-Isomerisierung herabsetzt. Die Existenz der relativ beständigen, optisch aktiven Verbindung (1d) spricht gegen einen Dissoziationsmechanismus.

Eingegangen am 29. November 1974 [Z 133]

[\*\*] Dargestellt aus den Monothiosäuren [6] oder deren Triäthylammo-niumsalzen [7] mit Sulfurylchlorid in Dichlormethan (s. dazu Gl. (2)).

[\*\*\*] Ausgehend von (3) [8],  $[\alpha]_D^{20} = +18.5^{\circ}$ , wurde nach Gl. (2) schließlich (4) erhalten, Fp = 162–164°C (Äthanol),  $[\alpha]_D^{20} = +53.0^{\circ}$  (Benzol).

CAS-Registry-Nummern:  
 (1a): 54100-38-8 / (1b): 54100-39-9 / (1c): 54100-40-2 /  
 (1d): 54100-41-3 / (2a): 54100-42-4 / (2b): 54100-43-5 /  
 cis-(2c): 54100-44-6 / trans-(2c): 54100-45-7 / (2d): 54100-46-8 /  
 (3): 54100-47-9 /  
 (4): 54100-48-0 / RR'P(O)SCl (R=R'=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>): 54-100-49-1 /  
 RR'P(O)SCl (R=R'=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH): 54100-50-4 /  
 RR'P(O)SCl (R,R'=O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)O): 54100-51-5 /  
 RR'P(O)SCl (R=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 54100-52-6 /  
 Trimethylsilylcyanid: 7677-24-9 / Sulfurylchlorid: 7791-25-5 /  
 Cyclohexylamin: 108-91-8.

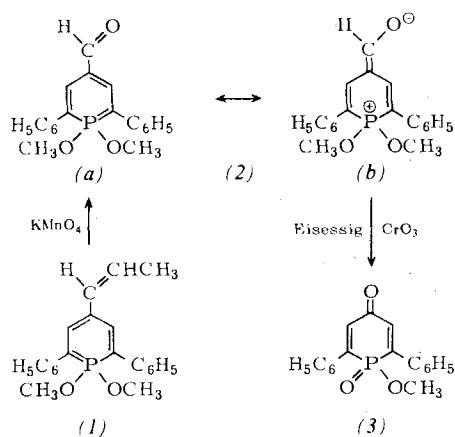
- [1] J. Michalski u. J. Wieczorkowski, Roczn. Chem. 31, 585 (1957).
- [2] G. Schrader, DBP 1240850; Chem. Abstr. 67, 53729 (1967).
- [3] A. Łopusiński u. J. Michalski, Angew. Chem. 84, 896 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 838 (1972).
- [4] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 1449.
- [5] A. Łopusiński, J. Michalski u. W. J. Stec, Bull. Acad. Pol. Sci., im Druck.
- [6] B. Lenard u. J. Michalski, Roczn. Chem. 30, 655 (1956).
- [7] S. Bluj, B. Borecka, A. Łopusiński u. J. Michalski, Roczn. Chem. 48, 329 (1974).
- [8] N. J. Death, K. Ellis, D. J. H. Smith u. S. Trippett, Chem. Commun. 1971, 714.

### 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin-4-carbaldehyd und -4-carbonitril<sup>[1]</sup>

Von Hans Henning Pohl und Karl Dimroth<sup>[\*]</sup>

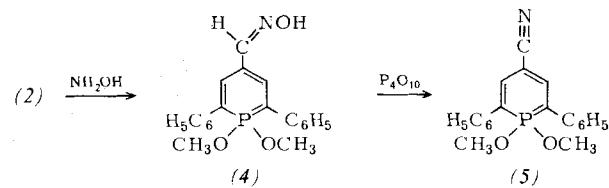
Zum Studium der Chemie von 1,1-heterosubstituierten λ<sup>5</sup>-Phosphorinen (1), die sich durch eine bemerkenswerte Stabilität des λ<sup>5</sup>-Phosphorinringes auszeichnen, so daß man sie als einen neuen Typ von Heteroaromaten ansehen kann<sup>[2]</sup>, suchen wir nach Wegen zur Synthese von Derivaten mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring. Ausgangsmaterial für den in dieser Arbeit beschriebenen Carbaldehyd (2) und die weiteren aus ihm zugänglichen Verbindungen ist das 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (1)<sup>[3]</sup>.

Durch Oxidation von (1) mit Kaliumpermanganat in Benzol/Wasser unter Zusatz von Tetra-n-butylammonium-bromid<sup>[4]</sup> nach dem Phasentransferprinzip<sup>[5]</sup> wird die Doppelbindung der Seitenkette gespalten, ohne daß der λ<sup>5</sup>-Phosphorinring zerstört wird. Durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel läßt sich der analysenreine, in gelblichen Nadeln (Fp=96°C) kristallisierende Carbaldehyd (2) mit über 60 % Ausbeute isolieren. Er ist an der Luft beständig; seine Lösungen haben eine starke bläuliche Fluoreszenz.



[\*] Dr. H. H. Pohl, Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft (ab 1. Januar 1975 BASF, 67 Ludwigshafen) und Prof. Dr. K. Dimroth Fachbereich Chemie der Universität 355 Marburg, Lahnberge

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]-Aceton) findet man bei Raumtemperatur für die Protonen an C-3 und C-5 des Phosphorinringes nur ein Dublett bei δ=8.63 ppm (<sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>=38 Hz). Bei tiefen Temperaturen geht dieses A<sub>2</sub>X-System in ein ABX-System über, das bei -60°C gut aufgelöst erscheint. Die Nichtäquivalenz der Protonen an C-3 und C-5 läßt darauf schließen, daß die Rotation um die Achse C(4)-CHO durch Delokalisierung im Sinne der Formeln (2a)↔(2b) eingeschränkt ist.



Während der Aldehyd von überschüssigem Kaliumpermanganat nicht weiter oxidiert wird, erhält man mit Chromsäure in Eisessig mit etwa 50 % Ausbeute 1,4-Dihydro-1-methoxy-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin-1,4-dion (3).

Aus dem Aldehyd (2) entsteht in glatter Reaktion das Oxim (4) vom Fp=141–142°C (Zers.) und das p-Toluolsulfonylhydrazone vom Fp=160–161°C. Mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in Benzol gelingt aus (4) die Wasserabspaltung zum 4-Cyan-substituierten λ<sup>5</sup>-Phosphorin (5), das in schwach gelblichen Nadeln (Fp=130°C) kristallisiert und zum Säureamid hydrolysiert werden kann.

Eingegangen am 13. Dezember 1974 [Z 134a]

[1] λ<sup>5</sup>-Phosphorin-Derivate mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring; 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: K. Dimroth, W. Schäfer u. H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. 1972, 839.

[2] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.) 38, 1 (1973).

[3] H. H. Pohl u. K. Dimroth, Chem. Ber., im Druck.

[4] A. W. Herriott u. D. Picher, Tetrahedron Lett. 1974, 1511.

[5] J. Dockx, Synthesis 1973, 441, insbes. S. 453.

### 4-Acetamino-1,1-dialkoxy-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorine<sup>[1]</sup>

Von Karl Dimroth und Manfred Lückhoff<sup>[\*]</sup>

Im Zuge der angestrebten Synthese von λ<sup>5</sup>-Phosphorinen mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring konnten wir als Schlüsselsubstanz für weitere Reaktionen die 4-Acylamino-1,1-dialkoxy-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorine (4a) und (4c) darstellen. Ausgangssubstanzen sind die 4-Arylazo-λ<sup>5</sup>-phosphorine (3), die ihrerseits aus λ<sup>5</sup>-Phosphorin-Derivaten mit elektrofogenen Abgangsgruppen an C-4 durch elektrophile Substitution mit Aryldiazoniumsalzen hergestellt werden können<sup>[2]</sup>. Neu ist die leichte Bildung von (3a) bis (3c) mit 70–90 % Reinausbeute aus den gut zugänglichen<sup>[3]</sup> 4-Benzyl-λ<sup>5</sup>-phosphorinen (1a) bis (1c) über die Carbenium-tetrafluoroborate (2a) bis (2c)<sup>[4]</sup> mit Phenyl- bzw. p-Tolyldiazonium-tetrafluoroborat in Dimethoxyäthan, Natriumhydrogencarbonat und einigen Tropfen Wasser. Die Reaktion von (3) zu (4) wird mit Zinkstaub in Eisessig/Acetanhydrid ausgeführt. Die kristallisierten, analysenreinen, in Lösung gelbgrün fluoreszierenden, lichtempfindlichen N-Acetyl-Derivate (4a) und (4c) wurden von dem gleichzeitig entstehenden N-Acetyl-anilin bzw. -toluidin getrennt und mit 64 bzw. 69 % Ausbeute isoliert.

[\*] Prof. Dr. K. Dimroth und cand. chem. M. Lückhoff  
Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge