

LEOPOLD HORNER, PETER BECK und VICENTE G. TOSCANO¹⁾Phosphororganische Verbindungen, XXIV²⁾**Olefine aus aromatischen Aldehyden mit
Diphenylphosphinoxid-natrium**

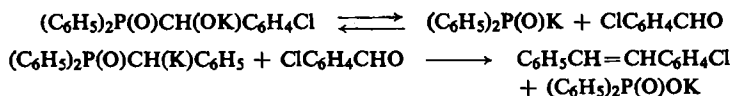
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 24. November 1960)

Aromatische Aldehyde werden in Gegenwart von Diphenylphosphinoxid-natrium bei 200° in Stilbene umgewandelt.

In der vorausgehenden Mitteilung^{2a)} haben wir u. a. berichtet, daß Triphenylphosphinoxid mit Natriumhydrid in der Schmelze zu Diphenylphosphinoxid-natrium und Benzol abgebaut werden kann. Erhitzt man diese Natriumverbindung mit Benzaldehyd in einem Lösungsmittel auf 50–100°, so erhält man Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphinoxid; ohne Lösungsmittel entsteht bei 200° überraschenderweise Stilben in einer Ausbeute von 70–80%. *p*-Chlorbenzaldehyd, Naphthaldehyd-(1), Anthracen-aldehyd-(9) und Benzophenon reagieren in analoger Weise und liefern die entsprechenden Olefine in Ausbeuten zwischen 60 und 90%. Dieser Reaktionstyp soll kurz vorgestellt und der Reaktionsverlauf erörtert werden.

In der vorausgehenden Abhandlung^{2a)} haben wir gezeigt, daß Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphinoxid mit Aldehyd und Phosphinoxid-natrium in einem reversiblen Gleichgewicht steht. Wir haben ferner berichtet, daß diese Verbindung in der Schmelze durch Ätznatron zu etwa 50% in Diphenylphosphinat und Benzylalkohol gespalten wird. Stilben entsteht jedoch bei dieser Behandlungsweise nicht, wohl aber dann, wenn man Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphinoxid mit Kalium-*tert.*-butylat in Toluol einige Zeit erhitzt. Damit ist bewiesen, daß die α -Hydroxybenzyl-Gruppe an der Umsetzung beteiligt und eine vorausgehende Metallierung notwendig ist. Einen Schritt weiter führt die Beobachtung, daß aus Diphenyl-[α -hydroxy-*p*-chlorbenzyl]-phosphinoxid, $(C_6H_5)_2P(O)CH(OH)C_6H_4Cl(p)$, Diphenyl-benzyl-phosphinoxid und Kalium-*tert.*-butylat in siedendem Toluol *p*-Chlorstilben entsteht. Diese Umsetzung läßt sich nur auf der Grundlage eines vorgelagerten, reversiblen Gleichgewichtes des Diphenyl-[α -hydroxy-*p*-chlorbenzyl]-phosphinoxids mit *p*-Chlorbenzaldehyd und Diphenylphosphinoxid-kalium verstehen. Der auf diesem Wege gebildete *p*-Chlorbenzaldehyd reagiert dann in bekannter Weise mit metalliertem Diphenyl-benzyl-phosphinoxid zum Olefin³⁾.



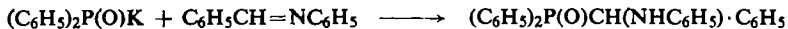
¹⁾ Enthält einige Versuche der geplanten Dissertat. V. G. TOSCANO, Univ. Mainz.

²⁾ XXIII. Mittel.: H. HOFFMANN und R. GRÜNEWALD, Chem. Ber. **94**, 186 [1961].

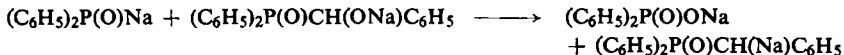
^{2a)} L. HORNER, P. BECK und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **94**, 1317 [1961], vorstehend.

³⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 61 [1958]; L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. KLAHRE, ebenda **92**, 2499 [1959].

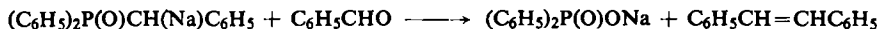
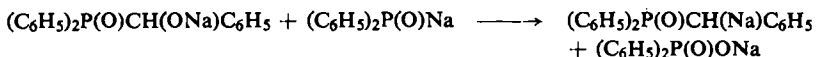
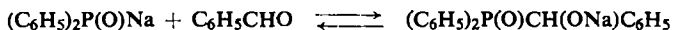
Das Diphenylphosphinoxyd-kalium kann mit Benzylidenanilin abgefangen und als Diphenyl-[α -phenylamino-benzyl]-phosphinoxyd⁴⁾ isoliert werden.



Völlig widerspruchlos wurde die Deutung der Umwandlung von Benzaldehyd in Stilben unter Mitwirkung von Diphenylphosphinoxyd-natrium jedoch erst dann, als gezeigt werden konnte, daß metalliertes Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd mit Diphenylphosphinoxyd-natrium in siedendem Toluol in Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd übergeführt wird.



Hieraus ergibt sich für die Stilbenbildung folgender Reaktionsverlauf:



Als weitere Stütze für diese Formulierung darf die Beobachtung gewertet werden, daß die Natriumverbindung von Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphin, $(C_6H_5)_2PCH(OH)C_6H_5$, beim Erhitzen kein Stilben liefert, daß aber Stilben entsteht, wenn man die Verbindung vor dem Erhitzen mit Luftsauerstoff in das Oxyd $(C_6H_5)_2P(O)CH(ONa)C_6H_5$ überführt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung. V. G. Toscano dankt dem „CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS“, Brasilien, für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzungen mit Diphenylphosphinoxyd-natrium

Mit Benzaldehyd: 8.35 g (0.03 Mol) Triphenylphosphinoxyd und 1 g (0.04 Mol) Natriumhydrid werden im Laufe einer Stunde bei 200° in Diphenylphosphinoxyd-natrium und Benzol übergeführt. Zur erstarrten Schmelze gibt man 5.3 g (0.05 Mol) Benzaldehyd und erhitzt weitere 5 Stdn. auf 200°. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert. Es gehen 2 g Stilben⁵⁾ über. Schmp. und Misch-Schmp. 123–124° (aus Äthanol). Ausb. 74% d. Th.

Mit *p*-Chlorbenzaldehyd: Analog erhält man mit *p*-Chlorbenzaldehyd 2.1 g 4,4'-Dichlorstilben⁶⁾, welches nicht durch Wasserdampfdestillation, sondern durch Ausschütteln mit Äther und anschließendes Umkristallisieren aus Äthanol gewonnen wird. Ausb. 56.3% d. Th., Schmp. 172° (Mischprobe).

⁴⁾ H. HOFFMANN, Univ. Mainz, unveröffentlicht:
 $(C_6H_5)_2P(O)H + C_6H_5CH=NC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2P(O)CH(NHC_6H_5) \cdot C_6H_5$ (Schmp. 237°, Zers.).

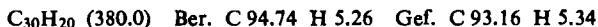
⁵⁾ A. MICHAELIS und H. LANGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 1313 [1875].

⁶⁾ H. MEYER und A. HOFMANN, Mh. Chem. 38, 141 [1917].

Die Reaktion mit α -Naphthaldehyd wird ebenso durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wird mit Chloroform ausgeschüttelt und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 3.5 g 2.3;2'.3'-Dibenzo-stilben⁷⁾ vom Schmp. 158°. Ausb. 83% d.Th.

Eine Probe wird zur Identifizierung in das rote Pikrat übergeführt. Schmp. 210°⁸⁾.

Mit Anthracen-aldehyd-(9): Nach analoger Umsetzung der Reaktionspartner werden durch Ausschütteln mit Chloroform und Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Äther 5.5 g gelbes 1.2-Di-anthracyl-(9)-äthylen vom Schmp. 335° gewonnen.



Mit Benzophenon: Das analog erhaltene Reaktionsprodukt wird direkt aus dem Reaktionsgut herausdestilliert. Man erhält 3 g Tetraphenyl-äthylen⁹⁾ vom Sdp.₂₇ 252–275° und Schmp. 220° (Mischprobe). Ausb. 60% d.Th.

Spaltung mit Kalium-tert.-butylat: 6.2 g (0.02 Mol) Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd^{2a)} werden in 100 ccm absol. Toluol gelöst und mit 7.3 g (0.065 Mol) Kalium-tert.-butylat 5 Stdn. unter Stickstoff gekocht. Bei der Wasserdampfdestillation gehen 0.5 g (28% d.Th.) Stilben über. Aus dem Rückstand können 4.3 g (98.5% d.Th.) Diphenylphosphinsäure isoliert werden.

Umsetzung von Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-p-chlorbenzyl]-phosphinoxyd und Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Kalium-tert.-butylat: Eine Lösung von 2.92 g (0.01 Mol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd¹⁰⁾ und 3.36 g (0.03 Mol) Kalium-tert.-butylat in 100 ccm Benzol, welche 1 Stde. in der Kälte unter Stickstoff gerührt wurde, wird mit 3.42 g (0.01 Mol) Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-p-chlorbenzyl]-phosphinoxyd^{2a)} 3 Stdn. gekocht. Eine Probe mit Phenylazid in alkalischer Lösung zeigt Phosphin an. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und die Benzolschicht abgetrennt. Aus der organischen Phase können 1.8 g p-Chlor-stilben¹¹⁾ vom Schmp. 128° (Mischprobe) isoliert werden. Ausb. 84% d.Th.

Die wäbr. Lösung gibt nach dem Ansäuern 2.65 g Diphenylphosphinsäure¹²⁾, 61% d.Th., Schmp. und Misch-Schmp. 192°.

Umsetzung von intermediär gebildetem Diphenylphosphinoxyd-kalium mit Benzylidenanilin: 1.54 g (5 mMol) Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd^{2a)}, 1.46 g (5 mMol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd¹⁰⁾ und 2.24 g (20 mMol) Kalium-tert.-butylat werden in 80 ccm Benzol, wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur läßt man eine Lösung von 3.62 g (20 mMol) Benzylidenanilin in 20 ccm Benzol zutropfen, rührt weitere 4 Stdn. bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 80°, versetzt mit Wasser und saugt das sich abscheidende Diphenyl- $[\alpha$ -phenylamino-benzyl]-phosphinoxyd ab. Ausb. 0.37 g (19.2% d.Th.), Schmp. und Misch-Schmp.⁴⁾ 235–238° (Zers.).

Aus der wäbr. Phase werden nach dem Ansäuern 1.52 g Diphenylphosphinsäure¹²⁾ vom Schmp. 190° (Mischprobe) erhalten, die teilweise auch durch Autoxydation von nicht umgesetztem Diphenylphosphinoxyd-kalium entstanden sind. Die organische Phase wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält so 0.85 g Stilben⁵⁾ (94.4% d.Th.) vom Schmp. 124° (Mischprobe).

Umsetzung von Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd und Diphenylphosphinoxyd-natrium: 6.2 g (0.02 Mol) Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd^{2a)} werden in 100 ccm

7) W. WISLICENUS und H. WREN, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 502 [1905].

8) K. ELBS, J. prakt. Chem. [2] 47, 44 [1893].

9) A. BEHR, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 751 [1870].

10) A. MICHAELIS und W. LACOSTE, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2109 [1885].

11) R. v. WALTHER und A. WETZLICH, J. prakt. Chem. [2] 61, 169 [1900].

12) A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 627 [1877].

Toluol mit 0.5 g (0.02 g-Atome) Natrium 1 Stde. gerührt. Dann wird festes Diphenylphosphinoxid-natrium zugegeben (dargestellt aus 5.6 g (0.02 Mol) Triphenylphosphinoxid¹³⁾ und 0.5 g (0.02 Mol) Natriumhydrid) und 2 Stdn. bei 70–80° mit einem Ultra-Turrax-Hochleistungsrührer gerührt. Danach werden 50 ccm Wasser dazugegeben, die Schichten getrennt und aus der organischen Phase 1.8 g *Diphenylbenzylphosphinoxid*¹⁰⁾ (31 % d.Th.) isoliert. Schmp. 192° aus hochsiedendem Petroläther (Mischprobe). Außerdem konnten noch 0.1 g *Stilben*⁵⁾, 5.6 % d.Th., isoliert werden. Schmp. 124° (Mischprobe).

Aus der wäßr. Phase schieden sich nach dem Ansäuern 4.8 g *Diphenylphosphinsäure*¹²⁾ ab.

Vergleich des Verhaltens von Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphin mit Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphinoxid in der Schmelze: Einer Suspension von 5 g (0.22 g-Atome) Natrium in 50 ccm Toluol läßt man eine Lösung von 22 g (0.1 Mol) *Diphenylphosphin*¹³⁾ in 50 ccm Toluol zutropfen. Nach 5stdg. Rühren bei etwa 90° fügt man in der Kälte 10.6 g (0.1 Mol) *Benzaldehyd* tropfenweise zu, rührt weitere 5 Stdn. ohne Erwärmung, halbiert dann die Reaktionslösung und arbeitet getrennt auf. Aus der einen Hälfte wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Es kann kein *Stilben* isoliert werden. In die zweite Hälfte wird so lange Sauerstoff eingeleitet, bis Phenylazid keine positive Phosphinreaktion mehr zeigt. Dann wird das Toluol abdestilliert, der Rückstand 5 Stdn. auf 200° erhitzt und wie oben aufgearbeitet.

Bei der Wasserdampfdestillation erhält man 1.3 g *Stilben*⁵⁾, 29.9 % d.Th.

¹³⁾ A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 801 [1882].

LEOPOLD HORNER und HANS-GEORG SCHMELZER

Phosphororganische Verbindungen, XXVI¹⁾

Darstellung und Eigenschaften einiger *p*-Chinontriphenylphosphazine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 5. Dezember 1960)

p-Chinondiazide vereinigen sich mit Triphenylphosphin zu stabilen *p*-Chinontriphenylphosphazinen. Sie geben mit Salzsäure *p*-Hydroxy-arylazo-triphenylphosphoniumsalze, die unter Stickstoffabspaltung zerfallen. Mit Triphenylphosphin in alkoholisch salzsaurer Lösung entstehen *p*-Hydroxy-arylhydrazino-triphenylphosphoniumsalze, die sich aber nicht in *p*-Hydroxy-arylhydrazin und Triphenylphosphinoxid aufspalten lassen.

Nach früheren Mitteilungen^{2,3)} finden zwischen Diazoniumsalzen und Triphenylphosphin in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Komponenten und dem Reaktionsmedium drei verschiedene Reaktionen statt:

¹⁾ XXV. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN, H. ERTEL und G. KLAHRE, Tetrahedron Letters [London] 1961, 9.

²⁾ L. HORNER und H. STÖHR, Chem. Ber. 86, 1073 [1953]. Eine analoge Umsetzung mit sek. Phosphitestern wurde von F. SUCKFÜLL und H. HAUBRICH, Angew. Chem. 70, 238 [1958], beschrieben.

³⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 45 [1958].