

unter UV-Bestrahlung und CO-Substitution die Verbindungen (2) (Zers. ab 95 °C) und (3) (Zers. ab 195 °C), deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert ist. Nach Einengen der Lösungen erhält man (2) oder (3) in Form orangeroter bzw. brauner Kristalle mit Ausbeuten von etwa 90 %. (2) und (3) lösen sich gut in THF und Dioxan, sind unlöslich in Petroläther oder n-Hexan und zersetzen sich in Äthanol und Wasser.

Eingegangen am 25. März 1966 [Z 197]

[*] XLV. Mitteilung über Alkali-Phosphor-Verbindungen; XLIV. Mitteilung: K. Issleib u. H. Häckert, Z. Naturforsch., im Druck.

[1] K. Issleib u. K. Kreck, Chem. Ber. 99, 1310 (1966).

[2] K. Issleib u. K. Kreck, Chem. Ber. 98, 2545 (1965).

[3] A. W. Krebs, Angew. Chem. 77, 10 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 10 (1965).

[4] J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952).

[5] Unter den gleichen Bedingungen entsteht hier nur das 1,3-Dikalium-1,2,3-triäthyltriphosphin mit typischem AB₂-Spektrum [6].

[6] E. Fluck u. K. Issleib, Z. anorg. allg. Chem. 339, 274 (1965).

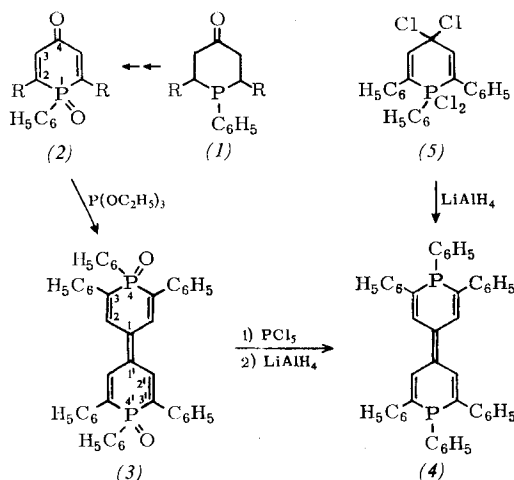
Derivate des Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-ons und des 4,4'-Diphospha-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)s

Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und H. Olbrich

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

1-Phenyl-phosphacyclohexan-4-one (1) (R = C₆H₅, Fp = 178 °C [1]; R = H, Fp = 44 °C [2]) werden durch SeO₂ in siedendem Äthanol (36 Std.) über das P-Oxid ihrer Didehydroverbindung (R = C₆H₅, Fp = 218–220 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1662 cm⁻¹) zu den 1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxiden (2) dehydriert (R = C₆H₅, Fp = 162 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1627 cm⁻¹, λ_{max} = 323, 342 m μ ; 2 Vinyl-Protonen: τ = 3,28 (s), Ausb. 67–80 %; R = H, Fp = 130–131 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1650 cm⁻¹, Ausb. 10 %).

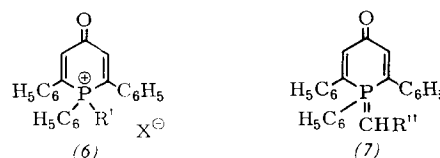
Die Dehydrierung der 1-Oxide oder 1-Sulfide von (1) mit SeO₂ ergibt ebenfalls (2). Eine Reduktion von (2) zu den γ -Pyridonen entsprechenden Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-onen gelingt weder mit Silanen [3] noch mit stark nucleophilen Phosphinen oder Phosphiten. Aus (2), R = C₆H₅, erhält man in Triäthylphosphit bei 80–100 °C in quantitativer Ausbeute 3,4,5,3',4',5'-Hexaphenyl-4,4'-diphospha-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)-4,4'-dioxid (3) (Fp = 425–428 °C, λ_{max} = 324,5, 437 m μ). Über das aus (3) mit PCl₅ darstellbare tiefrote P,P',P',P'-Tetrachlorid gelingt mit LiAlH₄ glatt die Reduktion zum 3,4,5,3',4',5'-Hexaphenyl-4,4'-diphospha-



bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden) (4) (braunrote Kristalle, Fp = 335–337 °C, λ_{max} = 337, 467 m μ , Mol.-Gew. (Massenspektrum) 648, Ausb. 90 %). (4) ist weder in fester Form noch in Lösung autoxidabel; auch mit starken Alkylierungsmitteln (Trialkyloxonium-fluoroborate) ist keine Phosphoniumsalzbildung möglich.

Schwefel reagiert in siedendem CHCl₃ mit (4) zum (3) entsprechenden Disulfid (Fp = 403–405 °C), das auch aus 4,4-Dichlor-1,2,6-triphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-1,1-dichlorid (5) durch Umsetzung mit H₂S oder Thioessigsäure in Benzol bei 25 °C – über das (2) entsprechende nicht faßbare Dithio-Analoge – entsteht. Bei der Reduktion von (5) mit LiAlH₄ tritt Dimerisierung direkt zu (4) ein.

Die aus (1), R = C₆H₅, dargestellten Phosphoniumsalze (1)·R'X werden durch SeO₂ in siedendem Äthanol (24 Std.) zu den Phosphonio-cyclohexadienonen (6) dehydriert (R' = CH₂C₆H₅, X = ClO₄⁻, Fp = 218–220 °C, λ_{max} = 317, 342 m μ , $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1650 cm⁻¹; R' = C₂H₅, X = ClO₄⁻, Fp = 173–175 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1648 cm⁻¹). Die Darstellung von (6) gelingt auch durch Bromierung von (1)·R'X mit C₅H₅N·HBr₃/Eisessig über die nicht isolierten α,α' -Dibromide (für R' = CH₂C₆H₅ tritt zugleich Bromierung zu (6), R' = CHBrC₆H₅, ein; X = ClO₄⁻, Fp = 213–215 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1659 cm⁻¹).



Bei der Pyrolyse (250–300 °C) von (6) intermediär gebildetes 1,2,6-Triphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on reagiert unter den Reaktionsbedingungen durch intra- bzw. intermolekulare Übernahme des Carbonyl-Sauerstoffs durch den Phosphin-Phosphor zu (3) und wenig (2). Die sich aus (6) etwa durch „Umylidierung“ mit (C₆H₅)₃P=CH–CO₂CH₃ bildenden Alkyldenphosphorane (7) sind nur sehr schwach basisch.

Eingegangen am 19. April 1966 [Z 205a]

[1] R. P. Welcher u. N. E. Day, J. org. Chemistry 27, 1824 (1962).

[2] R. P. Welcher, G. A. Johnson u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 82, 4437 (1960).

[3] H. Fritzsche, U. Hasserodt u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 1988 (1964); 98, 171 (1965).

4-Methylen-phosphacyclohexa-2,5-diene

Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und H. Olbrich

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxide [1] reagieren bei 170 °C glatt mit Diphenylketen (als Chinolinaddukt) zu 4-(Diphenylmethylen)-1-phenylphosphacyclohexa-2,5-dien-1-oxiden (1) (R = C₆H₅, zitronengelbe Kristalle, Fp = 319–321 °C, λ_{max} = 365,5 m μ , H-NMR-Bandenkomplex 2,3–3,0 τ (in CDCl₃), Ausb. 80 %; R = H, Fp = 136–138 °C). Das aus (1) mit PCl₅ erhaltene Phosphindichlorid läßt sich mit LiAlH₄ zum 4-(Diphenylmethylen)-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien (2) (R = C₆H₅, Fp = 238–240 °C, gelbe, nicht autoxidable Kristalle, λ_{max} = 372 m μ , Ausb. 76 %) umsetzen.

Die dipolare Grenzstruktur von (2) enthält ein aromatisches Pyryliumsalzen vergleichbares Phosphabenzol-System. Eine C-Alkylierung an der C(C₆H₅)₂-Seitengruppe ist jedoch neben der (kinetisch kontrollierten?) P-Alkylierung nicht zu beobachten. Mit Methyljodid erhält man glatt das Quartärsalz (3) (Fp = 257–258 °C, orangegelbe Nadeln, λ_{max} = 376 m μ , Ausb. 84 %, CH₃-Signal (in CD₃NO₂) 7,42 τ (d), J = 13 Hz [(C₆H₅)₃P⁺–CH₃Br⁻ (in CDCl₃) CH₃-Dublett bei 6,75 τ , J = 13 Hz]).