

## 1,1-Dihalogen- $\lambda^5$ -phosphorine

Hartmut Kanter<sup>a)</sup>, Wolfgang Mach<sup>a)</sup> und Karl Dimroth\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/L.,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/L.

Eingegangen am 30. April 1976

2,4,6-Trialkyl- oder -triaryl-1,1-dibrom- und -1,1-dichlor- $\lambda^5$ -phosphorine **12** (X = Br, Cl) werden aus den 2,4,6-trisubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen **11** durch Addition von Brom oder Chlor erhalten. Beide Substanzklassen eignen sich hervorragend als Ausgangsprodukte für die Darstellung von  $\lambda^5$ -Phosphorinen mit Alkyl-, Aryl- oder über Heteroatome am Phosphor gebundenen Resten. Mit Antimontrifluorid oder Silbertetrafluoroborat entstehen die sehr beständigen 1,1-Difluor- $\lambda^5$ -phosphorine **12** (X = F), während sich mit Triphenylphosphin die  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** zurückbilden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen 1,1-Dihalogen- $\lambda^5$ -phosphorine weisen darauf hin, daß sie besser als Derivate eines „aromatischen“  $6\pi$ -delokalisierten heterocyclischen Ringsystems unter Beteiligung von d-Orbitalen des Phosphors anzusehen sind anstatt als Verbindungen eines  $6\pi$ -delokalisierten cyclischen Phosphor-Ylids.

### 1,1-Dihalogen- $\lambda^5$ -phosphorins

2,4,6-Trialkyl- or -triaryl-1,1-dibromo- and -1,1-dichloro- $\lambda^5$ -phosphorins **12** (X = Br, Cl) are synthesized by addition of bromine or chlorine to 2,4,6-trisubstituted  $\lambda^3$ -phosphorins **11**. Both classes of halides are very useful intermediates for the preparation of  $\lambda^5$ -phosphorins with alkyl-, aryl-, or groups bound by a heteroatom to the phosphorus. With antimony trifluoride or silver tetrafluoroborate the very stable 1,1-difluoro- $\lambda^5$ -phosphorins **12** (X = F) are formed, whereas triphenylphosphine regenerates the  $\lambda^3$ -phosphorins **11**. According to the physical and chemical properties the new 1,1-dihalogen- $\lambda^5$ -phosphorins are better formulated as derivatives of an "aromatic"  $6\pi$  delocalized heterocyclic system with d-orbital participation of the phosphorus than as derivatives of a cyclic  $6\pi$  delocalized phosphorus ylide.

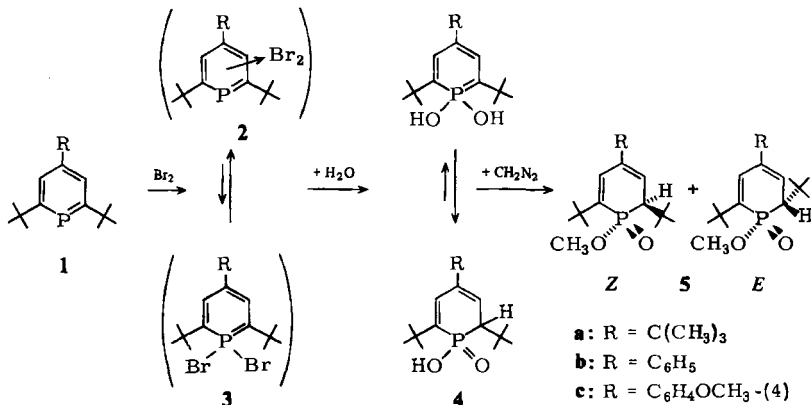
Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von  $\lambda^5$ -Phosphorinen mit zwei Alkoxy-, Aryloxy-, Dialkylamino- oder Diarylaminogruppen am Phosphor und den für die chemische Beständigkeit erforderlichen Alkyl- oder Arylgruppen in den Ringpositionen 2, 4 und 6 sind eher mit der Formel eines  $6\pi$ -delokalisierten aromatischen Phosphorheterocyclus als mit der eines durch Delokalisierung stabilisierten Phosphor-Ylids vereinbar<sup>1)</sup>. In diesem Zusammenhang schien es interessant, auch die Synthese von  $\lambda^5$ -Phosphorinen mit zwei Brom-, Chlor- oder Fluoratomen am Phosphor zu versuchen, zumal ein solcher Verbindungstyp bisher unbekannt ist. Wir berichten hier über ihre Darstellung und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften.

<sup>a)</sup> Neue Anschrift: BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen.

<sup>1)</sup> K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 1 (1973).

## 1. Synthese von 1,1-Dibrom- und 1,1-Dichlor- $\lambda^5$ -phosphorinen

Einen ersten Hinweis auf die Bildung eines 1,1-Dibrom- $\lambda^5$ -phosphorins fanden wir<sup>2)</sup>, als wir 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphorin (**1a**) in Tetrachlorkohlenstoff mit 1 mol Brom zusammengaben. Man erhält ein tief rotes Öl, dessen UV-VIS-Spektrum mit Banden im sichtbaren Bereich für einen Donor-Acceptor-Komplex **2a** spricht; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gleicht dem von **1a**, so daß hier nicht das 1,1-Dibromid **3a** vorliegt. Da aber die Hydrolyse 47% der kristallisierten Phosphinsäure **4a** ergibt, die man auch aus **1a** mit Wasserstoffperoxid erhält<sup>3)</sup>, könnte **3a** in kleiner Menge neben **2a** im Gleichgewicht vorliegen. **4a** läßt sich mit Diazomethan zu **5a** verestern, das zwar nicht selbst, jedoch bei **5b** und **c** in die beiden *Z/E*-Isomeren getrennt werden kann.

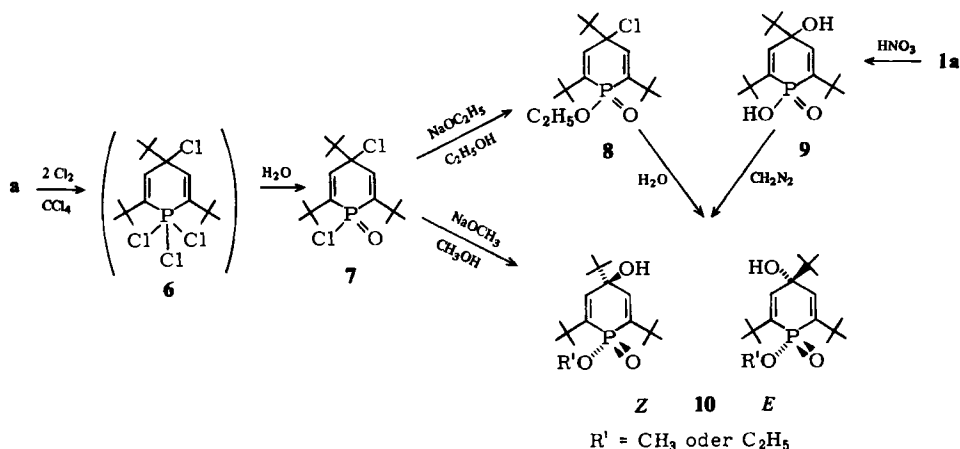


Mit *überschüssigem Brom* (1.5 mol) entsteht aus **1a** ein tiefgelbes, in Petrolether schwer lösliches Tribromid. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in flüssigem Schwefeldioxid weist durch sein Dublett bei  $\delta = 6.96$  ppm mit der großen P–H-Kopplungskonstanten von 55 Hz für die Ringprotonen an C-3 und C-5 auf die Bildung eines 1,1-Dibrom- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivates hin (siehe S. 398). Mit rotem Phosphor oder Methylmagnesiumiodid entsteht hieraus wieder **1a**, während an feuchter Luft in Dichlorethylen ein tiefgreifender Abbau unter Bromwasserstoffentwicklung eintritt, der in 46proz. Ausb. zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylpyrylium-perbromid führt.

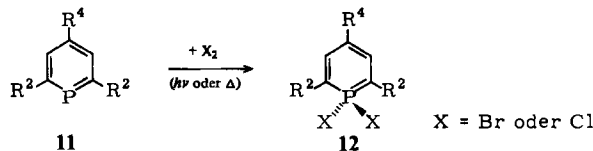
Leitet man in die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von **1a** unter  $\text{N}_2$  bis zur Sättigung trockenes Chlor ein, so erhält man ein gelbes Öl, möglicherweise das Tetrachlorid **6**. Beim Aufarbeiten entsteht das kristallisierte 4-Chlorphosphinsäurechlorid **7**, das mit Natriumethylat den 4-Chlorphosphinsäure-ethylester **8** liefert, der sich in polaren Lösungsmitteln zum 4-Hydroxy-ester **10** ( $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ) hydrolysieren läßt. Mit Natriumethylat in Methanol entsteht aus **7** unmittelbar **10** ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ). Beide Ester lassen sich in die *Z/E*-Stereoisomeren trennen. **10** ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) kann auch mit Diazomethan aus der 4-Hydroxyphosphinsäure **9** erhalten werden, die ihrerseits neben 11% **4a** aus **1a** in 25proz. Ausb. durch Salpetersäure-Oxidation entsteht. Auch Oxidation von 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**12**,  $\text{X} = \text{OCH}_3$ ) mit Salpetersäure liefert **10** ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ).

<sup>2)</sup> W. Mach, Dissertation, Univ. Marburg 1968, und nichtveröffentlichte Versuche.

<sup>3)</sup> Siehe auch A. Hettche und K. Dimroth, Chem. Ber. **106**, 1001 (1973).



Die bisher genannten Versuche weisen darauf hin, daß 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphorin (1a) mit Brom oder Chlor bevorzugt unter Halogenaddition an den Phosphor reagiert. In ihrer Konstitution gesicherte 1,1-Dibrom- oder 1,1-Dichlor- $\lambda^5$ -phosphorine 12a–l erhielten wir, als wir unter sorgfältiger Kontrolle des Reaktionsablaufes eine Reihe von  $\lambda^3$ -Phosphorinen 11a–l in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol mit genau 1 mol  $\text{Br}_2$  oder  $\text{Cl}_2$  oder mit Halogenüberträgern, wie Pyridiniumtribromid oder Phosphorpentachlorid umsetzten<sup>4)</sup>. 2,4,6-Triphenylphosphorin (11a) reagiert bei Raumtemperatur weder mit  $\text{Br}_2$  noch mit  $\text{Cl}_2$ . Belichtet man jedoch – bei der Bromierung mit einer Tageslichtlampe, bei der Chlorierung mit einer Quecksilberhochdrucklampe –, dann wird das Halogen an den Phosphor addiert. Man verfolgt die Reaktion, indem man von Zeit zu Zeit Proben in überschüssiges Methanol gießt. Hierbei entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute aus den 1,1-Dihalogeniden 12a (X = Br oder Cl), die selbst nicht ohne Zersetzung chromatographiert werden können, das stark fluoreszierende 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (12a, X =  $\text{OCH}_3$ ), das sich dünnschichtchromatographisch leicht erkennen und von noch nicht umgesetztem 11a trennen läßt. Mit dieser Methode



	$R^2$	$R^4$		$R^2$	$R^4$
a	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	g	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-(4)$
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-(4)$	h	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-(4)$
c	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_5$	i	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
d	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-(4)$	j	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
e	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-(4)$	k	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
f	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_5$	l	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

<sup>4)</sup> H. Kanter, Dissertation, Univ. Marburg 1973, und nichtveröffentlichte Versuche.

wurden dann die jeweils günstigsten Bedingungen für die Halogenierung der Phosphorine **11a–1** zu **12a–1** ermittelt. Im speziellen Fall von **11a** fanden wir, daß die Halogenide **12a** auch im Dunkeln gebildet werden, wenn man mehrere Stunden auf 40–50°C erwärmt. Die Halogenierung verläuft im allgemeinen um so rascher, je elektronreicher das  $\lambda^3$ -Phosphorin ist.

Nach diesen Befunden wird die Halogenaddition sowohl photochemisch, wobei ein 1-Halogen- $\lambda^4$ -phosphorin-Radikal<sup>5)</sup> als Zwischenstufe anzunehmen ist, als auch thermisch induziert. Möglicherweise besteht hier der erste Schritt in der Bildung eines Donor-Acceptor-Additionsproduktes nach **2**, das sich erst allmählich in **12** umlagert.

## 2. Konstitution und Eigenschaften der 1,1-Dihalogenide **12a–1** (X = Br, Cl oder F)

Während die 1,1-Dibromide **12** so leicht löslich und reaktionsfähig sind, daß sie nicht analysenrein isoliert, sondern nur in Lösung spektroskopisch nachgewiesen und dann in andere  $\lambda^5$ -Phosphorine übergeführt werden können, wurden die meisten 1,1-Dichloride **12** rein dargestellt. Wegen ihrer sehr guten Löslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln ist ihre Isolierung relativ verlustreich, doch konnten wir sie meist in Ausbeuten zwischen 70 und 90% kristallisiert erhalten; da sie nach den spektroskopischen Befunden bei richtiger Wahl der Chlorierungsbedingungen nahezu quantitativ entstehen, empfiehlt es sich auch hier, für die weiteren Umsetzungen ihre Lösung einzusetzen.

Am Beispiel des 1,1-Dibrom-, 1,1-Dichlor- und 1,1-Difluor-<sup>6)</sup>2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorins (**12a**, X = Br, Cl bzw. F) seien die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der neuen Stoffklasse besprochen. Während das Dibromid nur als Pulver erhalten wird, lassen sich das Dichlorid und Difluorid in gelben bzw. blaßgelben Kristallen (Schmp. 101–102 bzw. 129–131°C) analysenrein isolieren. Alle drei Halogenide können monatelang unverändert aufbewahrt werden, das Dibromid nur unter N<sub>2</sub>. Im Sichtbaren liegen die für  $\lambda^5$ -Phosphorine typischen Absorptionsmaxima in Cyclohexan für **12a**, X = Br, bei 398 ( $\epsilon = 7300$ ), für X = Cl bei 397 (10100) und für X = F bei 377 nm (18000). Sehr charakteristisch ist die große Kopplungskonstante  $^3J_{F-H}$  des Dubletts der 3,5-Ringprotonen bei etwa 7.5 ppm. **12a**, X = Br (in CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 7.53$  ppm,  $^3J_{F-H} = 48$  Hz; X = Cl (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.55$  ppm,  $^3J_{F-H} = 50$  Hz; X = F (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.43$  ppm,  $^3J_{F-H} = 46$  Hz. Die  $^{31}P$ -NMR-Resonanz, die wegen der leichten Zersetzlichkeit des Dibromids nur für **12a**, X = Cl, bei  $\delta = 17$  ppm und für X = F bei 73.3 ppm ( $^3J_{F-H} = 46$ ,  $^1J_{P-F} = 1040$  Hz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bestimmt wurde, liegt besonders beim Fluorid bei viel tieferem Feld als die aller bisher bekannten Phosphor-Ylide<sup>7)</sup>. Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> für X = F mit seinen scharfen Dubletts und Triplets bei  $\delta = 47$  ppm (gegen CFCl<sub>3</sub>) mit  $^1J_{F-F} = 1040$  und  $^4J_{F-H} = 8$  Hz zeigt, daß sich die beiden F-Atome der Formel **12** entsprechend in der gleichen chemischen Umgebung befinden. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum – in diesem Fall von **121** (X = F) – und sein Vergleich mit 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**121**, X = OCH<sub>3</sub>)<sup>8)</sup>, läßt erkennen, daß die Fluoratome zu

<sup>5)</sup> D. Griller, K. Dimroth, F. M. Fyles und K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 5526 (1975); K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976).

<sup>6)</sup> Über deren Darstellung siehe unten S. 401.

<sup>7)</sup> H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973); H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

<sup>8)</sup> T. Bungaard, H. J. Jacobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. **1974**, 3179.

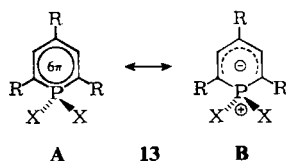
einer signifikanten  $^{13}\text{C}$ -Tiefeldverschiebung, die als Abnahme der Elektronendichte im  $\lambda^5$ -Phosphorinring gedeutet werden kann, und zu einer Vergrößerung von  $J_{\text{F}-^{13}\text{C}}$ , als Folge einer Änderung von Hybridisierung am P-Atom und Stereochemie des  $\lambda^5$ -Phosphoringerüsts, führen (Tab. 1).

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 121

	121 (X = F) in $\text{CDCl}_3$		121 (X = $\text{OCH}_3$ ) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	
	$\delta$ (ppm)	$J_{\text{P}-\text{C}}$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$J_{\text{P}-\text{C}}$ (Hz)
C-2 (6)	101.43	151.5	97.73	134.2
C-3 (5)	135.27	12.4	136.61	10.3
C-4	123.18	23.4	119.78	17.4

Sehr aufschlußreich sind auch die Massenspektren. Das Dibromid 12a spaltet so leicht Brom ab, daß kein Molekülpeak, sondern als erster nur der mit  $m/e = 324$  von 11a gefunden wird. Beim Dichlorid findet man die Molekülpeaks mit  $m/e = 396$  und 394 mit 25 und 17%; neben dem Monochlor- $\lambda^4$ -phosphorin-Kation (10%) ist auch hier  $m/e = 324$  von 11a der 100%-Peak. Das Difluorid ist jedoch so beständig, daß hier der Molekülpeak der 100%-Peak ist; daneben finden sich nur ganz wenige  $m/e$ -Werte mit Intensitäten unter 5%, unter diesen nicht  $m/e = 324$ , sondern  $m/e = 293$  und 291, die durch Abspaltung von  $\text{PF}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{PF}_2$  entstanden sein können. Im Photoelektronenspektrum besitzen von allen bisher untersuchten 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen das Dichlorid 12a (X = Cl) und das Difluorid (X = F) mit IP = 7.05 bzw. 7.15 eV die höchsten Ionisierungspotentiale<sup>9)</sup>.

Alle diese Befunde, die in analoger Weise, soweit geprüft, auch für die Verbindungen 12b–l gelten, bestätigen nicht nur die Richtigkeit der angegebenen Struktur 12, sondern weisen auch darauf hin, daß die beiden Chlor- und insbesondere die Fluoratome am Phosphor zu einer weiteren Stabilisierung des  $\lambda^5$ -Phosphorinringsystems führen, oder – anders ausgedrückt: Im Grundzustand wird das  $6\pi$ -delokalisierte System 13A unter Beteiligung der  $d_{xy}$ - und  $d_{xz}$ -Orbitale des Phosphors<sup>10)</sup> gegenüber der Ylidstruktur 13B begünstigt.



### 3. Chemische Umsetzungen der 1,1-Dihalogenide 12 (X = Br oder Cl)

#### a) Rückspaltung zum $\lambda^3$ -Phosphorin 11

Die 1,1-Dibromide 12 lassen sich – wie auch das Massenspektrum zeigt – schon durch Erhitzen auf 70°C in indifferenten Lösungsmitteln wieder unter Abspaltung von  $\text{Br}_2$  in die  $\lambda^3$ -Phosphorine 11 überführen. Die Dichloride 12 spalten beim trockenen

<sup>9)</sup> W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4410 (1976).

<sup>10)</sup> H. Oehling und A. Schweig, Tetrahedron Lett. **1970**, 4941; A. Schweig, W. Schäfer und K. Dimroth, Angew. Chem. **84**, 636 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 631 (1972).

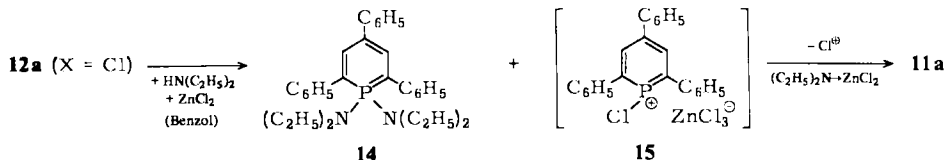
Erhitzen  $\text{Cl}_2$  ab, doch erhält man z. B. aus **12a** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) nur dann **11a** in guter Ausb., wenn man es zusammen mit Triphenylphosphin schmilzt. Beim Schütteln mit Hg oder Zn erfolgt keine Dehalogenierung. Die Difluoride **12** ( $\text{X} = \text{F}$ ) konnten wir bisher nicht wieder in die  $\lambda^3$ -Phosphorine überführen.

#### b) Ersatz durch Alkoxy- oder Aroxyreste

Die bereits auf S. 397 erwähnte Halogen-Alkoxy-Austauschreaktion zu den schon bekannten, auch nach der Quecksilberdiacetat-Methode<sup>11)</sup> aus  $\lambda^3$ -Phosphorinen leicht zugänglichen 1,1-Dialkoxy- $\lambda^5$ -phosphorinen **12** ( $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$  u. a.) geht nur dann mit brauchbaren Ausbeuten (55–90% Reinprodukt, Reaktion nicht optimiert), wenn man die Dihalogenide **12** ( $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ) in überschüssigen Alkohol gibt. Hierdurch wird eine Protonierung schon gebildeter 1,1-Dialkoxy- $\lambda^5$ -phosphorine und die Entalkylierung zu Phosphinsäureestern (analog **5**) durch eine hohe Konzentration an Halogenid-Ionen<sup>12)</sup> vermieden. Phenol reagiert auch beim Erwärmen nur langsam, rasch nach Zugabe einiger Tropfen Trifluoressigsäure zum 1,1-Diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin. Die X/OR-Austauschreaktion ist wie die der 1,1-Bis(dialkylamino)- oder 1,1-Bis(diaryl-amino)- $\lambda^5$ -phosphorine säurekatalysiert<sup>13)</sup>, in Gegenwart von Basen wie Pyridin und wasserfreiem Natriumacetat tritt sie nicht ein.

#### c) Ersatz durch sekundäre Aminogruppen

**12a** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) liefert mit Diethylamin in Benzol nur polare, bei der Dünnschichtchromatographie am Startpunkt verbleibende Produkte, in Acetonitril jedoch das bereits bekannte<sup>14)</sup> 1,1-Bis(diethylamino)-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**14**) mit etwa 25% Ausb. Mit Lewis-Säuren wie Zink- oder Aluminiumchlorid in Benzol erhält man es mit 38% Ausb. neben 37% **11a**. Diese unerwartete Reduktion von **12a** zu **11a** erklären wir uns durch die intermediäre Bildung des 1-Chlor- $\lambda^4$ -phosphoriniumsalzes **15**, dessen positives Chloratom nach einer bei Säureamiden bekannten Reaktionsweise<sup>14a)</sup> vom Diethylamin-Zinkchlorid aufgenommen wird.



Im einzelnen wurde nicht versucht, den Halogen/Dialkylamin-Austausch zu optimieren, da die Stoffklasse **14** auch auf anderen Wegen leicht aus  $\lambda^3$ -Phosphorinen zugänglich ist. Im experimentellen Teil beschreiben wir jedoch einige bisher nicht veröffentlichte Versuche<sup>4)</sup> mit **14**, die zu gemischt substituierten  $\lambda^5$ -Phosphorinen führen, die neben der Dialkylaminogruppe am Phosphor eine Alkoxygruppe oder ein Fluoratom tragen (**12a**,  $\text{X} = \text{NR}_2$  und OR bzw. F).

<sup>11)</sup> K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 981 (1968).

<sup>12)</sup> K. Dimroth, W. Schäfer und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. **1972**, 839.

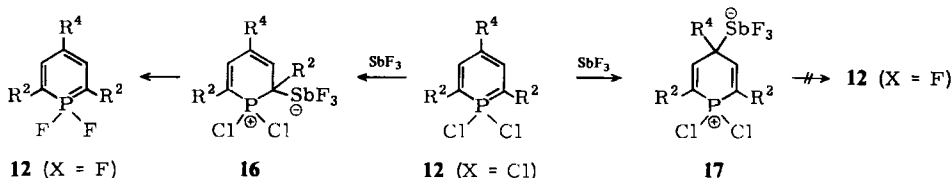
<sup>13)</sup> K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter und W. Städe, Tetrahedron Lett. **1972**, 835.

<sup>14)</sup> A. Hettche und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. **1972**, 829.

<sup>14a)</sup> R. Stroh, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V, 3, S. 761, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

## d) Ersatz durch Fluoratome

**12a** ( $X = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ) in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol gibt mit Antimontrifluorid in 52- bzw. 80proz. Ausb. das 1,1-Difluor- $\lambda^5$ -phosphorin **12a** ( $X = \text{F}$ ). Während der Chlor/Fluoraustausch mit **12c** in ähnlich glatter Weise möglich ist, gelingt er bei **12b** oder den 4-Alkyl-1,1-dichlor-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen wie **12i** mit  $\text{SbF}_3$  nicht. Wir führen dies darauf zurück, daß aus elektronischen (**12b**) oder sterischen (**12i**) Gründen<sup>15)</sup> sich die Lewis-Säure  $\text{SbF}_3$  nicht wie bei **16** in 2(6)-Stellung, sondern wie bei **17** in 4-Stellung addiert, aus der kein Austausch von benachbarten Halogenatomen erfolgen kann.



Ähnliche elektronisch oder sterisch bedingte Schwierigkeiten beobachtet man auch beim Cl/F-Austausch mit Bortrifluorid als Lewis-Säure. Bortrifluorid-etherat eignet sich auch – ausgehend von **14** – zum  $\text{NR}_2/\text{F}$ -Austausch, wie im experimentellen Teil S. 414 beschrieben ist. Allgemein bewährt hat sich dagegen die Umsetzung der Dihalogenide **12** ( $X = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ) mit Silbertetrafluoroborat in Benzol. Auch hier ist anzunehmen, daß ein **15** analoges 1-Brom- oder 1-Chlor- $\lambda^4$ -phosphoriniumsalz als Zwischenprodukt (Bildung von  $\text{AgBr}$  bzw.  $\text{AgCl}$ ) auftritt, das vom  $\text{BF}_4^-$  (unter Bildung von  $\text{BF}_3$ ) fluoriert wird. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Befunde weisen darauf hin, daß zunächst aus **12a** ( $X = \text{Cl}$ ) 1-Chlor-1-fluor- $\lambda^5$ -phosphorin (**12a**,  $X = \text{Cl}$  und  $\text{F}$ ) entsteht, doch gelang es nicht, dieses unzerstört abzutrennen. Sehr einfach gestaltet sich die Herstellung der 1,1-Difluoride, wenn man unmittelbar die mit Brom in Benzol am Licht umgesetzten  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** mit überschüssigem (2.2 mol)  $\text{AgBF}_4$  versetzt und nach Zugabe von Pyridin aufarbeitet. Die – nicht optimierten – Ausbeuten liegen, bezogen auf **11**, zwischen 80 (**12a**,  $X = \text{F}$ ) und 40% (**12i**,  $X = \text{F}$ ).

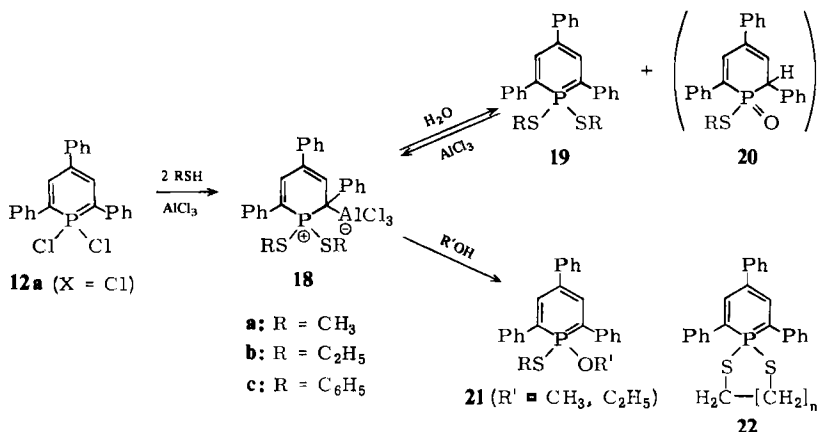
Trotz der großen thermischen Beständigkeit im Gaszustand (siehe Massenspektren S. 399) lassen sich bei **12a** ( $X = \text{F}$ ) die Fluoratome in Benzol nach Zugabe einiger Tropfen Trifluoressigsäure mit Methanol durch  $\text{OCH}_3$ -Reste zu **12a** ( $X = \text{OCH}_3$ ) austauschen. Die 1,1-Difluoride **12i** und **j** mit einer Methyl- oder Benzylgruppe an C-4 sind gegen Säuren jedoch sehr empfindlich.

## e) Ersatz von Halogen durch Alkylthio- oder Arylthiogruppen

Aus den 1,1-Dihalogen- $\lambda^5$ -phosphorinen **12a** erhält man mit Alkanthiolen in Gegenwart von Lewis-Säuren die 1,1-Bis(alkylthio)- $\lambda^5$ -phosphorine **19a, b**. Trifluoressigsäure eignet sich nicht, wohl aber Zinkchlorid, besser Aluminiumchlorid. Auf diesem Wege wurde erstmalig auch 2,4,6-Triphenyl-1,1-bis(phenylthio)- $\lambda^5$ -phosphorin (**19c**) aus **12a**

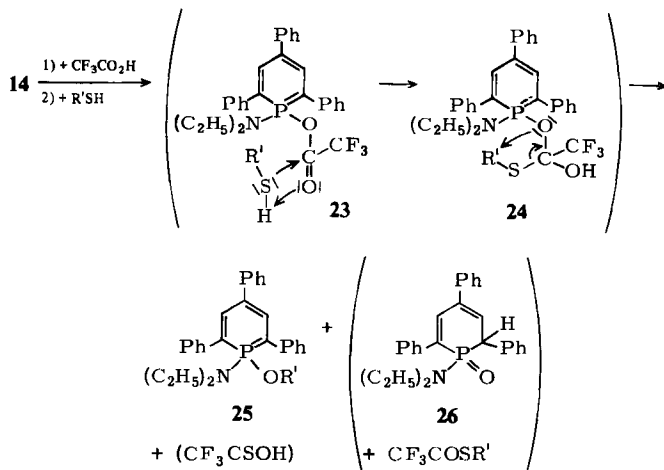
<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> K. Dimroth, W. Kraft und K.-H. Wolf, Nitro Compounds, Proceedings of the Internat. Symp., Polish Acad. Sciences, Warszawa, Pergamon Press, Oxford, London, Edingburgh, New York, Paris, Frankfurt 1964. – <sup>15b)</sup> K. Dimroth und K.-H. Wolf, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Vol. 3, S. 357, Academic Press, New York 1964.

erhalten, das nicht aus **14** durch  $\text{NR}_2/\text{S}$ -Phenyl-Austausch zugänglich ist, da es bereits bei 15 min Erhitzen in Benzol wieder vollständig unter Abspaltung von Diphenyldisulfid zu **11a** reduziert wird. Zwischenprodukt dieser Reaktionen ist das sowohl aus **12a** als auch aus **19** mit  $\text{AlCl}_3$  zugängliche innere Salz **18**, das mit Wasser wieder **19** (und durch  $\text{SR}/\text{OH}$ -Austausch in Analogie zu **3** → **4** polare Produkte **20**), mit Alkoholen die gemischt  $\text{SR}, \text{OR}'$ -substituierten  $\lambda^5$ -Phosphorine **21** ergibt.



Die 1,1-Bis(alkyl- bzw. -arylthio)- $\lambda^5$ -phosphorine **19** sind bei Raumtemp. beständige, nichtfluoreszierende gelbe Verbindungen. Beim Erwärmen spalten sie je nach ihrer Konstitution leicht unter Rückbildung des  $\lambda^3$ -Phosphorins Dialkyl- bzw. Diaryldisulfid ab. Besonders leicht verläuft die thermische Rückspaltung von **19c** und den 6- und 7-gliedrigen Spiroverbindungen **22** (n = 2 und 3), während die 5-Ringspiroverbindung **22** (n = 1) – wie auch das Massenspektrum zeigt – thermisch wesentlich beständiger ist.

Sehr eigenartig ist ein mit Alkanthiolen in Gegenwart von Trifluoressigsäure wiederholt beobachteter P – SR'/OR'-Austausch, der – ohne Gegenwart des Alkohols R'OH –

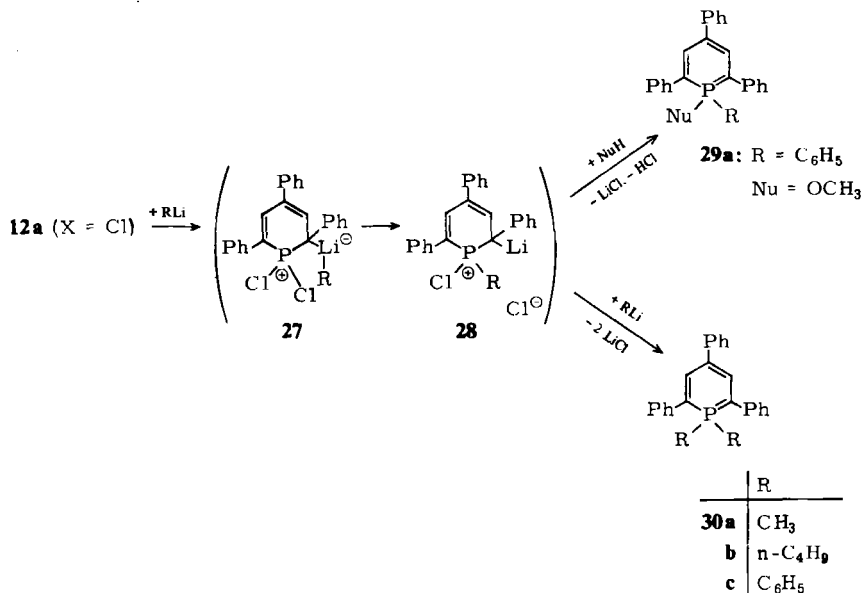




bei der Umsetzung von **14** mit Alkanthiolen neben **19** zu **25** (20–30%) und polaren Produkten (**26**) führt, wenn man die  $\text{NR}_2/\text{SR}'$ -Austauschreaktion mit Trifluoressigsäure katalysiert. Wir postulieren eine über **23** und **24** führende intramolekulare Umlagerung.

#### f) Ersatz durch Alkyl- und Arylreste mit Li- oder Mg-organischen Verbindungen

**12a** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) setzt sich in Benzol rasch mit lithium- oder magnesiumorganischen Verbindungen zu den 1,1-Dialkyl- und 1,1-Diaryl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen **30a–c** um. **30b** wurde nur als Öl erhalten.



Mit nur einem mol Phenyllithium entsteht aus **12a**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , 1-Chlor-1,2,4,6-tetra-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin, das wir nicht durch Chromatographie isolieren, jedoch durch Methanolyse unter Bildung des von *Merz*<sup>16)</sup> auf anderem Wege erhaltenen 1-Methoxy-1,2,4,6-tetra-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorins (**29a**) nachweisen konnten.

Da die primären Additionsprodukte erst mit wäßriger Säure oder Alkohol zersetzt werden müssen, um **29** oder **30** zu erhalten, muß nach *Hettche*<sup>17)</sup> das elektrophile Metallion zu einer nach **27** und **28** formulierten Zwischenverbindung addiert werden, aus der sich der Austausch des Chlor-Ions gegen das Carbanion am Phosphor vollzieht; **28** geht mit Methanol in **29** ( $\text{Nu} = \text{OCH}_3$ ), mit weiterem Phenyllithium durch erneuten Chlor/Carbanion-Austausch bei nachfolgender Hydrolyse in **30** über.

#### g) Arylierungen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren (Aluminiumchlorid)

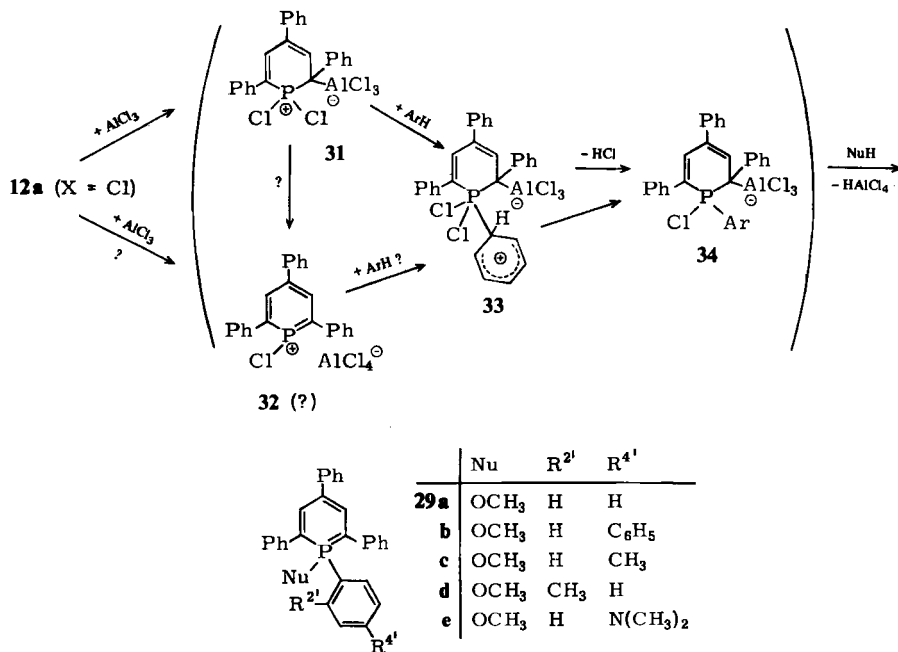
Erhitzt man **12a** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) mehrere Stunden in Benzol mit  $\text{AlCl}_3$  zum Sieden, dann läßt sich nach Methanolyse mit etwa 50proz. Ausb. 1-Methoxy-1,2,4,6-tetra-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**29a**) isolieren. Daneben findet man etwa 9% 1-(4-Biphenyl)-1-methoxy-

<sup>16)</sup> A. Merz, Dissertation, Univ. Würzburg 1969.

<sup>17)</sup> A. Hettche, Dissertation, Univ. Marburg 1971.

2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**29b**), dessen Ausbeute bei längerer Reaktionszeit größer wird und das als Folgeprodukt von 1-Chlor-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin mit  $\text{AlCl}_3$  und Benzol entsteht. Eine zweifache Arylierung am P-Atom (zu **30**) gelingt dagegen selbst mit elektronenreichen Arenen nicht.

Der Mechanismus der Arylierungsreaktion scheint auf den ersten Blick der von *Bode* und *Bach*<sup>18)</sup> beschriebenen Arylierung von 1,1,3,3,5,5-Hexachlorocyclotriposphazenen mit Benzol und Aluminiumchlorid analog zu sein, bei der ein Kation (analog **32**) als Zwischenprodukt angenommen wird, bei dem aber beide Chloratome an einem P-Atom durch Arylgruppen ersetzt werden. Die Cyclophosphazene sind jedoch elektronenarme, die  $\lambda^5$ -Phosphorine dagegen elektronenreiche Heterocyklen, welche die Lewis-Säure zunächst zu **31** addieren und dann über **33** (oder **32**) zu **34** aryliert werden, das schließlich mit Methanol **29** ergibt. Die Arylierung mit Benzol verläuft langsam, selbst nach 48stündigem Kochen sind mit der Methanolprobe noch etwa 20% **12a** (X = Cl) nachweisbar.



Arene mit Donator-Substituenten erhöhen die Arylierungsgeschwindigkeit. Toluol reagiert bereits nach 2 Stunden bei 80°C mit **12a** vollständig, wobei mit Methanol das Gemisch der Isomeren **29c** und **d**, die wir dünnschichtchromatographisch nicht trennen konnten, entsteht. **29d** war bereits auf anderem Wege dargestellt worden<sup>19)</sup>. Anisol eignet sich für die Arylierung nicht, da es mit  $\text{AlCl}_3$  zu Phenol gespalten wird und dann

<sup>18)</sup> H. Bode und H. Bach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 215 (1942); siehe auch M. Biddlestone und R. A. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2740; Zusammenfassung: H. R. Allcock, Phosphorus Nitrogen Compounds, Academic Press, New York und London 1972, insbes. S. 224 ff.

<sup>19)</sup> O. Schaffer und K. Dimroth, Chem. Ber. **108**, 3271 (1975).

mit **12a** (X = Cl) 1,1-Diphenoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**12a**, X = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gibt. *N,N*-Dimethylanilin reagiert mit **12a** (X = Cl) in Cyclohexan und AlCl<sub>3</sub> bereits bei Raumtemperatur. Nach der Methanolyse isoliert man 60% 1-(4-Dimethylaminophenyl)-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**29e**). Einige orientierende Versuche zeigten, daß **34** auch mit Phenol, Thiolen oder Aminen in z. T. stark fluoreszierende 1-substituierte 1-Aryl- $\lambda^5$ -phosphorine **29** (Nu = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SR', NR<sub>2</sub>', R<sup>2'</sup> = R<sup>4'</sup> = H) in nicht optimierten Ausbeuten zwischen 21–30% übergeführt werden kann.

Frau C. Helland danken wir für die Durchführung der Versuche mit 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- $\lambda^3$ - und - $\lambda^5$ -phosphorinen, Herrn Dr. S. Berger und Herrn A. Mbonimana für die Aufnahme und Interpretationshilfe bei einigen NMR-Spektren, Herrn Dr. K. Steinbach und Herrn K. Kunkel für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ein Stipendium für Herrn Dr. Kanter, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, ohne die wir sie nicht hätten durchführen können.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, unkorrigiert. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian Gerät S-60-T und XL-100-15. — <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P-NMR: Varian XL-100-15. Positive  $\delta$ -Werte liegen hierbei stets bei niedrigerem Feld als der Standard. — IR: Perkin-Elmer 521, Beckman IR 33. — UV/VIS: Beckman Acta V. — Massenspektren: Varian-MAT-711-Bremen, Atlas CH 4. — Quantitative Verbrennungsanalysen von der Zentralen Routine-Analytik des Fachbereichs Chemie und Labor Pascher, Bonn.

Lösungsmittel: Benzol: Filtration über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (basisch, Aktivität 1). Tetrachlorkohlenstoff, Ethanol, Cyclohexan, Methanol: nach Organikum<sup>20)</sup> oder analog Benzol. Acetonitril: Filtration über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (basisch/sauer, Aktivität 1).

Chromatographie an Kieselgel: Analytische Untersuchungen mit Dünnschichtkarten, Riedel-de Haën, mit Fluoreszenzindikator. Bei fast allen Trennungen bewährt sich Kieselgel, in einigen Ausnahmen Aluminiumoxid basisch. Säulenchromatographie: Kieselgel, Woelm, Eschwege, bei dem sich durch Wasserzusatz definierte Aktivitätsstufen einstellen lassen. Die günstigsten Lösungsmittelgemische werden mit DC-Karten ermittelt.

Die präparativen Trennungen erfolgten meist mit je 50 g Kieselgel (Merck, Darmstadt, mit 100 ml dest. Wasser angerührt) auf Glasplatten von 20 cm × 40 cm. Nach langsamer Trocknung werden die Platten je nach Trennproblem  $\frac{1}{2}$ –2 h bei 110°C im Trockenschrank aktiviert. Es können bis zu 500 mg Substanz in möglichst konzentrierter Lösung als schmale Startlinie pro Platte aufgetragen werden. Die Zonen werden abgekratzt und möglichst schnell mit unpolaren Lösungsmitteln eluiert, polare Zersetzungsprodukte bleiben am Kieselgel adsorbiert.

*Pyryliumsalze und  $\lambda^3$ -Phosphorine*: Alle  $\lambda^3$ -Phosphorine wurden nach Märkl<sup>21)</sup> aus den entsprechenden Pyryliumsalzen mit Tris(hydroxymethyl)phosphin oder mit Phosphonium-iodid dargestellt. Beschrieben sind die  $\lambda^3$ -Phosphorine **1a**, **b** und **11a–d**, **h–k**<sup>21, 22)</sup>. Neu dargestellt

<sup>20)</sup> Organikum, 9. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.

<sup>21)</sup> G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 947 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 944 (1967).

<sup>22)</sup> G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 475 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 458 (1967); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, *Angew. Chem.* **79**, 725 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 711 (1967); K. Dimroth und W. Mach, *Angew. Chem.* **80**, 489 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 460 (1968); P. Kieselack, C. Helland und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **108**, 3656 (1975).

wurden **1c** und **11e–g**, wobei die (4-Fluorphenyl)pyrylium-tetrafluorborate in Anlehnung an Lit.<sup>23)</sup> aus dem aromatischen Aldehyd und Keton im Molverhältnis 1:2 durch 6stdg. Erhitzen in Bortrifluorid-etherat auf 80°C und Fällen mit Ether erhalten wurden. Sie wurden nach Waschen mit Ether und Trocknen ohne weitere Reinigung mit  $\text{PH}_4\text{I}$  umgesetzt.

**2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxyphenyl)phosphorin (1c)** wird aus dem entsprechenden Pyrylium-tetrafluorborat mit Tris(hydroxymethyl)phosphin erhalten. Ausb. 40%, Schmp. 116°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.90$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 6$  Hz); 7.50 und 7.00 (4H, AB-Spektrum); 3.86 (3H, s); 1.53 ppm (18H, d,  $^4J_{\text{P-H}} = 2$  Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{OP}$  (314.4) Ber. C 76.40 H 8.66 Gef. C 76.19 H 8.57

**2,6-Di-tert-butyl-4-(4-hydroxyphenyl)phosphorin**: Bildung durch eine bisher unbekannte Umwandlung einer funktionellen Gruppe eines  $\lambda^3$ -Phosphorins ohne Angriff am P-Atom aus 3.4 g **1c** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.5 ml  $\text{BBr}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$ : 2.13 g (70%) farblose Blättchen vom Schmp. 141°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.90$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 7$  Hz); 7.47 und 6.94 (4H, dd,  $J_{\text{H-H}} = 9$  Hz, AB-Spektrum); 4.7 (1H, breit); 1.52 ppm (18H, d,  $^4J_{\text{P-H}} = 1.5$  Hz). — IR (KBr):  $3605\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{OP}$  (300.4) Ber. C 75.96 H 8.39 Gef. C 75.33 H 8.32

In 10proz. Natriummethylat-Lösung entsteht mit Methyljodid (3 h Rückflußkochen) wieder **1c**, Ausb. 30%.

**4-(4-Acetoxyphenyl)-2,6-di-tert-butylphosphorin**: Schmp. 127°C, Ausb. 84%, aus vorstehendem 4-Hydroxyphenylphosphorin durch Kochen mit Natriumacetat/Acetanhydrid. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.92$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 7$  Hz); 7.60 und 7.16 (4H, dd,  $^2J_{\text{H-H}} = 9$  Hz, AB-Spektrum); 2.32 (3H, s); 1.53 ppm (18H, d,  $^4J_{\text{P-H}} = 2$  Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$  (342.4) Ber. C 73.65 H 7.95 Gef. C 73.70 H 7.85

**2-tert-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylphosphorin**: Aus dem Pyryliumsalz mit Tris(hydroxymethyl)phosphin in 30proz. Ausb. als gelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.70$ – $6.85$  (9H, m); 3.70 (3H, s); 1.55 ppm (9H, s).

**4-(4-Fluorphenyl)-2,6-diphenylphosphorin (11e)**: Aus 50 mmol 4-(4-Fluorphenyl)-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluorborat (aus 0.25 mol 4-Fluorbenzaldehyd, 0.50 mol Acetophenon und 0.30 mol Bortrifluorid-etherat mit 52% Ausb.) mit 92 mmol  $\text{PH}_4\text{I}$  und 3 g  $\text{CaCO}_3$  in 400 ml n-Butanol. Ausb. 8.8 g (51%), Schmp. 144–147°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 8.00$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 6$  Hz); 6.90–7.80 ppm (14H, m). — MS:  $m/e = 342$  (100%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{FP}$  (342.3) Ber. C 80.69 H 4.71 Gef. C 80.62 H 4.61

**2,6-Bis(4-fluorphenyl)-4-phenylphosphorin (11f)**: Aus 21 mmol 2,6-Bis(4-fluorphenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluorborat (aus 0.25 mol Benzaldehyd, 0.50 mol 4-Fluoracetophenon und 0.30 mol Bortrifluorid-etherat, Ausb. 47%) mit 0.50 mmol  $\text{PH}_4\text{I}$  und 2 g  $\text{CaCO}_3$  in 150 ml n-Butanol. Ausb. 4.40 g (58%), Schmp. 152–153°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 8.00$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 6$  Hz); 6.9–7.8 ppm (13H, m). — MS:  $m/e = 360$  (100%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{P}$  (360.3) Ber. C 76.66 H 4.20 Gef. C 76.60 H 3.98

**2,4,6-Tris(4-fluorphenyl)phosphorin (11g)**: Aus 50 mmol 2,4,6-Tris(4-fluorphenyl)pyrylium-tetrafluorborat (aus 0.25 mol 4-Fluorbenzaldehyd, 0.50 mol 4-Fluoracetophenon und 0.30 mol Bortrifluorid-etherat mit 51% Ausb.) mit 92 mmol  $\text{PH}_4\text{I}$  und 3 g  $\text{CaCO}_3$  in 400 ml n-Butanol. Ausb. 7.2 g (38%), Schmp. 186–187°C, schwer löslich in Benzol. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 8.00$  (2H, s,  $^3J_{\text{P-H}} = 6$  Hz); 6.9–7.9 ppm (12H, m). — MS:  $m/e = 378$  (100%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{P}$  (378.3) Ber. C 73.01 H 3.73 Gef. C 73.10 H 3.63

<sup>23)</sup> R. Lombard und J. P. Stephan, Bull. Soc. Chim. France 1958, 1458.

Phosphinsäuren **4a-c**2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1-hydroxy-1-oxo- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**4a**)

a) Zu 1.00 mmol (0.264 g) **1a** in 25 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  tropft man unter trockenem  $\text{N}_2$  1.00 mmol (0.160 g)  $\text{Br}_2$  in 5 ml  $\text{CCl}_4$ . Die tiefrote Lösung ( $\lambda_{\text{max}}$  370 und 470 nm), deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sich nicht von dem von **1a** unterscheidet, wird i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende rote Öl entfärbt sich unter  $\text{HBr}$ -Entwicklung mit Wasser und kristallisiert mit Methanol: 0.140 g (47%), Schmp. 203°C.

b) Die gleiche Phosphinsäure **4a** entsteht aus 2.00 mmol (0.528 g) **1a** in 10 ml Aceton mit 10 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung, wobei 0.520 g (86%) farblose Prismen vom Schmp. 203°C (Umwandlungspunkt bei 117°C) ausfallen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.2 (1H, s, OH); 6.63 (1H, dd,  $^3J_{\text{F-H}} = 36.5$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz, 3-H); 5.92 (1H, okt,  $^3J_{\text{F-H}} = 22$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz); 2.15 (1H,  $^2J_{\text{F-H}} = 24$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz); 1.34 (9H, s); 1.15 (9H, s); 1.10 ppm (9H, s). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (Pyridin, gegen 85proz. Phosphorsäure):  $\delta$  = 33 ppm mit  $J_{\text{P-H}}$  wie oben. – IR (KBr): 2980, 2300, 1170  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 237 ( $\epsilon$  = 3000), 275 nm (4075). – MS:  $m/e$  = 595 ( $2\text{M}^+ - \text{H}$ , 20%), 297 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ , 10), 241 (100), 226 (90).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$  (298.4) Ber. C 68.76 H 10.47 Gef. C 68.10 H 10.50

2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1-methoxy-1-oxo- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**5a**): Aus 2 mmol (1.49 g) **4a** in 20 ml feuchtem Methanol mit frischem Diazomethan. Nach Chromatographieren an Kieselgel aus Benzol/Ethylacetat (2:1) 0.850 g (54%), Schmp. 51°C. Es entsteht nur ein Enantiomerenpaar, nach der größeren  $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung an C-5/6 das *Z*-Isomere.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 6.52 (1H, dd,  $^3J_{\text{F-H}} = 36$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 5.75 (1H, okt,  $^3J_{\text{F-H}} = 23$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 3.54 (3H, d,  $^3J_{\text{F-H}} = 11$  Hz); 1.99 (1H, dd,  $^2J_{\text{F-H}} = 23$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 1.29 (9H, s); 1.08 (9H, s); 1.07 ppm (9H, s). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (Pyridin):  $\delta$  = 39.8 ppm (11 Linien). – MS:  $m/e$  = 312 (3%), 297 (3), 256 (100), 241 (98). – IR (KBr): 2900, 1200  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 247 (3300), 278 nm (34600).

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}$  (312.4) Ber. C 69.20 H 10.65 Gef. C 69.04 H 10.60

Den gleichen Methylester **5a** (*Z*) erhält man, wenn man 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**12I**, X =  $\text{OCH}_3$ ) bei  $-70^\circ\text{C}$  mit  $\text{BBr}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hydrolysiert.

2,6-Di-*tert*-butyl-1-hydroxy-1-oxo-4-phenyl- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**4b**): Wie **4a** nach b) durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation von **1b** mit 92% Ausb. erhalten, Schmp. 169°C. Die gleiche Phosphinsäure gewinnt man auch aus 2,6-Di-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy-4-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin durch  $\text{BBr}_3$ -Hydrolyse bei  $-70^\circ\text{C}$ . Die Struktur ist durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gesichert.

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$  (318.4) Ber. C 71.67 H 8.55 Gef. C 70.98 H 8.36

2,6-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-oxo-4-phenyl- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**5b**): Darstellung mit Diazomethan, Ausb. 92% *Z/E*-Gemisch. Nur eine Form, **5b** (*Z*), entsteht jedoch aus 2,6-Di-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy-4-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin mit  $\text{BBr}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$ . Ausb. 35%, Schmp. 106–107°C; sterische Zuordnung aufgrund von  $^3J_{\text{H-H}}$  von 5-, 6-H: **5b** (*Z*)  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, **5b** (*E*)  $^3J_{\text{H-H}} = 3$  Hz.

2,6-Di-*tert*-butyl-1-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-1-oxo- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**4c**): Wie vorstehend durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation von **1c** mit 90% Ausb., Schmp. 176–178°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 7.33 und 6.90 (4H, dd, AB-Teile,  $J_{\text{H-H}} = 9$  Hz); 6.75 (1H, q,  $^3J_{\text{F-H}} = 36$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 6.16 (1H, okt,  $^3J_{\text{F-H}} = 22$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz); 3.83 (3H, s); 2.44 (1H, q,  $^2J_{\text{F-H}} = 24$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz); 1.38 (9H, s); 1.22 ppm (9H, s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$  (348.4) Ber. C 68.94 H 8.39 Gef. C 69.13 H 8.33

2,6-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**5c**) wird als *E/Z*-Gemisch mit Diazomethan erhalten und durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel getrennt.

**5c** (*Z*): (Zuordnung aus  $^3J_{H-H}$  von 6-H):  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.23$  (2H,  $^3J_{H-H} = 9$  Hz) u. 6.79 (2H,  $^3J_{H-H} = 9$  Hz, AB-Spektrum); 6.67 (1H, q,  $^3J_{F-H} = 36$ ,  $^4J_{H-H} = 2$  Hz); 6.04 (1H, okt,  $^3J_{F-H} = 22$ ,  $^4J_{H-H} = 2$ ,  $^3J_{H-H} = 6$  Hz); 3.77 (3H, s); 3.63 (3H, d,  $^3J_{F-H} = 12$  Hz); 2.20 (1H, q,  $^2J_{F-H} = 25$ ,  $^3J_{H-H} = 6$  Hz); 1.25 (9H, s); 1.19 ppm (9H, s). — MS:  $m/e = 362$  ( $M^+$ , 15%), 306 (100), 391 (30).

**5c** (*E*):  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.17$  (2H,  $^3J_{H-H} = 9$  Hz) und 6.78 (2H,  $^3J_{H-H} = 9$  Hz, AB-Spektrum); 6.64 (1H, q,  $^3J_{F-H} = 36$ ,  $^4J_{H-H} = 2$  Hz); 6.05 (1H, okt,  $^3J_{F-H} = 20$ ,  $^4J_{F-H} = 2$ ,  $^3J_{H-H} = 3$  Hz); 3.75 (3H, s); 3.60 (3H, d,  $^3J_{F-H} = 11$  Hz); 2.58 (1H, q,  $^3J_{F-H} = 25$ ,  $^3J_{H-H} = 3$  Hz); 1.30 (9H, s); 1.20 ppm (9H, s). — MS:  $m/e = 362$  ( $M^+$ , 5%), 347 (2), 338 (8), 322 (3), 306 (100).

1,1,4-Tribrom-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien: Setzt man die bei **4a** unter a) beschriebene Bromierung fort, so fällt nach Eintropfen von etwa 1.5 mmol  $Br_2$  in 5 ml  $CCl_4$  eine tief gelbe Substanz aus. Man gibt 20 ml Petrolether (40–60°C) zu, filtriert unter  $N_2$  und wäscht zweimal mit je 5 ml Petrolether: 0.315 g (62%), Schmp. 130°C (Zers.). —  $^1H$ -NMR (in flüssigem  $SO_2$  unter  $N_2$ ):  $\delta = 6.96$  (2H, d,  $^3J_{F-H} = 55$  Hz); 1.13 (18H, s); 0.75 ppm (9H, s). —  $^{31}P$ -NMR (in flüssigem  $SO_2$  gegen 85proz. Phosphorsäure):  $\delta = 2.75$  ppm (t,  $^3J_{F-H} = 55$  Hz).

$C_{17}H_{29}Br_3P$  (504.2) Ber. C 40.50 H 5.80 Br 47.55 Gef. C 40.09 H 5.50 Br 47.77

Umsetzungen mit rotem Phosphor: 0.50 g (1 mmol) des obigen Tribromids liefern mit 0.31 g (10 mmol) rotem Phosphor nach 5 min Rückflußkochen in 3 ml trockenem Chloroform nach Zugabe von 10 ml Benzol, Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels sowie Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 0.12 g (45%) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphorin (**1a**).

Umsetzen mit Methylmagnesiumiodid: 0.504 g (1.0 mmol) des obigen Tribromids ergeben durch Zutropfen von 4 mmol Methylmagnesiumiodid in 10 ml Ether, wobei sich die Substanz löst, nach Hydrolyse mit 30 ml Wasser, Ausschütteln mit Ether und Abdampfen des Lösungsmittels 0.135 g (51%) **1a**.

Hydrolyse: 0.50 g (1 mmol) des obigen Tribromids werden in 10 ml Ethylenchlorid gelöst und 5 h an der Luft stehengelassen. Nach Füllen mit überschüssigem Ether 0.22 g (46%) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-pyrylium-perbromid, Schmp. 209°C.

$C_{17}H_{29}Br_3O$  (489.2) Ber. C 41.73 H 5.98 Br 49.01 Gef. C 41.77 H 5.98 Br 47.89

2,6-Di-*tert*-butyl-1-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien (**4c**, OH statt  $OC_4H_9$ ): 2.5 mmol (0.960 g) **1c** in 60 ml Dichlormethan bleiben bei –70°C mit 0.5 ml  $BBr_3$  55 h stehen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird mit 100 ml Ether verdünnt, mit 100 ml 1 N NaOH ausgezogen und nach Ansäuern ausgeethert: 0.32 g (38%) farblose Kristalle (aus Eisessig/Wasser), Schmp. 245°C (Zers.).

Methylieren (0.50 mmol, 0.174 g) durch 30 min Kochen in Methanol unter Zugabe von 0.5 mmol Natriummethylat mit 0.5 g Methyljodid liefert den nach  $^1H$ -NMR mit **5c** (*Z*) identischen Methyl ester.

#### 4-Chlor- und 4-Hydroxyphosphinsäuren **7** und **9**

2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,4-dichlor-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien (**7**): In die Lösung von 2.0 mmol (0.528 g) **1a** in 30 ml  $CCl_4$  leitet man bis zur Sättigung unter  $N_2$  trockenes  $Cl_2$  ein; das ausfallende gelbe Öl kristallisiert beim Stehenlassen an feuchter Luft: 0.185 g (26%) gelbliche Kristalle, Schmp. 77–78.5°C. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.40$  (2H, d,  $^3J_{F-H} = 39$  Hz); 1.45

(18 H, s); 1.18 ppm (9 H, s). — IR (KBr): 1230, 1340, 1380  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $m/e = 350$  ( $M^+$ , 1%), 315 (25), 317 (10), 297 (25), 294 (40), 292 (26), 280 (35), 265 (100).

$C_{17}H_{29}Cl_2OP$  (351.3) Ber. C 58.12 H 8.32 Cl 20.18 Gef. C 58.43 H 7.97 Cl 20.19

2,4,6-Tri-tert-butyl-4-chlor-1-ethoxy-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien (**8**): Aus der mit Chlor gesättigten  $CCl_4$ -Lösung von **7** durch Eintropfen von 10proz. Natriumethylatlösung nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigsäure-ethylester (3:1) in farblosen Prismen, Schmp. 155°C (ab 145°C Sublimation), Ausb. 35%.

$C_{19}H_{34}ClO_2P$  (360.9) Ber. C 63.22 H 9.49 Gef. C 63.55 H 9.51

2,4,6-Tri-tert-butyl-1,4-dihydroxy-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien (**9**): Zu einer Mischung aus je 1 ml konz. Salpetersäure und Schwefelsäure in 2 ml Eisessig tropft man bei 0°C 50 mmol (1.32 g) **1a** in 15 ml Eisessig, verdünnt mit 200 ml Wasser, gibt  $NaHCO_3$  zu, bis kein  $CO_2$  mehr entweicht und erhält aus der Etherphase 0.16 g (11%) **4a**. Man bringt mit konz. Salzsäure auf pH 1 und ethert erneut aus. Nach Abdampfen des Ethers gelbes Öl, das allmählich kristallisiert. 0.360 g (25%) **9**, Schmp. 167°C.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.95$  (1H, verschwindet mit  $D_2O$ ); 6.58 (2H, d,  $^3J_{P-H} = 36$  Hz); 1.23 (1H, s); 1.44 (18H, s); 1.12 ppm (9H, s). —  $^{31}P$ -NMR (Pyridin):  $\delta = 16.35$  ppm.

$C_{17}H_{31}O_3P \cdot 2H_2O$  (321.4) Ber. C 63.32 H 10.03 Gef. C 62.95 H 10.32

2,4,6-Tri-tert-butyl-4-hydroxy-1-methoxy-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien (**10**,  $R' = CH_3$ ): Aus 10 mmol (1.66 g) **9** in 50 ml Methanol mit Diazomethan in Ether: 0.112 g (68%), oder aus 2,4,6-Tri-tert-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin mit 70% Ausb. durch Oxidation mit Salpetersäure analog nachstehender Vorschrift. Farblose Nadeln, die dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Methanol (7:1) in die *Z/E*-Isomeren getrennt werden.

**10** (*Z*) ( $R' = CH_3$ ): Schmp. 288°C (Zers.), Zuordnung aufgrund des  $OCH_3$ -Signals bei höherem Feld<sup>24</sup>). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.69$  (2H, d,  $^3J_{P-H} = 37$  Hz); 3.56 (3H, d,  $^3J_{P-H} = 12$  Hz); 2.03 (1H, s); 1.41 (18H, s); 1.13 ppm (9H, s). — MS:  $m/e = 328$  (1%), 313 (1), 295 (1), 272 (100), 271 (16).

$C_{18}H_{33}O_3P$  (328.5) Ber. C 65.82 H 10.13 Gef. C 65.30 H 10.08

**10** (*E*) ( $R' = CH_3$ ): Schmp. 274°C (zugeschmolzenes Röhrchen). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.57$  (2H, d,  $^3J_{P-H} = 37$  Hz); 3.74 (3H, d,  $^3J_{P-H} = 11$  Hz); 1.88 (1H, s); 1.37 (18H, s); 1.05 ppm (9H, s). — MS:  $m/e = 328$  (2%), 313 (2), 310 (5), 295 (8), 272 (80), 271 (100).

$C_{18}H_{33}O_3P$  (328.5) Ber. C 65.82 H 10.13 Gef. C 65.73 H 9.73

Das gleiche Gemisch aus **10** (*Z* und *E*) (69%) erhält man aus **7**, wenn man nach beendetem Einleiten von  $Cl_2$  10proz. Natriummethylatlösung zugibt, 1 h rührt, filtriert und den Eindampfrückstand mit Ligroin kristallisiert.

2,4,6-Tri-tert-butyl-1-ethoxy-4-hydroxy-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien (**10**,  $R' = C_2H_5$ ): 0.36 g (1 mmol) **8** in 5 ml Methanol werden 1 h mit 5 ml 1 N NaOH gekocht. Danach wird mit Wasser versetzt, mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase abgetrennt, getrocknet und eingedampft: 0.29 g (85%) farblose Kristalle. Das gleiche *E/Z*-Gemisch **10** ( $R' = C_2H_5$ ) entsteht auch mit etwa 70% Ausb. aus 2,4,6-Tri-tert-butyl-1,1-diethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin analog nachstehender Oxidation mit Salpetersäure in Eisessig. Durch Dünnschichtchromatographie an Silicagel mit Benzol/Essigsäure-ethylester (5:1) wird getrennt; **10** (*Z*) läuft etwas schneller als **10** (*E*). Beide Substanzen werden aus Petrolether (40–60°C) umkristallisiert:

<sup>24</sup>) Siehe auch R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6098 (1958).

**10** ( $Z, R' = C_2H_5$ ): Subl. ab 180°C. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.7$  (2H, d,  $^3J_{P-H} = 37$  Hz); 2.4 (1H, breit, OH); 3.7 (2H, okt,  $^4J_{H-H} = 6$ ,  $^3J_{H-P} = 8$  Hz); 1.4 (21H, s); 1.05 ppm (9H, s). — MS:  $m/e = 342$  (3%), 327 (2), 324 (2), 320 (3), 309 (3), 286 (100), 285 (42).

$C_{19}H_{35}O_3P$  (342.5) Ber. C 66.58 H 10.30 Gef. C 65.71 H 10.27

**10** ( $E, R' = C_2H_5$ ): Subl. ab 190°C. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.55$  (2H, d,  $^3J_{P-H} = 36$  Hz); 4.1 (2H, okt,  $^4J_{H-H} = 6$ ,  $^3J_{H-P} = 8$  Hz); 2.4 (1H, breit, OH); 1.45 (3H, s); 1.4 (18H, s); 1.01 ppm (9H, s). — MS:  $m/e = 342$  (2%), 324 (8), 309 (10), 285 (100).

$C_{19}H_{35}O_3P$  (342.5) Ber. C 66.58 H 10.30 Gef. C 65.74 H 10.17

#### Salpetersäure-Oxidation von 1,1-Dialkoxy- $\lambda^5$ -phosphorinen

**2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-1-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-1-oxo-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien:** Zu 0.37 g (1 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-1,1-dimethoxy-4-(4-methoxyphenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin in 20 ml Eisessig gibt man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 0.3 ml konz. Salpetersäure in 10 ml Eisessig, wobei sich die Lösung sofort tiefblau, jedoch bei beendeter Reaktion plötzlich gelb färbt. Mit 10 ml Wasser fallen 0.26 g (69%) des farblosen Esters, Schmp. 225°C (Zers.), aus. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.97$  und 6.54 (4H, dd des AB-Spektrums,  $^3J_{P-H} = 9$  Hz); 6.0 (2H, d,  $^3J_{P-H} = 35$  Hz); 5.60 (1H, s); 3.58 (3H, s); 3.10 (3H, d,  $^3J_{P-H} = 12$  Hz); 0.85 ppm (18H, s).

**2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-1-oxo-1-phenoxy-1 $\lambda^5$ -phospha-2,5-cyclohexadien** entsteht analog aus 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,1-diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin<sup>2)</sup> mit 19% Ausb., Schmp. 197°C. —  $^1H$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 7.6 - 6.9$  (9H, m); 6.50 (2H, d,  $^3J_{P-H} = 38$  Hz); 3.90 (3H, s); 1.46 ppm (18H, s).

#### 1,1-Dichloride **12** (X = Cl); allgemeine Vorschriften

a) Zu einer  $N_2$ -gesättigten Lösung von 1.0 mmol **11** in 75 ml absol.  $CCl_4$  werden langsam 1.2 mmol Chlor in 0.133 M  $CCl_4$ -Lösung getropft und anschließend mit einer Quecksilberniederdrucklampe 45 min belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelgelbes Öl, das manchmal unmittelbar weiter umgesetzt wird, manchmal zur Kristallisation und Reindarstellung des 1,1-Dichlorids gebracht wird.

b) Besser geeignet ist oft folgendes Verfahren: Die Lösung des  $\lambda^3$ -Phosphorins in  $N_2$ -gesättigtem  $CCl_4$  oder Benzol wird mit einem geringen Überschuß an Phosphorpentachlorid bei Raumtemp. gerührt. Dabei färbt sich die Lösung zunehmend gelb und das Phosphorpentachlorid löst sich auf. Die Reaktion wird — allenfalls unter Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe — solange fortgesetzt, bis ein Dünnschichtchromatogramm einer kleinen, mit Methanol versetzten Probe kein  $\lambda^3$ -Phosphorin mehr erkennen läßt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der schmierige Rückstand mit trockenem Acetonitril verrieben und durch Kühlen zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle wäscht man mit wenig Acetonitril (Tab. 2).

**1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (12a, X = Cl):** Aus 20 mmol (6.5 g) **11a**, 28 mmol  $PCl_5$  (2.85 g), 250 ml  $CCl_4$ , 50 ml Acetonitril nach 1 h Belichten. Der kristallisierte Rückstand wird bei 30°C in wenig  $CCl_4$  gelöst, die Lösung mit 50 ml Acetonitril versetzt und durch Anlegen von Vakuum gekühlt: 5.15 g (65%) Kristalle vom Schmp. 101 – 102°C.

$C_{23}H_{17}Cl_2P$  (395.3) Ber. C 69.89 H 4.33 Gef. C 69.27 H 4.49

**2,4,6-Tri-tert-butyl-1,1-dichlor- $\lambda^5$ -phosphorin (12l)<sup>25)</sup>:** Man rührt die Lösung von 1.0 mmol (263 mg) **11l** in 30 ml absol. Benzol mit 1.0 mmol (208 mg)  $PCl_5$  4 h bei 40 – 60°C, dampft im Rotationsverdampfer ein, versetzt mit Petrolether (40 – 60°C), filtriert und erhält aus wenig

<sup>25)</sup> Bearbeitet von C. Helland.



Tab. 2. Weitere 1,1-Dichlor- und 1,1-Dibrom- $\lambda^3$ -phosphorine 12

12 (X = Cl)	$\lambda^3$ -phosphorin	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) $\delta$ in ppm <sup>a)</sup> , $J$ in Hz; UV (Cyclohexan) in nm ( $\epsilon$ ); MS in $m/e$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
<b>b</b>	1,1-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diphenyl-	101–104	90	7.57 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 49$ ); 3.34 (3H, s), – UV: 404 (10300), – MS: 426 (2%), 424 (3), 389 (2), 354 (100)	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (425.3)	Ber. 65.94 4.65 Gef. 66.46 4.86
<b>c</b>	1,1-Dichlor-2,6-bis-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-	77–80	81	7.68 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 48$ ); 3.34 (6H, s), – UV: 404 (11700), – MS: 456 (4%), 454 (6), 419 (5), 384 (100)	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (455.4)	Ber. 65.94 4.65 Gef. 66.46 4.86
<b>d</b>	1,1-Dichlor-2,4,6-tris-(4-methoxyphenyl)-	139–141	89	7.57 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 49$ ); 3.34 (9H, s), – UV: 404 (10700), – MS: 486 (4%), 484 (6), 440 (2), 414 (100)	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}$ (485.4)	Ber. 64.05 3.50 Gef. 63.75 3.38
<b>f</b>	1,1-Dichlor-2,6-bis-(4-fluorphenyl)-4-phenyl-	134–140	81	7.58 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 48$ ), – MS: 430 (2.4%), 360 (100)	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{P}$ (431.3)	Ber. 64.05 3.50 Gef. 63.75 3.38
<b>g</b>	1,1-Dichlor-2,4,6-tris-(4-fluorphenyl)-	–	68	–	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{P}$ (449.2)	–
<b>j</b>	4-Benzyl-1,1-dichlor-2,6-diphenyl-	62	75	7.6–6.7 (17H, m); 3.4 (2H, d, $^5J_{\text{P-H}} = 2$ )	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{P}$ (409.3)	Ber. 70.42 4.68 Gef. 69.96 4.72
<b>12</b> (X = Br)						
<b>b</b>	1,1-Dibrom-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diphenyl-	80 (Zers.)	71	7.43 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 46$ ); 3.70 (3H, s) <sup>b)</sup> , – UV: 397 (6400)	–	–
<b>c</b>	1,1-Dibrom-2,6-bis-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-	70 (Zers.)	69	7.43 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 48$ ); 3.80 (6H, s) <sup>b)</sup> , – UV: 397 (7500)	–	–
<b>d</b>	1,1-Dibrom-2,4,6-tris-(4-methoxyphenyl)-	75 (Zers.)	93	7.57 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 48$ ); 3.37 (9H, s) <sup>b)</sup> , – UV: 403 (7800)	–	–

a) Multipletts der aromatischen H nicht aufgeführt.

b) In  $\text{CCl}_4$ .

Petrolether in der Kälte 102 mg (30%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100–130°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.65 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 55 Hz); 1.63 (18H, s); 1.26 ppm (9H, s). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.9 ppm gegen 85proz. Phosphorsäure. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> = 357 (6730), 259 nm (10145). – MS: m/e = 336 (7.4%) und 334 (M<sup>+</sup>, 11), 321 (28.6) und 319 (44.6), 264 (47.6), 249 (86).

*1,1-Dibromide 12 (X = Br); allgemeine Vorschriften:* Zu einer N<sub>2</sub>-gesättigten Lösung des λ<sup>3</sup>-Phosphorins **11** in absol. Tetrachlorkohlenstoff werden unter N<sub>2</sub> und strengem Feuchtheitsausschluß innerhalb 45 min 1.1 Moläquivv. Brom in Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 10 min wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und Acetonitril unter Kühlen im Eisbad zugegeben. Einige der Dibromide kristallisieren hierbei, sie werden unter N<sub>2</sub> abgesaugt und mit kaltem Acetonitril gewaschen. Meist wird während der Reaktion mit einer Tageslichtlampe bestrahlt, doch ist dieses nicht bei allen λ<sup>3</sup>-Phosphorinen erforderlich. Da sich sehr kleine Substanzproben der 1,1-Dibromide nicht unzersetzt an der Luft abwiegen und abfüllen lassen, wurden für die UV-Messungen unmittelbar λ<sup>3</sup>-Phosphorin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff gemischt und die Extinktionen gemessen, bis keine Änderung mehr eintrat (Tab. 2).

*1,1-Dibrom-2,4,6-triphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (12a, X = Br):* 2.0 mmol **11a** (650 mg) in 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> werden mit 2.2 mmol Brom in 20 ml CCl<sub>4</sub> und 10 ml Acetonitril 2 h mit einer 6V/35W-Glühlampe belichtet. Nach vollständigem Trocknen bleibt ein braunes Pulver zurück, das unter N<sub>2</sub> monatelang haltbar ist. Es zersetzt sich ab 60°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.53 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 48 Hz); 7.8–7.1 ppm (15H, m). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> = 398 nm (ε = 7300).

#### *Chemische Umsetzungen der 1,1-Dihalogenide 12 (X = Br, Cl)*

*Ersatz von Halogen durch Alkoxy- oder Aroxyreste, allgemeine Vorschrift:* In einem N<sub>2</sub>-gesättigten Gemisch von Benzol und dem betreffenden zu substituierenden Alkohol oder Phenol werden die 1,1-Dihalogen-λ<sup>5</sup>-phosphorine gelöst und so lange bei Raumtemp. gerührt, bis eine Probe keine Färbung mehr mit einer Methylithium-Lösung in Benzol ergibt. Man gibt KHCO<sub>3</sub> zu, rührt, filtriert, dampft ein, nimmt mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1 : 4) auf und filtriert über eine kleine Säule aus Kieselgel. Die stark fluoreszierende Fraktion wird i. Vak. eingengt und aus Ethanol/Methanol umkristallisiert (Tab. 3).

#### *Ersatz von Halogen durch sek. Aminogruppen*

a) *Ohne Säure-Katalyse:* 0.50 mmol **12a** (X = Cl) werden in N<sub>2</sub>-gesättigtem Acetonitril mit 20 Tropfen Diethylamin 30 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt.-Stufe IV) gefüllten Säule mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1 : 10) getrennt. Aus der ersten, grünfluoreszierenden Fraktion kristallisieren 65 mg (25%) *1,1-Bis(diethylamino)-2,4,6-triphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (14)*<sup>14</sup>.

b) *Mit Zinkchlorid als Katalysator:* 1.0 mmol **12a** (X = Cl) in 40 ml absol. N<sub>2</sub>-gesättigtem Benzol wird mit 4.0 mmol wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> und 5.0 mmol trockenem Diethylamin 2 h auf 40°C erwärmt. Nach dem Abkühlen filtriert man rasch über Kieselgel (Akt.-Stufe IV), trennt die fluoreszierende Zone ab und trennt weiter über Kieselgel-Dünnschichtplatten mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1 : 3). Die ersten beiden Fraktionen werden mit Essigester eluiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels mit Methanol kristallisiert.

1. Fraktion: 70 mg (22%) *2,4,6-Triphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin (11a)*.

2. Fraktion: 115 mg (24%) **14**.

c) *Mit Aluminiumchlorid als Katalysator:* 1.0 mmol **12a** (X = Cl) in 15 ml absol., luftfreiem Benzol wird 10 min mit 1.0 g sublimiertem AlCl<sub>3</sub> und dann 30 min mit 4.0 ml trockenem Diethylamin gerührt. Man gibt 20 ml Cyclohexan zu und schüttelt so lange mit Wasser, bis sich der schmierige Niederschlag gelöst hat. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisieren 120 mg (37%) **11a** direkt und 180 mg (38%) **14** nach plattenchromatographischer Trennung aus.

Tab. 3. 1,1-Dialkoxy(phenoxy)- $\lambda^5$ -phosphorine aus 12 (X = Br, Cl)

12	X	Reaktion mit	Produkt 12, X =	- $\lambda^5$ -phosphorin	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
a	Br	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl-	89	111 – 113	Lit. <sup>1)</sup>	Ber. 82,35 5,33
a	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,1-Diethoxy-2,4,6-triphenyl-	76	107	Lit. <sup>1)</sup>	Gef. 81,89 5,49
a	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,1-Diphenoxy-2,4,6-triphenyl-	57	154 – 156	C <sub>35</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> P (510,0)	Ber. 74,99 6,05
b	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	1,1-Dimethoxy-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diphenyl-	80	108 – 109	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> P (416,4)	Gef. 74,68 5,96
c	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	1,1-Dimethoxy-2,6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-	59	123 – 125	Lit. <sup>1)</sup>	
d	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	1,1-Dimethoxy-2,4,6-tris(4-methoxyphenyl)-	55	152 – 154 <sup>1)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> P (476,5)	Ber. 70,58 6,13
e	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	4-(4-Fluorphenyl)-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-	65	103 – 104	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> FO <sub>2</sub> P (404,4)	Gef. 70,21 6,06
f	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	2,6-Bis(4-fluorphenyl)-1,1-dimethoxy-4-phenyl-	60	162 – 163	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (422,1)	Ber. 74,25 5,48
g	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	2,4,6-Tris(4-fluorphenyl)-1,1-dimethoxy-	62	178 – 180	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 7,74 (2H, d), <sup>2</sup> J <sub>F-P-H</sub> = 36 Hz); 2,98 ppm (6H, d), <sup>3</sup> J <sub>F-P-H</sub> = 14 Hz)	Gef. 74,44 5,42
l	Cl	CH <sub>3</sub> OH	OCH <sub>3</sub>	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,1-dimethoxy-	90	86	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> P (326,5)	Ber. 71,09 5,01
							Lit. <sup>2)</sup>	Gef. 71,16 4,87
								Ber. 69,90 10,81
								Gef. 69,52 10,66

### Reaktionen von 14 mit Thiophenol<sup>4)</sup>

1. Führt man die Reaktion nach der auf S. 419 unter B) angegebenen Vorschrift mit 2.5 mmol **14**, 10 mmol (1.1 g) Thiophenol, 80 ml Benzol und 6.0 mmol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in 20 ml Benzol in der Weise aus, daß man nach je 10 min 5% der  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  zusetzt und 2 h unter Rückfluß kocht, so erhält man nach Chromatographie auf Kieselgelplatten mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1:5) drei Fraktionen:

- a) 170 mg (21%) **11a**.
- b) 102 mg (19%) *Diphenyldisulfid*.
- c) *1-Diethylamino-1-phenoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin*.

2. 1.0 mmol **14** (470 mg) werden mit 2.2 mmol (4 ml) Thiophenol und 2.2 mmol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  16 h bei Raumtemp. gerührt. Die dünn-schichtchromatographische Trennung, wie unter 1. angegeben, ergab hauptsächlich *1-Diethylamino-1-phenoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* vom Schmp. 114–115°C; 190 mg (41%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.80$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 35$  Hz); 6.9–7.5 (15H, m); 6.70 (5H, s); 2.92 (4H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$ ,  $^3J_{\text{P-H}} = 11$  Hz); 0.65 ppm (6H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 406$  (17000), 310 (19800), 267 nm (21300). — MS:  $m/e = 489$  ( $\text{M}^+$ , 67%).  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NOP}$  (489.6) Ber. C 80.96 H 6.59 Gef. C 80.96 H 6.40

### Umsetzungen von 14 mit Methanol und $\text{AlCl}_3$

*1-Diethylamino-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**12a**, X =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{OCH}_3$ ): 0.50 mmol **14** in 70 ml absol.  $\text{N}_2$ -gesättigtem Benzol werden mit 1.5 mmol sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  versetzt, wodurch die Fluoreszenz verschwindet und ein schmieriger Niederschlag ausfällt. Man rührt 2 h nach Zugabe von 4.0 mmol Methanol, 10 min mit 1.0 ml Diethylamin, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Die Dünnschichtchromatographie liefert 68 mg (32%) der gelben Substanz vom Schmp. 83–86°C<sup>13,17</sup>.

*1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**12a**, X =  $\text{OCH}_3$ ): Man rührt 100 mg (0.23 mmol) des vorstehenden Phosphorins zunächst nach Zusatz von 1.0 mmol  $\text{AlCl}_3$  in 30 ml Benzol mit 1.0 ml Methanol 10 h, dann mit 10 ml Methanol und 0.5 g  $\text{NaHCO}_3$  noch 15 min bei Raumtemp. und arbeitet dünn-schichtchromatographisch auf. Ausb. 40% (38 mg) vom Schmp. 112°C<sup>11</sup>. Das Produkt entsteht auch direkt aus **14**, wenn man 1.0 mmol mit 3.0 mmol  $\text{AlCl}_3$  in 70 ml luftfreiem Benzol 10 min rührt, danach 3.0 ml Methanol zugibt und 12 h bei Raumtemp. rührt. Die Aufarbeitung mit 20 ml Methanol, 1 g  $\text{NaHCO}_3$ , Filtrieren, Einengen und Chromatographieren ergibt 130 mg (33%) **12a** (X =  $\text{OCH}_3$ ).

*1-Dimethylamino-1-fluor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**12a**, X = F und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ): In 70 ml absol., luftfreiem Benzol löst man 0.52 mmol 1,1'-Bis(dimethylamino)-2,2',4,4',6,6'-hexaphenyl-1,1'-oxydi- $\lambda^5$ -phosphorin<sup>14</sup>), gibt 1.25 mmol Bortrifluorid-etherat hinzu, sodann 20 Tropfen flüssiges Methanthiol und rührt 6 h bei Raumtemp. Danach fügt man 1.0 ml Dimethylamin hinzu, filtriert nach 10 min, dampft im Rotationsverdampfer ein und filtriert über eine kleine Kieselgel-Säule mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1:3). Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisieren 180 mg (90%) der hellgelben Fluorverbindung vom Schmp. 105–108°C aus.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.87$  (2H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 37$ ,  $^4J_{\text{F-H}} = 6$  Hz); 7.3–7.0 (15H, m); 2.10 ppm (6H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 10$  Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , protonenentkoppelt):  $\delta = 56.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-F}} = 1015$  Hz) (gegen 85proz. Phosphorsäure). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , protonenentkoppelt):  $\delta = 29.3$  ppm (gegen  $\text{CFCl}_3$ ) ( $^1J_{\text{P-F}} = 1015$  Hz). — UV (Aceton):  $\lambda_{\text{max}} = 390$  nm ( $\epsilon = 20000$ ). — MS:  $m/e = 387$  (100%), 343 (10), 293 (5).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FNP}$  (387.4) Ber. C 77.50 H 5.98 Gef. C 77.04 H 5.96

*1-Diethylamino-1-fluor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**12a**, X = F und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) wird analog aus 1.0 mmol **14**, 2.35 mmol Bortrifluorid-etherat, 20 Tropfen flüssigem Methanthiol, jedoch noch

zusätzlich mit 2 Tropfen Eisessig, erhalten. Aus Acetonitril 400 mg (96%) hellgelbe Fluorverbindung, Schmp. 158–159°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.9$  (2H, 2d,  $^3J_{\text{P-H}} = 37$ ,  $^4J_{\text{F-H}} = 6$  Hz); 7.0–7.5 (15H, m); 2.64 (4H, 2q,  $^3J_{\text{P-H}} = 11$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 0.65 ppm (6H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 56.1$  ppm (gegen 85proz. Phosphorsäure) ( $^1J_{\text{P-F}} = 1010$  Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 29.3$  ppm (gegen  $\text{CFCl}_3$ ) ( $^1J_{\text{F-P}} = 1010$  Hz). – UV (Aceton):  $\lambda_{\text{max}} = 390$  nm ( $\epsilon = 18000$ ). – MS:  $m/e = 415$  (100%), 386 (5), 343 (10), 293 (5).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{FNP}$  (415.6) Ber. C 78.03 H 6.55 Gef. C 77.94 H 6.62

Die gleiche Verbindung entsteht auch zu 74%, wenn man 0.50 mmol **14** in 40 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Acetonitril mit 1.5 mmol  $\text{SbF}_3$  und 15 Tropfen  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  3 h unter Rückfluß kocht.

*Ersatz von Chlor oder Brom durch Fluoratome* (Tab. 4)

*Allgemeine Vorschrift A, mit Antimontrifluorid:* Das 1,1-Dibrom- oder 1,1-Dichlor- $\lambda^3$ -phosphorin **12** ( $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ) wird in  $\text{N}_2$ -gesättigtem absol. Tetrachlorkohlenstoff (oder Benzol) gelöst und mit überschüssigem  $\text{SbF}_3$  gerührt. Man filtriert, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1:3) auf und gibt über eine Säule aus Kieselgel, Akt.-Stufe IV. Einengen i. Vak. und Zusetzen von Ethanol zu der schwach gelben Lösung führt meist rasch zu hellgelben Kristallen, die aus Acetonitril umkristallisiert werden.

*Allgemeine Vorschrift B, mit Bortrifluorid-etherat und Methanthiol:* Das in absol. Benzol gelöste **12** ( $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ) versetzt man mit einem 2.2-fachen Überschuß an Bortrifluorid-etherat und Methanthiol und rührt so lange bei Raumtemp., bis eine Probe mit Methanol keine gelbgrüne Fluoreszenz des 1,1-Dimethoxy- $\lambda^3$ -phosphorins mehr gibt. Dann engt man auf 20 ml ein, filtriert über eine Kieselgelsäule, Akt.-Stufe IV, mit Benzol, engt ein, versetzt mit Methanol oder Ethanol, kühlt und kristallisiert aus Acetonitril um.

*Allgemeine Vorschrift C, mit Silbertetrafluoroborat*

a) **12** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) wird in Benzol mit dem 2.2-fach molaren Überschuß  $\text{AgBF}_4$  1 h bei Raumtemp. gerührt. Man schüttelt mit Wasser durch, trocknet die Benzolphase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , verdampft das Lösungsmittel und kristallisiert durch Zusatz von Methanol.

b) In einer „Eintopfreaktion“ wird **11** in Benzol zu **12** ( $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ) umgesetzt, die Lösung dann sofort mit dem 2.2-fach molaren Überschuß an  $\text{AgBF}_4$  versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung schüttelt man kurz mit etwas (1.0 mmol) Pyridin oder Diethylamin durch und gibt sofort über eine Säule aus Kieselgel, Akt.-Stufe IV oder V, mit Benzol als Laufmittel. Einengen der Lösung i. Vak. und Zusetzen von Methanol führt beim Abkühlen zum Kristallisieren des 1,1-Difluorids **12** ( $\text{X} = \text{F}$ ).

*Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butyl-1,1-difluor- $\lambda^3$ -phosphorin (121,  $\text{X} = \text{F}$ ) mit Methanol*

a) 50 mg **121** ( $\text{X} = \text{F}$ ) werden 7 h mit überschüssigem Methanol unter Rückfluß gekocht. Es tritt keine Veränderung ein.

b) 50 mg **121** ( $\text{X} = \text{F}$ ) werden in überschüssigem Methanol gelöst und mit 2 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Bereits nach 5 min Sieden findet man neben dem unter der UV-Lampe blau fluoreszierenden **121** mit Benzol auf den Dünnschichtplättchen etwa die gleiche Menge des etwas weniger weit laufenden gelbgrün fluoreszierenden 1,1-Dimethoxy-Derivates (**121**,  $\text{X} = \text{OCH}_3$ ), das bei längerem Erwärmen ausschließlich entsteht.

c) Auch durch Zugabe von wasserfreiem Aluminiumbromid zur Methanollösung von **121** ( $\text{X} = \text{F}$ ) tritt beim Erwärmen rasch der Austausch der F-Atome gegen  $\text{OCH}_3$ -Gruppen zu **121** ( $\text{X} = \text{OCH}_3$ ) ein.

Tab. 4. 1,1-Difluor- $\lambda^5$ -phosphorine 12

12 (X = F)	$\lambda^5$ -phosphorin	M <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) $\delta$ in ppm <sup>b)</sup> , J in Hz; UV (Cyclohexan) in nm ( $\epsilon$ ); MS in m/e	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
a	1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl-	A (Br)	129–131	52	7.43 (2H, dt, <sup>3</sup> J <sub>F-H</sub> = 46, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 8), – <sup>31</sup> P-NMR: 73.3	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> F <sub>2</sub> P (362.4)	Ber. 76.23 4.73 Gef. 76.00 4.87
		A (Cl)		80	(3t, <sup>1</sup> J <sub>F-F</sub> = 1040, <sup>3</sup> J <sub>F-H</sub> = 46), –		
		C. a (Cl)		89	<sup>19</sup> F-NMR: 47.5 (dt, <sup>1</sup> J <sub>F-F</sub> = 1040, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 8), – MS: 362 (100%), 291–293 (2), – UV: 377 (18800), 265 (24000).		
		C. b (Br)		80			
b	1,1-Difluor-4-(4-methoxy- phenyl)-2,6-diphenyl-	C. b (Br)	90–91	71	8.20 (1H, Tieffeldsignal des dt, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 8), – MS: 392 (100%)	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> OP (392.4)	Ber. 73.46 4.88 Gef. 73.19 4.74
		A (Cl)	81–82	50	7.7 (2H, dt, <sup>3</sup> J <sub>F-H</sub> = 46, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 8), – UV: 389 (30600), 288 (39300), – MS: 422 (100%)		
c	1,1-Difluor-2,6-bis(4-methoxy- phenyl)-4-phenyl-	B (Cl)	50	24		C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (422.5)	Ber. 71.08 5.01 Gef. 70.69 4.99
		C. b (Br)	143–144	61	8.00 (1H, Tieffeldsignal des dt, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 8), – MS: 380 (100%)		
e	1,1-Difluor-4-(4-fluorphenyl)- 2,6-diphenyl-	C. b (Br)	59–64	40	7.23 (2H, dt, <sup>3</sup> J <sub>F-H</sub> = 46, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 7.5); 2.02 (3H, td, <sup>5</sup> J <sub>F-H</sub> = 2, <sup>6</sup> J <sub>F-H</sub> = 4.5), – MS: 300 (100%)	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> P (380.4)	Ber. 72.63 4.24 Gef. 72.87 4.23
		C. b (Br)	48–50	58	7.83 (1H, Tieffeldsignal des dt, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 8); 3.65 (2H, t, <sup>6</sup> J <sub>F-H</sub> = 2.5), – MS: 376 (100%)		
i	4-Benzyl-1,1-difluor- 2,6-diphenyl-	C. b (Br)	139–140	43	7.83 (2H, dt, <sup>3</sup> J <sub>F-H</sub> = 44, <sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> = 9); 1.4 (18, s); 1.23 (9H, s), – <sup>31</sup> P-NMR: 79.6 (t, J <sub>F-F</sub> = 1033), – <sup>19</sup> F-NMR: 30 (dt), – UV: 337 (11900), – MS: 302 (14%), 287 (100), 272 (6), 271 (6.5), 246 (4)	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> F <sub>2</sub> P (302.4)	Ber. 67.52 9.67 Gef. 67.62 9.90
		C. b (Br)	139–140	43			

<sup>a)</sup> M = Methode (Br bzw. Cl gibt an, ob über Brom- oder Chlorverbindung).

<sup>b)</sup> Multiplis der aromatischen H nicht aufgeführt.

Tab. 5. 1,1-Bis(alkyl- bzw. arylthio)-19 und 1-Alkoxy-1-alkylthio- $\lambda^3$ -phosphorine 21

	Produkt	M <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) $\delta$ in ppm <sup>b)</sup> , J in Hz; UV (Cyclohexan) in nm (e); MS in m/e	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
<b>19a</b>	1,1-Bis(methylthio)-2,4,6-tri- phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin	B	146–147	57	7,90 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 36); 1,60 (6H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 16), – <sup>31</sup> P-NMR: 41,8, – UV: 438 (11600), 328 (17200), – MS: 418 (1%), 370 (3), 324 (100)	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> PS <sub>2</sub> (418,6)	Ber. 71,73 5,54 Gef. 71,52 5,68
<b>19b</b>	1,1-Bis(ethylthio)-2,4,6-tri- phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin	A B	104–105 16	75 16	7,90 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 36); 2,37 (4H, t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7), – <sup>31</sup> P-NMR: 35,6, – UV: 432 (12700), 323 (20500), – MS: 446 (30%), 385 (100)	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> PS <sub>2</sub> (446,6)	Ber. 72,60 6,10 Gef. 72,94 6,04
<b>19c</b>	2,4,6-Triphenyl-1,1-bis- (phenylthio)- $\lambda^3$ -phosphorin	A	118–119	15	<sup>a)</sup> 7,55 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 38), – UV: 448 (3640), 273 (29200), – MS: 208 (100%)	C <sub>35</sub> H <sub>27</sub> PS <sub>2</sub> (542,7)	Ber. 77,46 5,01 Gef. 77,49 4,91
<b>22</b> n = 1	2,4,6-Triphenylspiro- [1,3,2 $\lambda^3$ -dithiaphospholan- 2,1'- $\lambda^3$ -phosphorin]	B	165–170	27	7,6 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 39); 2,40 (4H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 14), – UV: 424 (1080), 319 (6200), – MS: 416 (100%), 324 (95)	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> PS <sub>2</sub> (416,6)	Ber. 72,12 5,02 Gef. 71,50 4,97
<b>22</b> n = 2	2,4,6-Triphenylspiro- [1,3,2 $\lambda^3$ -dithiaphosphorinan- 2,1'- $\lambda^3$ -phosphorin]	B	150–152	22	7,52 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 36); 2,27 (4H, dt, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 18, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 6); 0,73 (2H, quin, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 6), – <sup>31</sup> P-NMR: 13,1, – UV <sup>a)</sup> : 437 (5700), 328 (19400), – MS: 430 (3%), 324 (100)	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> PS <sub>2</sub> (430,6)	Ber. 72,55 5,38 Gef. 71,70 5,44
<b>21</b> R = R' = CH <sub>3</sub>	1-Methoxy-1-methylthio- 2,4,6-triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin	C	119–121	64	8,07 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 36); 3,10 (3H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 14,5); 1,28 (3H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 17), – UV: 414 (14600), 309 (15900), 246 (22000), – MS: 402 (100%), 355 (90)	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> OFS (402,5)	Ber. 74,60 5,76 Gef. 74,58 5,67

Tab. 5 (Fortsetzung)

	Produkt	M <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) δ in ppm <sup>b)</sup> J in Hz; UV (Cyclohexan) in nm (ε); MS in m/e	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
21 R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-Ethoxy-1-ethylthio- 2,4,6-triphenyl-λ <sup>5</sup> - phosphorin	C	123 – 125	83	8.01 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 35); 3.55 (2H, q, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 9, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7); 2.03 (2H, dq, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 16, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.5); 0.93 (3H, d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7); 0.59 (3H, d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.5). – UV: 418 (15200), 311 (16300), 271 (17400), 245 (20800). – MS: 430 (100%)	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> OPS (430.6)	
25 R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-Diethylamino-1-ethoxy- 2,4,6-triphenyl-λ <sup>5</sup> - phosphorin	B	98 – 100	32	8.08 (2H, d, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 34); 3.55 (2H, q, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 8, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7); 2.93 (4H, q, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 11, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7); 1.03 (3H, t, <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 7); 0.70 (6H, t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7). – UV: 420 (15800), 320 (16600), 273 (12700). – MS: 441 (100%)	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> NOP (441.6)	Ber. 78.88 7.31 Gef. 78.43 7.21

a) M = Methode.

b) Multipletts der aromatischen H nicht aufgeführt.

c) In CCl<sub>4</sub>.

d) In Ethanol.



*Ersatz von Halogen durch Alkylthio- oder Arylthiogruppen in 12 (X = Cl)*

*Allgemeine Vorschrift A, Tab. 5:* In absol.  $N_2$ -gesättigtem Benzol (oder Cyclohexan) wird **12a** (X = Cl) gelöst und mit wasserfreiem Zinkchlorid (oder Aluminiumchlorid) so lange bei Raumtemp. gerührt, bis der Niederschlag homogen ist. Dann wird das Thiol zugegeben und gerührt, bis eine Probe des Niederschlags mit Methanol beim Schichtchromatogramm keinen grün fluoreszierenden Fleck mehr liefert. Der Kolbeninhalt wird mit 50 ml Wasser und 2 ml 4 N  $H_2SO_4$  geschüttelt, bis sich der Niederschlag vollständig gelöst hat, die orangefarbene organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft, wobei meist ein gelbes Öl zurückbleibt, das durch Chromatographie an Kieselgel getrennt wird, wenn man es nicht unmittelbar mit Methanol zur Kristallisation bringen kann.

*1,1-Bis(methylthio)-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (19a)* (siehe auch unten)

a) Aus 1.0 mmol **12a** (X = Cl), 50 ml Benzol, 2.0 mmol  $ZnCl_2$ , 20 Tropfen Methanthiol, 12 h, Ausb. 80 mg (19%).

b) Aus 1.5 mmol **12a** (X = Cl), 70 ml Cyclohexan, 1.0 g  $AlCl_3$ , 2.0 ml flüssigem Methanthiol in 3 h: aus dem gelben Öl kristallisiert **19a** direkt aus: 540 mg (80%).

*4-Benzyl-1,1-bis(methylthio)-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (12j, R =  $SCH_3$ )*<sup>26)</sup>: 400 mg (1.0 mmol) **12j** (X = Cl), 600 mg Bortrifluorid-etherat und 10 Tropfen Methanthiol in 25 ml Benzol wurden 72 h bei Raumtemp. gerührt und dann an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (60°C) (1 : 1) chromatographiert: 0.350 g (81%) gelbe, nicht fluoreszierende Kristalle vom Schmp. 107–110°C.

$C_{26}H_{25}PS_2$  (432.6) Ber. C 72.19 H 5.82 Gef. C 72.14 H 5.83

*4-Benzyl-1-methoxy-1-methylthio-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (12j, X =  $OCH_3$  und  $SCH_3$ )*<sup>26)</sup>: 400 mg (1.0 mmol) **12j** (X = Cl) mit 10 Tropfen Methanthiol in 25 ml Benzol werden mit etwa 50 mg wasserfreiem Zinkchlorid 18 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit überschüssigem Methanol versetzt und wie zuvor chromatographiert: Aus Methanol 0.316 g (76%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 70–72°C.

$C_{26}H_{25}OPS$  (416.6) Ber. C 74.97 H 6.05 Gef. C 74.98 H 6.06

*1,1-Bis(alkylthio)-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorine 19 aus 14*

*Allgemeine Vorschrift B, Tab. 5:* Zu einer mit  $N_2$  gesättigten Lösung von 2.5 mmol (1.2 g) **14** und mindestens 20 ml Thiol in 50 ml absol. Benzol wird während 5 h eine Lösung von 7.5 mmol Trifluoressigsäure in 15 ml absol. Benzol getropft. Danach rührt man noch 15 min mit 1 g  $NaHCO_3$ , filtriert, engt i. Vak. ein und trennt über Dünnschichtplatten mit Aceton/Petrolether (60–70°C), bis die oberste, gelbgrün fluoreszierende Fraktion sich von der gelben, nicht fluoreszierenden, dem 1,1-Bis(alkylthio)- $\lambda^5$ -phosphorin, deutlich getrennt hat. Die Zonen werden rasch abgekratzt, mit Benzol eluiert, im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand kalt mit Methanol versetzt, wobei nach einiger Zeit beim Kühlen Kristallisation eintritt.

*1,1-Bis(ethylthio)-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (19b)*: 2.15 mmol **14**, 5 ml Ethanthiol und 5.25 mmol Trifluoressigsäure in 10 ml Benzol werden nach obiger Vorschrift in 30 min zusammengegeben und noch 30 min gekocht. Die Dünnschichtchromatographie mit Petrolether (60–70°C)/Aceton (10 : 1) ergibt 0.300 g (32%) *1-Diethylamino-1-ethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (25, R' =  $C_2H_5$ )*, Schmp. 97–99°C, und 0.150 g (16%) **19b** neben auf den Dünnschichtplatten wenig laufende polare Produkte.

*Pyrolyse*

a) 0.10 g (0.24 mmol) **19a** werden 48 h in Xylol unter  $N_2$  und Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen mit Methanol 53 mg (66%) **11a** aus.

<sup>26)</sup> Bearbeitet von P. Kieselack.

b) 0.10 g (0.24 mmol) **19a** werden unter  $N_2$  auf  $180^\circ C$  erhitzt. Aus der Schmelze entwickeln sich Blasen. Nach weiterem Erhitzen (25 min) ist die gelbe Farbe verblaßt. Mit Methanol kristallisieren 70 mg (87%) **11a** aus.

*1-Alkoxy-1-alkylthio-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorine 21 aus 19*

*Allgemeine Vorschrift C, Tab. 5:* Eine Lösung von **19a** oder **b** in absol.  $N_2$ -gesättigtem Benzol wird mit wasserfreiem  $AlCl_3$  bis zur Entfärbung geführt, mit dem absol. Alkohol versetzt und 20 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gibt man 30 ml Cyclohexan zu, schüttelt mit Wasser bis zum Lösen des Niederschlags, trennt und wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet sie mit  $CaCl_2$ . Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende gelbe Öl wird wie üblich mit Benzol/Petrolether ( $60^\circ C$ ) (1:1) chromatographisch an Kieselgelplatten getrennt, die schwach grün fluoreszierende Fraktion mit Aceton eluiert, eingengt und mit Methanol zur Kristallisation gebracht.

*Ersatz von Halogen durch Alkyl- oder Arylreste mit metallorganischen Verbindungen*

*1,1,2,4,6-Pentaphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (30c)*

a) Eine Lösung von 1.0 mmol **12a** ( $X = Cl$ ) in 50 ml absol. luftfreiem Benzol wird unter  $N_2$  in 2 h tropfenweise mit einer Lösung von 2 ml Phenyllithium-Lösung in 20 ml absol. Benzol versetzt. Die Methanolprobe dient zum Nachweis, ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Man schüttelt mit Wasser, trennt die Benzolphase ab, trocknet sie mit Kieselgel, Akt.-Stufe I, und chromatographiert mit Aceton/Petrolether ( $60-70^\circ C$ ) (1:3). Die rote Fraktion kristallisiert nach dem Einengen i. Vak. mit Methanol bei  $-18^\circ C$  in roten Nadeln. 160 mg (33%), Schmp.  $180-183^\circ C$  (Lit.<sup>16</sup>)  $180^\circ C$ . –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.9-6.7$  (25H, m); 7.88 ppm (2H, d,  $J_{P-H} = 30$  Hz). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max} = 515$  nm ( $\epsilon = 88000$ ), 343 (16700).

b) Zu Phenylmagnesiumbromid (100 mg Mg, 400 mg Brombenzol, 3 ml Diethylether) gibt man unter Rühren 1.0 mmol **12a** ( $X = Cl$ ) in 20 ml absol. Diethylether, rührt 30 min, schüttelt mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, nimmt in Benzol auf und trennt an Kieselgelplatten:  
1. Fraktion: 95 mg (30%) **11a**; 2. Fraktion: 120 mg (25%) **30c**.

*1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (30a)*

a) 1 mmol **12a** ( $X = Cl$ ) in 30 ml Benzol und 2 ml Methylolithium-Lösung (in Cyclohexan) wird 3 h unter  $N_2$  bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit 10 ml Methanol kristallisiert: 130 mg (37%) (aus Ethanol) vom Schmp.  $118-119^\circ C$  (Lit.<sup>16</sup>)  $119-120^\circ C$ .

b) Zu 3.0 mmol Methylmagnesiumiodid (75 mg Mg, 142 mg  $CH_3I$ , 3 ml Diethylether) tropft man eine Lösung von 1.0 mmol **12a** ( $X = Cl$ ) in 30 ml Diethylether, rührt 30 min, zersetzt mit wäßrigem Ammoniumchlorid, trennt die Etherphase ab, trocknet sie mit Kieselgel, Akt.-Stufe I, filtriert und dampft i. Vak. ein: Kristallisation mit Methanol im Kühlschrank gibt 270 mg eines Gemisches aus **11a** und **30a**. Chromatographische Trennung an Kieselgelplatten mit Aceton/Petrolether ( $60-70^\circ C$ ) (1:2) führt zur Zersetzung von **30a**, so daß nur 140 mg (43%) **11a** isoliert werden.

*1,1-Dibutyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (30b)* wurde nach Vorschrift a) mit Butyllithium nur als Öl erhalten und durch sein  $^1H$ -NMR-Spektrum charakterisiert.

*Arylierungen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren ( $AlCl_3$ ) zu 1-Aryl-1-Nu-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen 29*

*Allgemeine Vorschrift:* **12a** ( $R = Cl$ ) wird in absol. luftfreiem Benzol gelöst, mit  $AlCl_3$  versetzt und unter Rückfluß gekocht, bis mit der Methanolprobe im Schichtchromatogramm durch **12a** ( $X = OCH_3$ ) nur noch sehr wenig Ausgangssubstanz nachweisbar ist. Dann wird das

Nucleophil (Alkohol, Thiol oder sek. Amin) zur erkalteten Lösung gegeben und gerührt bzw. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung geschieht durch Schütteln mit 50 ml Wasser, dem 2 ml 4 N  $H_2SO_4$  zugesetzt waren, bis zum Lösen des Niederschlags, Abtrennen, Waschen und Trocknen der organischen Phase, Eindampfen i. Vak. und Chromatographieren an Kieselgeschichtplatten mit Aceton/Petrolether (60–70°C) (1:10).

*1-Methoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29a) und 1-(4-Biphenyl)-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29b)*: Aus 1.0 mmol **12a** (X = Cl), 40 mmol Benzol und 2.4 mmol  $AlCl_3$  nach 6 h Rückflußberhitzen. Danach wird mit 40 ml Methanol gerührt, ohne Zugabe von Wasser eingeeengt, an Kieselgel (Akt.-St. IV) mit Benzol säulen- und an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C)/Aceton (4:1) plattenchromatographiert. Die ersten beiden Fraktionen mit wenigen mg **11a** und **12a** (X =  $OCH_3$ ) werden verworfen; 3. Fraktion: 220 mg (51%) **29a** vom Schmp. 133–135°C (Lit.<sup>27)</sup> 136–137°C); 4. Fraktion: 50 mg (9%) **29b** vom Schmp. 183–186°C, gelb fluoreszierend.

**29b**:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 8.22 (2H, d,  $^3J_{H-P}$  = 31 Hz); 7.68 (5H, s); 7.5–6.8 (19H, m); 3.18 ppm (3H, d,  $^3J_{H-P}$  = 13 Hz). – MS:  $m/e$  = 508 ( $M^+$ , 40%), 432 (100), bei 170°C sind  $M^+$  (100%),  $M^{2+}$  und  $m/e$  = 369 begünstigt; auch Vergleich der MS mit **29c**<sup>19)</sup> stützt Formel **29b**. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  = 428 nm ( $\epsilon$  = 26400), 345 (45800).

*1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1-tolyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29c und d)*: Aus 1.0 mmol **12a** (X = Cl) in 50 ml Cyclohexan mit 10 ml Toluol und 0.5 g  $AlCl_3$ . Es wird 10 min unter Rückfluß gekocht, danach der Niederschlag in 30 ml Methanol gelöst. Nach Dünnschichtchromatographie 120 mg (26%) Gemisch von (wenig) **29d** und **c**, von dem **29c** ein mit der Lit.<sup>19)</sup> übereinstimmendes  $^1H$ -NMR gibt.

*1-(4-Dimethylaminophenyl)-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29e)*: Aus 1.0 mmol **12a** (X = Cl) in 50 ml Cyclohexan mit 2.0 mmol *N,N*-Dimethylanilin und 3.0 mmol  $AlCl_3$  bei 1stdg. Rückflußkochen und nachträglichem Rühren mit 15 ml Methanol. Das gelbe  $\lambda^5$ -Phosphorin kristallisiert direkt beim Einengen mit etwas Methanol: 285 mg (60%) vom Schmp. 194–196°C. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 8.10 (2H, d,  $^3J_{H-P}$  = 30 Hz); 6.8–7.8 (17H, m); 6.02 (2H, d, 2H in 2,6-Stellung zur  $N(CH_3)_2$ -Gruppe, was 4'-Stellung beweist,  $^3J_{H-H}$  = 9,  $^3J_{H-P}$  = 3 Hz); 3.18 (3H, d,  $^3J_{H-P}$  = 13 Hz); 2.07 ppm (6H, s). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  = 428 nm ( $\epsilon$  = 18780), 281 (31800). – MS:  $m/e$  = 475 ( $M^+$ , 100%).

$C_{32}H_{30}NOP$  (475.6) Ber. C 80.82 H 6.36 N 2.95 Gef. C 80.73 H 6.62 N 2.88

*1-Phenoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29, Nu =  $OC_6H_5$ , R =  $C_6H_5$ )*: 1.5 mmol **12a** (X = Cl) werden in 70 ml Benzol mit 1.2 g  $AlCl_3$  7 h, dann mit 0.50 g Phenol noch 30 min unter Rückfluß gekocht: 300 mg (47%), gelb fluoreszierend, Schmp. 185–186°C (Lit.<sup>27)</sup> 186–187°C).

*1-Dimethylamino-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29, Nu =  $N(CH_3)_2$ , R =  $C_6H_5$ )*: 1.5 mmol **12a** (X = Cl) werden in 70 ml Benzol mit 1.2 g  $AlCl_3$  5 h unter Rückfluß gekocht und dann mit 10 ml 10proz. Dimethylamin-Lösung in Benzol 12 h gerührt: rot fluoreszierende Fraktion, 140 mg (21%), Schmp. 130–131°C. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.90 (2H, d,  $^3J_{P-H}$  = 31 Hz); 7.5–6.8 (20H, m); 2.35 ppm (6H, d,  $^3J_{P-H}$  = 11 Hz). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  = 448 nm ( $\epsilon$  = 12000), 390 (10700), 327 (22300), 267 (15700). – MS:  $m/e$  = 445 ( $M^+$ , 80%), 401 (100).

$C_{31}H_{28}NP$  (445.5) Ber. C 83.57 H 6.33 N 3.14 Gef. C 83.37 H 6.17 N 3.12

*1-Diethylamino-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (29, Nu =  $N(C_2H_5)_2$ , R =  $C_6H_5$ )*: 1.0 mmol **12a** (X = Cl) werden in 70 ml Benzol mit 1.2 g  $AlCl_3$  5 h unter Rückfluß erhitzt und danach mit 2 ml Diethylamin gerührt: rot fluoreszierende Fraktion, 120 mg (25%), Schmp. 154–156°C. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.93 (2H, d,  $^3J_{H-P}$  = 30 Hz); 7.7–6.7 (20H, m); 2.97 (4H, q,  $^3J_{H-P}$  = 11,

<sup>27)</sup> G. Märkl, A. Merz und H. Rausch, Tetrahedron Lett. 1971, 2989.

$^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$ ); 0.78 ppm (6H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$ ). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10200$ ), 393 (8800), 328 (18100), 274 (12800). – MS:  $m/e = 473$  ( $M^+$ , 70%), 401 (100).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NP}$  (473.6) Ber. C 83.69 H 6.81 N 2.96 Gef. C 83.26 H 6.76 N 2.95

*1-Methylthio-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**29**, Nu = SCH<sub>3</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 1.0 mmol **12a** (X = Cl) werden in 70 ml Benzol mit 1.2 g AlCl<sub>3</sub> 7 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 40 Tropfen Methanthiol wird 5 min zum Sieden erhitzt: orange fluoreszierende Lösung: 135 mg (40%) Kristalle, die ab 80°C erweichen. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.95$  (2H, d,  $^3J_{\text{H-P}} = 32 \text{ Hz}$ ); 7.8–6.8 (20H, m); 1.92 ppm (3H, d,  $J_{\text{H-P}} = 13 \text{ Hz}$ ). – MS:  $m/e = 448$  ( $M^+$ , 35%), 401 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{PS}$  (448.6) Ber. C 80.33 H 5.62 Gef. C 80.65 H 5.69

*1-Ethylthio-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**29**, Nu = SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Aus 1.0 mmol **12a** (X = Cl) in 60 ml Benzol mit 0.8 g AlCl<sub>3</sub> (22 h Rückflußkochen) und 3.0 ml Ethanthiol (5 min Kochen). Orange fluoreszierende Kristalle, die ab 70°C erweichen, Ausb. 110 mg (24%). –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.93$  (2H, d,  $^3J_{\text{H-P}} = 32 \text{ Hz}$ ); 7.9–6.7 (20H, m); 2.65 (2H, 2q,  $^3J_{\text{H-P}} = 11$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$ ); 1.10 ppm (3H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$ ). – MS:  $m/e = 462$  ( $M^+$ , 60%), 446 (60), 401 (100).

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{PS}$  (462.6) Ber. C 80.49 H 5.88 Gef. C 79.31 H 5.80

[183/76]