

methylpyrrol ($\tau_{\text{H}_{3,4}} = 4,41$, $\tau_{2,5-\text{CH}_3} = 7,99$)^[6] spricht nicht gegen die Annahme aromatischer Bindungsverhältnisse in (1).

Methode A (1-Phenyl-2,5-di-*p*-tolylphosphol):

Zu einer Lösung von Bis-(hydroxymethyl)-phenylphosphin (nach^[5] dargestellt aus 0,55 g (5 mmol) Phenylphosphin) in 4 ml wasserfreiem Pyridin gibt man 0,8 g (3,5 mmol) 1,4-Di-*p*-tolyl-1,3-butadiin und kocht 5 Std. unter Rückfluß. Die Kristallisation von (1), $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, wird durch Zusatz von Wasser vervollständigt. Ausbeute 0,35 g.

Methode B (2,5-Dimethyl-1-phenylphosphol):

Zu einer mit 8 mmol Phenyllithium versetzten Lösung von 3,3 g (30 mmol) Phenylphosphin in 15 ml Benzol/Tetrahydrofuran (1:1 v/v) gibt man bei Raumtemperatur 2,34 g (30 mmol) 2,4-Hexadiin. 18 Std. nach Abklingen der stürmischen Reaktion wird das Produkt unter N_2 abdestilliert. Ausbeute 2,7 g, farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 31. Oktober 1966 [Z 352]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl
cand. chem. R. Pottthast
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
87 Würzburg
Röntgenring 11

[1] E. H. Braye u. W. Hübel, Chem. and Ind. 1959, 1250; E. H. Braye, W. Hübel u. I. Capier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961); F. C. Leavitt, T. A. Manuel u. F. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3163 (1959); F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. H. Matternas u. D. S. Lehmann, ibid. 82, 5099 (1960).

[2] J. M. Campbell, R. C. Cookson u. M. B. Hocking, Chem. and Ind. 1962, 359; J. chem. Soc. (London) 1965, 2184.

[3] K. E. Schulte, J. Reisch u. L. Hörner, Chem. Ber. 95, 1943 (1962).

[4] K. E. Schulte, J. Reisch u. H. Walker, Chem. Ber. 98, 98 (1965).

[5] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner u. O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 659, 49 (1962).

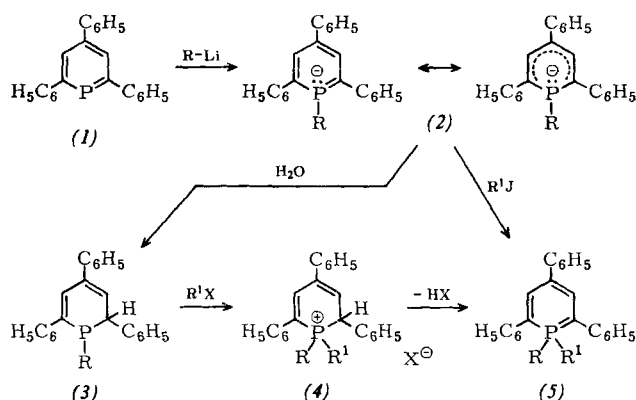
[6] G. S. Reddy u. J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 83, 5020 (1961).

Elektrophile Reaktionen des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols

Von G. Märkl, F. Lieb und A. Merz^[*]

Während wir 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (1)^[1] mit Methyljodid oder $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ nicht alkylieren konnten, gelang uns die Umsetzung mit nucleophilen Reaktionspartnern wie Li-Alkylen und Li-Arylen in Benzol bereits bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zu vergleichbaren nucleophilen Substitutionen am Pyridin^[2,3] tritt die Base direkt an den Phosphor unter Erweiterung der Elektronenschale zum Dezett (2). Bei der Hydrolyse der tief blauvioletten Reaktionslösungen erhält man die 1-Alkyl- oder 1-Aryl-1,2-dihydrophosphabenzole (3), die man durch Gefriertrocknung isoliert.



(3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Fp} = 144\text{--}145^\circ\text{C}$ (bei Umkristallisation aus Äthanol unter Reinststickstoff), Ausbeute 64 %, $\lambda_{\text{max}} = 327 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 7300$ (in Benzol). $^1\text{H-NMR}$: Quartett bei $\tau = 5,79$ (Benzyl-H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 13 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{HA/HB}} = 4 \text{ Hz}$; Dublett bei $\tau = 3,6$ (1 H), $\text{J} = 4 \text{ Hz}$; Bandenkomplex bei $\tau = 2,15$ bis $3,15$ (21 H).

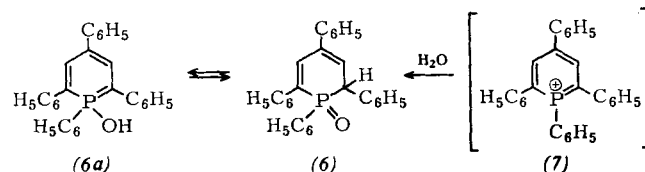
(3), $\text{R} = n\text{-Butyl}$, schwach gelbes Öl (Chromatographie an Al_2O_3 unter Reinststickstoff), Ausbeute 52 %;

$^1\text{H-NMR}$: Quartett bei $\tau = 5,96$ (Benzyl-H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 8 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{HA/HB}} = 4 \text{ Hz}$; Dublett bei $\tau = 3,78$ (1 H), Bandenkomplexe bei $\tau = 2,1$ bis $3,1$ (16 H) und bei $\tau = 8,5$ bis $9,6$ (9 H).

Die aus (3) leicht erhältlichen Phosphoniumsalze (4) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{X}^\ominus = \text{J}^\ominus$, $\text{Fp} = 160\text{--}162^\circ\text{C}$) scheiden beim Versetzen ihrer wäßrig-alkoholischen Lösung mit 2 N NaOH die tiefroten, nicht-kristallinen 1,1-disubstituierten Phosphabenzole (5)^[4] ab. Die benzolischen Lösungen von (2) reagieren mit Alkyljodiden, z.B. CH_3J , direkt zu Lösungen der Ylide (5).

Die Oxidation von (3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit H_2O_2 bei 0°C in Aceton liefert das Oxid (6), feine, farblose Nadelbüschel, $\text{Fp} = 156\text{--}158^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 332 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 6600$, (in Benzol), $^1\text{H-NMR}$: Quartett bei $\tau = 5,72$ (Benzyl-H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 16,5 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{HA/HB}} = 4 \text{ Hz}$; Quartett bei $\tau = 3,6$ (1 H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 16,5 \text{ Hz}$, Bandenkomplex bei $\tau = 2,2$ bis $3,0$ (21 H). Das Oxid (6) erhält man auch bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von Phenylphosphin mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluoroborat^[5] als Umsetzungsprodukt des intermediär gebildeten 1-Phenyl-phosphabenzol-Kations (7) mit Wasser.

Im UV-Spektrum der methanolischen Lösung von (6) treten ein isosbestischer Punkt bei $372 \text{ m}\mu$ und zwei Maxima bei 340 und $432 \text{ m}\mu$ auf. Das läßt auf das Gleichgewicht (6) \rightleftharpoons (6a) schließen. Schon mit schwachen Basen bildet (6) auch in Wasser das leuchtend rote, resonanzstabilisierte Anion ($\lambda_{\text{max}} = 348, 365, 475 \text{ m}\mu$, in Benzol).



Eingegangen am 3. November 1966 [Z 359]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl
cand. chem. F. Lieb
cand. chem. A. Merz
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
87 Würzburg
Röntgenring 11

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[2] A. E. Tschischibabin u. O. A. Seide, J. russ. physik.-chem. Ges. 46, 1216 (1914).

[3] K. Ziegler u. H. Zeiser, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1847 (1930); Liebigs Ann. Chem. 485, 174 (1931).

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 168, 669 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 153, 479 (1963).

[5] Siehe auch 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).

Synthese von Phosphinigsäure-silylestern^[**]

Von K. Issleib und B. Walther^[*]

Sekundäre Phosphinoxide, die nach ihren $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Spektren die Struktur $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ und nicht die einer „Phosphinigsäure“ R_2POH haben, reagieren beim Erhitzen mit Alkalimetallen in protonenfreien Lösungsmitteln unter Entwicklung der äquivalenten Wasserstoffmenge zu Verbindungen des Typs R_2POM .

Läßt man R_2POK ($R = n-C_4H_9$ ^[1] oder C_6H_5 ^[2]), hergestellt durch Erhitzen von $R_2P(O)H$ mit Kalium in n -Dioxan, zu $(CH_3)_3SiCl$ tropfen (Methode A), so entstehen die Verbindungen (1) und (5). Höher chlorierte Organosilane ergeben nach dieser Methode uneinheitliche Produkte.

Werden sekundäre Phosphinoxide direkt mit verschiedenen substituierten Organochlorsilanen in Benzol und in Gegenwart von Triäthylamin erhitzt (Methode B), so lassen sich nach Filtrieren und Einengen der Lösungen die Verbindungen (1) bis (7) durch Destillation im Vakuum oder durch Umkristallisieren aus n -Hexan in guten Ausbeuten gewinnen. Spektren und chemisches Verhalten der Verbindungen (1) bis (7) beweisen die Phosphinigsäure-silylester-Struktur und schließen die Bildung tertiärer Phosphinoxide $[R_2P(O)]_nSiR_{4-n}$ aus.

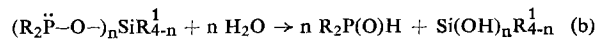
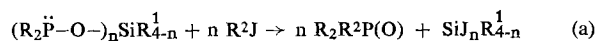
		Me- thode	Kp [°C/Torr] oder Fp [°C]	Ausb. [%]	Chem. Verschiebg. [a] [ppm]
(1)	$(C_6H_5)_2P-O-Si(CH_3)_3$	A	103–106/0,5	55	–94,1 ± 1,0
		B		81	
(2)	$[(C_6H_5)_2P-O]_2Si(CH_3)_2$	B	215–216/0,5	70	–98,1 ± 0,5
(3)	$[(C_6H_5)_2P-O]_3SiCH_3$	B	nicht dest. Öl	–	–97,7 ± 1,5
(4)	$(C_6H_5)_2P-O-Si(C_6H_5)_3$	B	85–88	82	–98,0 ± 1,0
(5)	$(C_4H_9)_2P-O-Si(CH_3)_3$	A	99–101/12	68	–116,0
		B		70	
(6)	$[(C_4H_9)_2P-O]_2SiCH_3$	B	128–130/0,01	73	–119,0
(7)	$(C_4H_9)_2P-O-Si(C_6H_5)_3$	B	165–167/0,01 41–42	72	–122,8 ± 0,5
(8)	$(C_4H_9)_2P-O-Ge(C_4H_9)_3$	A	136–138/1	72	–116,8 ± 1,0
(9)	$(C_4H_9)_2P-O-Sn(C_4H_9)_3$	A	165–167/1	77	–65,6 ± 0,5

[a] Bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure. — Herrn Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für die ^{31}P -NMR-Messungen.

Phosphinigsäure-germanyl- und -stannylester lassen sich, wie es die Bildung von (8) und (9) nach Methode A zeigt, auf gleiche Weise darstellen. Die Verbindung (9) bildet sich auch aus $R_2P(O)H$ und Diäthylamino-tributylstannan.

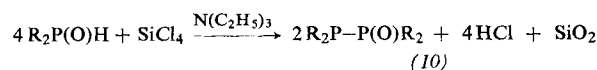
Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen (1) bis (9) weisen jeweils nur eine Resonanzlinie auf, deren große negative chemische Verschiebung von gleicher Größenordnung ist wie für andere P-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3. IR-spektroskopisch läßt sich zwischen 1150 und 1250 cm^{-1} keine P=O-Valenzschwingungsbande nachweisen.

Anders als Phosphinigsäurealkyl- oder -arylester lassen sich die Verbindungen (1) bis (7) thermisch (mit Jod als Katalysator) nicht zu den tert. Phosphinoxiden isomerisieren. Versuche, die Isomere von (4) und (7) durch Umsetzung von $R_2P(O)Cl$, $R = n-C_4H_9$ oder C_6H_5 , mit $LiSi(C_6H_5)_3$ in Tetrahydrofuran darzustellen, führten infolge eines Metall-Halogen-Austausches zu $(C_6H_5)_6Si_2$ und $R_4P_2(O)_2$. Mit Alkyljodid reagieren die Verbindungen (1) bis (7) im Sinne einer Arbusov-Reaktion zu tert. Phosphinoxiden und Organojodsilanen (a). Durch Wasser werden sie hydrolysiert (b).



Erhitzen der Verbindungen (1) bis (7) und (9) mit Schwefel in Benzol führt zu den entsprechenden Thionophosphinsäure-silyl- bzw. -stannylestern.

Die Umsetzung von $(n-C_4H_9)_2P(O)H$ mit $SiCl_4$ im Molverhältnis 4:1 nach Methode B führt nicht zu Tetrakis-(di-n-butylphosphinigsäure)-silylester, sondern zu Tetrabutyl-diphosphinmonoxid (10), $R = n-C_4H_9$, (Ausbeute 75%) und



Siliciumdioxid. Für den ^{31}P -NMR-spektroskopischen Vergleich wurde (10) aus $(n-C_4H_9)_2P(O)H$ und $(n-C_4H_9)_2PCl$ in Benzol bei Gegenwart von $N(C_2H_5)_3$ dargestellt (Ausbeute

64%). Es ist eine farblose Flüssigkeit, $K_p = 120-125^\circ C/0,01$ Torr, Derivat $(n-C_4H_9)_2P(O)-P(O)(n-C_4H_9)_2$: $K_p = 150-152^\circ C/0,01$ Torr. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von (10), $R = n-C_4H_9$, hat eine AB-Struktur, Signale bei 55,6, 46,7, –45,3 und –54,8 ppm; $J_{pp} = 216$ Hz.

Eingegangen am 31. Oktober 1966 [Z 362]

[*] Prof. Dr. K. Issleib
Dipl.-Chem. B. Walther
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Halle
X 402 Halle/Saale
Weinbergweg

[**] L. Mitteilung über Alkalimetall-Phosphor-Verbindungen; XLIX. Mitteilung: K. Issleib u. G. Harzfeld, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[1] M. Sander, Chem. Ber. 93, 1220 (1960).

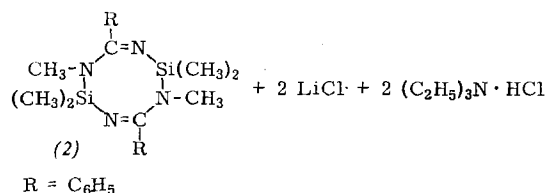
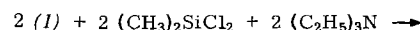
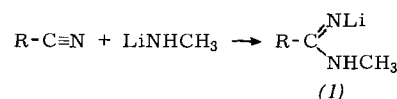
[2] B. B. Hunt u. B. C. Saunders, J. chem. Soc. (London) 1957, 2413.

Silicium-Stickstoff-Heterocyclen mit C=N-Doppelbindungen

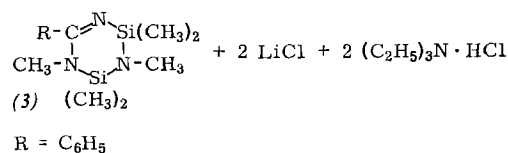
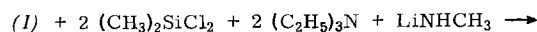
Von O. J. Scherer und P. Hornig [*]

Si–N-Ringsysteme mit C=N-Bindungen waren bisher gar nicht bekannt, und solche mit C=C-Bindungen lassen sich nur in Form von Mono- oder Bis-o-phenylen-Derivaten darstellen^[1].

Wir erhielten Si–N-Heterocyclen mit C=N-Bindungen bei der Umsetzung des Additionsproduktes (1) von Benzonitril an Lithium-methylamid mit Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin.



1,2,2,5,6,6 - Hexamethyl - 4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetraaza-2,6-disila-3,7-cyclooctadien (2) bildet farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die in Äther, Benzol und CCl_4 gut, in Petroläther mäßig löslich sind. Fp = 77–79°C; Ausbeute: 43%.



Ist bei der Reaktion auch Lithium-methylamid zugegen, so erhält man einen sechsgliedrigen Heterocyclen mit nur einer C=N-Bindung, nämlich das 1,2,2,3,4,4-Hexamethyl-6-phenyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-5-cyclohexen (3) mit einer Ausbeute von 45% in Form farbloser Kristalle vom Fp = 62–64°C, die ebenfalls sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und sich in Äther, Benzol, CCl_4 und Petroläther gut lösen.

Während (3) im 1H -NMR-Spektrum für die verschiedenartig gebundenen Protonen fünf scharfe Signale bei $\tau = 9,90$