

2.3.4.5-Tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan]-essigsäure-(3) (XIII): Das vorstehend beschriebene Malonsäurederivat wurde bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung auf 160 bis 170° erhitzt. Die ölige Säure kristallisierte bald durch. Sdp.<sub>0,1</sub> 170°. Schmp. 50–51° aus Pentan. Ausb. 65% d. Th.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (238.3) Ber. C 70.54 H 9.31 Gef. C 71.01 H 9.36

LEOPOLD HORNER,  
HELLMUT HOFFMANN, HANS G. WIPPEL und GÜNTHER KLAHRE

Phosphororganische Verbindungen, XX<sup>1)</sup>

**Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. April 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Clemens Schöpf*

*zum 60. Geburtstag*

*in Verehrung gewidmet. L. Horner*

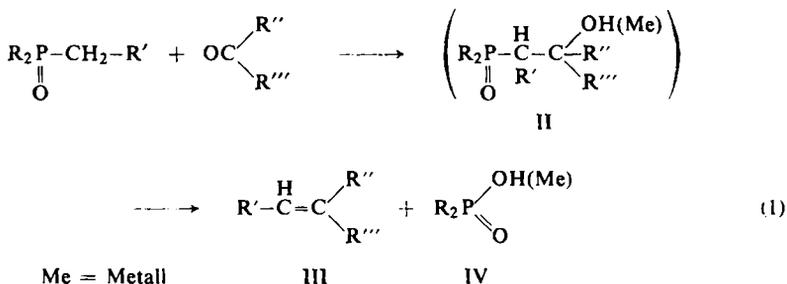
Phosphinoxyde (und Phosphonate) mit einer zur PO-Gruppierung nachbarständigen CH-Gruppe setzen sich mit Aldehyden und Ketonen unter Mitwirkung von Basen — vorteilhaft Kalium-tert.-butylat — zu Olefinen um. Die Reaktion verläuft über die Stufe der β-Hydroxy-alkylphosphinoxyde. Ein Vertreter dieser Verbindungsklasse, auf einem übersichtlichen Weg synthetisiert, zerfällt in Anwesenheit von Kalium-tert.-butylat in Phosphinsäure und Olefin. — Mit Phenyl-lithium in α-Stellung metallierte Phosphinoxyde reagieren mit Carbonylverbindungen zu β-Hydroxy-alkylphosphinoxyden. Durch Umsetzung von Phosphinoxyden mit Carbonsäureestern und Kalium-tert.-butylat als Kondensationsmittel entstehen β-Keto-alkylphosphinoxyde.

In der XII. Mitteilung dieser Reihe<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß die P=O-Gruppierung in Phosphinoxyden und Phosphonsäureestern einen deutlich aktivierenden Einfluß auf benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen ausübt. Dieser äußerte sich einmal im Vorhandensein von Zerewitinoff-aktivem Wasserstoff, zum anderen in der Kondensationsfähigkeit mit Ketonen. Hierbei wurden jedoch nicht die in Analogie zur Aldolkondensation erwarteten β-Hydroxy-alkylphosphinoxyde II isoliert, sondern Olefine III und Phos-

<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 [1959].

<sup>2)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 61 [1958].

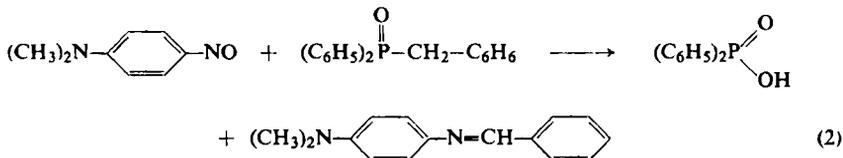
phinsäuren IV, die durch Zerfall von intermediär vermutetem II entstanden sein konnten:



Bei Verwendung von  $\text{NaNH}_2$  als Kondensationsmittel blieb die Reaktion auf rein aromatische Ketone beschränkt, bei denen infolge der Konjugation von  $\text{R}''$  und  $\text{R}'''$  mit der in III gebildeten Doppelbindung ein Zerfall von II besonders begünstigt erscheint. Es wurde daher nach einem Kondensationsmittel gesucht, welches auch die Verwendung von Aldehyden und aliphatischen Ketonen gestattet. Als geeignet hierfür erwiesen sich Alkalialkoholate. Kondensation tritt bereits mit Natrium- und Kalium-äthylat ein, besser jedoch mit Kalium-tert.-butylat. Mit Hilfe dieses Reagenzes ließen sich Aldehyde und Ketone der verschiedensten Typen in guten Ausbeuten olefinieren. (Siehe Tabelle). Auch der Rest  $\text{R}'$  des Phosphinoxyds kann weitgehend variiert werden. Schließlich sind auch Dialdehyde (und Diketone) der Reaktion zugänglich, wie an der Umsetzung von Terephthaldialdehyd mit Diphenylbenzylphosphinoxyd zu Distyrylbenzol gezeigt werden konnte (Tab., Nr. 12). In keinem der untersuchten Fälle gelang es, das  $\beta$ -Hydroxy-alkylphosphinoxyd II zu fassen.

Die Reaktion kann ferner auch zur Gewinnung von Phosphinsäuren aus Phosphinoxyden herangezogen werden. Hier wird im Gegensatz zu der in der XIII. Mitteil.<sup>3)</sup> beschriebenen Spaltung mit Ätznatron ein aliphatischer Rest abgespalten.

Ein offenbar zu (1) analoger, wenn auch weniger glatter Reaktionsverlauf ergibt sich, wenn man an Stelle eines Aldehyds *p*-Nitroso-dimethylanilin einsetzt. Auch hier kann beim Umsetzen mit Diphenylbenzylphosphinoxyd in hoher Ausbeute Diphenylphosphinsäure gefaßt werden. Bei der Hydrolyse des stark verunreinigten zweiten Reaktionsproduktes erhält man Benzaldehyd, woraus auf die Bildung von Schiffischer Base entsprechend (2) geschlossen werden kann:



Der Verlauf der Umsetzung der Phosphinoxyde mit Aldehyden und Ketonen legte eine Ausdehnung der Reaktion auf Carbonsäureester nahe. Hierbei konnte entweder

<sup>3)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 64 [1958].

entsprechend dem Schema der Olefinierung eine Bildung von Acetylenverbindungen oder aber analog der Claisen-Kondensation die Bildung von  $\beta$ -Keto-alkylphosphinooxyden V erwartet werden.

Wie das Experiment zeigt, bilden sich die letzteren:

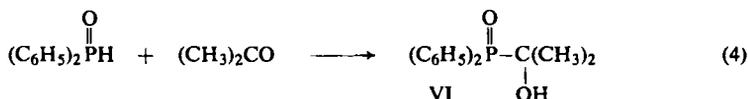


Diese Kondensation mit Estern kann auch auf Phosphinoxyde mit 2 *p*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen übertragen werden. Diese geben mit Phthalsäureestern Kondensationsprodukte, vermutlich heterocyclischer Konstitution, mit deren Aufklärung wir beschäftigt sind.

#### VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG UND SPALTUNG VON $\beta$ -HYDROXY-ALKYLPHOSPHINOXYDEN II

Wie erwähnt, lassen sich die bei der Reaktion (1) als Zwischenprodukte angenommenen Verbindungen II weder mit Natriumamid noch mit Alkalialkoholaten als Kondensationsmittel fassen. Wir versuchten ihre Darstellung daher auf anderem Wege, um durch anschließende Spaltung mit alkalischen Kondensationsmitteln ihre Rolle als Zwischenprodukte zu klären.

Um einen Vertreter des Typs II zu erhalten, versuchten wir zunächst, Diphenylphosphinigsäure an Acetoxystilben anzulagern<sup>4)</sup>. Die Reaktion ließ sich jedoch weder durch Peroxyde oder UV-Bestrahlung noch durch Basenkatalyse in Gang bringen. Auch die Umsetzung von Diphenylphosphinigsäure mit Stilbenoxyd gelang bisher nicht. Zweifel an der Konstitution der nach B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS<sup>5)</sup> dargestellten, bisher als nicht existenzfähig angesehenen Diphenylphosphinigsäure konnten durch deren glatte Umsetzung mit Aceton zu VI zerstreut werden:



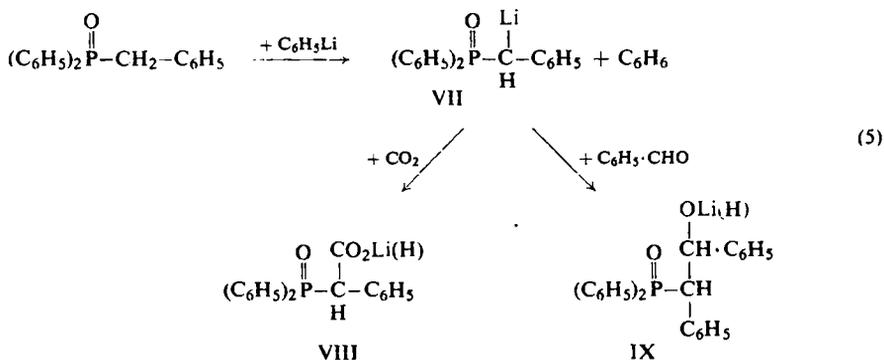
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von II schien in der Reduktion der Keto-alkylphosphinoxyde V zu liegen. Diese gelang jedoch unter den angestrebten sauren bzw. neutralen Reaktionsbedingungen nicht. LiAlH<sub>4</sub> und KBH<sub>4</sub> reagierten erst bei höherer Temperatur und führten zur Bildung von Phosphinsäure und Olefin, die durch Spaltung von II gemäß (1) entstanden sein dürften.

Der unbefriedigende Ausgang dieser Versuche veranlaßte uns erneut, die Verbindungen II bei den entsprechend (1) durchgeführten Umsetzungen unter abgewandelten Reaktionsbedingungen zu fassen. Es zeigte sich hierbei, daß das Phosphinoxyd bereits bei Raumtemperatur mit Kalium-tert.-butylat, allerdings ohne Beteiligung des Ketons,

<sup>4)</sup> Vgl. S. PREIS, T. C. MYERS und E. V. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6225 [1955]; R. L. MCCONNELL und H. W. COOVER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1961 [1957]; R. C. MILLER, J. S. BRADLEY und L. A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5299 [1956].

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] **1957**, 2413.

zu reagieren vermag<sup>6)</sup>. Eine glatte Metallierung des Phosphinoxyds ohne dessen anschließenden Zerfall gelingt jedoch mit Phenyl-lithium:



Die Konstitution der gelbroten Metallverbindung VII, die nicht mit den von F. HEIN, H. PRUST und H. POHLMANN<sup>7)</sup> bei aromatischen Phosphinoxyden erhaltenen Metallverbindungen zu verwechseln ist, konnte durch Umsetzung mit CO<sub>2</sub> sichergestellt werden. Hierbei entstand in 65-proz. Ausbeute die Säure VIII. Mit Benzaldehyd entsteht aus VII das β-Hydroxy-alkylphosphinoxyd IX, welches als Benzoat und Dinitrobenzoat charakterisiert wurde. Bei der Umsetzung von IX mit Kaliumtert.-butylat erhält man in fast quantitativer Ausbeute Diphenylphosphinsäure und Stilben. Damit ist sichergestellt, daß β-Hydroxy-alkylphosphinoxyde als Zwischenprodukte bei der Olefinbildung nach (1) auftreten können.

Dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE und den FARBERWERKEN HOECHST AG. danken wir für ihre wertvolle Hilfe, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und den FARBENFABRIKEN BAYER für die Spende von Chemikalien. H. G. Wipfel dankt für ein Liebig-Stipendium.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von Phosphinoxyden mit Aldehyden und Ketonen:* Äquimolare Mengen an Phosphinoxyd (oder Phosphonsäureester) und Carbonylverbindung werden in absolutem Toluol oder Benzol gelöst und mit einem Überschuß an Kalium-tert.-butylat versetzt. (Bei einem 0.01 molaren Ansatz werden 2 g Kalium-tert.-butylat und 75 ccm Lösungsmittel verwendet.) Nach 6–12stdg. Erhitzen wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Die alkalisch-wäßr. Schicht liefert nach Ansäuern die entsprechende Phosphinsäure, das Olefin befindet sich in der organischen Phase und wird nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillieren oder Umkristallisieren gereinigt.

2. *Umsetzung von p-Nitroso-dimethylanilin mit Diphenylbenzylphosphinoxyd:* 1.5 g p-Nitroso-dimethylanilin und 2.9 g des Phosphinoxyds werden mit 2 g Kalium-tert.-butylat in 80 ccm Toluol unter Rückfluß erhitzt, wobei die anfänglich grüne Farbe nach Braun umschlägt. Nach 12stdg. Erhitzen versetzt man mit Wasser, bringt einen unlöslichen Niederschlag mit etwas Methanol in Lösung und trennt die Schichten. Aus der wäßr. Schicht fallen nach An-

<sup>6)</sup> Mit der Aufklärung dieser Reaktion sind wir z. Z. beschäftigt.

<sup>7)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **272**, 25 [1953].

säuern 1.6 g (73%) *Diphenylphosphinsäure* aus. Die organische Phase wird eingedampft, der Rückstand mit konz. Salzsäure erhitzt, der entstandene *Benzaldehyd* mit Wasserdampf abdestilliert und als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert.

### 3. Kondensation von Carbonsäureestern mit Phosphinoxyden

*Diphenyldesylphosphinoxyd* ( $V, R = R' = R'' = C_6H_5$ ): 2.9 g *Diphenylbenzylphosphinoxyd*, 1.5 g *Benzoesäure-äthylester* und 2 g Kalium-tert.-butylat werden in 75 ccm absol. Toluol 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser versetzt, das in beiden Phasen schwer lösliche  $\beta$ -Keto-alkylphosphinoxyd abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 229–230.5°. Ausb. 50% d. Th.

$C_{26}H_{21}O_2P$  (396.4) Ber. C 78.77 H 5.34 P 7.81 Gef. C 78.45 H 5.55 P 7.62

*Kondensationsprodukt aus Phenylidibenzylphosphinoxyd und Phthalsäure-diäthylester*: 3.0 g Phenylidibenzylphosphinoxyd, 2.2 g Phthalsäure-diäthylester und 4 g Kalium-tert.-butylat werden in 75 ccm Toluol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Die wäßr. Schicht wird angesäuert und der erhaltene Niederschlag zweimal aus Äthanol umkristallisiert, Zers.-P. 228–231°.

$C_{28}H_{21}O_3P$  (436.4) Ber. C 77.05 H 4.85 P 7.10 Gef. C 77.26 H 5.17 P 6.94

4. *Umsetzung von Diphenylphosphinigsäure mit Aceton*: Die Lösung von 0.05 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol versetzt man mit 1.01 g (0.005 Mol) *Diphenylphosphinigsäure*, fügt anschließend 10 ccm Aceton zu, läßt über Nacht stehen und saugt die ausgeschiedenen Kristalle (0.23 g) ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 152° (Zers.).

$C_{15}H_{17}O_2P$  (260.1) Ber. C 69.22 H 6.58 Gef. C 70.04 H 6.64

Beim Erhitzen einer Probe über den Schmelzpunkt destilliert Aceton ab, im Rückstand wurden Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure nachgewiesen.

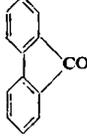
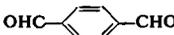
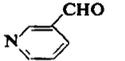
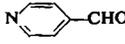
5. *Reduktion von Diphenyldesylphosphinoxyd mit  $LiAlH_4$* : 3.8 g (0.01 Mol) des Keto-alkylphosphinoxyds wurden in 10 ccm Benzol und 80 ccm Di-n-butyläther mit 1.56 g Lithium-alanat 40 Stdn. unter Luftausschluß auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend zersetzt man mit Natronlauge und trennte die Schichten. Aus der alkalischen Phase wurden durch Ansäuern 0.237 g *Diphenylphosphinsäure* gewonnen. Die ätherische Phase wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Pyridin gelöst, mit *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzt und einige Zeit erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, der ausfallende Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Der schwerlösliche Anteil (0.315 g) schmolz nach Umkristallisieren aus Aceton bei 262–264° und erwies sich als identisch mit dem nach 7. hergestellten Nitrobenzoat des [ $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ - $\beta$ -diphenyl-äthyl]-diphenyl-phosphinoxyds.

Aus den alkoholischen Anteilen ließen sich nach Eindampfen und Wasserdampfdestillation 0.270 g *Stilben* gewinnen.

6. *Diphenyl- $\alpha$ -carboxy-benzyl]-phosphinoxyd (entspr. VIII)*: Eine Lösung von *Phenyl-lithium*, hergestellt aus 3.14 g (0.02 Mol) Brombenzol und 0.28 g Lithium (0.04 Mol) in 100 ccm Äther, wurde unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 5.0 g (0.017 Mol) *Diphenylbenzylphosphinoxyd* versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene orangerote Lösung wurde auf Trockeneis gegossen und nach kurzer Einwirkung mit 100 ccm Wasser gut durchgeschüttelt. Ein farbloser Niederschlag wurde abfiltriert, die wäßr. Schicht abgetrennt und angesäuert, wobei sich 3.7 g (65% d. Th.) Rohprodukt abschieden. Nach nochmaligem Umfällen schmolz die Verbindung bei 136° unter Decarboxylierung. (Bei der Decarboxylierung entsteht Diphenyl-benzylphosphinoxyd vom Schmp. 187–189°.)

$C_{20}H_{17}O_3P$  (336.3) Ber. C 71.43 H 5.06 P 9.23 Gef. C 71.59 H 5.29 P 8.81

## Übersicht über die Umsetzung von

Nr.	Phosphinoxyd	Carbonylverbindung	Lösungs- mittel	Bad- temp. °C
1	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$(C_6H_5)_2CO$	Benzol	100
2	$(C_6H_5)_2P(O)CH_3$	$(C_6H_5)_2CO$	Toluol	130
3	$(C_6H_5)_2P(O)C_2H_5$	$(C_6H_5)_2CO$	Toluol	130
4	$(C_6H_5)_2P(O)C_4H_9$	$(C_6H_5)_2CO$	Toluol	130
5	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	Benzol	100
6	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CHO$	Benzol	100
7	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$		Benzol	100
8	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$	Benzol	100
9	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$		Benzol	100
10	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	Benzol	100
11	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$	Toluol	130
12	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$		Toluol	130
13	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$		Toluol	130
14	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$		Toluol	130
15	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2 \cdot C_6H_5$	$(C_6H_5)_2CO$	Toluol	130
16	$(C_6H_5O)_2P(O)CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2CH_3$	$C_6H_5 \cdot CHO$	Toluol	130

<sup>8)</sup> C. HELL und F. WIEGANDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1429 [1904].

<sup>9)</sup> A. KLAGES und S. HEILMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1447 [1904].

<sup>10)</sup> R. LAGRAVE, Antr. Chimie 8, 363 [1927].

<sup>11)</sup> G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1654 [1955].

<sup>12)</sup> F. STRAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2866 [1909].

<sup>13)</sup> J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 851 [1900].

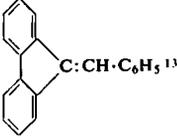
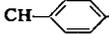
7. Darstellung und Spaltung von [ $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl-äthyl]-diphenyl-phosphinoxyd (IX): Wie unter 6. angegeben, wurden 0.02 Mol Phenyl-lithium mit 0.017 Mol Diphenylbenzylphosphinoxyd umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde mit 0.01 Mol Benzaldehyd versetzt und 3 Stdn. in der Kälte gerührt. Danach wurde mit 3-proz. Salzsäure hydrolysiert und der entstehende Niederschlag (IX) aus Benzol/Petroläther mehrmals umgefällt. Schmp. 196°.

$C_{26}H_{23}O_2P$  (398.0) Ber. C 78.37 H 5.82 P 7.77 Gef. C 78.52 H 5.96 P 7.22

Benzoat: Schmp. 253°.

$C_{33}H_{27}O_3P$  (502.5) Ber. C 78.87 H 5.42 Gef. C 78.57 H 5.86

## Phosphinoxyden mit Carbonylverbindungen

Reaktionszeit in Stdn.	Rohausb. an Diphenylphosphinsäure in % d. Th.	Schmp. °C	Olefin	Reinausb. in % d. Th.	Schmp. bzw. Sdp. °C
9	83	189–190	$(C_6H_5)_2C:CH \cdot C_6H_5^{8)}$	70	Schmp. 67–68
3	83	187–189	$(C_6H_5)_2C:CH_2^{9)}$	61	Sdp. <sub>14</sub> 140–141 Schmp. 6
9	64	188–189	$(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_3^{9)}$	51	Schmp. 50–51
10	55	187–190	$(C_6H_5)_2C:CH \cdot C_3H_7^{10)}$	43	Sdp. <sub>13</sub> 170
14	80	188–190	$(C_6H_5)(CH_3)C:CH \cdot C_6H_5^{9)}$	60	Schmp. 81–82
9	70	188–190	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$	70	Schmp. 123–124
9	70	190–191		47	Sdp. <sub>14</sub> 125–126 $n_D^{20}$ 1.5606
14	50	187–190	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5^{12)}$	46	Schmp. 151–152
9	55	184–186	 $C:CH \cdot C_6H_5^{13)}$	43	Schmp. 75–76
10	92	186–189	$C_6H_5(H)C:C(CH_3)(C_2H_5)^{14)}$	54	Sdp. <sub>760</sub> 198–200
7	78	187–189	$C_6H_5-C-C-C_6H_5^{15)}$ $C_6H_5 \cdot HC \quad \parallel \quad \parallel$ $CH \cdot C_6H_5$	50	Schmp. 182–183
12	87	184–186	$C_6H_5 \cdot CH:CH-$  $-CH:CH \cdot C_6H_5^{16)}$	57	Schmp. 255–256
12	74	184–188	 $CH:CH \cdot C_6H_5^{17)}$	58	Schmp. 80–81
12	57	187–191	 $CH:CH \cdot C_6H_5^{18)}$	47	Schmp. 126–128
12	—	—	$(C_6H_5)_2C:CH \cdot C_6H_5^{8)}$	70	Schmp. 65–69
10	—	—	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ nach alkal. Verseifung <sup>19)</sup>	52	Schmp. 165–166

<sup>14)</sup> M. TIFFENEAU und J. LEVY, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 759 [1923].

<sup>15)</sup> W. SCHLENCK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 [1928].

<sup>16)</sup> H. KAUFFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 515 [1917].

<sup>17)</sup> C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N (181.2) Ber. C 86.17 H 6.12 Gef. C 86.15 H 6.62

<sup>18)</sup> C. FRIEDLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 159 [1905].

<sup>19)</sup> J. J. SUDBOROUGH und J. M. GITTINS, J. chem. Soc. [London] 95, 315 [1909].

*p*-Nitro-benzoat: Schmp. 266–267°.

C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>5</sub>P (547.5) Ber. N 2.60 P 5.66 Gef. N 2.56 P 4.93

3,5-Dinitro-benzoat: Schmp. 243–244°.

C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>P (592.5) Ber. N 4.72 Gef. N 4.71

0.5 g (1.26 mmol) Hydroxyverbindung IX zerfallen bei einstündigem Schütteln mit Kalium-tert.-butylat in 0.234 g (85% d. Th.) Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 190–191° und 0.226 g (99% d. Th.) Stilben vom Schmp. 124°. Erstere wurde auf Grund ihrer Alkali-löslichkeit isoliert, letzteres mit Wasserdampf abgeblasen.