

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'=(CH₃)₃CCH₂): 54-100-49-1 /
 RR'P(O)SCl (R=R'=(CH₃)₂CH): 54100-50-4 /
 RR'P(O)SCl (R,R'=O—CH₂—CH₂—CH(CH₃)O): 54100-51-5 /
 RR'P(O)SCl (R=(CH₃)₃C, R'=C₆H₅): 54100-52-6 /
 Trimethylsilylcyanid: 7677-24-9 / Sulfurylchlorid: 7791-25-5 /
 Cyclohexylamin: 108-91-8.

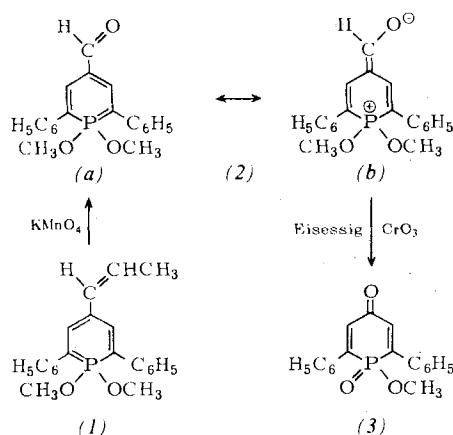
- [1] J. Michalski u. J. Wieczorkowski, Roczn. Chem. 31, 585 (1957).
 [2] G. Schrader, DBP 1240850; Chem. Abstr. 67, 53729 (1967).
 [3] A. Łopusiński u. J. Michalski, Angew. Chem. 84, 896 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 838 (1972).
 [4] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 1449.
 [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-λ⁵-phosphorin-4-carbaldehyd und -4-carbonitril^[1]

Von Hans Henning Pohl und Karl Dimroth^[*]

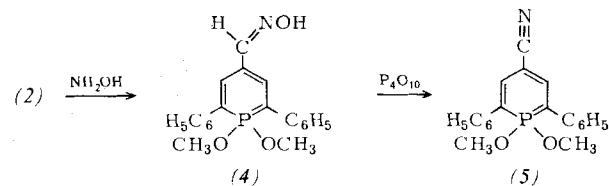
Zum Studium der Chemie von 1,1-heterosubstituierten λ⁵-Phosphorinen (1), die sich durch eine bemerkenswerte Stabilität des λ⁵-Phosphorinringes auszeichnen, so daß man sie als einen neuen Typ von Heteroaromaten ansehen kann^[2], suchen wir nach Wegen zur Synthese von Derivaten mit funktionellen Gruppen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

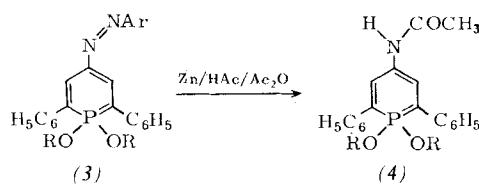
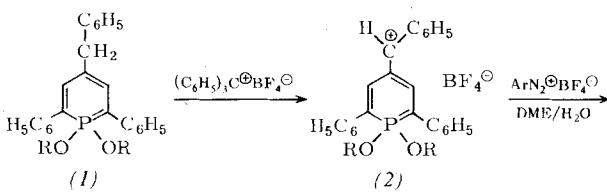
[5] J. Dockx, Synthesis 1973, 441, insbes. S. 453.

4-Acetamino-1,1-dialkoxy-2,6-diphenyl-λ⁵-phosphorine^[1]

Von Karl Dimroth und Manfred Lückhoff^[*]

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 elektrofogenen 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. Lückhoff
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge



R	(1) Fp [°C]	(2) Fp [°C]	(3) Fp [°C]	(4) Fp [°C]
(a) CH ₃	101 [5]	148–149	151–152 (Ar = C ₆ H ₅)	209–211
(b) C ₂ H ₅	72–73	147–148	116–117 (Ar = C ₆ H ₄ CH ₃)	—
(c) CH(CH ₃) ₂	110–111	115–117	145–147 (Ar = C ₆ H ₄ CH ₃)	206–209

(4a): ¹H-NMR (C₆D₆), δ (ppm) = 1.87 (3 H, s); 3.03 (6 H, d, ³J_{P-H} = 14 Hz); 6.8–7.9 (11 H, m); 8.17 (1 H, Teil des d, ³J_{P-H} = 36.0 Hz).

(4c): ¹H-NMR (C₆D₆), δ (ppm) = 0.87 (12 H, d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz); 1.95 (3 H, s); 4.10 (2 H, m, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, ³J_{P-H} = 10.8 Hz); 6.9–7.9 (11 H, m); 8.17 (1 H, Teil des d, ³J_{P-H} = 36 Hz).

Ein eingegangen am 13. Dezember 1974 [Z 134 b]

[1] λ⁵-Phosphorin-Derivate mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring, 3. Mitteilung: H. H. Pohl u. K. Dimroth, Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 2 (1975).

[2] W. Schäfer u. K. Dimroth, Angew. Chem. 85, 815 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 753 (1973).

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

[4] K. Dimroth, W. Schäfer u. H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. 1972, 839.

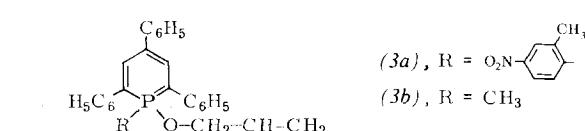
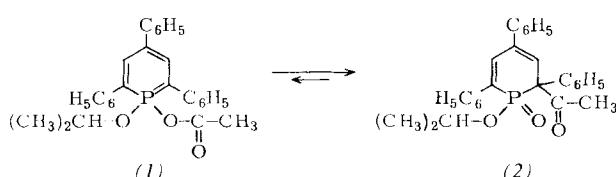
[5] H. H. Pohl, Dissertation, Universität Marburg 1974.

Eine der Claisen-Umlagerung analoge Umlagerung in der λ⁵-Phosphorinreihe

Von Ortwin Schäffer und Karl Dimroth^[*]

Herrn Professor Eugen Müller gewidmet

Vor kurzem berichteten wir^[1] über eine der Friesschen Verschiebung analoge thermische sigmatrope [1,3]-Umlagerung, die vom 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (1) zum 2-Acetyl-1,2-dihydro-1-isopropoxy-2,4,6-triphe-

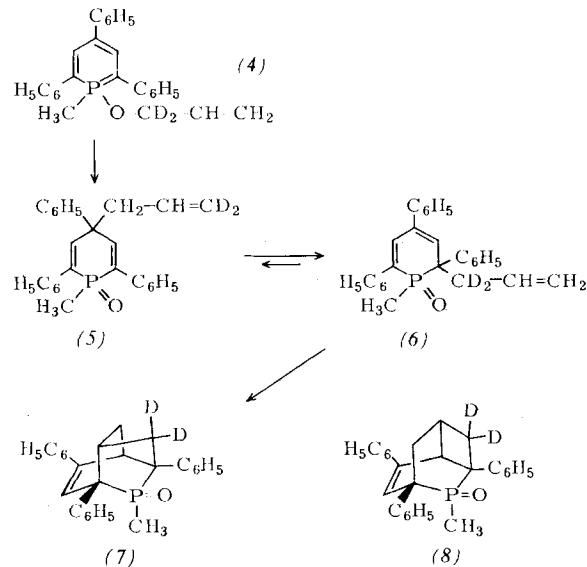


[*] Dr. O. Schäffer und Prof. Dr. Karl Dimroth
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

nyl-λ⁵-phosphorin-1-on (2) führt. (1) steht im reversiblen Gleichgewicht mit (2).

Die leicht zugänglichen 1-Alkoxy-1-aryl-^[2] und 1-Alkoxy-1-alkyl-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorine^[3] ermöglichen die Darstellung der Allyloxy-Derivate (3a) und (3b) und damit die Untersuchung der thermischen Umlagerung dieser Verbindungen.

Beide Verbindungen lagern schon beim Erwärmen auf ca. 110°C (siedendes Toluol) innerhalb weniger Stunden in isomere Verbindungen um. Zum Studium des Reaktionsverlaufs wurde die mit [1,1-D₂]-Allylalkohol markierte Verbindung (4) darstellt.



Wie die Analyse der ¹H-NMR-Spektren zeigt, lagert sich (4) zunächst einheitlich in das an C-4 substituierte Phosphacyclohexadien-Derivat (5) um. Bei vorzeitiger Unterbrechung der Umlagerung konnte (5) analysenrein als kristallisierte Verbindung erhalten werden. Beim Erhitzen von (5) in Toluol findet bis zu einem weit auf Seiten von (6) liegenden Gleichgewicht eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung statt, wie sie in umgekehrter Richtung aus dem Studium der Claisen-Umlagerung bekannt ist. Dagegen fanden wir keine Spur einer Rückumlagerung von (5) nach (4). Bei längerem Erhitzen von (5) in Toluol tritt neben (6) ein neues, stabiles, ausgezeichnet kristallisierendes Produkt auf, das man auch aus reinem (6) erhält. Wir schlagen für diese Verbindung die Struktur (7) vor [möglicherweise auch (8)], deren Bildung durch eine intramolekulare und unter den Reaktionsbedingungen nicht reversible Diels-Alder-Reaktion verständlich wäre. Eine Sicherung der Struktur durch Röntgen-Strukturanalyse wird zur Zeit versucht.

Die Reaktion (4) → (5) wäre als synchrone thermische [3,5]-Umlagerung symmetrieverboten, falls die Orbitalsymmetrie beim λ⁵-Phosphorin-Derivat (4) die gleiche ist wie bei einem Phenoläther. Gegen einen synchronen Verlauf könnte die Tatsache sprechen, daß beim Erwärmen von (4) in Toluol ein ESR-Signal (Dublett bei 23.5 Gauß) auftritt, das dem relativ beständigen Phosphacyclohexadienyl-Radikal mit fünfbindigem Phosphor zugeordnet werden kann^[4]. Bei längerem Erhitzen nimmt die Intensität dieses Signals wieder ab. Ein ESR-Signal für das Allylradikal konnte nicht beobachtet werden. Von Bedeutung für den unerwarteten Verlauf dieser Umlagerung dürfte auch die Geometrie der Verbindung (4) sein, in der die Allylgruppe, anders als bei den Allyl-phenyl-äthern,