

## Eigenschaften und Reaktionen von 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyd

Karl Dimroth\*, Hans-Henning Pohl<sup>a)</sup> und Karl-Heinz Wichmann<sup>b)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 12. Juni 1978

1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- und 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyd (**1** bzw. **2**) werden neben geringen Mengen der Carbonsäuren **5** und **6** aus den 4-Propenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten **3** und **4** durch Zweiphasen-Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$  erhalten. Über das Oxim **11** wird das 4-Cyan- $\lambda^5$ -phosphorin **12** erhalten, Reduktion von **1** führt unmittelbar zur 4-Methyl-Verbindung, Oxidation zur 4-Carbonsäure. Grignard- oder Wittig-Reagentien überführen **1** in die Olefine **13a–c**. Auf diesem Wege gelingt auch die Synthese des 1,2-Bis- $\lambda^5$ -phosphorinylethens **17**. Amine greifen sowohl an einer der Methoxygruppen unter Bildung einer  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung als auch an der Aldehydgruppe an, wobei Enamine **19** entstehen.

### Properties and Reactions of 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyde

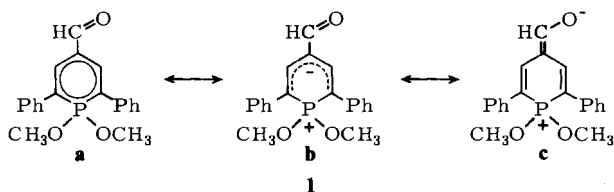
1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- and 1,1-diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyde (**1**, **2**), together with small amounts of the 4-carboxylic acids **5** and **6**, are obtained from 4-propenyl- $\lambda^5$ -phosphorin derivatives **3** and **4** by a two-phase oxidation with  $\text{KMnO}_4$ . The 4-cyano- $\lambda^5$ -phosphorin **12** can be prepared from the oxime **11**. Reduction of **1** leads directly to the 4-methyl derivative, oxidation to the 4-carboxylic acid. Grignard or Wittig compounds react with **1** to form the olefins **13a–c**. This procedure leads also to the formation of the 1,2-bis- $\lambda^5$ -phosphorinylethene **17**. Amines attack one of the  $\text{OCH}_3$ -groups to produce a  $\text{P}=\text{O}$  bond as well as the aldehyde group affording enamines **19**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über  $\lambda^5$ -Phosphorine berichteten wir vor einiger Zeit über die Synthese von 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyd (**1**) als eines der ersten  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate mit einer elektronenanziehenden funktionellen Gruppe am Ring<sup>1)</sup>. Im Hinblick auf die überraschenden chemischen Reaktionen des  $\lambda^5$ -Phosphorin-Ringsystems und die umstrittenen Bindungsverhältnisse des koordinativ vierwertigen Phosphors<sup>2)</sup> haben wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aldehyds **1** näher untersucht<sup>3)</sup>. Nach den bisherigen Ergebnissen, die vorwiegend an  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivaten mit elektronegativen Substituenten am Phosphor und Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen in 2-, 4- und 6-Stellung des Ringes gewonnen worden waren<sup>4)</sup>, ist der Aldehyd **1** als Resonanzhybrid der Grenzformeln **1a–c** zu formulieren<sup>5)</sup>.

Die Größe der  $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Wechselwirkungen, aus welcher der Anteil von **1a** am mesomer stabilisierten Grundzustand des Heterocyclus abzuschätzen sein sollte, ist noch umstritten<sup>2)</sup>.

<sup>a)</sup> Neue Anschrift: BASF AG, D-6700 Ludwigshafen.

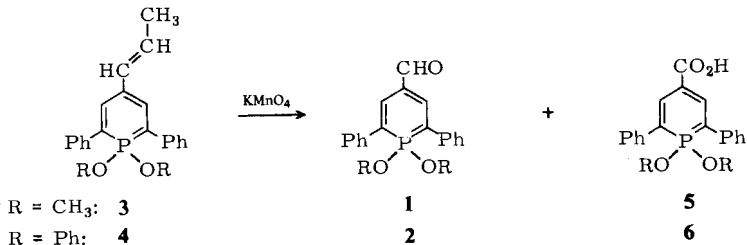
<sup>b)</sup> Neue Anschrift: AEG-Telefunken AG, N 1 E 613, D-7900 Ulm.



Wenn wir in dieser Arbeit auch nicht unmittelbar auf die Bindungsprobleme eingehen, so glauben wir doch, mit den experimentellen Ergebnissen einen Beitrag zum besseren Verständnis dieser ungewöhnlichen Verbindungsklasse zu leisten.

### Synthese und physikalische Eigenschaften der Aldehyde **1**, **2** und der Carbonsäuren **5**, **6**

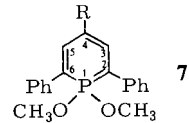
Bereits die Synthese von **1** und **2** durch Oxidation von 1,1-Dimethoxy- bzw. 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-(1-propenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**3** bzw. **4**) mit Kaliumpermanganat im Zweiphasensystem Benzol/Wasser in Gegenwart katalytischer Mengen Tetrabutylammoniumbromid weist auf eine verhältnismäßig große Beständigkeit des ungesättigten Phosphor-Heterocyclus hin. Neben dem luftbeständigen **1** (Ausb. 65%) wird hierbei zu 0.5% die 4-Carbonsäure **5** isoliert. Unter analogen Bedingungen entsteht der Aldehyd **2** zu 37% neben rund 12% der Carbonsäure **6**.



Die intensive Bande im IR-Spektrum von **1** bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  wird der Valenzschwingung der Aldehyd-Carbonylgruppe zugeschrieben und deutet auf einen Anteil an **1c** am Grundzustand. Die C-H-Schwingung von **1** bei  $2720 \text{ cm}^{-1}$  liegt in dem für eine Aldehydgruppe zu erwartenden Bereich. Für **2** liegen die entsprechenden IR-Banden bei  $1670$  sowie  $2780$  und  $2750 \text{ cm}^{-1}$ . In Übereinstimmung hiermit findet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** die Resonanz des Aldehyd-Protons bei  $\delta = 9.45$  mit  $^5J_{\text{P-H}} = 1.2 \text{ Hz}$  und von **2** bei  $\delta = 9.46$  mit  $^5J_{\text{P-H}} = 1 \text{ Hz}$ . Alle anderen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten weichen nicht signifikant von denen analog substituierter  $\lambda^5$ -Phosphorine mit einem Aryl- oder Alkylrest an C-4 anstelle der Aldehydgruppe ab.

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen einiger  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate **1**, **3** und **7**<sup>6)</sup> mit verschiedenen Substituenten R an C-4 sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome stimmen sowohl in ihrer Richtung als auch in ihrer Größenordnung mit denen monosubstituierter Benzolderivate mit denselben Substituenten R weitgehend überein.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen (in  $\delta$  gegen TMS) und  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate **1**, **3** und **7a-d**



R	C-4	C-3,5	C-2,6	C-2',6'	CH <sub>3</sub> OP
<b>7a</b> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	104.2 (17.5)	142.8 (10.1)	95.1 (132)	137.1 (5.3)	52.8 (1.8)
<b>1</b> CHO	118.6 (16.0)	147.0 (breit)	102.0 (140)	140.4 (6.1)	57.1 (-)
<b>7b</b> Ph	115.3 (17.1)	139.0 (10.4)	93.6 (135)	138.2 (5.1)	52.5 (2.5)
<b>7c</b> n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	114.8 (17.2)	139.7 (10.5)	91.9 (137)	138.9 (5.0)	52.0 (2.0)
<b>3</b> CH=CHCH <sub>3</sub>	112.6 (17.0)	137.9 (9.7)	93.0 (135)	138.3 (5.0)	52.1 (1.8)
<b>7d</b> NO <sub>2</sub>	126.7 (13.1)	137.7 (10.1)	96.9 (130)	135.3 (5.4)	53.7 (3.0)

( $\equiv$  22)

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1** verschwindet bei tieferer Temperatur die Gleichwertigkeit der Ringprotonen an C-3 und C-5. Bereits bei  $-10^\circ\text{C}$  wird der Koaleszenzpunkt erreicht. Bei  $-40^\circ\text{C}$  beobachtet man ein AB-Spektrum mit  $\Delta\nu = 13\text{ Hz}$  ( $^4J_{\text{H-H}} = 2\text{ Hz}$ ). Hieraus läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation der Aldehydgruppe mit  $\Delta G_{\text{Tc}}^\ddagger = 13.6 \pm 0.3\text{ kcal mol}^{-1}$  abschätzen<sup>7)</sup>. Praktisch den gleichen Wert erhält man für **2** mit  $\Delta G_{\text{Tc}}^\ddagger = 13.7 \pm 0.3\text{ kcal mol}^{-1}$ .

Dieser Wert für  $\Delta G$  bei **1** wird durch eine Linienformanalyse<sup>8)</sup> der  $^1\text{H}$ -NMR-Tief-temperaturspektren im Bereich zwischen 233 und 273 K bestätigt. Dazu wurde das Programm „QUABEX“<sup>9)</sup> für ein AB-System mit  $J_{\text{AB}} = 2.0\text{ Hz}$  und  $\Delta\nu = 14\text{ Hz}$  im Zustand des langsamen Austausches verwendet. Die transversale Relaxationszeit, ermittelt aus dem TMS-Signal, wurde zu  $T_2 = 0.23\text{ s}$  eingesetzt.

Für die freie Aktivierungsenthalpie ließ sich keine Temperaturabhängigkeit in dem angegebenen Bereich erkennen, so daß sich ein Mittelwert von  $\Delta G^\ddagger = 13.61 \pm 0.15\text{ kcal mol}^{-1}$  ergibt.

Man muß hieraus auf eine relativ starke Wechselwirkung des p-Orbitals an C-4 mit dem p-Orbital der Aldehyd-Carbonylgruppe schließen. Für 4-Dimethylaminobenzaldehyd, dessen chemische Eigenschaften dem Aldehyd **1** in vielem ähnlich sind, wird bei einer Koaleszenztemperatur von  $-40^\circ\text{C}$  ein  $\Delta G_{\text{Tc}}^\ddagger = 10.6\text{ kcal mol}^{-1}$  angegeben<sup>10)</sup>.

Ein erhöhter polarer Charakter des Aldehyds **1** nach Grenzformel **1c** geht aus dem relativ hohen Dipolmoment von  $\mu = 7.2 \pm 1.0\text{ D}$  hervor.  $\lambda^5$ -Phosphorine ohne die elektronenziehende funktionelle Gruppe haben erheblich kleinere Dipolmomente. Für 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tri-*tert*-butyl- $\lambda^5$ -phosphorin waren  $\mu = 1.5\text{ D}$ , für 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin  $\mu = 1.2\text{ D}$  und für 1,1-Dimethoxy-4-(4-chlorphenyl)-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin  $\mu = 2.7\text{ D}$  gefunden worden<sup>11)</sup>. Für 4-Dimethylaminobenzaldehyd wird  $\mu = 5.58\text{ D}$  angegeben<sup>12)</sup>.

Das Photoelektronenspektrum von **1**, dessen niedrigstes Ionisierungspotential  $7.0 \pm 0.2\text{ eV}$  beträgt<sup>13)</sup>, weist ebenfalls darauf hin, daß durch die Aldehydgruppe an C-4 die Elektronendichte des  $\lambda^5$ -Phosphorinringes verringert wird. Der Vergleichswert für 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin liegt bei  $6.60\text{ eV}$ <sup>5)</sup>.

Bemerkenswert ist die starke hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande. Während sie in 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin bei 416 nm liegt, findet man sie bei nahezu gleichbleibender molarer Extinktion bei **1** oder **2** bei 372 bzw. 375 nm.

Eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande wird auch beobachtet, wenn man bei gleichbleibenden Substituenten am Ring die Methoxygruppen am Phosphoratom durch die stärker elektronanziehenden Fluoratome ersetzt. So absorbiert 1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin mit  $\lambda_{\text{max}} = 377$  nm ebenfalls um rund 40 nm bei kürzeren Wellen als 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin ohne wesentliche Änderung der molaren Extinktion<sup>14)</sup>. Offenbar wird in beiden Fällen, durch elektronanziehende Substituenten am Ring oder am Phosphoratom, der Grundzustand der  $\lambda^5$ -Phosphorine gegenüber dem Anregungszustand stabilisiert.

Die spektroskopischen Daten der Carbonsäuren **5** und **6** und ihrer Methylester (s. im Exp. Teil) zeigen, daß die elektronanziehende Gruppe einen ähnlichen Einfluß auf das Molekül ausübt wie bei den Aldehyden **1** und **2**. Danach wäre auch bei ihnen der Grundzustand durch eine stärkere Beteiligung der den Grenzformen **1 b** bzw. **1 c** analogen Formen zu beschreiben.

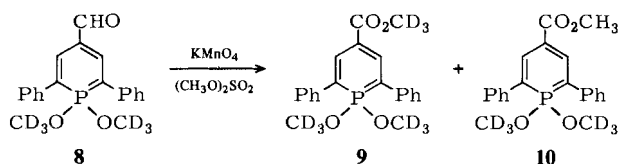
Etwas problematisch ist der Versuch, dem  $\lambda^5$ -Phosphorinylrest des Aldehyds **1** in seiner Gesamtheit durch Vergleich mit in 4-Stellung substituierten Benzaldehyden einen  $\sigma^+$ -Wert zuzuordnen. Die  $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ -Gruppe würde hierbei die Rolle des *para*-Substituenten übernehmen, während die beiden Phenylreste an C-2 und C-6 sowie sterische Effekte unberücksichtigt blieben. Die vergleichende Gegenüberstellung der Abhängigkeit der Rotationsbarrieren der Aldehydgruppe<sup>10)</sup>, der Ionisationspotentiale<sup>15)</sup>, der Dipolmomente<sup>12, 16 - 18)</sup> und der Carbonyl-Frequenzen mit den zugehörigen  $\sigma^+$ -Werten *para*-substituierter Benzaldehyde ergibt jeweils gute Korrelationsdiagramme mit  $r$  zwischen 0,970 und 0,983, aus denen sich die  $\sigma^+$ -Werte für den  $\lambda^5$ -Phosphorinylrest extrapolieren lassen. Wie bei den substituierten Benzaldehyden sind sie für die verschiedenen Bezugssysteme verschieden. Mit den für **1** gefundenen Werten von  $\sigma^+ = -3,24, -2,14, -2,32$  und  $-1,96$  für die vier Meßreihen weisen sie in jedem Fall auf eine hohe Elektronendichte hin. Sie ist im Mittel etwa 1,5mal so groß wie bei 4-Dimethylaminobenzaldehyd, wenn man von den verschiedenen in der Literatur angegebenen Substituentenkonstanten die von *Brown* und *Okamoto*<sup>19)</sup> zugrunde legt.

## Chemische Eigenschaften

### Oxidation

Während die für die Oxidation von Aldehyden gebräuchlichen Oxidationsmittel wie Silber(I)-oxid, Silber(II)-oxid, aktives Mangandioxid oder auch Luftsauerstoff den Aldehyd **1** unverändert lassen, baut ihn Chromsäure in Eisessig bis zu 1-Methoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phospho-2,5-cyclohexadien-4-on-1-oxid (**20**) ab. Wie schon erwähnt, liefert die Zweiphasenoxidation des Propens **3** mit  $\text{KMnO}_4$  die 4-Carbonsäure **5** nur in minimaler Ausbeute. Oxidiert man den Aldehyd **1** nur in Benzol mit Kaliumpermanganat in Gegenwart einer äquimolaren Menge Tetrabutylammoniumbromid bei 60°C, dann entsteht der Methylester der Säure **5** mit etwa 9% Ausb. Er kann nur durch Übertragung eines Methylkations aus einer der beiden am Phosphor gebundenen Methoxygruppen von **1** bzw. dessen Oxidationsprodukt entstanden sein. Da wir ein entmethyliertes Abbauprodukt des Phosphorins nicht isolieren konnten, haben wir den Beweis für die Methylgruppenübertragung durch Oxidation des isotop markierten 2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuterio-

methoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyds (**8**) zu erbringen versucht. Tatsächlich entstand hierbei der Trideuteriomethylester **9**. Wir haben dann die Oxidation des Aldehyds **1** in Gegenwart von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel durchgeführt und konnten die Ausbeute des Methylesters von **5** auf 43% steigern. Aus dem markierten Aldehyd **8** entsteht unter den gleichen Bedingungen neben dem nicht markierten Ester **10** auch zu etwa 20% der Gesamtausbeute der Trideuteriomethylester **9**. Dies beweist, daß auch die Methoxygruppen des Aldehyds **1** (oder seines Oxidationsproduktes) stark alkylierend wirken und mit dem Dimethylsulfat konkurrieren.



Aus dem Aldehyd **2**, bei dem keine Methylgruppenübertragung eintreten kann, entsteht mit Kaliumpermanganat unter gleichen Reaktionsbedingungen mit etwa 20proz. Ausb. die freie 1,1-Diphenoxy-4-carbonsäure **6**. Oxidiert man in Gegenwart von Dimethylsulfat, so wird neben 5% unverändertem Aldehyd **2** und 10% der freien Säure **6** ihr Methylester in 39proz. Ausb. erhalten. Er kann – im Gegensatz zu dem gegen Alkali empfindlichen Methylester von **5** – mit alkoholischer Lauge wieder zur freien Säure **6** hydrolysiert werden.

Alle Versuche, die Carbonsäure **6** zu decarboxylieren, um zu dem in 4-Stellung unsubstituierten 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin zu gelangen, führten zu keinem Erfolg. Wir erhielten hierbei stets nur ein Gemisch einer größeren Zahl polarer Produkte, dessen Trennung nicht gelang.

### Reduktion

Versuche, aus dem Aldehyd **1** durch vorsichtige Hydrierung mit Natriumborhydrid oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiummohr oder Raney-Nickel den primären Alkohol herzustellen, führten stets nur zu der nächstfolgenden Reaktionsstufe, dem 4-Methyl- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivat. Offensichtlich wird der Alkohol, aus dem sehr leicht das mesomeriestabilisierte Carbenium-Ion **14** entstehen kann<sup>20)</sup>, schneller als der Aldehyd **1** selbst reduziert.

### Reaktion mit Nucleophilen

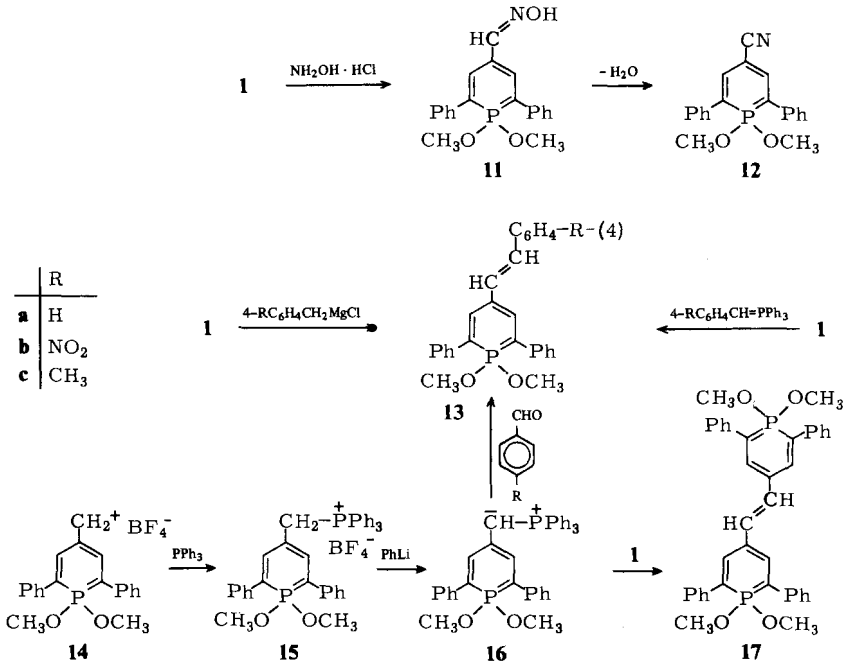
Aus früheren Versuchen mit 1,1-Dialkoxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Carbeniumsalzen ist bekannt, daß Nucleophile sich entweder an das kationische C-Atom addieren oder an einer der beiden am Phosphor haftenden Alkoxygruppen unter Abspaltung eines Alkyl-Kations und Bildung einer P=O-Bindung angreifen können<sup>20, 21)</sup>. Auch mit dem Aldehyd **1** lassen sich beide Reaktionswege verwirklichen.

#### a) Angriff am Carbonyl-C-Atom

Mit den üblichen Carbonylreagentien wie Tosylhydrazin oder Hydroxylamin läßt sich **1** in glatter Reaktion zu dem entsprechenden Hydrazon bzw. Oxim **11** umsetzen. Durch

Behandeln mit  $P_4O_{10}$  oder Natriumacetat/Acetanhydrid erhält man das Nitril **12**. Die intensive IR-Bande der Cyangruppe liegt bei  $2220\text{ cm}^{-1}$ .

Mit Benzylmagnesiumchlorid reagiert **1** in 74 proz. Ausb. zu 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(2-phenylvinyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**13a**). Der zunächst zu erwartende sekundäre Alkohol spaltet spontan unter Alkenbildung Wasser ab. Nach dem IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besitzt **13a** die *E*-Konfiguration. Das gleiche Alken **13a** sowie das Nitro-Derivat **13b** entstehen auch durch Wittig-Reaktion aus **1** mit Benzyliden- bzw. (4-Nitrobenzyliden)triphenylphosphoran.



**13b** hat eine formale Ähnlichkeit mit 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben dessen positive Solvatochromie vor allem Lippert<sup>22)</sup> untersucht hat. Tatsächlich löst sich **13b** in Hexan mit hellgelber, in Benzol mit rötlicher und in Methanol mit roter Farbe, aber die Spektren besitzen mehrere Banden und sind in ihrem Habitus in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht gleich, so daß eine sinnvolle Korrelation nicht gewährleistet ist.

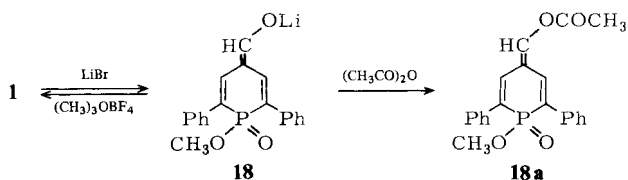
Von besonderem Interesse für den Bindungszustand und das chemische Verhalten der  $\lambda^5$ -Phosphorine ist der Befund, daß sich ein  $\lambda^5$ -Phosphorin auch in ein Ylen für eine Wittig-Reaktion überführen läßt. Hierzu wurde zunächst das Phosphoniumsalz **15** durch nucleophile Addition von Triphenylphosphan an (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl)carbenium-tetrafluoroborat (**14**) hergestellt. Mit Phenyllithium in Diethylether entsteht tiefviolett, über mehrere Stunden bei Raumtemperatur beständiges Ylid bzw. Ylen **16**, das mit Benzaldehyd oder substituierten Benzaldehyden die zuvor beschriebenen Alkene **13a** – **c** liefert. Läßt man **16** mit dem Aldehyd **1** reagieren, so erhält man (*E*)-1,2-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl)ethen (**17**).

Mit dieser Reaktion konnte erstmalig die kationoide  $\text{CH}_2$ -Gruppe an C-4 des  $\lambda^5$ -Phosphorins deprotoniert und damit in eine anionoide Gruppe „umfunktioniert“ werden. Der positivierende Einfluß der Triphenylphosphoniumgruppe erweist sich hiermit als stärker als der negativierende des  $\lambda^5$ -Phosphorinsystems.

b) *Angriff am  $\text{CH}_3$  der  $\text{POCH}_3$ -Gruppe*

Läßt man **1** etwa 15 Stunden in Aceton bei Raumtemp. mit wasserfreiem Lithiumbromid rühren, so erhält man unter Abspaltung von Methylbromid ein feinkristallines, blaßgelbes Lithiumsalz. Durch Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid und wenig Wasser kann das Lithium-Ion in **18** durch das Tetrabutylammonium-Ion ausgetauscht werden, so daß man diese Salze dann auch in Chloroform oder Ether lösen kann.

Mit polaren Lösungsmitteln, wie Methanol oder DMSO, bilden sich grüne Lösungen. Im IR-Spektrum erkennt man die  $\text{P}=\text{O}$ - und  $\text{POCH}_3$ -Gruppe. Die intensive IR-Bande bei  $1545\text{ cm}^{-1}$  ordnen wir der Doppelbindung an C-4 des Lithium-enolats **18** zu. In Übereinstimmung hiermit geben die beiden Protonen an C-3 und C-5 bei  $\delta = 8.04$  ( $^3J_{\text{P-H}} = 34.8\text{ Hz}$ ) und  $7.47$  ( $^3J_{\text{P-H}} = 35.2\text{ Hz}$ ) zwei verschiedene Signale mit  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4\text{ Hz}$ . Das Proton an der Enolat-Doppelbindung findet man bei  $\delta = 8.64$  mit  $^5J_{\text{P-H}} = 1.4\text{ Hz}$ , so daß uns die Formel **18** gesichert scheint.



Gibt man zu einer Suspension von **18** in Chloroform Acetanhydrid, so bildet sich das Enolacetat **18a**, dessen Konstitution durch seine analytischen und spektroskopischen Daten gesichert ist.

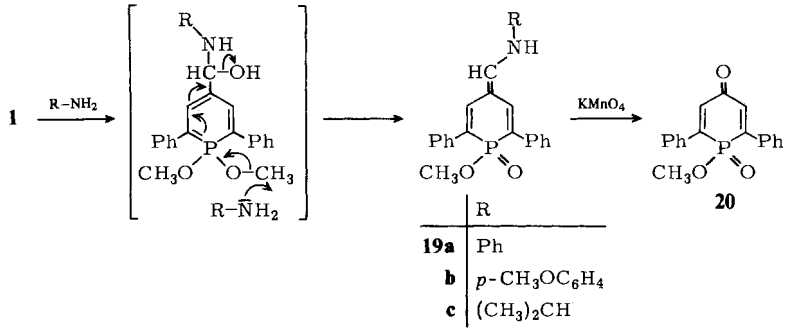
Mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Dimethoxyethan entsteht dagegen unter Addition eines Methyl-Kations an die  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe in 53proz. Ausb. wieder der Aldehyd **1**.

c) *Angriff am Carbonyl-C und an der  $\text{P}-\text{OCH}_3$ -Gruppe*

Setzt man den Aldehyd **1** mit primären Aminen um, so entstehen Enamine **19a-c**. Ihre Bildung beginnt vermutlich mit dem Angriff des Amins am Carbonyl-C-Atom der Aldehydgruppe und führt dann unter dem Einfluß der Base zur Abspaltung eines Methyl-Kations aus einer der  $\text{P}-\text{OCH}_3$ -Gruppen. Wir schlagen den angegebenen Mechanismus vor.

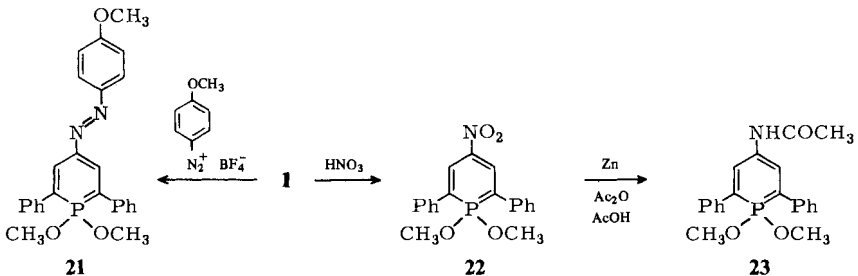
Die Konstitution der Enamine **19a-c** wird von den analytischen und spektroskopischen Daten gestützt. Auffallend ist hierbei die extreme Tieffeldverschiebung des NH-Signals bei **19a** und **b** nach  $\delta = 10.13$  bzw.  $10.3$ , während es bei **19c** bei  $\delta = 1.96$  als verbreitertes Signal erscheint. Durch  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch ist jedoch die Zuordnung gesichert. Die NH-Bande im IR ist bei allen drei Enaminen mit  $3400\text{ cm}^{-1}$  nahezu unverändert. Wie zu erwarten ist, sind die Protonen an C-3 und C-5 in **19a-c** nicht mehr identisch. Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz liegt bei höherem Feld in dem Bereich auch anderer 1-Alkoxy-phospha-

cyclohexadien-*P*-oxid-Derivate. Oxidation mit Kaliumpermanganat führt in glatter Reaktion zu dem Phosphacyclohexadienon-Derivat **20**, das auch durch Chromsäure-oxidation aus dem Aldehyd **1** erhalten wird.



### Reaktion mit Elektrophilen

$\lambda^5$ -Phosphorine mit einer elektrofugen Gruppe an C-4 können dort durch Elektrophile angegriffen und auf diesem Wege unter Erhaltung des  $\lambda^5$ -Phosphorinsystems elektrophil substituiert werden. Mit 4-Methoxybenzoldiazonium-tetrafluoroborat läßt sich auf diesem Wege aus **1** unter Verdrängen der Carbonylgruppe das schon früher aus dem  $\lambda^5$ -Phosphorin-4-ylcarbeniumsalz erhaltene 4-(4-Methoxyphenylazo)- $\lambda^5$ -phosphorin **21** darstellen<sup>23)</sup>. 65proz. Salpetersäure ergibt bei 0°C aus **1** durch eine elektrophile Nitrodecarbonylierungsreaktion<sup>24)</sup> das bisher unbekannte beständige 4-Nitro- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivat **22**.



Alle analytischen und spektroskopischen Daten sind mit der Konstitution **22** in Einklang. Die auch bei den 4-Aldehyden, 4-Carbonsäuren und Estern beobachtete Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen an C-3 und C-5 ist mit  $\delta = 8.85$  ( $^3J_{P-H} = 37.9$  Hz) die größte, die wir bisher bei allen  $\lambda^5$ -Phosphorinen gefunden haben. Mit Zinkstaub in Eisessig wird **22** ebenso wie **21** zum 4-Acetylmino- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivat **23**<sup>25)</sup> reduziert.

Eine Protodecarbonylierung von **1**, die zu 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin führen sollte, gelang jedoch nicht. Hierbei wird nur das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe zum Oximethylen-Kation protoniert. Vorsichtige Zugabe von Ethyldiisopropylamin liefert den Aldehyd **1** zurück.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR: Varian XL-100-15, T-60 und CFT-20. Positive  $\delta$ -Werte liegen stets bei tieferem Feld als der Standard<sup>26)</sup> (TMS für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für  $^{31}\text{P}$ -NMR). — IR: Beckman IR-33. — UV/VIS: Beckman ACTA III. — MS: Atlas CH 7 (IE = 70 eV). — Quantitative Verbrennungsanalysen von der Zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie, Marburg. — Hochaufgelöstes MS: Varian MAT 711. — Absolutierte Lösungsmittel sowie Chromatographie wie in früherer Arbeit<sup>14)</sup>. — Ausbeuten beziehen sich auf isoliert reine Verbindungen und sind nicht optimiert.

*Darstellung der  $\lambda^5$ -Phosphorin-carbaldehyde 1, 2 und 7 sowie deren Vorstufen:* Aus den 4-Propyl- $\lambda^5$ -phosphorinen erhält man durch Hydrid-Abstraktion die ( $\lambda^5$ -Phosphorin-4-yl)ethylcarbeniumsalze, welche sich zu den 4-Propenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen deprotonieren lassen<sup>20, 27)</sup>. Letztere werden zu den  $\lambda^5$ -Phosphorin-4-carbaldehyden oxidiert.

Beschrieben sind 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-propyl- $\lambda^5$ -phosphorin (7c), [1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl]ethylcarbenium-tetrafluoroborat und 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(1-propenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (3)<sup>27)</sup>.

*2,6-Diphenyl-4-propyl-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin* wird aus dem entsprechenden  $\lambda^3$ -Phosphorin<sup>27)</sup> nach Lit.<sup>28)</sup> mit  $[\text{D}_4]$ Methanol und Quecksilber(II)-acetat erhalten. Ausb. 52%, Schmp. 75–76°C. — MS:  $m/e$  = 358 ( $\text{M}^+$ , 42%), 329 (100).

*1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-propyl- $\lambda^5$ -phosphorin:* Aus 9.3 mmol 2,6-Diphenyl-4-propyl- $\lambda^3$ -phosphorin, 9.3 mmol Quecksilber(II)-acetat und 406-mmol Phenol. Ausb. 59%, Schmp. 159–160°C.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (3H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz); 1.52 (2H, sext,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz); 2.39 (2H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz); 6.5–6.7, 7.0–7.6 (20H, m); 7.36 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 38$  Hz). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  = 54.2. — IR (KBr): 1190  $\text{cm}^{-1}$ . — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 408$  nm ( $\epsilon = 16600$ ). — MS:  $m/e$  = 476 ( $\text{M}^+$ , 100%), 447 (97), 383 (50), 289 (10), 277 (12), 261 (11).

$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}$  (476.6) Ber. C 80.65 H 6.13 Gef. C 80.53 H 5.99

*[2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl]ethylcarbenium-tetrafluoroborat:* Aus 2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuteriomethoxy)-4-propyl- $\lambda^5$ -phosphorin nach Lit.<sup>20, 27)</sup> mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat. Ausb. 77%.

*(1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl)ethylcarbenium-tetrafluoroborat:* Aus 5.2 mmol 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-propyl- $\lambda^5$ -phosphorin mit 5.2 mmol Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat in 30 ml absol. Benzol als viskoses Öl (3.0 g).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 0.87 (3H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 2.53 (2H, q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 6.6–7.6 (21H, m); 7.99 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 46$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 8.29 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 46$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz).

*2,6-Diphenyl-4-(1-propenyl)-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin:* Aus 2.8 mmol [2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl]ethylcarbenium-tetrafluoroborat analog Lit.<sup>27)</sup> mit 10 ml Ethyldiisopropylamin in 200 ml absol. Acetonitril. Ausb. 75%, Schmp. 128–130°C. — MS:  $m/e$  = 356 ( $\text{M}^+$ , 100%), 338 (2), 329 (4.7), 322 (1.2), 257 (13).

*1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-(1-propenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (4):* Wie vorstehend aus 3.0 g (1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-yl)ethylcarbenium-tetrafluoroborat. Ausb. 37% (bez. auf das 4-Propyl- $\lambda^5$ -phosphorin), Schmp. 120–121°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.81$  (3H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz); 5.74 (1H, dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  und 16 Hz); 6.22 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16$  Hz); 6.4–7.6 (20H, m); 7.62 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 40$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 53.8$ . – IR (KBr): 1585, 1185, 940  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 417$  nm ( $\epsilon = 8640$ ). – MS:  $m/e = 474$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 381 (50), 287 (39), 209 (16), 165 (14), 105 (17), 91 (13), 77 (17).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{-O}_2\text{P}$  (474.55) Ber. C 80.99 H 5.73 Gef. C 80.10 H 5.75

*1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyd (1) und -4-carbonsäure (5)*: Zu 2.0 g (12.7 mmol)  $\text{KMnO}_4$  und 100 mg (0.31 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in je 50 ml Wasser und Benzol gibt man unter Kühlung im Wasserbad 1.05 g (3.0 mmol) **3** in wenig Benzol und läßt 30 min rühren. Die grüne Fluoreszenz geht hierbei in eine intensive blaue über. Nach Zugabe von 5 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfärbt man das Gemisch mit festem  $\text{NaHSO}_3$ . Die abgetrennte wäßrige Phase wird mit Benzol extrahiert, und die vereinigten Benzolphasen werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird dünnschichtchromatographisch mit Benzol/Essigsäure-ethylester (5:1) [ $R_F$  (**1**) = 0.5,  $R_F$  (**5**) = 0.1] aufgetrennt.

**1**: 0.66 g (65%), Schmp. 96°C (Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.49$  (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.4$  Hz); 7.3–7.6 (10H, m); 8.23 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 38$  Hz); 9.45 (1H, d,  $^5J_{\text{P-H}} = 1.2$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 66.0$ . – IR (KBr): 2720, 1660, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 367$  nm ( $\epsilon = 19000$ ), 325 (27000). – MS:  $m/e = 338$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 215 (10), 93 (20).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (338.3) Ber. C 71.00 H 5.66 Gef. C 70.93 H 5.65

**5**: 5 mg (0.5%), Schmp. 203–204°C (Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 3.54$  (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.6$  Hz); 7.4–7.7 (10H, m); 8.49 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 38.2$  Hz). – IR (KBr): 3400–2400, 1650, 1015  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 375$  nm ( $\epsilon = 16700$ ), 297 (13600). – MS:  $m/e = 354$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 310 (6.9), 217 (8.5), 93 (32), 44 (1.1).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$  (354.35) Ber. C 67.79 H 5.40 Gef. C 67.60 H 5.52

*1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyd (2) und -4-carbonsäure (6)*: 0.81 g (1.7 mmol) **4** werden wie vorstehend mit 1.2 g (7.6 mmol)  $\text{KMnO}_4$  und 100 mg Tetrabutylammoniumbromid in je 30 ml Wasser und Benzol oxidiert.

**2**: 0.29 g (37%), Schmp. 189–190°C (Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.5$ –6.7, 7.0–7.7 (20H, m); 8.17 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 40$  Hz); 9.46 (1H, d,  $^5J_{\text{P-H}} = 1$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.8$ . – IR (KBr): 2780, 2750, 1670, 1180  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 375$  nm ( $\epsilon = 15400$ ), 324 (20900). – MS:  $m/e = 462$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 369 (67), 275 (70), 228 (14), 77 (14).

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$  (462.5) Ber. C 77.91 H 5.01 Gef. C 77.96 H 5.17

**6**: 0.10 g (12%), Schmp. 235–242°C (Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.5$ –7.8 (20H, m); 8.55 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 42$  Hz). – IR (KBr): 3500–2400, 1655, 1185  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 378$  nm ( $\epsilon = 13400$ ), 293 (10600). – MS:  $m/e = 478$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 434 (21), 385 (54), 341 (24), 245 (47), 217 (60), 215 (33), 77 (34), 44 (6.1).

*2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbaldehyd (8)*: Analog **1** aus 1.5 mmol 2,6-Diphenyl-4-(1-propenyl)-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin durch Oxidation mit 6.3 mmol  $\text{KMnO}_4$  und 100 mg Tetrabutylammoniumbromid in je 30 ml Benzol und Wasser. Ausb. 0.32 g (61%), Schmp. 99–100°C (Cyclohexan). – MS:  $m/e = 344$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 343 (12), 245 (2.3), 217 (6.5), 215 (15), 99 (41).

*Oxidation von 1 mit Chromsäure zu 1-Methoxy-2,6-diphenyl-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien-4-on-1-oxid (20)*: Zu 52 mg (0.15 mmol) **1** in 3 ml Eisessig werden bei Raumtemp. 45 mg  $\text{CrO}_3$  in 40 ml Eisessig getropft. Anschließend wird 15 min gerührt. Nach Verdünnen mit 75 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dünnschichtchromatographisch mit Cyclohexan/Aceton (10:7) getrennt. Ausb. 20 mg (42%), Schmp. 115–116°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.50$  (3H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 11.8$  Hz); 6.89 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 35$  Hz); 7.4–8.0 (10H, m). – IR (KBr): 1645, 1215, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 337$  nm ( $\epsilon = 10400$ ), 315 (10600). – MS:  $m/e = 310$  ( $\text{M}^+$ , 97%), 282 (10), 218 (30), 102 (100). MS (hochaufgelöst): Ber. 310.0759 Gef. 310.0768.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$  (310.3) Ber. C 69.67 H 4.87 Gef. C 69.40 H 4.81

*1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbonsäure-methylester (7a)*

a) *Durch  $\text{CH}_3$ -Übertragung*: Eine Lösung von 0.40 g (1.24 mmol) Tetrabutylammoniumbromid, 0.20 g (1.26 mmol)  $\text{KMnO}_4$  und 0.20 g (0.59 mmol) **1** in 50 ml Benzol wird 3 h bei 60°C heftig gerührt. Nach Waschen mit 2proz.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung und Wasser wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dünnschichtchromatographisch mit Benzol/Essigester (5:1) ( $R_F = 0.9$ ) getrennt. Ausb. 20 mg (9.2%), Schmp. 126°C (Cyclohexan).

b) *Durch Methylierung mit Dimethylsulfat*: Zu einer Lösung von 0.80 g (2.5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 0.40 g (2.5 mmol)  $\text{KMnO}_4$  in 100 ml Benzol werden 0.34 g (1 mmol) **1**, 150  $\mu\text{l}$  (0.20 g, 1.58 mmol) Dimethylsulfat und 0.12 g (1.1 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegeben. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, mit 2proz.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dünnschichtchromatographisch getrennt. Ausb. 161 mg (43.5%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.45$  (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.7$  Hz); 3.83 (3H, s); 7.2–7.6 (10H, m); 8.50 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 38$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66.8$ . – IR (KBr): 1680, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 372$  nm ( $\epsilon = 19800$ ), 300 (18300). – MS:  $m/e = 368$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 337 (17), 244 (7), 215 (25), 184 (8), 93 (45).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  (368.4) Ber. C 68.47 H 5.75 Gef. C 68.66 H 5.82

*Oxidation von 8 in Abwesenheit von Dimethylsulfat zu 9*: 100 mg (0.29 mmol) **8** werden wie oben unter a) mit 0.10 g (0.63 mmol)  $\text{KMnO}_4$  und 0.20 g (0.62 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 30 ml Benzol gerührt. Ausb. 7 mg 2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuteriomethoxy)- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbonsäure-trideuteriomethylester (**9**) (6%), Schmp. 128–129°C (Cyclohexan).

MS:  $m/e = 377$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 343 (13), 244 (5.6), 216 (7.7), 215 (21), 99 (41).

*Oxidation von 8 in Anwesenheit von Dimethylsulfat*: 344 mg (1.00 mmol) **8** werden wie oben unter b) mit 0.80 g (2.5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid, 0.40 g (2.5 mmol)  $\text{KMnO}_4$ , 126 mg (1.00 mmol) Dimethylsulfat und 0.12 g (1.1 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 ml Benzol gerührt. Ausb. 176 mg **9** und 2,6-Diphenyl-1,1-bis(trideuteriomethyl)- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbonsäure-methylester (**10**) (1:4, 47%), Schmp. 128–130°C.

MS:  $m/e = 377$  ( $\text{M}^+$  **9**, 27.2%), 374 ( $\text{M}^+$  **10**, 100), 343 (16.4), 244 (6.7), 215 (22), 99 (32), 77 (50).

*Oxidation von 2 in Abwesenheit von Dimethylsulfat zur Carbonsäure 6*: 0.24 g (0.52 mmol) **2** werden in einer Lösung von 0.50 g (1.55 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 0.40 g (2.5 mmol)  $\text{KMnO}_4$  in 50 ml Benzol 8 h auf 60°C erhitzt. Nach Reduktion von überschüssigem Permanganat und Mangandioxid mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dünnschichtchromatographisch getrennt. Ausb. 50 mg **6** (20%).

*Oxidation von 2 in Anwesenheit von Dimethylsulfat*: 0.46 g (1.0 mmol) **2** werden wie oben unter b) mit 0.80 g (2.5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid, 0.40 g (2.5 mmol)  $\text{KMnO}_4$ , 150  $\mu\text{l}$  (0.20 g, 1.58 mmol) Dimethylsulfat und 0.12 g (1.1 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 ml Benzol oxidiert. Nach Aufarbeitung 0.19 g (39%) 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbonsäure-methylester [neben 46 mg (10%) **6** und 25 mg (5%) **2**], Schmp. 150–151°C (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.83$  (3H, s); 6.5–6.7, 7.0–7.7 (20H, m); 8.44 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 41$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.3$ . – IR (KBr): 1700, 1185  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 376$  nm ( $\epsilon = 16600$ ), 297 (14700). – MS:  $m/e = 492$  ( $\text{M}^+$ , 60%), 461 (4.6), 399 (32), 246 (7.2), 215 (12), 155 (100).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$  (492.5) Ber. C 75.60 H 5.12 Gef. C 75.56 H 5.17

*Hydrolyse von 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbonsäure-methylester zu 6:* 60 mg (0.12 mmol) Methylester werden 5 h in 30 ml 5proz. methanolischer KOH unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit 10proz. methanolischer  $H_2SO_4$  wird mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt: 17 mg (30%) **6**; 25 mg (42%) Methylester werden wieder-gewonnen.

*Reduktion von 1 zu 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin:* 0.60 g (1.77 mmol) **1** werden mit ca. 50 mg Palladium-Mohr 22 h unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen wird der Rückstand dünn-schichtchromatographisch mit Cyclohexan/Aceton (5:4) aufgetrennt. Ausb. 0.14 g (24%), restliches Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen. Das Produkt erwies sich identisch mit dem früher beschriebenen 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin<sup>20</sup>.

*Tosylhydrazon von 1:* 676 mg (2.0 mmol) **1** werden mit 2.0 g (17.5 mmol) *p*-Tolylsulfonylhydrazin in 200 ml Benzol 15 h unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung durch mehrmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen über  $Na_2SO_4$ , Eindampfen und Kristallisieren nach Zugabe von Methanol. Ausb. 770 mg (76%), Schmp. 160–161°C (Methanol).

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.38 (3H, s); 3.39 (6H, d,  $^3J_{P-H}$  = 13.6 Hz); 7.1–8.0 (16H, m); 7.90 (2H, d,  $^3J_{P-H}$  = 37 Hz). – IR (KBr): 1580, 1370, 1170, 1005  $cm^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 402 nm ( $\epsilon$  = 14800), 322 (25200), 220 (24300). – MS:  $m/e$  = 323 (4.8%), 278 (22), 170 (82), 155 (31), 139 (100).

$C_{27}H_{27}N_2O_4PS$  (506.6) Ber. C 64.02 H 5.38 N 5.53 Gef. C 64.00 H 5.33 N 5.56

*Oxim 11 von 1:* 676 mg (2.0 mmol) **1** werden mit 1.0 g (14.3 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 170 mg (1.6 mmol)  $Na_2CO_3$  in 15 ml Wasser und 50 ml Ethanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Danach gießt man in 350 ml Eiswasser, saugt den Niederschlag ab und reinigt dünn-schichtchromatographisch mit Benzol/Essigester (5:2). Ausb. 510 mg (72%), Schmp. 141–142°C (Methanol).

<sup>1</sup>H-NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 3.43 (6H, d,  $^3J_{P-H}$  = 14 Hz); 7.1–7.7 (11H, m); 7.74 (1H, d,  $^3J_{P-H}$  = 38 Hz); 7.97 (1H, d,  $^3J_{P-H}$  = 38 Hz); 9.24 (1H, s). – IR (KBr): 3280, 1640, 1020  $cm^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 403 nm ( $\epsilon$  = 15600), 309 (18500), 255 (15000). – MS:  $m/e$  = 353 ( $M^+$ , 100%), 338 (44), 337 (28), 336 (53), 335 (94), 215 (82), 105 (31), 93 (94), 43 (66), 18 (45).

$C_{20}H_{20}NO_3P$  (353.4) Ber. C 67.98 H 5.71 N 3.96 Gef. C 68.00 H 5.83 N 4.00

*1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-carbonitril (12):* 560 mg (1.59 mmol) **11** werden mit 134 mg (1.63 mmol) Natriumacetat in 30 ml Acetanhydrid 30 min unter Rückfluß gekocht. Danach dampft man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert aus Methanol: 385 mg **12** (72%), Schmp. 131°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 3.52 (6H, d,  $^3J_{P-H}$  = 14 Hz); 7.1–7.6 (10H, m); 7.80 (2H, d,  $^3J_{P-H}$  = 36 Hz). – IR (KBr): 2220, 1000  $cm^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 372 nm ( $\epsilon$  = 17300), 254 (16900), 231 (17200). – MS:  $m/e$  = 335 ( $M^+$ , 100%), 240 (17), 215 (21), 105 (16), 93 (72).

$C_{20}H_{18}NO_2P$  (335.35) Ber. C 71.63 H 5.40 N 4.18 Gef. C 71.36 H 5.22 N 4.34

*1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(2-phenylethenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (13a)*

a) *Durch Grignard-Reaktion von 1:* Zu 0.30 g **1** (0.89 mmol) in 30 ml Ether werden unter  $N_2$  langsam unter Rühren 10 ml etherische 0.37 M (3.7 mmol) Benzylmagnesiumchlorid-Lösung getropft. Man hydrolysiert mit gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung, wäscht mit Wasser, trocknet und engt ein. Durch Anreiben mit Methanol 0.27 g (74%) **13a**, Schmp. 117–118°C (Ethanol).

b) *Durch Wittig-Reaktion von 1:* 117 mg (0.30 mmol) Benzyltriphenylphosphonium-chlorid in 20 ml Ether werden mit 0.4 ml 1.4 M Phenyllithium-Lösung deprotoniert. Danach gibt man 100 mg

(0.30 mmol) **1** zu. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser, Trocknen und Einengen werden durch Anreiben mit Methanol 61 mg (48%) **13a** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.43$  (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.8$  Hz); 6.67 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16.2$  Hz); 6.98 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16.2$  Hz); 7.1–7.6 (15 H, m); 7.91 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 37$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 65.2$ . – IR (KBr): 1600, 1000, 950  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 427$  nm ( $\epsilon = 7600$ ), 356 (17100), 249 (16600). – MS:  $m/e = 412$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 397 (4.8), 381 (2.2), 318 (3.3), 241 (23), 93 (8.7).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$  (412.5) Ber. C 78.62 H 6.11 Gef. C 78.20 H 6.08

*1,1-Dimethoxy-4-[2-(4-nitrophenyl)ethenyl]-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**13b**): 144 mg (0.30 mmol) (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphonium-bromid werden in 20 ml Ether mit 0.4 ml 1.4 M Phenyllithium-Lösung versetzt. Anschließend gibt man 100 mg (0.30 mmol) **1** hinzu. Nach Aufarbeiten Ausb. 2.0 mg (1.5%), Schmp. 207–209°C (Ethanol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.47$  (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.7$  Hz); 6.65 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16$  Hz); 7.18 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16$  Hz); 7.2–7.7 (12H, m); 7.94 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 37$  Hz); 8.14 (2H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 64.6$ . – IR (Film): 1625, 1560, 1340, 1010, 955  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 428$  nm ( $\epsilon = 28000$ ); (Ether): 443 (31600); (Methanol): 473 (27900), 442 (28300); (n-Butanol): 474 (30200), 442 (31500); (Benzol): 475 (26000), 446 (27000); (Acetonitril): 477 (28200), 438 (27800); (Aceton): 483 (28300), 440 (27800); (Dichlormethan): 488 (23000), 438 (22300); (Brombenzol): 492 (21200), 446 (20000). – MS:  $m/e = 457$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 277 (46), 228.5 (3.9).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{P}$  (457.47) MS (hochaufgelöst): Ber. 457.1443 Gef. 457.1432

*(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-ylmethyl)-triphenylphosphonium-tetrafluorborat* (**15**): 290 mg (0.71 mmol) **14** werden 2 h mit 185 mg (0.71 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Dichlormethan gerührt. Nach Eindampfen wird mit Ether versetzt, der Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 0.46 g (97%), Schmp. 120–130°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.37$  (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.7$  Hz); 4.48 (2H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 10.7$  Hz); 7.13 (2H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 36.4$ ,  $^4J_{\text{P-H}} = 2.1$  Hz); 7.0–7.7 (25 H, m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.4$ , 63.4. – IR (Film): 1290, 1115, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 308$  (60%), 277 (59), 262 (100).

*(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-4-ylmethyl)-triphenylphosphoran* (**16**): In einem trockenen Rundkolben mit seitlichem absperrbaren Ansatz wird **15** unter  $\text{N}_2$  in absol. Diethylether suspendiert und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Aus einer Spritze wird unter Rühren zunächst soviel Phenyllithium-Lösung (1.4 M in Diethylether) zugegeben, bis sich die Suspension violett zu färben beginnt, danach noch ein 50–100proz. Überschuß. Man rührt 15 min.

Zur Messung des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums wurde das Ylen in einem Glasrohr bereitet, das über eine Fritte mit einem NMR-Rohr verbunden war. Nach Umfüllen der Ylen-Lösung wurde das NMR-Rohr abgeschmolzen, worin das Ylen einige Tage haltbar war. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (Ether):  $\delta = 66.9$ , 7.5.

#### Wittig-Reaktionen mit **16**

**13a**: Aus 400 mg (0.60 mmol) **15**, 0.8 ml 1.4 M Phenyllithium-Lösung und 70 mg (0.66 mmol) Benzaldehyd in 30 ml Ether. Ausb. 99 mg (40%).

**13b**: Aus 110 mg (0.16 mmol) **15**, 0.2 ml 1.4 M Phenyllithium-Lösung und 30 mg (0.20 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 20 ml Ether; Ausb. 33 mg (45%).

**13c** (1,1-Dimethoxy-4-(2-p-tolylenyl)-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin): Aus 200 mg (0.30 mmol) **15**, 0.4 ml 1.4 M Phenyllithium-Lösung und 50 mg (0.42 mmol) 4-Methylbenzaldehyd in 20 ml Ether: 41 mg (32%), Schmp. 146–148°C (Ethanol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.36$  (3H, s); 3.41 (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.8$  Hz); 6.65 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16$  Hz); 6.98 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 16$  Hz); 7.1–7.7 (14H, m); 7.92 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 37$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$

( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 65.3$ . – IR (Film): 1640, 1005, 950  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 7300$ ), 354 (17800), 255 (17800). – MS:  $m/e = 426$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 213 (21).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$  (426.5) Ber. C 78.85 H 6.38 Gef. C 78.60 H 6.29

4,4'-[1,2-Ethendiyl]bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin) (**17**): Aus 400 mg (0.59 mmol) **15**, 0.7 ml 1.4 M Phenyllithium-Lösung und 200 mg (0.59 mmol) **1** in 30 ml Ether: 124 mg (33%), Schmp. 235–238 °C (Ethanol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.41$  (12 H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.8 \text{ Hz}$ ); 6.56 (2 H, s); 7.2–7.7 (20 H, m); 7.83 (4 H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 37 \text{ Hz}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 65.4$ . – IR (Film): 1595, 1005, 945  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 389 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10100$ ), 325 (5660). – MS:  $m/e = 644$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 629 (86), 322 (73).  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}_2$  (644.7) Ber. C 74.52 H 5.94 Gef. C 74.48 H 5.94

4-(Lithiooxymethylen)-1-methoxy-2,6-diphenyl-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien-1-oxid (**18**): Auf 300 mg (0.89 mmol) **1** läßt man über Nacht 150 mg (1.73 mmol) LiBr in 20 ml Aceton unter Rühren einwirken. Nach Absaugen des ausgefallenen Lithiumsalzes wird mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 284 mg (97%), Schmp. 234–236 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_4]$ Methanol):  $\delta = 3.21$  (3 H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ); 7.2–7.8 (10 H, m); 7.47 (1 H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 35.2$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4 \text{ Hz}$ ); 8.04 (1 H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 34.8$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4 \text{ Hz}$ ); 8.64 (1 H, d,  $^5J_{\text{P-H}} = 1.4 \text{ Hz}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_4]$ Methanol):  $\delta = 42.1$ . – IR (KBr): 1545, 1390, 1210, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 34420$ ). – MS:  $m/e = 244$  (2%), 243 (17), 242 (100), 241 (8.7), 228 (19), 226 (14), 164.5 (14), 115 (8.7).

4-(Acetoxymethylen)-1-methoxy-2,6-diphenyl-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien-1-oxid (**18a**): Die Suspension von 165 mg (0.5 mmol) **18** in 20 ml Chloroform wird mit 1 ml Acetanhydrid 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei alles in Lösung geht. Man wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engt ein. Durch Zugabe von Petrolether (60–80 °C) oder Cyclohexan erhält man 111 mg (61%) sternförmige Nadeln vom Schmp. 141–143 °C, die sich aus Cyclohexan umkristallisieren lassen, jedoch bei der Chromatographie an Silicagel zerstört werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.30$  (3 H, s); 3.38 (3 H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.0 \text{ Hz}$ ); 7.03 (1 H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 34.3$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$ ); 7.56 (1 H, dd,  $^3J_{\text{P-H}}$  nicht zu ermitteln,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$ ); 7.3–7.9 (11 H, m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.6$ . – IR (KBr): 1775 (sh), 1760, 1630, 1185, 1135, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 341 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 16800$ ). – MS:  $m/e = 366$  ( $\text{M}^+$ , 1.8%), 324 (100), 292 (6.7), 215 (10.9), 202 (5.8), 105 (8.1), 77 (4.6), 43 (16.7).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$  (366.4) Ber. C 68.85 H 5.23 Gef. C 68.60 H 5.31

Methylierung von **18**: 66 mg (0.45 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden mit 100 mg (0.30 mmol) **18** in 20 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan 10 min unter  $\text{N}_2$  gerührt. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung isoliert man 54 mg (53%) **1**.

1-Methoxy-2,6-diphenyl-4-(phenylaminomethylen)-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien-1-oxid (**19a**): 0.40 g (1.2 mmol) **1** kocht man mit 0.80 g (8.6 mmol) Anilin in 60 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß, dampft ein und reinigt durch Dünnschichtchromatographie mit Benzol/Essigester (2:1) ( $R_F = 0.2$ ). Das Produkt wird durch Eingießen des Eluats in Petrolether ausgefällt. Ausb. 0.30 g (64%), Schmp. 256–257 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.27$  (3 H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.9 \text{ Hz}$ ); 6.80 (1 H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ); 6.85 (1 H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 38$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.5 \text{ Hz}$ ); 7.90 (1 H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 38$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.5 \text{ Hz}$ ); 6.9–7.8 (15 H, m); 10.13 (1 H, d, NH,  $^3J_{\text{H-H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33$ . – IR (KBr): 3380, 1635, 1175, 1035  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 403 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 44300$ ). – MS:  $m/e = 399$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 199.5 (8).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{P}$  (399.4) Ber. C 75.18 H 5.55 N 3.51 Gef. C 75.27 H 5.40 N 3.53

*1-Methoxy-4-(4-methoxyphenylaminomethylen)-2,6-diphenyl-1λ<sup>5</sup>-phospha-2,5-cyclohexadien-1-oxid (19b)*: Wie vorstehend aus 0.11 g (0.33 mmol) **1** und 0.22 g (1.8 mmol) *p*-Anisidin in 20 ml Ethanol. Ausb. 0.10 g (72%), Schmp. 205–206°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.25 (3H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 13 Hz); 3.80 (3H, s); 6.72 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13 Hz); 6.84 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 38 Hz); 6.86 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.3 Hz); 7.16 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.3 Hz); 7.0–7.7 (10H, m); 7.91 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 38 Hz); 10.3 (1H, d, NH, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.0. – IR (Film): 3400, 1630, 1170, 1030 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 412 nm (ε = 43800), 250 (13500). – MS: *m/e* = 429 (M<sup>+</sup>, 100%), 214.5 (7).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>P (429.5) Ber. C 72.72 H 5.63 N 3.26 Gef. C 72.67 H 5.46 N 3.29

*4-(Isopropylaminomethylen)-1-methoxy-2,6-diphenyl-1λ<sup>5</sup>-phospha-2,5-cyclohexadien-1-oxid (19c)*: Wie **19a** aus 0.22 g (0.65 mmol) **1** und 0.40 g (6.8 mmol) Isopropylamin in 30 ml Ethanol. Ausb. 143 mg (60%), Schmp. 139–140°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz); 1.96 (1H, s, NH); 3.23 (3H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 12.5 Hz); 3.51 (1H, hept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz); 6.71 (1H, s); 6.93 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 34, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.6 Hz); 7.1–7.8 (10H, m); 7.41 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 34, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.6 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32. – IR (Film): 3400, 1630, 1150, 1030 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 368 nm (ε = 31800), 245 (11100). – MS: *m/e* = 365 (M<sup>+</sup>, 100%), 350 (37).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>P (365.4) Ber. C 72.31 H 6.62 N 3.83 Gef. C 71.98 H 6.56 N 4.13

*Oxidation von 19a*: 50 mg (0.13 mmol) **19a** werden 0.5 h mit 0.20 g (1.3 mmol) KMnO<sub>4</sub> in 30 ml Aceton verrührt. Nach Reduktion von überschüssigem Permanganat mit NaHSO<sub>3</sub> wird filtriert, eingedampft und der Rückstand dünnstschichtchromatographisch mit Benzol/Essigester (2:1) (*R<sub>F</sub>* von **20** = 0.62) aufgetrennt. Ausb. 18 mg **20** (45%) neben 16 mg (32%) **19a**.

*1,1-Dimethoxy-4-(4-methoxyphenylazo)-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (21)*: 0.11 g (0.33 mmol) **1**, 0.22 g (0.99 mmol) 4-Methoxybenzoldiazonium-tetrafluoroborat und 0.10 g (1.19 mmol) NaHCO<sub>3</sub> werden nach Lit.<sup>23)</sup> unter N<sub>2</sub> und Eiskühlung 24 h in 50 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan gerührt. Nach Dünnstschichtchromatographie mit Benzol/Essigester (5:1) (*R<sub>F</sub>* = 0.8) werden 14 mg (9.5%) kristallines Produkt vom Schmp. 151–154°C isoliert, das mit der früher beschriebenen Verbindung identisch ist<sup>23)</sup>.

*1,1-Dimethoxy-4-nitro-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (22)*: 0.10 g (0.30 mmol) **1** in 10 ml Aceton werden unter Eisbadkühlung tropfenweise mit 2.0 ml (29 mmol) 65proz. Salpetersäure versetzt. Danach gibt man 100 ml Toluol hinzu, wäscht mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral, trocknet und reinigt dünnstschichtchromatographisch mit Benzol/Essigester (5:1) (*R<sub>F</sub>* = 0.6). Man isoliert 23 mg (22%) gelbes **22** neben 24 mg (24%) unverändertem **1**. Schmp. 163–165°C (Cyclohexan).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.54 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.7 Hz); 7.35–7.60 (10H, m); 8.85 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 37.9 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.8. – IR (Film): 1570, 1350, 1000 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 396 nm (ε = 21300), 248 (7300). – MS: *m/e* = 355 (M<sup>+</sup>, 100%), 339 (3.6), 325 (27), 309 (9.5), 215 (42).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>P (355.3) Ber. C 64.22 H 5.11 N 3.94 Gef. C 64.01 H 5.30 N 3.97

*4-Acetylamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (23)*<sup>25)</sup>: 50 mg **22** werden mit 100 mg Zinkstaub in 5 ml Eisessig und 5 ml Acetanhydrid 30 min gerührt. Durch Dünnstschichtchromatographie und das Massenspektrum wird die Identität mit der früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung<sup>25)</sup> festgestellt. Ausb. quantitativ. Schmp. 143–144°C.

*Protonierung von 1*: 60 mg **1** werden in 0.5 ml [D<sub>6</sub>]Aceton im NMR-Rohr gelöst und mit 0.5 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.70 (3H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 13 Hz); 7.3–7.7 (10H, m); 8.2 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 40, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2 Hz); 8.5 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 40, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2 Hz); 8.6 (1H, s). Nach Zusatz einiger Tropfen Ethyldiisopropylamin und Filtrieren erscheint wieder das Spektrum von **1**.

## Literatur

- <sup>1)</sup> H. H. Pohl und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **87**, 135 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 11 (1975).
- <sup>2)</sup> H. Kwart und H. G. King, *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur, Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- <sup>3)</sup> K.-H. Wichmann, Teil der Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- <sup>4)</sup> K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973).
- <sup>5)</sup> W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4410 (1976).
- <sup>6)</sup> T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3179.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> I. O. Sutherland in E. F. Mooney, *Annul Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 4, S. 83, Academic Press, London and New York 1971. — <sup>7b)</sup> G. Binsch in L. M. Jackman und F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 50, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975.
- <sup>8)</sup> Siehe Lit. <sup>7a)</sup>, S. 71 ff., <sup>7b)</sup> S. 45 ff.
- <sup>9)</sup> G. Binsch in E. L. Eliel und N. L. Allinger (Edit.), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 3, S. 180, Intersc. Publ., New York etc. 1968.
- <sup>10)</sup> T. Drakenberg, R. Jost und J. M. Sommer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1011.
- <sup>11)</sup> K. Dimroth und W. Städe, unveröffentlicht; siehe auch Lit. <sup>4)</sup>, S. 113.
- <sup>12)</sup> C. Curran und G. K. Estok, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4575 (1950).
- <sup>13)</sup> Für die Aufnahme des Photoelektronenspektrums von **1** danken wir Herrn Prof. Dr. A. Schweig und Herrn Dr. C. Müller, FB Physikalische Chemie der Univ. Marburg.
- <sup>14)</sup> H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **110**, 395 (1977).
- <sup>15)</sup> B. Cantone, F. Grasso und S. Pignataro, *Mol. Phys.* **11**, 221 (1966).
- <sup>16)</sup> R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und A. V. Ochkin, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1795.
- <sup>17)</sup> G. K. Estok und J. S. Dehn, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4769 (1955).
- <sup>18)</sup> H. Lumbroso, *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse Sci. Math. Sci. Phys.* **14**, 9 (1950) [*Chem. Abstr.* **48**, 5783 d (1954)].
- <sup>19)</sup> H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- <sup>20)</sup> K. Dimroth, W. Schäfer und H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 839.
- <sup>21)</sup> W. Schäfer und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 843.
- <sup>22)</sup> E. Lippert, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **61**, 962 (1957).
- <sup>23)</sup> W. Schäfer und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **85**, 815 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 753 (1973).
- <sup>24)</sup> W. M. Schubert und R. R. Kinter in S. Patai (Edit.), *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Part 1, S. 704, Intersc. Publ., London, New York, Sydney, Toronto 1966.
- <sup>25)</sup> K. Dimroth und M. Lückoff, *Angew. Chem.* **87**, 135 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 112 (1975).
- <sup>26)</sup> E. F. Mooney (Edit.), *Annul Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. III, S. xi, Academic Press, New York und London 1970.
- <sup>27)</sup> H. H. Pohl und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **108**, 1384 (1975).
- <sup>28)</sup> K. Dimroth und W. Städe, *Angew. Chem.* **80**, 966 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 881 (1968).