

methylpyrrol ( $\tau_{\text{H}_{3,4}} = 4,41$ ,  $\tau_{2,5-\text{CH}_3} = 7,99$ )<sup>[6]</sup> 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<sup>[5]</sup> 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  $\text{N}_2$  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).

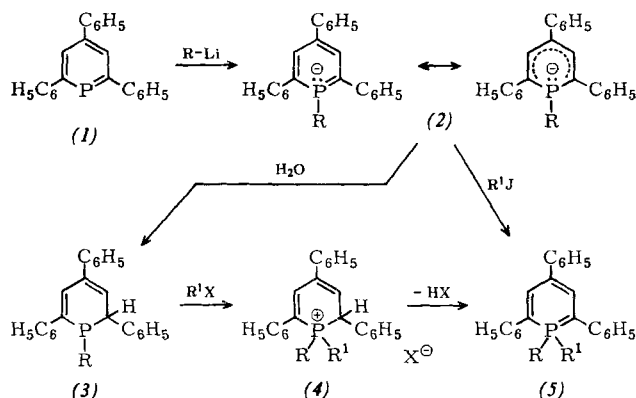
[6] G. S. Reddy u. J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 83, 5020 (1961).

## Elektrophile Reaktionen des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols

Von G. Märkl, F. Lieb und A. Merz<sup>[\*]</sup>

Während wir 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (1)<sup>[1]</sup> 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<sup>[2,3]</sup> 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).

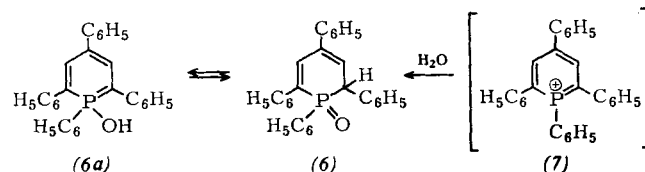
(3),  $\text{R} = n\text{-Butyl}$ , schwach gelbes Öl (Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Reinststickstoff), Ausbeute 52 %;

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

Die Oxidation von (3),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  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<sup>[5]</sup> 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<sup>[\*\*]</sup>

Von K. Issleib und B. Walther<sup>[\*]</sup>

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“  $\text{R}_2\text{POH}$  haben, reagieren beim Erhitzen mit Alkalimetallen in protonenfreien Lösungsmitteln unter Entwicklung der äquivalenten Wasserstoffmenge zu Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{POM}$ .