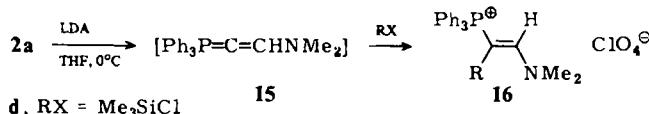


2a, ein nur schwaches Nucleophil, bildet mit Lithiumdiisopropylamid das „Phosphaallen-Ylid“ **15** (vgl. ^[4]), das in situ mit vielen Elektrophilen zu **16** reagiert (Beispiel: **16d**, 78%, Fp = 202–203 °C).



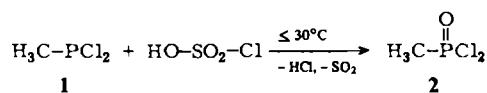
Eingegangen am 16. Februar 1982 [Z 143]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1302–1308

- [1] R. Gompper, R. Sobotta, *Angew. Chem.* 90 (1978) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 760.
- [2] E. Schweizer, M. A. Calcagno, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2641.
- [3] Umsetzungen von **1**, R' = Aryl, CO₂Me vgl. R. F. Abdulla, R. S. Brinkmeyer, *Tetrahedron* 35 (1979) 1675.
- [4] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349; H. J. Bestmann, K. Roth, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1681. – Anmerkung bei der Korrektur: Das Phosphaallen-Ylid **15** ist erstmals von H. J. Bestmann und G. Schmid (G. Schmid, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1974) hergestellt worden (H. J. Bestmann, persönliche Mitteilung).

Schwefelsäurederivate als attraktive Oxidationsmittel für Phosphor(III)-Verbindungen

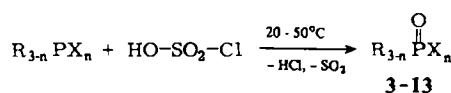
Von Jürgen Große*, Werner Pieper und Hubert Neumaier
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Dichlor(methyl)phosphan **1** ist von großer Bedeutung für die Organophosphorchemie^[1]. Die Oxidation von **1** zu Methanphosphonsäuredichlorid **2**, einem vielseitigen Zwischenprodukt für phosphororganische Synthesen, war aber bisher nicht befriedigend gelöst.



Den bekannten Methoden überlegen erwies sich die Oxidation von **1** mit Chloroschwefelsäure^[1, 5]. Die exotherme Reaktion springt bei Zutropfen der Reaktanden, gegebenenfalls in vorgelegtes **2**, bei Raumtemperatur spontan unter lebhafter Gasentwicklung an. Nach Entfernen der gelösten gasförmigen Reaktionsprodukte im Vakuum verbleibt hochreines **2** (Gehalt > 99% GC) in praktisch quantitativer Ausbeute bezogen auf Chloroschwefelsäure. Eine Reinigung durch Destillation ist nicht erforderlich.

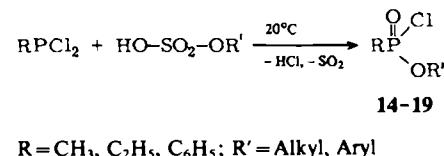
Chloroschwefelsäure kann mit sehr gutem Erfolg auch zur Oxidation anderer Phosphor(III)-Derivate zu **3–13** verwendet werden^[5]. Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei Verbindungen mit R = Alkyl, Aryl; X = Cl; n = 1 und 2 (Produktgehalt nach Entgasung im Vakuum 90 bis 99%; Ausbeuten nach Destillation ≥ 95%).



R = Alkyl, Aryl, OR', SR"; X = Halogen; n = 0–3

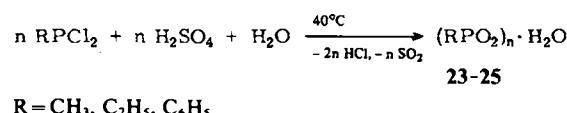
[*] Dr. J. Große, Dr. W. Pieper, Dr. H. Neumaier
Hoechst AG, Werk Knapsack
Postfach 29 02, D-5030 Hürth

Schwefelsäuremonoester eignen sich zur Oxidation von Dichlor(organo)phosphanen^[8] zu Chlorophosphonsäureestern **14–19**.



Die Ausbeuten betragen bis 60%. Hierbei wird außer der Oxidation des Phosphors ein Chloratom durch eine Estergruppe ersetzt.

Schwefelsäure kann ebenfalls als Oxidationsmittel verwendet werden. Die Oxidation von Dichlor(organo)phosphanen in Ethern mit conc. Schwefelsäure führt in hohen Ausbeuten zu Gemischen von kondensierten Phosphonsäuren **23–25**^[9].



Die Kettenlänge n ist durch den Anteil an Wasser zu beeinflussen.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 133]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1289–1301

- [1] K. Weissermel, H.-J. Kleiner, M. Finke, U.-H. Felcht, *Angew. Chem.* 93 (1981) 256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 223.
- [5] J. Große, DOS 3033957 (1981), Hoechst AG.
- [8] J. Große, W. Pieper, DOS 3120069 (1982), Hoechst AG.
- [9] J. Große, W. Pieper, Patentanmeldung eingereicht, Hoechst AG.

3β-2',3'-Didesoxy-α,L-rhamnopyranoside von Cardenoliden**

Von Ulrich Stache*, Kurt Radscheit, Werner Haede und Werner Fritsch

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Früher hatten wir aus 3,4-Di-O-acetyl-1,2,6-tridesoxy-L-arabino-1-hexenopyranose (Diacetyl-L-rhamnal) und Cardenolid-aglyconen, z. B. 3β,14-Dihydroxy-5β,14β-card-20(22)-enolid (Digitoxigenin), nach dem „Glykalverfahren“ von Ferrier et al.^[1] eine Reihe von positiv inotrop wirksamen^[3] 3β-(2',3'-Didehydro-2',3'-didesoxy-α-L-rhamnopyranosyloxy)-cardenoliden^[2a] synthetisiert; sie hydrolysierten wegen der 2',3'-Doppelbindung im Zuckerteil bereits bei pH = 5, so daß sie als Herzglycosid-Therapeutica ungeeignet sind. Die Hydrierung der 2',3'-Doppelbindung sollte eine bessere Säurestabilität der glycosidischen Verknüpfung mit sich bringen.

Bei der katalytischen Hydrierung von **1a**^[2a] – Pd/CaCO₃, (10%), C₂H₅OH, 760 Torr, 20 °C; 92% Ausbeute nach Abfiltrieren des Katalysators, Einengen und Umkristallisieren aus Ethanol – wird regioselektiv die 2',3'-Doppelbindung im Glycosidteil reduziert. Die 20(22)-Doppelbindung des

[*] Dr. U. Stache, Dr. K. Radscheit, Dr. W. Haede, Dr. W. Fritsch
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Herstellung von ungesättigten Lactonen der Steroidreihe, 13. Mitteilung.
– 12. Mitteilung: U. Stache, K. Radscheit, W. Haede, W. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 342.