

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): 54100-49-1 /
 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.

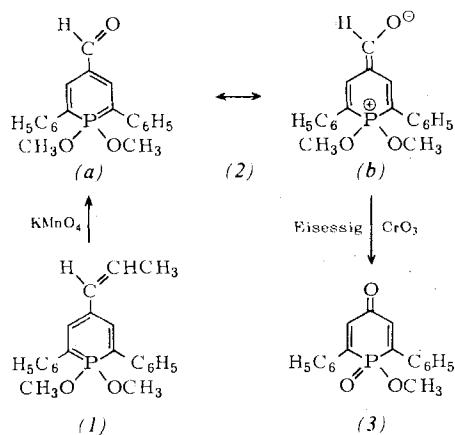
- [1] J. Michalski u. J. Wieczorkowski, Roczn. Chem. 31, 585 (1957).
 [2] G. Schrader, DBP 1240850; Chem. Abstr. 67, 53729 (1967).
 [3] A. Łopusiński u. J. Michalski, Angew. Chem. 84, 896 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 838 (1972).
 [4] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 1449.
 [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- λ^5 -phosphorin-4-carbaldehyd und -4-carbonitril^[1]

Von Hans Henning Pohl und Karl Dimroth^[*]

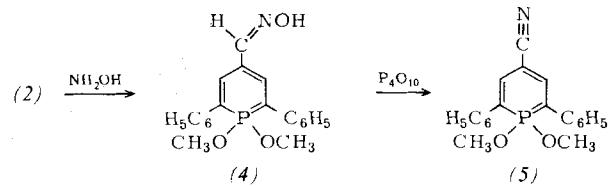
Zum Studium der Chemie von 1,1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinen (1), die sich durch eine bemerkenswerte Stabilität des λ^5 -Phosphorinringes auszeichnen, so daß man sie als einen neuen Typ von Heteroaromaten ansehen kann^[2], suchen wir nach Wegen zur Synthese von Derivaten mit funktionellen Gruppen 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- λ^5 -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 λ^5 -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- λ^5 -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 λ^5 -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^5 -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^5 -phosphorine^[1]

Von Karl Dimroth und Manfred Lückhoff^[*]

Im Zuge der angestrebten Synthese von λ^5 -Phosphorinen mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring konnten wir als Schlüsselsubstanz für weitere Reaktionen die 4-Acylamino-1,1-dialkoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorine (4a) und (4c) darstellen. Ausgangssubstanzen sind die 4-Arylazo- λ^5 -phosphorine (3), die ihrerseits aus λ^5 -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- λ^5 -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