

weitere funktionelle Gruppen im allgemeinen nicht. Eine eventuelle Chelatbildung mit einer sterisch günstigen zweiten Amino- 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^[7] oder Aminoalkoholen^[7, 8] mit Lanthanoid-Reagentien oder mit dem Pentandionatonickel-Komplex^[8], bei denen im kurzwelligen Bereich (≈ 300 nm) nahe der Durchlässigkeitsgrenze der Lösungen gemessen wurde und die Vorzeichen des CD häufig vom Konzentrationsverhältnis 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.

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

Verb.	R	R'	³¹ P-NMR [ppm] [a]	IR [cm ⁻¹] νP=O	νSCN	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰
(1a)	(CH ₃) ₃ CCH ₂ O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ O	−10.8	1270	2170	—	—
(2a)			+18.0	1275	2010	68/0.01	1.4651
(1b)	(CH ₃) ₂ CHO	(CH ₃) ₂ CHO	−7.8	1270	2173, 2185	—	—
(2b)			+21.0	1290	2008	65/0.2	1.4692
(1c)[b]	—O—CH ₂ —CH ₂ —CH(CH ₃)—O—		−2.0		2150	—	—
cis-(2c)			+27.0			—	—
trans-(2c)			+25.5	1225	2005	—	—
(1d)	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	−73.0	1208, 1235	2185	—	—
(2d)			−39.0	1210, 1240	2000	97/0.01	1.5750

[a] δ-Werte, H₃PO₄ 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. Bogdanský, C. Piontek, C. R. Have u. M. Mathieson, Inorg. Chem. 8, 1025 (1968).

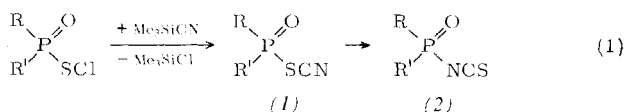
[6] R. D. Gillard u. S. H. Laurie, Chem. Commun. 1969, 488.

[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 Phosphinothiocyanatiden

Von Andrzej Łopusiński, Jan Michalski und Wojciech Stec^[*]
Phosphor- und Phosphinothiocyanatide (1) scheinen notwendige Zwischenstufen vieler Reaktionen zu sein, die zu den isomeren Isothiocyanatiden (2) führen^[1, 2], 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, Boczna 5 (Polen)

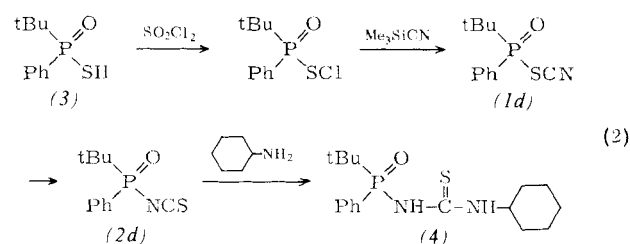
isomerisiert bei Raumtemperatur sehr schnell zum Isothiocyanatid^[3].

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

Wir setzten die entsprechenden Sulfenylchloride^[**] mit Trimethylsilylcyanid bei -10°C in Dichlormethan um. Nach der exothermen Reaktion wurde das Trimethylsilylchlorid im Vakuum bei 0°C entfernt. Die Thiocyanatide (1a)–(1d) (Tabelle 1) hatten die gleichen spektralen Eigenschaften wie in unseren Arbeiten^[3, 5] angegeben.

Die mit der Trimethylsilylcyanidmethode erhaltenen Thiocyanatide waren deutlich stabiler als die mit der Silbercyanidmethode dargestellten Verbindungen. Wir konnten tert.-Butyl(phenyl)phosphinothiocyanatid (1d) in kristalliner Form gewinnen (Fp im abgeschmolzenen Röhrchen: 38 bis 42°C ; Umlagerung). (1d) war unter sorgfältigem Feuchtheitsausschluß bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar.

Aus optisch aktiver tert.-Butyl(phenyl)phosphinothiosäure (3) erhielten wir optisch aktives (1d), das im Reaktionsgemisch zu (2d)^[††] isomerisierte. (2d) konnten wir als optisch aktiven N-[tert.-Butyl(phenyl)phosphinoyl]-N'-cyclohexylthioharnstoff (4) abfangen^[***].



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[−]-katalysierten S_N2(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 Triäthylammoniumsalzen [7] mit Sulfonylchlorid in Dichlormethan (s. dazu Gl. (2)).

[***] Ausgehend von (3) [8], $[\alpha]_D^{20} = +18.5^\circ$, wurde nach Gl. (2) schließlich (4) erhalten, Fp = $162-164^\circ\text{C}$ (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)SCI (R=R'=(CH₃)₃CCH₂): 54-100-49-1 /
RR'P(O)SCI (R=R'=(CH₃)₂CH): 54100-50-4 /
RR'P(O)SCI (R,R'=O—CH₂—CH₂—CH(CH₃)O): 54100-51-5 /
RR'P(O)SCI (R=(CH₃)₃C, R'=C₆H₅): 54100-52-6 /
Trimethylsilylcyanid: 7677-24-9 / Sulfurylchlorid: 7791-25-5 /
Cyclohexylamin: 108-91-8.

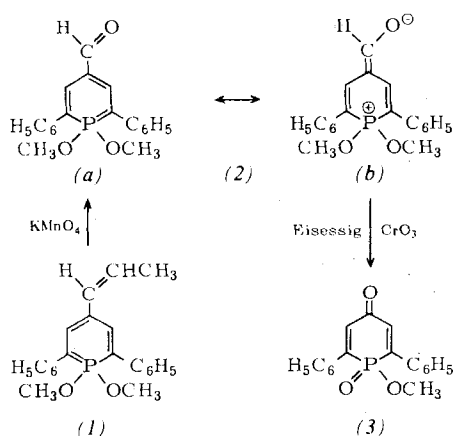
- [1] J. Michalski u. J. Wiczorkowski, *Rocz. Chem.* 31, 585 (1957).
[2] G. Schrader, DBP 1240850; *Chem. Abstr.* 67, 53729 (1967).
[3] A. Łopusiński u. J. Michalski, *Angew. Chem.* 84, 896 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 838 (1972).
[4] W. Lidy u. W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1449.
[5] A. Łopusiński, J. Michalski u. W. J. Stec, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, im Druck.
[6] B. Lenard u. J. Michalski, *Rocz. Chem.* 30, 655 (1956).
[7] S. Bluj, B. Borecka, A. Łopusiński u. J. Michalski, *Rocz. 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-λ⁵-phosphorin-4-carbaldehyd und -4-carbonitril^[1]

Von Hans Henning Pohl und Karl Dimroth^[*]

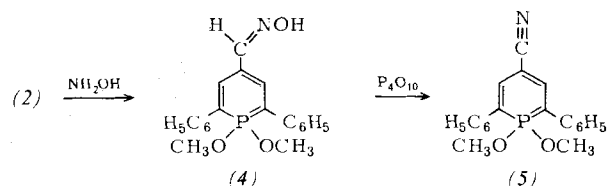
Zum Studium der Chemie von 1,1-heterosubstituierten λ⁵-Phosphorinen (1), die sich durch eine bemerkenswerte Stabilität des λ⁵-Phosphorinringes auszeichnen, so daß man sie als einen neuen Typ von Heteroaromaten ansehen kann^[2], suchen wir nach Wegen zur Synthese von Derivaten mit funktionellen Gruppen 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-λ⁵-phosphorin (1)^[3].

Durch Oxidation von (1) mit Kaliumpermanganat in Benzol/Wasser unter Zusatz von Tetra-n-butylammonium-bromid^[4] nach dem Phasentransferprinzip^[5] wird die Doppelbindung der Seitenkette gespalten, ohne daß der λ⁵-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 ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Aceton) findet man bei Raumtemperatur für die Protonen an C-3 und C-5 des Phosphorinringes nur ein Dublett bei δ=8.63 ppm (³J_{P-H}=38 Hz). Bei tiefen Temperaturen geht dieses A₂X-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-λ⁵-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*-Toluolsulfonylhydrazon vom Fp=160–161°C. Mit P₄O₁₀ in Benzol gelingt aus (4) die Wasserabspaltung zum 4-Cyan-substituierten λ⁵-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] λ⁵-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-λ⁵-phosphorine^[1]

Von Karl Dimroth und Manfred Lückoff^[*]

Im Zuge der angestrebten Synthese von λ⁵-Phosphorinen mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring konnten wir als Schlüsselsubstanz für weitere Reaktionen die 4-Acylamino-1,1-dialkoxy-2,6-diphenyl-λ⁵-phosphorine (4a) und (4c) darstellen. Ausgangssubstanzen sind die 4-Arylazo-λ⁵-phosphorine (3), die ihrerseits aus λ⁵-Phosphorin-Derivaten mit elektrofugen Abgangsgruppen an C-4 durch elektrophile Substitution mit Aryldiazoniumsalzen hergestellt werden können^[2]. Neu ist die leichte Bildung von (3a) bis (3c) mit 70–90% Reinausbeute aus den gut zugänglichen^[3] 4-Benzyl-λ⁵-phosphorinen (1a) bis (1c) über die Carbenium-tetrafluoroborate (2a) bis (2c)^[4] 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. Lückoff, Fachbereich Chemie der Universität 355 Marburg, Lahnberge