

excès et laisse reposer une nuit. Le précipité jaune brun est essoré, séché, repris au benzène, et la solution, concentrée à quelques ml; le produit cristallise au refroidissement sous la forme de plaquettes jaunes fusibles à 295–300°. Par sublimation à 260–270°/0,003 Torr on obtient IV en cristaux presque incolores: 45 mg (50%), F. 322–324°. Le produit est quasi insoluble dans H₂SO₄ conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, 2 · 10⁻⁵ M; λ en nm, log ε entre parenthèses): maximums 262 (4,87), 310 (4,13), 320 (4,09), 327 (4,02), 335 (4,20); minimums 236 (4,25), 302 (3,99), 316 (4,01), 324 (3,99), 330 (3,97).

C₂₇H₁₈ (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,66 H 5,45%

SUMMARY

The synthesis of 13,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorene in six steps starting from fluorenone 4-carboxylic acid and 2,4-dichlorotoluene is described. As an intermediate product the 5,13,15-trioxo-derivative is obtained.

Institut de chimie inorganique et analytique
Université de Fribourg (Suisse)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) DRP 648594; Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 24, 161 (1937); b) R. SEKA & W. KELLERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 1730 (1942); c) K. F. LANG, M. ZANDER & E. A. THEILING, Chem. Ber. 93, 321 (1960).
[2] Beilstein's Hdb. d. organ. Chem., 4. Aufl. 7, Hptw. 881; I. Ergw. 488; II. Ergw. 849.
[3] A. ZINKE & L. AMMERER, Mh. Chem. 84, 422 (1953); A. ZINKE, L. AMMERER & E. ZESCHKO, *ibid.* 93, 1117 (1962).
[4] H. DE DIESBACH & P. DOBBELMANN, Helv. 14, 369 (1931); L. CHARDONNENS & G. GAMBA, Helv. 49, 287 (1966).
[5] C. GRAEBE & CH. AUBIN, Liebigs Ann. Chem. 247, 275 (1888); F. J. MOORE & E. H. HUNTER, J. Amer. chem. Soc. 49, 1324 (1927).

116. Organische Phosphorverbindungen XXIII. Sekundäre Phosphinselenide, eine neue Klasse von organischen Phosphorverbindungen [1]

von Ludwig Maier

(10. II. 66)

Während tertiäre Phosphinselenide schon seit langem bekannt sind [2], ist bisher noch kein sekundäres Phosphinselenid beschrieben worden. Die vor einiger Zeit dargestellten sekundären Phosphinoxide [3] und sekundären Phosphinsulfide [4] liessen es als wahrscheinlich erscheinen, dass auch sekundäre Phosphinselenide darstellbar sind.

Wir fanden, dass bei Zugabe von einem Äquivalent sek. Phosphin zu einer Benzol-suspension von einem Äquivalent rotem Selen unter exothermer Reaktion eine gelbe Lösung gebildet wird. Nach kurzem Erwärmen ist das ganze Selen verbraucht. Durch

Abdampfen des Benzols unter reduziertem Druck erhält man die sekundären Phosphinselenide in quantitativer Ausbeute. Die Produkte werden vorteilhaft durch Umkristallisation aus Acetonitril oder Petroläther gereinigt.



Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die sekundären Phosphinselenide in der Seleno-[I] und nicht in der Selenol-Form (R_2PSeH) vorliegen. So zeigt $(C_6H_5)_2P(Se)H$ eine Doppelbande für P-H im IR.-Spektrum bei 2360 und 2328 cm^{-1} , während $(iso-C_4H_9)_2P(Se)H$ nur eine P-H-Bande bei 2335 cm^{-1} aufweist. Allerdings wäre die IR.-Untersuchung nicht eindeutig, da die Se-H-Absorption ebenfalls bei 2300 cm^{-1} auftritt [5]. Da aber im ^{31}P -kernmagnetischen Resonanzspektrum Ia und Ib eine Doppelbande mit den Intensitäten 1-1 zeigen [Ia bei $-15,1$ und $+3,5 \text{ ppm}$ ($J_{P-H} 450 \text{ cps}$); Ib bei $-3,3$ und $+14,0 \text{ ppm}$ ($J_{P-H} 420 \text{ cps}$)], dürfte die Selenostruktur gesichert sein. Damit besitzen die sekundären Phosphinselenide die gleiche Struktur wie die sek. Phosphinoxide und Phosphinsulfide. Die sek. Phosphinselenide sind nicht besonders stabil. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur verfärben sie sich unter Selenabscheidung schwarz.

Im Vergleich zu den sek. Phosphinoxiden und -sulfiden sind die sek. Phosphinselenide wesentlich reaktionsträger. So konnte z. B. Diphenylphosphinselenid in Gegenwart von basischen Katalysatoren nicht an Aceton angelagert werden, eine Reaktion, die mit sek. Phosphinoxiden [6] und -sulfiden [7] ohne weiteres vor sich geht.

Experimentelles¹⁾. - Alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre ausgeführt.

1. $(C_6H_5)_2P(Se)H$ (Ia): Zu einer Suspension von 5,3 g (0,067 Mol) rotem Selen in 50 ml Benzol tropft man 12,5 g (0,067 Mol) $(C_6H_5)_2PH$ [8]. Die Reaktion ist leicht exotherm. Nach etwa 10 Min. Erwärmen auf 70° erhält man eine gelbe Lösung, die nur noch Spuren rotes Selen enthält. Man filtriert und befreit das Filtrat im Vakuum vom Benzol. Man erhält quantitativ Ia vom Smp. $99-103^\circ$. Zur Analyse wird ein Teil 2mal aus Acetonitril umkristallisiert und schmilzt dann bei $111-112^\circ$. ^{31}P -chem. Verschiebung²⁾ (in Benzol, 85-proz. H_3PO_4 als Ref.) $-15,1$ und $+3,5 \text{ ppm}$, Intensität 1-1. IR. (in KBr): Banden bei 3040 s , 2360 s , 2328 s , 1484 m , 1438 st , 1385 s , 1335 s , 1310 s , 1185 s , 1157 s , 1125 s , 1103 st , 1067 s , 1027 s , 1000 s , 920 s , 912 s , 905 st , 875 st , 859 st , 848 st , 750 st , 739 sst , 710 m , 700 st , 687 sst .

$C_{12}H_{11}PSe$ (264,11) Ber. C 54,52 H 3,82 Se 28,89% Gef. C 54,36 H 4,46 Se 29,28; 29,16%

2. $(iso-C_4H_9)_2P(Se)H$ (Ib): Aus 1,6 g (0,02 Mol) rotem Selen, 10 ml Benzol und 3 g (0,02 Mol) $(iso-C_4H_9)_2PH$ [8] wie in Ia. Die Reaktion ist stark exotherm und das Benzol kommt zum Sieden. Nach 5 Min. Erwärmen ist alles Selen aufgelöst. Nach dem Absaugen des Benzols erhält man quantitativ Ib vom Smp. $75-77^\circ$. Umkristallisation aus Petroläther (Sdp. 40°) liefert ein reines Produkt vom Smp. $77-78^\circ$. ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol): $-3,3$ und $+14,0$ (Intensität 1-1) ($J_{P-H} 420 \text{ cps}$). IR. (in KBr): Banden bei 2970 st , 2940 m , 2875 m , 2335 s , 1470 st , 1405 m , 1387 m , 1370 m , 1340 s , 1245 s , 1215 s , 1168 m , 1115 s , 1105 s , 1085 st , 956 m , 915 st , 870 m , 834 m , 812 m , 780 m , 765 m , 738 s , 720 s , 694 s .

Ib ist bei Raumtemperatur instabil und färbt sich unter Selenabscheidung schwarz.

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg AG, ausgeführt.

²⁾ Die ^{31}P -NMR.-Spektrn wurden bei einer Frequenz von $24,288 \text{ MHz}$ aufgenommen.

SUMMARY

The preparation and properties of secondary phosphine selenides, $R_2P(Se)H$ ($R = i-C_4H_9, C_6H_5$), a new class of organophosphorus compounds, are described.

MONSANTO RESEARCH S.A.
Binzstrasse 39, 8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

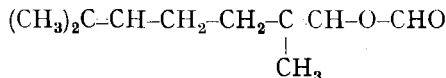
- [1] XXII. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* **49**, 842 (1966).
 [2] G. M. KOSOLAPOFF, «Organophosphorus Compounds», John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 118.
 [3] K. D. BERLIN & G. B. BUTLER, *Chem. Reviews* **60**, 243 (1960).
 [4] L. MAIER, «Preparation and Properties of Primary and Secondary Phosphine Sulfides, Their Thioacids and Thioanhydrides, and Tertiary Phosphine Sulfides», in «Topics in Phosphorus Chemistry», M. GRAYSON & E. J. GRIFFITH ed., Interscience Publ., Inc., New York, 1965, Vol. 2, S. 43.
 [5] N. SHARGHI & I. LALEZARI, *Spectrochim. Acta* **20**, 237 (1964).
 [6] R. C. MILLER, J. S. BRADLEY & L. A. HAMILTON, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5299 (1956).
 [7] G. PETERS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4751 (1960); *J. org. Chemistry* **27**, 2198 (1962).
 [8] L. MAIER, «Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines» in «Progress in Inorganic Chemistry», editor F. A. COTTON, Interscience Publishers, Inc., New York 1963, Vol. 5, S. 27.

117. Oxydation des aldéhydes α, β -non-saturés par l'acide peroxyacétique¹⁾

par C. R. Zanesco

(13 X 65)

L'oxydation d'un aldéhyde aboutit généralement à la formation de l'acide correspondant. Ce n'est pas toujours le cas pour les aldéhydes α, β -non-saturés. En effet, l'oxygène peut s'additionner à la double liaison en donnant naissance à des époxyaldéhydes [1] [2] [3] [4] [5]. Un époxyaldéhyde a également été obtenu par PRILE-SCHAJEW par oxydation du citral par l'acide peroxyacétique, mais l'aldéhyde isolé possède un carbone de moins que l'aldéhyde de départ. KARRER & HAAB [6] interprètent ce raccourcissement de la chaîne carbonée, par la formation intermédiaire de l'ester formique:



qui, par hydrolyse, fournit l'aldéhyde mentionné et l'acide formique (isolé par PRILE-SCHAJEW). SCHAEER [7] a confirmé l'hypothèse de KARRER & HAAB dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'acide peroxyacétique. Il a obtenu les esters formiques de l'heptène-3-ol-3 et de l'époxy-3,4-heptanol-3. Ce dernier est facilement

¹⁾ Le présent travail a été effectué sous la direction de feu A. PERRET, professeur de chimie organique à l'Université de Neuchâtel, décédé le 18 X 1962.