

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEgeben von der  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 3767 – 3956

Dieses Heft wurde am 5. Dezember 1983 ausgegeben.

Reaktionen mit Allylidensphosphoranen, III<sup>a,b)</sup>

## Neue resonanzstabilisierte Phosphor-Ylide

*Lilly Capuano\*, Thea Triesch und Arnold Willmes*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 7. März 1983

Die Allylidensphosphoranen **4** bilden durch  $\alpha,\gamma$ -Reaktion mit Dicarbonsäuredichloriden fünf- und sechsgliedrige isocyclische Phosphoranylidenedione **1, 2**; mit Phenylisothiocyanat die Dithioxo- bzw. Iminothioxophosphoranylidenpyridine **8** bzw. **9, 10**. Diese Systeme sind durch Ladungsdelokalisierung stabilisiert. Mit Monocarbonsäurechloriden erfolgt die Acylierung nur in der  $\alpha$ -Stellung unter Bildung der 2-Phosphoranyliden-3-butene-1-one **5**. Durch reduktiven Abbau der Phosphorangruppe werden diese in die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone **6** übergeführt.

**Reactions with Allylidensphosphoranen, III<sup>a,b)</sup>**

### Novel Resonance-stabilized Phosphorus Ylides

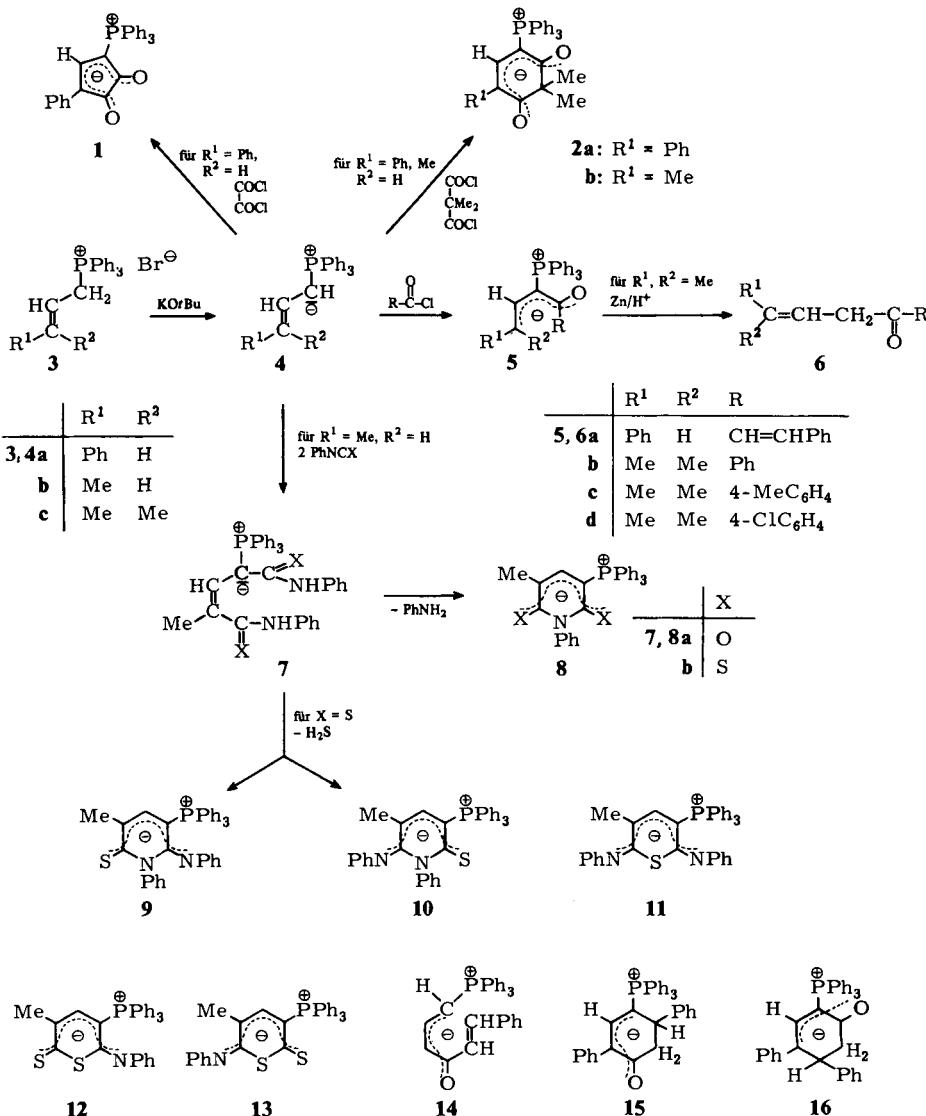
Via the simultaneous reaction of the  $\alpha$ - and the  $\gamma$ -position, the allylidensphosphoranen **4** are converted by dicarboxylic acid dichlorides into five- and six-membered isocyclic phosphoranylidenediones **1, 2**; by phenyl isothiocyanate into the dithioxo- or iminothioxophosphoranylidenpyridines **8** and **9, 10**, respectively. These systems are stabilized by charge delocalization. With monocarboxylic acid chlorides, acylation occurs at the  $\alpha$ -position only, to yield the 2-phosphoranyliden-3-butene-1-ones **5**. Subsequent reductive removal of the phosphorane group of **5** leads to the  $\beta,\gamma$ -unsaturated ketones **6**.

In früheren Mitteilungen<sup>1a,b)</sup> wurde über drei verschiedene Reaktionsweisen der Allylidensphosphoranen **4** berichtet: Wittig-Reaktion,  $\gamma$ -Acylierung<sup>2)</sup> bzw. gleichzeitige Acylierung der  $\gamma$ - und der  $\alpha$ -Stellung. Im folgenden werden Versuche der Synthese neuer cyclischer Phosphor-Ylide durch den Einbau eines bifunktionellen bzw. zwei monofunktioneller, jedoch für die Wittig-Reaktion

Chem. Ber. 116, 3767 – 3773 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983  
0009 – 2940/83/1212 – 3767 \$ 02.50/0

ungeeigneter Elektronenacceptoren in die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung von **4** beschrieben. Die Allylidene-phosphorane werden aus den entsprechenden Allylphosphoniumhalogeniden **3** und Kalium-*tert*-butylat in situ erzeugt.



## 1. Die Reaktion von **4** mit Dicarbonsäuredichloriden

Das Cinnamylidetriphenylphosphoran (**4a**) bildet mit Oxalylchlorid in präparativer Ausbeute (32%) ein tiefblaues kristallines Produkt, das aufgrund der Analysendaten und Spektren die Konstitution **1** des 3-Phenyl-5-(triphenylphosphoranylid)-3-cy-

clopeten-1,2-dions besitzt. Das IR-Spektrum zeigt eine breite CO-Bande mit Spitzen bei 1650 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ ; das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO) enthält nur ein Multiplett bei  $\delta = 7.40 - 8.60$ ; im Massenspektrum ( $20^\circ\text{C}$ ) treten neben dem Molekülpeak als charakteristische Fragmente ( $M - \text{CO}$ ) und  $\text{PPh}_3$  auf. Das neue System ist stabil gegen Hydrolyse, Oxidation, Reduktion und geht keine Wittig-Reaktion ein. Diese Stabilität läßt sich durch die Ladungsdelokalisierung erklären. Offenbar trägt aber auch der Phenylrest in 3-Stellung zur Mesomeriestabilisierung bei, denn beim Einsatz von (2-Butenyliden)triphenylphosphoran (**4b**) anstelle von **4a** findet keine analoge Reaktion statt.

Stabile Sechsring-Phosphor-Ylide erhält man bei der Umsetzung der Allylidenphosphorane mit Dimethylmalonyldichlorid: Aus **4a** entsteht das grüngelbe, gut kristallisierte 2,2-Dimethyl-4-phenyl-6-(triphenylphosphoranylidene)-4-cyclohexen-1,3-dion (**2a**) zu 30%. Es ist durch starke gelbe Fluoreszenz der Lösungen und im IR-Spektrum durch eine langwellig verschobene CO-Bande bei  $1623 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt ein Methylsingulett von 6 Protonen bei  $\delta = 1.43$  und ein Methindublett um 7.01 mit der Kopplungskonstante  $J = 13.5 \text{ Hz}$ . Das Massenspektrum enthält neben dem Molekülpeak die Fragmente ( $M - \text{CO} - \text{PPh}_3$ ) und  $\text{PPh}_3$ . Aus **4b** wird in geringerer Ausbeute (13%) das gelbe, nicht fluoreszierende 4-Methyl-analoge **2b** [IR: CO-Bande bei  $1612 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Methylsignale bei  $\delta = 1.35$  (6H) und 1.71 (3H), Methindublett bei 6.55 ( $J = 13 \text{ Hz}$ ); MS: M,  $\text{PPh}_3\text{O}$ ] gewonnen.

Der Versuch, ein 7-Ring-Vinyloges von **1** aus **4a** und Phthaloyldichlorid zu isolieren, scheitert an der Zersetzung des dünnssichtchromatographisch nachweisbaren tief-violetten Reaktionsprodukts.

## 2. Die Reaktion von **4** mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säurechloriden

$\gamma$ -Acylierung zur acyclischen Zwischenstufe **14** und anschließend intramolekulare Michael-Addition sollte die 4-Phosphoranylidene-2-cyclohexen-1-one **15** zugänglich machen. Exemplarisch wurde **4a** mit Zimtsäurechlorid umgesetzt. Doch zeigt die Röntgenstrukturanalyse des blutroten Reaktionsprodukts<sup>3)</sup>, daß anstelle von **14** bzw. **15** das 1,6-Diphenyl-4-(triphenylphosphoranylidene)-1,5-hexadien-3-on (**5a**) als Produkt einer  $\alpha$ -Acylierung gebildet wird. **5a** ist im IR-Spektrum durch langwellige Verschiebung der CO-Frequenz nach  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , im Massenspektrum durch die Fragmente  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PPh}_3\text{O}$  charakterisiert. Die Bildung von **5a** anstelle von **14** läßt sich durch die bessere Ladungsdelokalisierung erklären. Auch das Ausbleiben des formal möglichen cyclischen Michael-Adduks **16** und das Versagen versuchter Abbaureaktionen der Triphenylphosphorangruppe zum  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Keton **6a** sind durch die Resonanzstabilisierung des Systems erklärbar.

## 3. Synthese $\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone

Setzt man anstelle von **4a** das (3-Methyl-2-butenyldien)triphenylphosphoran (**4c**) mit Säurechloriden um, so ist  $\alpha$ -Acylierung zu 4,4-dimethylsubstituierten **5**-Derivaten die einzige mögliche Reaktionsweise. Bedingt durch das Fehlen konjugationsfähiger aromatischer Reste ist die Stabilität dieser Systeme gegenüber **5a** verringert, und die reduktive Abspaltung der Triphenylphosphorangruppe zu 3-Buten-1-onen gelingt mühelos mit Zink/Essigsäure. Auf diese Weise werden die 1-Aryl-4-methyl-2-(triphenylphosphora-

nylidien)-3-penten-1-one **5b – d** und durch deren Abbau die 1-Aryl-4-methyl-3-penten-1-one **6b – d** gewonnen. Während **5b – d** ähnlich wie **5a** im IR-Spektrum eine langwellige Verschiebung der CO-Signale nach  $1500\text{ cm}^{-1}$  zeigen, besitzen die **6**-Derivate normale Carbonylfrequenzen bei  $1690$  bzw.  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ , Methintriplett und Methylendublett um  $\delta = 5.42 - 5.47$  bzw.  $3.64 - 3.68$ ) bestätigen die angenommene Struktur.

#### 4. Schwefelhaltige, mesoionische Pyridinylidenphosphorane

Über die  $\alpha,\beta$ -Insertion von Arylisocyanaten in **4a, b** zu den Derivaten **7a** und deren Cyclokondensation durch Aminabspaltung zu stabilen 3-(Triphenylphosphoranylidien)-2,6( $1H,3H$ )-pyridindionen **8a** wurde bereits berichtet<sup>1a)</sup>. Die im folgenden exemplarisch mit **4b** und Phenylisothiocyanat durchgeführte Reaktion ergibt ein komplexeres Bild, da in diesem Fall der Ringschluß des nicht isolierten Primärraddukts **7b** sowohl durch Anilin- als auch durch Schwefelwasserstoffabspaltung erfolgt. Es werden drei gelbe kristalline Verbindungen isoliert. Für die eine ist aufgrund der Analysenwerte und Spektren die Konstitution **8b** des 5-Methyl-1-phenyl-3-(triphenylphosphoranylidien)-2,6( $1H,3H$ )-pyridindithions gesichert: Das IR-Spektrum weist oberhalb  $1550\text{ cm}^{-1}$  keine Schwingung auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bilden die Protonen der Triphenylphosphan- und der cyclischen Phenylimingruppe bei  $\delta = 7.48 - 7.89$  bzw.  $7.00 - 7.40$  ähnliche Muster wie bei **8a**. Schließlich zeigt das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) das C-2 als Singulett bei  $\delta = 197.38$  und das C-6 als Dublett bei  $190.26$ , jedoch kein Iminsignal bei  $150 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>4)</sup>. Damit sind die mit **8b** isomeren Thiopyranstrukturen **12** und **13** ausgeschlossen. Die beiden anderen Produkte werden aus **7b** durch Schwefelwasserstoffabspaltung gebildet. Für sie sind formal zwei Pyridin- (**9, 10**) und eine Thiopyranstruktur (**11**) möglich. Das Fehlen einer Iminbande im IR-Spektrum sowie das Auftreten des charakteristischen Musters der cyclischen Phenylimingruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bei  $\delta = 7.10 - 7.40$  machen für die zweite Verbindung die Konstitution **9** des 5,6-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-5-(triphenylphosphoranylidien)-2( $1H$ )-pyridinthions mit geschwächtem Imincharakter wahrscheinlich. Das dritte, mengenmäßig wichtigste Produkt unterscheidet sich von **9** im IR-Spektrum durch das Auftreten einer scharfen Iminbande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ , die sowohl von **10** als auch von **11** hervorruhen könnte. Wegen der schlechten Löslichkeitsverhältnisse ist in diesem Fall eine  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrometrische Entscheidung nicht möglich. Doch sprechen die positive Feigl-Probe und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Linienmuster der cyclischen Phenylimingruppe bei  $\delta = 7.12 - 7.36$  mit größerer Wahrscheinlichkeit für die Konstitution **10** des 3,6-Dihydro-5-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-3-(triphenylphosphoranylidien)-2( $1H$ )-pyridinthions.

Über neue Ringsynthesen mit Allylidienphosphoranen durch cyclisierende Wittig-Reaktion wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock nach Tottoli. – Elementaranalysen nach Walisch<sup>5)</sup>. – IR-Spektren: Beckman IR 4230. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 und Bruker WH-90. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH-90. – Massenspektren: Varian MAT 311.

### Acylierungsderivate **1**, **2a**, **b**, **5a** – **d** der Allylidenphosphorane

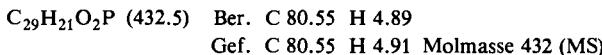
Allgemeine Vorschrift (AV): Zu 10 mmol Allyltriphenylphosphoniumbromid **3**, gelöst in 100 ml Benzol, werden unter Stickstoff 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 2 stdg. Röhren werden der Mischung 3–5 mmol Säurechlorid, gelöst in 25 ml Benzol, langsam zuge-tropft. Es wird noch die jeweils angegebene Zeit unter Stickstoff bei Raumtemp. (RT) bzw. bei 60°C gerührt, danach vom ausgefallenen Salz abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. ver-dampft. Wenn nicht anders vermerkt, wird der Rückstand chromatographiert (Kieselgel/Essig-ester).

Tab. 1. Die wichtigsten <sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Verbindungen ( $\delta$ -Werte)<sup>a)</sup>

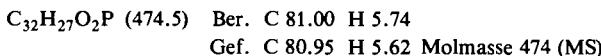
Nr.	Aromat. H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH
<b>1</b>	7.40–8.60	–	–	unter aromat. m
<b>2a</b>	7.17–7.86	1.43 (6H)	–	7.01 (d; 13.5 Hz)
<b>2b</b>	7.29–8.12	1.35 (6H), 1.71 (3H)	–	6.55 (d; 13 Hz)
<b>5a</b>	6.84–7.90	–	–	5.87 (d; 15 Hz), 6.51 (t; 15 Hz), 2H unter aromat. m
<b>5b</b>	7.12–7.90	1.24/1.27, 1.39/1.44	–	5.39 <sup>b)</sup>
<b>5c</b>	7.00–7.90	1.25/1.29, 1.41/1.45	–	5.39 <sup>b)</sup>
<b>5d</b>	7.15–7.89	1.23/1.27, 1.40–1.45	–	5.27 <sup>b)</sup>
<b>6b</b>	7.25–8.05	1.69, 1.77	3.68 (d; 6.7 Hz)	5.47 (t; 6.7 Hz)
<b>6c</b>	7.19–7.91	1.69, 1.76, 2.39	3.64 (d; 6.7 Hz)	5.42 (t; 6.7 Hz)
<b>6d</b>	7.54–8.00	1.69, 1.77	3.65 (d; 6.5 Hz)	5.45 (t; 6.5 Hz)
<b>8b</b>	7.00–7.89	2.18	–	6.48 (d; 12 Hz)
<b>9</b>	6.55–7.89	1.92	–	6.14 (d; 9 Hz)
<b>10</b>	6.50–7.89	1.45	–	5.89 (d; 11 Hz)

<sup>a)</sup> **1**, **5a** in DMSO, alle anderen in CDCl<sub>3</sub>. – <sup>b)</sup> Breit.

**3-Phenyl-5-(triphenylphosphoranylidene)-3-cyclopenten-1,2-dion (1):** Dargestellt nach der AV aus 4.59 g Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid (**3a**) und 0.42 g (3.0 mmol) Oxalylchlorid, 2 h, 60°C. Die blaue Fraktion der chromatographischen Trennung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Ether angerieben, abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert, Ausb. 0.42 g (32%) dunkelblaue Nadelchen, Schmp. 216°C.



**2,2-Dimethyl-4-phenyl-6-(triphenylphosphoranylidene)-4-cyclohexen-1,3-dion (2a):** Dargestellt nach der AV aus 4.59 g **3a** und 0.57 g (3.0 mmol) Dimethylmalonyldichlorid, 2 h, RT. Der Abdampfrückstand der Reaktion wird mit wenig Essigester verrieben und gekühlt. Nach 3 h wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 440 mg (30%) grüngelbe Kristalle, Schmp. 296°C.



**2,2,4-Trimethyl-6-(triphenylphosphoranylidene)-4-cyclohexen-1,3-dion (2b):** Dargestellt nach der AV aus 3.97 g (2-Butenyl)triphenylphosphoniumbromid (**3b**) und 0.57 g (3.0 mmol) Dimethylmalonyldichlorid, 12 h, RT. Ausb. 170 mg (13%) gelbe Kristalle, Schmp. unscharf bis 246 °C (Zers., Ethanol).

C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>P (412.5) Ber. C 78.62 H 6.11  
Gef. C 78.57 H 6.20 Molmasse 412 (MS)

**1,6-Diphenyl-4-(triphenylphosphoranylidene)-1,5-hexadien-3-on (5a):** Dargestellt nach der AV aus 4.59 g **3a** und 0.83 g (5.0 mmol) Zimtsäurechlorid, 3 h, RT. Der Abdampfrückstand der dritten, dunkelroten Fraktion der Chromatographie wird mit Ether verrieben und 12 h gekühlt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 400 mg (15%) blutrote Kristalle, Schmp. 191 °C.

C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>OP (508.5) Ber. C 85.03 H 5.74  
Gef. C 84.90 H 5.80 Molmasse 508 (MS)

**4-Methyl-1-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-1-on (5b):** Dargestellt nach der AV aus 4.11 g (3-Methyl-2-butenyl)triphenylphosphoniumbromid (**3c**) und 0.70 g (5.0 mmol) Benzoylchlorid. Der Abdampfrückstand der Reaktion wird mit Essigester angewieben, 12 h gekühlt und abgesaugt. Ausb. 1.60 g (73%) blaßgelbe Kristalle. Schmp. 209 °C (aus Essigester).

C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>OP (434.5) Ber. C 82.93 H 6.26  
Gef. C 82.99 H 6.44 Molmasse 434 (MS)

**4-Methyl-1-(4-methylphenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-1-on (5c):** Dargestellt analog **5b** aus 0.77 g (5.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid. Ausb. 1.87 g (83%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 200 °C (aus Essigester/wenig Methanol).

C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>OP (448.5) Ber. C 83.02 H 6.52 Gef. C 83.00 H 6.44

**1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-2-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-1-on (5d):** Dargestellt analog **5b** aus 0.88 g (5.0 mmol) 4-Chlorbenzoylchlorid. Ausb. 1.75 g (78%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 211 °C (aus Essigester/wenig Methanol).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>ClOP (469.0) Ber. C 76.83 H 5.59 Gef. C 76.73 H 5.53

**4-Methyl-1-phenyl-3-penten-1-on (6b):** In die Lösung von 4.34 g (10 mmol) **5b** in 50 ml Chloroform werden 24 g (0.37 mmol) Zinkpulver und danach bei Siedetemp. innerhalb 1 h 100 ml Eisessig eingetragen. Es wird noch 2 h weitererhitzt. Nach Erkalten wird vom Zink abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Ether ausgeschüttelt, die Extrakte mit Natriumcarbonat neutralisiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers verbleiben 0.73 g eines Öls, das zuerst am Chromatotron (Kieselgel/Methylenchlorid) vorgereinigt und dann i. Hochvak. destilliert wird. Ausb. 0.40 g (22%), Sdp. 74 °C/0.015 Torr.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10  
Gef. C 82.88 H 8.02 Molmasse 174 (MS)

**4-Methyl-1-(4-methylphenyl)-3-penten-1-on (6c):** Dargestellt analog **6b** aus 4.48 g (10 mmol) **5c**. Ausb. 0.82 g (43%), Sdp. 92 °C/0.015 Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 Gef. C 82.81 H 8.59

**1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-3-penten-1-on (6d):** Dargestellt analog **6b** aus 4.69 g (10 mmol) **5d**. Ausb. 1.12 g (53%), Sdp. 104 °C/0.015 Torr, Schmp. 32 °C nach erfolgtem Sintern.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClO (208.7) Ber. C 69.05 H 6.28 Gef. C 69.02 H 6.36

**5-Methyl-1-phenyl-3-(triphenylphosphoranylidene)-2,6(1H,3H)-pyridindithion (8b), 5,6-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-5-(triphenylphosphoranylidene)-2(1H)-pyridinthion (9) und 3,6-Dihydro-5-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-3-(triphenylphosphoranylidene)-2(1H)-pyri-**

**dinthion (10):** Zu 3.00 g (8.5 mmol) **4b**, gelöst in 60 ml Benzol, werden unter Stickstoff 0.95 g (8.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat und nach 30 min Rühren 2.3 g (17 mmol) Phenylisothiocyanat gegeben. Die Mischung wird 2 h unter Stickstoff gekocht, danach vom ausgefallenen Salz abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der tiefrote ölige Rückstand wird mit Essigester verrieben, wobei 1.10 g (23%) **10** auskristallisieren, die nach Verreiben mit Ethanol analysenrein sind. Leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 278 °C.

$C_{36}H_{29}N_2PS$  (552.7) Ber. C 78.23 H 5.29 N 5.07  
Gef. C 79.14 H 5.42 N 4.89 Molmasse 552 (MS)

Die nach Absaugen von **10** verbleibende Essigesterlösung wird i. Vak. weitgehend eingeengt und chromatographiert (Kieselgel/Essigester). Es bilden sich 2 gelbe Zonen. Das Eluat der vorweglaufenden Zone hinterläßt nach Abdampfen des Lösungsmittels ein Öl, das beim Verreiben mit Ethanol kristallisiert. Ausb. 0.18 g (5%) dottergelbes **8b**, Schmp. 268 °C.

$C_{30}H_{24}NPS_2$  (493.6) Ber. C 73.00 H 4.90 N 2.84  
Gef. C 72.55 H 4.93 N 3.00 Molmasse 493 (MS)

Der Abdampfrückstand der zweiten Fraktion liefert nach Verreiben mit Ethanol 0.21 g (4%) gelbes **9**, Schmp. unscharf bis 246 °C nach erfolgter Zersetzung.

$C_{36}H_{29}N_2PS$  (552.7) Ber. C 78.23 H 5.29 N 5.07  
Gef. C 78.40 H 5.30 N 4.90 Molmasse 552 (MS)

1) <sup>1a)</sup> I. Mitteil.: *L. Capuano* und *A. Willmes*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 80. – <sup>1b)</sup> II. Mitteil.: *L. Capuano*, *C. Wamprecht* und *A. Willmes*, Chem. Ber. **115**, 3904 (1982).

2) *H. J. Bestmann* und *H. Schulz*, Liebigs Ann. Chem. **1964**, 11.

3) *V. Schramm*, Publikation in Vorbereitung.

4) *H. J. Bestmann* und *R. W. Saalfrank*, Chem. Ber. **114**, 2661 (1981).

5) *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

[76/83]