

ZUR UMSETZUNG VON o-SALICYLALDEHYD MIT HEXAPHENYLCARBODIPHOSPHORAN

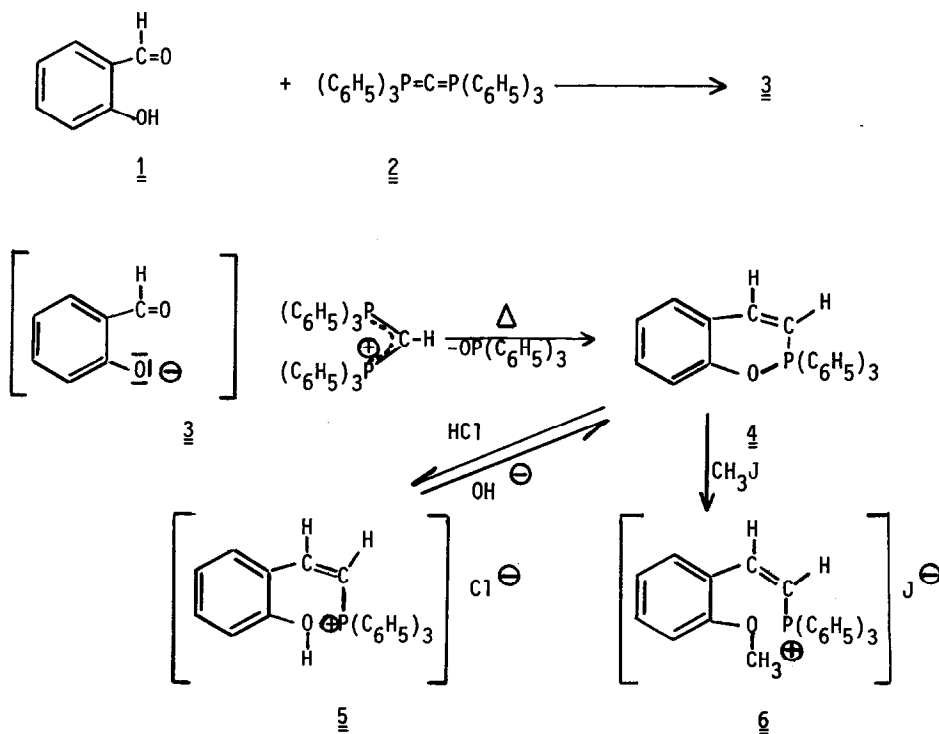
H.J. Bestmann* und W. Kloeters

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D 8520 Erlangen, Henkestr. 42, BRD.

(Received in Germany 26 October 1976; received in UK for publication 15 November 1976)

Salicylaldehyd (1) und Hexaphenylcarbodiphosphoran (2)¹⁾ reagieren bei Raumtemperatur in Benzol zum Phosphoniumphenolat 3; Ausb. 80%, Schmp. 175° (Zers.); ¹H-NMR: $\tau = -0.57$ (s, 1 H, CHO); ³¹P-NMR: $\delta = -20.63$ ppm ²⁾; IR: 1645 cm⁻¹ (CO). Erhitzt man 3 in siedendem Toluol, so bildet sich unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das orangefarbene 5.6-Benzo-1.2 P^V-oxaphosphorin (4); Ausb. 57%; Schmp. 196°; ³¹P-NMR: $\delta = +50.93$ ppm ²⁾.



Mit HCl geht 4 in das wasserlösliche Phosphoniumchlorid 5 über, das sich mit KJ in das schwerlösliche Jodid überführen läßt; Schmp. 255°; IR: 3450 cm⁻¹ (OH). Aus der wässrigen Lösung von 5 kann man mit NaOH das Benzooxaphosphorin 4 wieder ausfällen. Die Umsetzung von 4 mit Methyljodid liefert das Phosphoniumsalz 6; Schmp. 176°; ¹H-NMR: τ = 6.70 (s, 3 H, OCH₃); ³¹P-NMR: δ = -13,92 ppm²⁾.

Für alle angeführten neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen vor.

Literatur:

- 1) F. Ramirez, N.B. Desai und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).
- 2) In CDCl₃, 100-MHz Puls-Fourier-Transform (Jeol Tokyo), H₃PO₄ als externer Standard.