

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 orangefarbener 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. Hackert, Z. Naturforsch., im Druck.

- [1] K. Issleib u. K. Krech, Chem. Ber. 99, 1310 (1966).
- [2] K. Issleib u. K. Krech, 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-triethyltriphosphin mit typischem AB<sub>2</sub>-Spektrum [6].
- [6] E. Fluck u. K. Issleib, Z. anorg. allg. Chem. 339, 274 (1965).

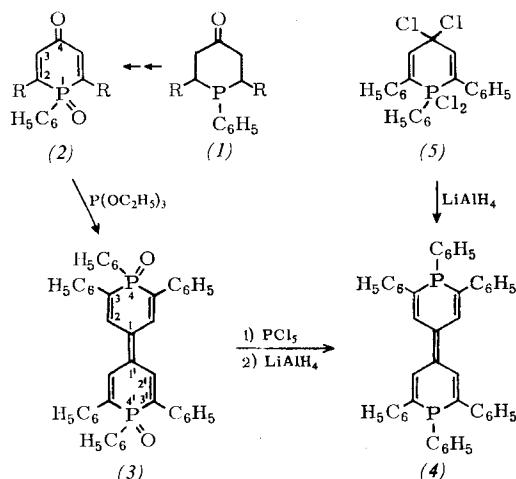
### Derivate des Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-ons und des 4,4'-Diphospha-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)s

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

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

1-Phenyl-phosphacyclohexan-4-one (1) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 178 °C<sup>[1]</sup>; R = H, Fp = 44 °C<sup>[2]</sup>) werden durch SeO<sub>2</sub> in siedendem Äthanol (36 Std.) über das P-Oxid ihrer Didehydroverbindung (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 218–220 °C, ν<sub>CO</sub> = 1662 cm<sup>-1</sup>) zu den 1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxiden (2) dehydriert (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 162 °C, ν<sub>CO</sub> = 1627 cm<sup>-1</sup>, λ<sub>max</sub> = 323, 342 μm; 2 Vinyl-Protonen: τ = 3,28 (s), Ausb. 67–80 %; R = H, Fp = 130–131 °C, ν<sub>CO</sub> = 1650 cm<sup>-1</sup>, Ausb. 10 %).

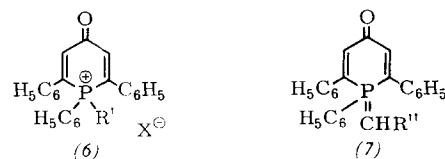
Die Dehydrierung der 1-Oxide oder 1-Sulfide von (1) mit SeO<sub>2</sub> ergibt ebenfalls (2). Eine Reduktion von (2) zu den γ-Pyridonen entsprechenden Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-onen gelingt weder mit Silanen<sup>[3]</sup> noch mit stark nucleophilen Phosphinen oder Phosphiten. Aus (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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<sub>max</sub> = 324,5, 437 μm). Über das aus (3) mit PCl<sub>5</sub> darstellbare tiefrote P,P',P'-Tetrachlorid gelingt mit LiAlH<sub>4</sub> 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<sub>max</sub> = 337, 467 μm, 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 CHCl<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>S oder Thioessigsäure in Benzol bei 25 °C – über das (2) entsprechende nicht faßbare Dithio-Analoge – entsteht. Bei der Reduktion von (5) mit LiAlH<sub>4</sub> tritt Dimerisierung direkt zu (4) ein.

Die aus (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, dargestellten Phosphoniumsalze (1)·R'X werden durch SeO<sub>2</sub> in siedendem Äthanol (24 Std.) zu den Phosphonio-cyclohexadienen (6) dehydriert (R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, Fp = 218–220 °C, λ<sub>max</sub> = 317, 342 μm, ν<sub>CO</sub> = 1650 cm<sup>-1</sup>; R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, Fp = 173–175 °C, ν<sub>CO</sub> = 1648 cm<sup>-1</sup>). Die Darstellung von (6) gelingt auch durch Bromierung von (1)·R'X mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·HBr<sub>3</sub>/Eisessig über die nicht isolierten α,α'-Dibromide (für R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> tritt zugleich Bromierung zu (6), R' = CHBrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ein; X = ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, Fp = 213–215 °C, ν<sub>CO</sub> = 1659 cm<sup>-1</sup>).



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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CH-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> bildenden Alkylenphosphorane (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<sup>[1]</sup> reagieren bei 170 °C glatt mit Diphenylketen (als Chinolinaddukt) zu 4-(Diphenylmethylene)-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-1-oxiden (1) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, zitronengelbe Kristalle, Fp = 319–321 °C, λ<sub>max</sub> = 365,5 μm, H-NMR-Bandenkomplex 2,3–3,0 τ (in CDCl<sub>3</sub>), Ausb. 80 %; R = H, Fp = 136–138 °C). Das aus (1) mit PCl<sub>5</sub> erhaltenes Phosphindichlorid läßt sich mit LiAlH<sub>4</sub> zum 4-(Diphenylmethylene)-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien (2) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 238–240 °C, gelbe, nicht autoxidable Kristalle, λ<sub>max</sub> = 372 μm, Ausb. 76 %) umsetzen.

Die dipolare Grenzstruktur von (2) enthält ein aromatisches Pyryliumsalzen vergleichbares Phosphabenzol-System. Eine C-Alkylierung an der C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-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<sub>max</sub> = 376 μm, Ausb. 84 %, CH<sub>3</sub>-Signal (in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) 7,42 τ (d), J = 13 Hz [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>–CH<sub>3</sub>Br<sup>⊖</sup> (in CDCl<sub>3</sub>) CH<sub>3</sub>-Dublett bei 6,75 τ, J = 13 Hz].