

712 (m), 513 (m), 466 (m), 446 (m). ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{CF}_3} = 39,1$ ppm; Ausgangssubstanz (2): $\delta_{\text{CF}_3} = 42,0$ ppm.

Eingegangen am 25. Juli 1966 [Z 294]

[1] M. E. Redwood u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 43, 1893 (1965).

[2] N. R. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 3871.

[3] H. C. Walter, US-Pat. 3032537 (1. Mai 1962), DuPont.

[4] sst = sehr stark, br = breit, st = stark, sh = Schulter, m = mittel.

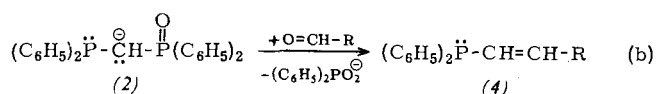
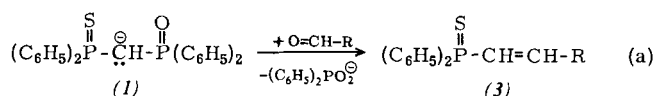
[5] Gemessen als 50-proz. Lösung in Cl_3CF als innerem Standard.

Darstellung α,β -ungesättigter Phosphine und Phosphinsulfide

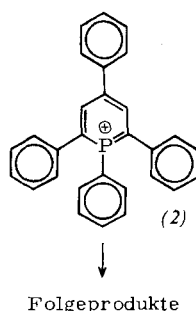
Von Dipl.-Chem. D. Gloyna und Dr. H. G. Henning

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Methylen-bis-phosphonsäureester lassen sich mit Aldehyden in Gegenwart starker Basen in einer PO-aktivierten Olefinierung in α,β -ungesättigte Phosphonsäureester umwandeln [1]. Wir fanden, daß sich das gleiche Reaktionsprinzip auch auf unsymmetrische Methylen-bis-phosphor-Verbindungen übertragen läßt. Dabei geht der Carbonylsauerstoff des Aldehyds auf das am stärksten positivierte Phosphoratom über. So erhielten wir in den Reaktionen (a) und (b) stets Diphenyl-



phosphinsäure in durchschnittlich 90-proz. Ausbeute neben ungesättigten Phosphinsulfiden (3) bzw. Phosphinen (4). Wie aus Gl. (a) zu ersehen ist, fand keine PS-aktivierte Olefinierung [2] statt.



Die rein isolierten Phosphine (4) konnten durch Erwärmen in Benzol oder Aceton mit elementarem Schwefel in die un-



gesättigten Phosphinsulfide (3), mit 5-proz. Wasserstoffperoxid in Aceton in die entsprechenden ungesättigten Phosphinoxide übergeführt werden.

R	(3)			(4)	
	Fp (°C)	nach Gl. (a) Ausb. (%)	nach Gl. (c) Ausb. (%)	Fp (°C)	nach Gl. (b) Ausb. (%)
Phenyl-	110	—	67,2	57–58	63,5
o-Anisyl-	125–126	75,7	70,9	58–59	59,4
Styryl-	139–140	63,6	58,7	90–91	64,2
Thiophen-2-yl	106–107	70,9	60,9	58–59	52,3
Pyridin-2-yl	129–130	73,8	80,4	82–83	69,2
Phenylen-1,4-bis-	282–283 (Zers.)	—	77,3	221–223 [*]	64,7

[*] Unter Ar im abgeschmolzenen Röhrchen.

Der Einfluß der Diphenylphosphino-Gruppe auf die reibungslos ablaufende Reaktion (b) sowie der sterische Verlauf der Umsetzungen (a) und (b) werden weiter untersucht.

α,β -ungesättigte Phosphine (4):

Eine Lösung von 10 mmol Methylen-bis(diphenylphosphin)-monoxid (2) und 20 mmol Kalium-tert.-butylat in 60 ml wasserfreiem Benzol wird unter Argon ca. 10 min zum Sieden erhitzt und anschließend mit einer Lösung von 10 mmol reinem Aldehyd (bei Dialdehyden 5 mmol) in 20–30 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Nach einstündigem Stehen schüttelt man die abgekühlte Reaktionsmischung mit 50 ml Wasser. Aus der wäßrigen Phase erhält man nach Ansäuern Diphenylphosphinsäure, aus der benzolischen nach Eindampfen die Phosphine (4), die je nach Rest R aus Aceton/ H_2O , Methanol oder DMF/ H_2O umkristallisiert werden. Die Olefinierungen mit (1) werden in ähnlicher Weise durchgeführt; die Phosphinsulfide (3) kristallisiert man aus Äthanol oder Methanol um.

Eingegangen am 11. Juli 1966, ergänzt am 8. August 1966 [Z 304]

[1] H. G. Henning u. D. Gloyna, Z. Chem. 6, 28 (1966).

[2] J. Michalski u. S. Musierowicz, Tetrahedron Letters 1964, 1187.

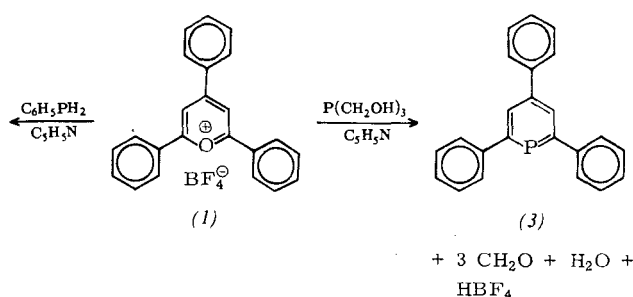
2,4,6-Triphenylphosphabenzol

Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

Der Ablauf der Reaktion von Phenylphosphin mit 2,4,6-Triphenylpyryliumfluoroborat (1) [1] ist durch die intermediäre Bildung eines unter den Reaktionsbedingungen instabilen Kations (2) zu deuten.

Als erstes Derivat des Phosphabenzols synthetisierten wir 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (3) aus (1) und Tris-(hydroxymethyl)phosphin [2,3] (Molverhältnis 1:1,25). Nach zweistündiger Umsetzung in siedendem Pyridin kristallisiert (3) beim Versetzen der erkalteten Reaktionslösung mit wenig Wasser in 24- bis 30-proz. Ausbeute aus. (Schwach gelbliche Nadeln, Fp = 172–173°C (aus viel Äthanol oder wenig Chloroform/



Äthanol), nicht autoxidabel. Mol.-Gew. 326 in Benzol (Osmometer Mechrolab), Massenspektrum (MS 9) 324 [2]. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : Bandenkomplex bei $\tau = 2,2$ –3,0 (15 H), Dublett $\tau = 1,9$ (2 H), $J = 6$ Hz). Die chemische Verschiebung der ^{31}P -Kernresonanz [4], $\delta = -178,2$ ppm (in Pyridin, $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0$) liegt bei unerwartet niedrigem Feld. Das UV-Spektrum von (3) in Methanol ($\lambda_{\text{max}} = 278$ m μ , $\epsilon = 41000$) zeigt gegenüber dem des 1,3,5-Triphenylbenzols ($\lambda_{\text{max}} = 254$ m μ , $\epsilon = 56000$) und dem des 2,4,6-Triphenylpyridins ($\lambda_{\text{max}} = 254$, 312 m μ , $\epsilon = 49500$, 9390) eine bathochrome Verschiebung, die qualitativ mit den Beobachtungen bei den Phosphacyaninen des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl 2 [5] übereinstimmt.

Eingegangen am 26. Juli 1966 [Z 301]

[1] Ch. C. Price, Chem. and chem. Ind. (Kagaku to Kogyo) 16, 109 (1963); Ch. C. Price, T. Parasaran u. T. Lakshminarayan, J. Amer. chem. Soc. 88, 1034 (1966).

[2] Den Farbwerken Hoechst sei für die Überlassung des Tris-hydroxymethylphosphins und die Aufnahme des Massenspektrums gedankt.