

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

95. Jahrg. Nr. 3

S. 581–820

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN, WALTER KLINK¹⁾,
HARTMUT ERTEL¹⁾ und VICENTE G. TOSCANO¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, XXXV²⁾

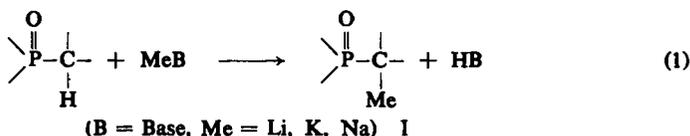
PO-aktivierte Verbindungen als Olefinierungsreagentien

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

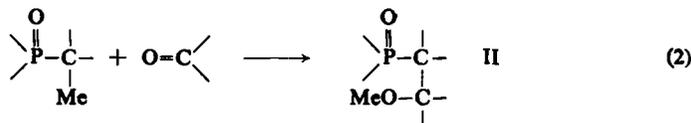
(Eingegangen am 3. August 1961)

Mit metallierten Mono- und Bis-phospon- und -phosphinsäureestern sowie Phosphinoxyden werden Mono- bzw. Bis-Olefinierungen von Carbonylverbindungen durchgeführt. Phosphonsäureester mit gesättigtem Alkylrest werden durch das Metallierungsmittel gespalten und sind im Gegensatz zu den Alkylphosphinoxyden als Olefinierungsreagentien ungeeignet. Der Einfluß verschiedener Faktoren wie Metallierungsmittel, Molverhältnis, Temperatur und Lösungsmittel auf den Reaktionsverlauf wird untersucht.

Bereits im Jahre 1958 konnten wir erstmalig zeigen, daß in Verbindungen mit PO-Gruppen (in Phosphinoxyden und Phosphonsäureestern) α -ständige CH-Gruppen acidifiziert und daher metallierbar sind (Gl. (1))³⁾:



Die metallierten PO-Verbindungen I reagieren in der für metallorganische Verbindungen gewohnten Weise mit Carbonylverbindungen, wie Aldehyden und Ketonen, zu β -Hydroxy-PO-Verbindungen (II) (Gl. (2))⁴⁾:



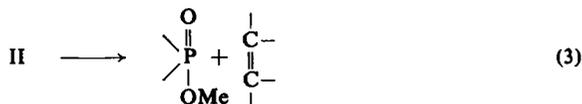
¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz.

²⁾ XXXIV. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **95**, 536 [1962].

³⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 61 [1958].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. KLAHRE, Chem. Ber. **92**, 2499 [1959].

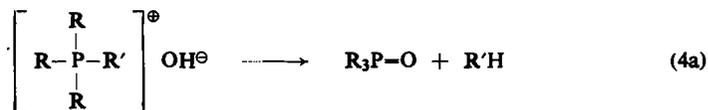
Die Zwischenverbindung II kann, wenn Me = Lithium ist, abgefangen werden⁴⁾. Überraschenderweise spaltet II (z. B. mit Me = Natrium bzw. Kalium spontan) in das zugehörige P-Säureanion und Olefin auf (Gl. 3)^{4,5)}:



Durch die Isolierung von II (Me = Li) kann der Reaktionsverlauf über die Stufen (1), (2) und (3) als bewiesen gelten. Die metallierten Phosphinoxyde unterscheiden sich grundlegend von den Yliden. Die Ylide sind metallfreie Verbindungen; auf ihr Verhalten hat die Art des Metallkations der Base, die zu ihrer Herstellung diente, keinen Einfluß. Das Verhalten der metallierten Phosphinoxyde wird hingegen vom Metall mitbestimmt.

Der Reaktionsschritt (3) ist bei beiden Reaktionstypen durch die dem Phosphor eigentümliche hohe Affinität zu organisch gebundenem Sauerstoff bestimmt⁶⁾. Bei der Wittig-Olefinierung entstehen Phosphinoxyde, bei unserer Reaktion die Anionen der entsprechenden P-Säuren (vgl. Gl. (3)), die den Vorzug der leichten Abtrennbarkeit haben. Wir haben den Eindruck, daß die Reaktion (3) bei allen PO-aktivierten Systemen leichter verläuft als bei den zwitterionischen Phosphoniumalkoholaten. Dagegen scheint die Überführung der von Wittig benutzten Phosphoniumsalze in das Ylid-Ylen-System auf Grund der stärkeren induktiven Wirkung des Phosphoniumions glatter zu verlaufen als die Metallierung der PO-aktivierten Systeme.

Im Hinblick auf die besonders im 3. Reaktionsschritt vorhandene Analogie im Reaktionsverhalten metallierter β -Hydroxy-P=O-Verbindungen zu den zwitterionischen Phosphoniumalkoholaten der Wittig-Reaktion sei auf folgendes hingewiesen: Bekanntlich werden quartäre Phosphoniumsalze durch Einwirkung von Alkalihydroxyd recht leicht in Phosphinoxyde und R'H im Sinne der Gleichung (4a) gespalten⁷⁾. Tertiäre Phosphinoxyde sind dagegen unter den gleichen Reaktionsbedingungen völlig inert und reagieren erst unter sehr drastischen Bedingungen⁸⁾ nach Gl. (4b):



Es war daher nicht vorauszusehen und bedeutete für uns eine große Überraschung⁹⁾, daß Phosphinoxyde mit β -ständiger Alkoholatgruppe bei Raumtemperatur in Olefine und das entsprechende P-Säureanion aufspalten.

⁵⁾ Der Einfluß verschiedener Metallionen auf das Reaktionsverhalten metallierter PO-aktivierter Verbindungen wird z. Zt. untersucht.

⁶⁾ L. HORNER und W. JURGELEIT, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 138 [1955]; L. HORNER, H. OEDIGER und H. HOFFMANN, ebenda **626**, 26 [1959].

⁷⁾ Vgl. hierzu: H. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 1 [1960].

⁸⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, *Chem. Ber.* **91**, 64 [1958].

⁹⁾ Wir erwarteten damals⁴⁾ die Bildung eines β -Hydroxyphosphinoxyds.

Die Eigenständigkeit und Unabhängigkeit des von uns gefundenen Olefinierungsverfahrens dürfte deshalb nicht ernsthaft bezweifelt werden¹⁰⁾ und sollte auch im Namen zum Ausdruck kommen. Wir bezeichnen unsere Reaktion als „Olefinierung mit PO-aktivierten Reagentien“ oder kürzer „PO-aktivierte Olefinierung“. Über ihre Brauchbarkeit und gelegentliche Überlegenheit berichten H. POMMER¹¹⁾, W. S. WADSWORTH JR. und W. D. EMMONS¹²⁾ sowie S. TRIPPETT und D. M. WALKER¹³⁾.

H. POMMER hat auf dem Gebiet der Carotinoidsynthesen mit Hilfe der Phosphonsäureester wichtige Ergebnisse erzielt. Die Brauchbarkeit dieser Methode war jedoch durch die Umsetzung von γ -Diäthylphosphonyl-crotonsäureester mit Benzaldehyd und Diäthylbenzylphosphonat^{3,4)} mit Benzophenon bereits vorgezeichnet. In der vorliegenden Abhandlung werden weitere Beispiele der Umsetzung von Mono- und Bisphosphonestern bekanntgegeben.

Die amerikanischen Autoren¹²⁾ haben sich unserer Reaktion mit entwaffnender Unbefangenheit und einem ungewöhnlichen Optimismus angenommen¹⁴⁾. Ihre Untersuchung, die eine Reihe guter Gedanken enthält, täuscht jedoch den fachlich fernerstehenden Leser über den Anwendungsbereich dieser Methode. Es wurden dort häufig Modelle gewählt, die bei entsprechender Basenaktivierung auch ohne die Phosphonsäureestergruppierung mit Carbonylverbindungen Olefine bilden. Alkylphosphonsäureester ohne zusätzliche Aktivierung durch eine elektrophile Gruppe sind als Olefinierungsreagentien unbrauchbar, da diese, wie anschließend gezeigt wird, in die als Olefinierungsreagentien ungeeigneten Phosphonsäuren gespalten werden. Die gegen starke Basen stabileren Phosphinoxyde reagieren dagegen noch glatt, wie die Beispiele 1–8 der Tab. 2 zeigen.

Abschließend sei festgestellt, daß der von den amerikanischen Autoren diskutierte Reaktionsmechanismus sich in allen Punkten mit unserer durch die Isolierung der Zwischenstufe II bewiesenen Formulierung deckt⁴⁾ und nichts Neues bringt.

In einer vorläufigen Mitteilung ohne experimentelle Einzelheiten stellen S. TRIPPETT und D. M. WALKER¹³⁾ die Vorteile der PO-aktivierten Olefinierung erneut heraus. Es ist damit zu rechnen, daß dieses Verfahren sehr bald ähnlich vielseitige Anwendung findet wie die Wittig-Reaktion.

BIS- UND OLIGO-OLEFINE NACH DER „PO-AKTIVierten OLEFINIERUNG“ PHOSPHONESTER ALS OLEFINIERUNGSREAGENTIEN

Tab. 1 enthält die Ergebnisse von 15 Versuchen, die wir mit Bis-phosphonsäureestern durchgeführt haben. Die Beispiele 1–3 zeigen, daß metallierte Alkylen-bisphosphonsäureester unter den angegebenen Bedingungen mit Benzophenon nicht zum Bis-olefin zusammentreten, sondern wider Erwarten wechselnde Mengen Benzhydrol liefern. Wir nehmen an, daß durch Umesterung Kaliumäthylat entsteht, welches im Sinne einer Meerwein-Ponndorf-Reaktion als Hydrid-Donator für das

10) Dtsch. Bundes-Pat. 1 079 030; F. 25 891 IV b/120, Anm. 3. Juni 1958.

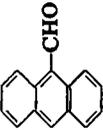
11) Angew. Chem. 72, 811, 911 [1960].

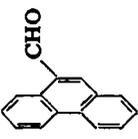
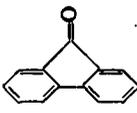
12) J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 [1961].

13) Chem. and Ind. 1961, 990.

14) Vgl. hierzu: Chem. Engng. News vom 10. 4. 61, S. 40.

Tab. 1. Olefinierung von Aldehyden und Ketonen mit Bis-phosphonsäureestern in Toluol, Badtemperatur 130°, 1) und 2) in Benzol, Badtemperatur 100°. Das Molverhältnis Bisphosphonsäureester: Kalium-tert.-butylat betrug bei 1), 2) und 3) 1:2, sonst 1:4

R[PO(OC ₂ H ₅) ₂] ₂ R	Carbonyl- komponente	Reakt.- Zeit Std.	Olefin bzw. Reaktionsprodukt	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th
1) -[CH ₂] ₂ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	19	Benzhydryl	62-64	32
2) -[CH ₂] ₃ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	19	Benzhydryl	64-65	50
3) -[CH ₂] ₄ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	24	Benzhydryl	68-69	45
4) -H ₂ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ (p)-	(C ₆ H ₅) ₂ CO	48	(C ₆ H ₅) ₂ C:CH-  -CH:C(C ₆ H ₅) ₂	193-194	37
5) -H ₂ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ (p)-	(C ₆ H ₅) ₂ CO	9	"	193-194	62
6) -H ₂ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ (p)-	C ₆ H ₅ ·CHO	8	C ₆ H ₅ ·CH:CH-  -CH:CH·C ₆ H ₅ 15a,16	265-266	69
7) -H ₂ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ (p)-	C ₆ H ₅ ·CH:CH·CHO	7	C ₆ H ₅ -[CH:CH] ₂ -  -[CH:CH] ₂ -C ₆ H ₅	288	84
8) -H ₂ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ (p)-		8	 -CH-  -CH= 	91-92	65
9) -H ₂ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ (p)-	 -CHO	8	R:CH:CH-  -CH:CH·R 16) R = 	320-322	76

- | | | | | | | | |
|-----|--|---|---|--|--|---------|----|
| 10) | $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(p)-$ |  | 6 | $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ | $\text{R} =$  | 257-258 | 65 |
| 11) | $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(p)-$ |  | 8 | $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ |  | 370 | 92 |
| 12) | $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(p)-$ |  | 7 | $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ |  | 198-200 | 62 |
| 13) | $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(p)-$ |  | 9 | $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ | $\text{R} =$  | 216 | 70 |
| 14) | $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2-$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ | 9 | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | | 192-196 | 61 |
| 15) | $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$ | 6 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{[CH}:\text{CH}]_5-\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁸⁾ | | 253 | 20 |

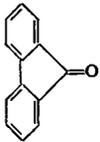
15) a) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1274 [1958]; H. KAUFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 515 [1917]; b) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1285 [1958].

16) T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD, J. org. Chemistry 24, 730, 1246 [1959].

17) E. R. BLOUT und V. W. EAGER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1315 [1945].

18) R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta 11, 87-112 [1928].

Tab. 2. Olefinierung von Aldehyden

	$R[PO(C_6H_5)_2]_2$ R	Carbonyl- komponente	Lösungs- mittel	Molverhältnis Bisphosphin- oxyd: Kalium- tert.-butylat	Bad- temp- °C
1)	-[CH ₂] ₂ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Toluol	1:4	130
2)	-[CH ₂] ₄ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Testbenzin Sdp. 140–200°	1:2	180
3)	-[CH ₂] ₆ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Testbenzin	1:4	180
4)	-[CH ₂] ₆ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Toluol	1:4	130
5)	-[CH ₂] ₆ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Testbenzin	1:2	180
6)	-[CH ₂] ₆ -	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Testbenzin	1:1	180
7)	-[CH ₂] ₆ -	C ₆ H ₅ ·CHO	Testbenzin	1:2	180
8)	-[CH ₂] ₆ -		Toluol	1:5	130
9)	-CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH ₂ (p)-	C ₆ H ₅ ·CH:CH·CHO	Toluol	1:4	130
10)	(C ₆ H ₅) ₂ PO·CH ₂ C ₆ H ₅	OHC-  -CH:N·NH·C ₆ H ₅	Toluol	1:2	130

Benzophenon wirkt. Als weitere Folgeprodukte der Umesterung entstehen Isobutylen sowie wahrscheinlich freie Phosphonsäuren bzw. deren partielle Ester.

Der Vergleich der Beispiele 4 und 5 zeigt, daß eine übermäßig lange Reaktionsdauer für die Ausbeuten nachteilig ist. Das Beispiel 7 belegt erneut, daß die gebildete C—C-Doppelbindung nicht wie bei anderen Olefinierungsmethoden wandert, sondern die Carbonylgruppe ersetzt. Die Beispiele 4—13 zeigen, daß die Phenylengruppe ausreichend aktiviert; aber auch eine einzige Doppelbindung reicht zur Aktivierung aus, wie die Beispiele 14 und 15 lehren. Die Beispiele 1—11 d. Tab. 3 lassen erkennen, daß bei ausreichender Aktivierung die Olefinierung schon bei Raumtemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit und ohne wesentliche Ausbeuteminderung verläuft.

PHOSPHINOXYDE ALS OLEFINIERUNGSREAGENTIEN

Bei der von uns studierten Metallierung von Alkyl- bzw. Alkylen-phosphonsäuremethyl- bzw. -äthylester durch Kalium-tert.-butylat treten im Gefolge einer primären Umesterung Sekundärreaktionen (z. B. die Reduktion der Carbonylkomponente) so bestimmend in den Vordergrund, daß die Olefinierung unterdrückt wird. EMMONS und WADSWORTH¹²⁾ erklären das Ausbleiben der Reaktion mit der Instabilität des Phosphonatanions, welches sich bei der zu dessen Darstellung mit Natriumhydrid notwendigen höheren Temperaturen zersetzen soll.

Tab. 2 (siehe Beispiele 1—8) sowie frühere Beispiele^{3,4)} zeigen jedoch, daß die durch eine PO-Gruppe (z. B. in Phosphinoxyden) entfaltete Aktivierung durchaus für eine

19) H. A. BRUNSON und J. W. KRÖGER, J. Amer. chem. Soc. 62, 36 [1940].

20) M. A. VALEUR, C. R. hebd. Séances Acad. Sci 136, 694 [1903].

21) K. H. BAUER und H. HERZOG, J. prakt. Chem. 147, 4 [1937].

und Ketonen mit Bis-phosphinoxyden

Reakt.- Zeit Stdn.	Diphenylphosphinsäure Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Olefin	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.
9	191–192	89	$(C_6H_5)_2C:CH:CH:C(C_6H_5)_2$ ^{19,20)}	195–196	41
8	190–192	80	$(C_6H_5)_2C:CH-[CH_2]_2-CH:C(C_6H_5)_2$ ²¹⁾	121–122	25
			$(C_6H_5)_2C:CH-[CH_2]_3-PO(C_6H_5)_2$	169–170	37
6	191–192	89	} $(C_6H_5)_2C:CH-[CH_2]_4-CH:C(C_6H_5)_2$ ²²⁾	92–94	67
9	190–192	80		94–95	25
8	190–192	81		94–95	35
			$(C_6H_5)_2C:CH-[CH_2]_5-PO(C_6H_5)_2$	118–119	32
7	188–192	71	$(C_6H_5)_2C:CH-[CH_2]_4-CH:C(C_6H_5)_2$ ²²⁾	94–95	36
			$(C_6H_5)_2C:CH-[CH_2]_5-PO(C_6H_5)_2$	115–116	16
9	145–180	–	$C_6H_5-CH:CH-[CH_2]_4-CH:CH-C_6H_5$ ²³⁾	61–62	wenig
14	140–180	–	R: $CH-[CH_2]_4-CH:R$; R = 	252–253	wenig
9	160–180	80	$C_6H_5-[CH:CH]_2-$  $-[CH:CH]_2-C_6H_5$ ^{15b,16)}	188	27
9	191–193	76	$C_6H_5-CH:CH-$  $-CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ ²⁴⁾	200	76

Olefinierung von Alkyl- und Alkylengruppen ausreicht. Die Olefinierung gelingt also im Gegensatz zu den Phosphonsäureestern mit Alkylphosphinoxyden, die unter den Olefinierungsbedingungen beständig sind.

Alkyl- α,ω -bis-phosphinoxyde liefern Bisolefine neben Olefinmonophosphinoxyden. Letztere können für eine Zweitolefinierung mit anderen Carbonylkomponenten präparativ interessant sein. Phenyl- und Phenylengruppen (Beispiele 9 und 10) stimulieren erwartungsgemäß die Olefinierung. Zur Olefinierung von Alkyl- und Alkylengruppen wird man also entgegen der pessimistischen Äußerung von EMMONS und WADSWORTH¹²⁾ mit Vorteil die Diphenylphosphinylgruppe zu Hilfe nehmen. Die Beispiele der Tab. 3 lehren, daß Phosphonsäureester und Phosphinoxyde mit zusätzlichen aktivierenden Gruppen schon bei Raumtemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit reagieren.

PHOSPHINSÄUREESTER ALS OLEFINIERUNGSREAGENTIEN

Erwartungsgemäß kommt, wie Tab. 4 zeigt, auch in den Phosphonsäureestern die PO-Gruppe als aktivierendes System voll zur Wirkung.

METALLIERUNGSSTUDIEN AM ÄTHYL-DIPHENYL-PHOSPHINOXYD

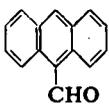
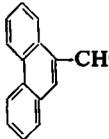
In der Hoffnung, günstigere Olefinierungsbedingungen zu finden, haben wir Äthyl-diphenyl-phosphinoxyd mit den verschiedensten Basen und Metallen umgesetzt und die Olefinierungsbereitschaft mit Benzophenon geprüft (Tab. 5).

22) M. M. GODCHOT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 171, 798 [1920].

23) W. BORSCHKE und J. WOLLEMAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 3717 [1912].

24) G. DREFAHL und W. HARTRODT, J. prakt. chem. [4] 4, 124 [1957].

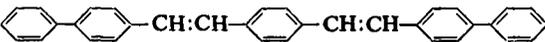
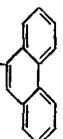
Tab. 3. Olefinierung mit Phosphonsäureestern in Toluol, Nr. 12–14

	Phosphonsäureester X = P(O)(OC ₂ H ₅) ₂ Phosphinoxyd Y = (C ₆ H ₅) ₂ P(O)	Carbonyl- komponente	Molverh. PO-Verb.: Kalium-tert.- butylat	Reakt.- Zeit Stdn.
1)	X-CH ₂ ·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CHO	1:2	1/3
2)	X-CH ₂ ·C ₆ H ₅	OHC-  -CHO	1:3	1/3
3)	X-CH ₂ ·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CH:CH·CHO	1:2	1/3
4)	X-CH ₂ ·C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CO	1:2	5
5)	X·CH ₂ -  -CH ₂ ·X	 -CHO	1:3	1/3
6)	X·CH ₂ -  -CH ₂ ·X	(H ₃ C) ₂ N-  -CHO	1:3	1/3
7)	X·CH ₂ -  -CH ₂ ·X	(H ₃ C) ₂ N-  -CHO	1:3	3
8)	X·CH ₂ -  -CH ₂ ·X	 CHO	1:3	1/3
9)	X·CH ₂ -  -CH ₂ ·X	 CHO	1:3	1/3
10)	X·CH ₂ -  -CH ₂ ·X	(C ₆ H ₅) ₂ CO	1:3	5
11)	X-CH ₂ ·CH:CH·CH ₂ -X	C ₆ H ₅ ·CH:CH·CHO	1:3	3
12)	Y-CH ₂ ·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CHO	1:2	1/3
13)	Y-CH ₂ ·C ₆ H ₅	OCH-  -CHO	1:3	1/3
14)	Y-CH ₂ ·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CH:CH·CHO	1:2	1/3
15)	Y-CH ₂ ·C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CO	1:2	5

Diese Untersuchungen belegen erneut, daß der Olefinierung die Metallierung in α -Stellung zur PO-Bindung vorausgehen muß. Nicht immer metalliert jedoch die angebotene Base. Kalium-tert.-butylat allein vermag Äthylidiphenylphosphinoxyd nicht zu metallieren (gaschromatographische Bestimmung von tert.-Butanol), wohl aber in Gegenwart von Benzophenon. Metallierendes Agens ist hierbei das Benzophenonketylkalium, welches aus Benzophenon und Kalium-tert.-butylat (nicht Natrium-tert.-butylat) gebildet wird. Aceton und Cyclohexanon können nicht umgesetzt werden, da diese auch in Abwesenheit des Phosphinoxyds in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat sehr rasch verharzen.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeute an Diphenylpropen-(1) aus Äthylidiphenylphosphinoxyd und Benzophenon kann Tab. 6 entnommen werden. Eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante ist zu erkennen. Über die

und Phosphinoxyden bei Raumtemperatur
in Dimethylformamid

Olefin	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5^{4)}$	122–124	80
$C_6H_5 \cdot CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH \cdot C_6H_5^{15a, 16)}$	265–266	78
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5^{4)}$	151–152	80
$C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5)_2^{4)}$	65–68	67
	370	83
$(H_3C)_2N - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - N(CH_3)_2$	<360	63
$(H_3C)_2N - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - N(CH_3)_2$	<360	67
$R \cdot CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH \cdot R^{16)}$; $R =$ 	320–322	64
$R \cdot CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH \cdot R$; $R =$ 	257–258	68
$(C_6H_5)_2C:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:C(C_6H_5)_2$	192–193	62
$C_6H_5 - [CH:CH]_5 - C_6H_5^{18)}$	253	5
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5^{4)}$	123–124	48
$C_6H_5 \cdot CH:CH - \text{C}_6\text{H}_4 - CH:CH \cdot C_6H_5^{15a, 16)}$	265–266	51
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5^{4)}$	151–152	52
$C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5)_2^{4)}$	65–68	52

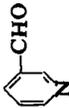
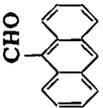
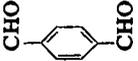
andersartige Ursache der Ausbeuteminderung an Diphenylpropen-(1) mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels soll an anderer Stelle berichtet werden.

DARSTELLUNG DER BIS-PHOSPHONSÄURE-TETRAÄTHYLESTER

a) *Nach Arbuzow*: Triäthylphosphit liefert mit α,ω -Alkylendibromiden n-Alkyl-bis-phosphonsäure-äthylester. Diese Arbeitsweise hat jedoch den Nachteil, daß abgespaltenes Äthylbromid mit den Alkylendibromiden in Konkurrenz tritt und Äthylphosphonsäure-diäthylester bildet. Als zweites Nebenprodukt entstehen daher auch ω -Brom-alkylen- α -phosphonsäure-diäthylester.

b) *Nach Michaelis-Becker* sind Bis-phosphonsäure-tetraäthylester in wesentlich besseren Ausbeuten zugänglich. Hier wird das Na-Salz des sek. Phosphitesters mit α,ω -Alkylendibromiden umgesetzt.

Tab. 4. Olefinierung von Phenyl-benzyl- (bzw. Phenyl-*p*-methoxy-benzyl)-phosphinsäure-äthylester mit Carbonylverbindungen in Toluol

$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ R mMol	Carbonyl- komponente mMol	Kalium-tert.- butylat mMol	Reakt.- Zeit Std.	Lösungs- mittel ccm	Olefin	Ausb. %	Schmp. °C
1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ 20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ 20	30	6	20	Stilben	85	121—123
2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ 20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ 20	28	5	40	α -Methyl-stilben ²⁵⁾	26	78
3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ 20	$[\text{CH}_2]_5\text{CO}$ 20	30	4.5	30	Benzyliden- ²⁶⁾ cyclohexan	55	Sdp. ₁₉ 133—134
4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ 20	 20	40	9	30	β -Stilbazol ⁴⁾	55	80
5) $(p)\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ 20	$(p)\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ 20	40	8.5	40	<i>p</i> -Methoxy- <i>p</i> -chlor- stilben ²⁷⁾	41	176
6) $(p)\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ 20	 20	40	6	60	1-[4-Methoxy-phenyl]- 2-[anthranyl-(9)]-äthylen	58	196
7) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ 20	 10	30	3	50	1,4-Distyryl-benzo ^{15a, 16)}	50	264—266

25) A. KLAGES und S. HELMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1447 [1904].

26) G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1654 [1955].

27) R. v. WALTER und A. WETZLICH, J. prakt. Chem. [2] 61, 197 [1900].

Tab. 5. Metallierungs- und Olefinierungsstudien am Äthyl-diphenyl-phosphinoxyd

Base bzw. Metall	Metallierung	Olefinbildung in % mit Benzophenon
Natriummethylat	—	—
Natrium-tert.-butylat	—	—
Kalium-tert.-butylat	—	83
Natriumamid	+	51
Kaliumamid	+	40
Natriumamid in flüss. Ammoniak	+	—
Phenylkalium	+	44
Methylmagnesiumbromid	—	—
Kalium	reduzierende Spaltung ²⁸⁾	—
Natrium	reduzierende Spaltung ²⁸⁾	—
Naphthyl-natrium ^{*)}	+	55
Benzophenonketyl-kalium	+	49

^{*)} Die Metallierung ist an dem Farbumschlag nach Braunrot zu erkennen.

Tab. 6. Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeuten an Diphenylpropen-(1) aus Äthyl-diphenylphosphinoxyd, Benzophenon und Kalium-tert.-butylat

Lösungsmittel	Ausbeute %	Lösungsmittel	Ausbeute %
Petroläther	83	Tetrahydrofuran	30
Cyclohexan	82	Diisopropyläther	45
Toluol	54	Dioxan	67
Diäthyläther	30	Anisol	13
		Chlorbenzol	0

DARSTELLUNG DER n -ALKYLEN- α,ω -BIS-DIPHENYLPHOSPHINOXYDE

a) Durch alkalische Spaltung von n -Alkylen- α,ω -bis-triphenylphosphoniumbromiden²⁹⁾.

b) Durch Alkylierung von Diphenylchlorphosphin mit α,ω -Dihalogeniden und anschließende Hydrolyse³⁰⁾.

Die Darstellung diquartärer Salze erfordert polare Solventien wie Acetonitril oder Ameisensäure (Tab. 7). Auch Nitrobenzol und Dimethylformamid sind als Lösungsmittel geeignet³¹⁾. In Benzol oder Toluol bilden sich auch nach 36stdg. Kochen nur die monoquartären Salze.

Äthylen-bis-diphenylphosphinoxyd ist durch Einwirkung von Lauge auf das Äthylen-bis-triphenylphosphoniumsalz nicht zugänglich. Dieses zerfällt hierbei in Triphenylphosphin, Triphenylphosphinoxyd, Äthylen und Benzol³²⁾. Ähnlich verhält sich auch Äthylen-bis-[diphenyl-benzyl-phosphoniumbromid]. Auch die Elektrolyse

²⁸⁾ A. K. HOFFMANN und A. G. TESCH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5519 [1959].

²⁹⁾ H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **634**, 1 [1960]; dort befinden sich weitere Literaturangaben.

³⁰⁾ H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. **93**, 861 [1960].

³¹⁾ K. FRIEDRICH und H. G. HENNING, Chem. Ber. **92**, 2756 [1959].

³²⁾ G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 [1959].

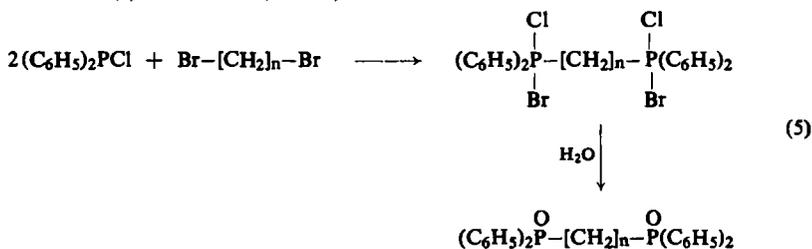
Tab. 7. Darstellung, Schmelzpunkte und Ausbeuten von Bis-phosphoniumsalzen $R[P(C_6H_5)_3]_2^{2\oplus} 2 Br^\ominus$ und den entsprechenden Bis-phosphinoxyden

R	Lösungs- mittel	Bis-phosphoniumsalz			Bis-phosphinoxyd	
		Temp. °C	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C
-[CH ₂] ₃ -	Toluol	130 R	gering	277-330	63	-
	Acetonitril	90 D	50	332-335	63	141-143
	Dimethylformamid	155 R	94	335-336 ³¹⁾	63	141-143
-[CH ₂] ₄ -	Toluol	130 R	75	205-207		
				monoquartäres Salz ³³⁾		
-[CH ₂] ₅ -	Acetonitril	90 D	100	296-298 ³²⁾	100	259-260
	Toluol	130 R	-	-	-	-
-[CH ₂] ₆ -	Acetonitril	90 D	53.5	255-256	52	124-126
	Toluol	130 R	-	270-300	-	-
X-[CH ₂] ₂ -X	Ameisensäure	110 D	74	312-313	80	196-197
	Ameisensäure	110 D	88	341-343	-	-

X = (C₆H₅)₂PCH₂·C₆H₅ Br; R = Rückfluß; D = Druck.

dieses Salzes³⁴⁾ zum Äthylen-bis-diphenylphosphin gelang wegen der mangelnden Löslichkeit in Wasser nicht.

Schließlich führte die von uns früher beobachtete³⁰⁾ Alkylierbarkeit von Chlorphosphinen nach (5) zum Ziele (Tab. 8).

Tab. 8. Ausbeuten und Schmelzpunkte der nach Reaktionsfolge (5) dargestellten Bis-phosphinoxyde $R[PO(C_6H_5)_2]_2$

R	Ausbeuten in % d. Th.	Schmp. °C
-[CH ₂] ₂ - ³⁵⁾	25	276
(-[CH ₂] ₃)	63	141-143)
-[CH ₂] ₄ -	21	259-260
-[CH ₂] ₆ -	24	196-197
-H ₂ C-  -CH ₂ -	50	322

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der FARBWERKE HOECHST AG danken wir für die gewährte materielle und finanzielle Hilfe.

³³⁾ A. MONDON, Liebigs Ann. Chem. **603**, 116 [1957].

³⁴⁾ L. HORNER und A. MENTRUP, Liebigs Ann. Chem. **646**, 65 [1961].

³⁵⁾ K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 3175 [1959], geben für den Schmp. dieser Verbindung 254° an.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alkyl-bis-phosphinoxyde

*Äthyl-bis-diphenylphosphinoxyd*³⁰⁾: 125 g (0.57 Mol) *Diphenylchlorphosphin* (10% Überschuß) und 53 g (0.282 Mol) *Äthylendibromid* wurden 8 Tage in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Das zum Teil fest gewordene Reaktionsgemisch wurde in Äthanol aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthanol blieb ein fester Rückstand, der, aus Dimethylformamid umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 276°³⁵⁾ ergab. Ausb. 30 g (25% d. Th.).

$C_{26}H_{24}O_2P_2$ (430.4) Ber. C 72.68 H 5.62 Gef. C 72.55 H 5.67

Trimethylen-bis-diphenylphosphinoxyd: 20 g (99.3 mMol) *1.3-Dibrom-propan* und 65 g (248 mMol) *Triphenylphosphin* (25% Überschuß) wurden in 50 ccm Acetonitril in der Druckflasche 60 Stdn. auf 90° erwärmt. Das erhaltene Salz wurde wiederholt aus Äthanol/Äther umgefällt und schmolz schließlich wie in der Literatur angegeben bei 332–335°³¹⁾. Ausb. 36 g (50% d. Th.).

Ähnlich der Vorschrift von FRIEDRICH und HENNING³¹⁾ wurden 43.5 g (166 mMol) *Triphenylphosphin* (45% Überschuß) und 11.5 g (57.3 mMol) *1.3-Dibrom-propan* 3 Stdn. in 150 ccm Dimethylformamid unter Rückfluß gekocht, wobei sich bereits nach 1/2 Stde. Kristalle abzuschneiden begannen. Tags darauf wurde filtriert, mit Petroläther nachgewaschen und bei 110° getrocknet. Schmp. 335–336°. Ausb. 36 g (94% d. Th.).

Die obengenannten Autoren hatten 5 Tage auf 90° erhitzt und das diquartäre Salz in nur 54.2-proz. Ausbeute erhalten.

39 g (53.6 mMol) *Trimethylen-bis-triphenylphosphonium-dibromid* wurden mit 17 g (0.42 Mol) Ätznatron in 200 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das abgeschiedene Öl nahm man in Chloroform auf, trocknete die Lösung über Nacht mit geglühtem Natriumsulfat, destillierte den größten Teil des Chloroforms ab und versetzte mit absol. Äther. Man erhielt so eine krist. Substanz, die, aus Toluol/Cyclohexan umkristallisiert, bei 142–144° schmolz. Ausb. 15 g (63% d. Th.) *Trimethylen-bis-diphenylphosphinoxyd*.

$C_{27}H_{26}O_2P_2$ (444.5) Ber. C 72.97 H 5.89 P 13.94 Gef. C 73.01 H 6.03 P 13.84

*Tetramethylen-bis-diphenylphosphinoxyd*³³⁾: a) 65 g (0.25 Mol) *Triphenylphosphin* (25% Überschuß) wurden mit 22 g (0.10 Mol) *1.4-Dibrom-butan* in 30 ccm Acetonitril 36 Stdn. bei 90° in der Druckflasche umgesetzt. Der krist. Reaktionskuchen wurde in Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Äther das Bisphosphoniumsalz ausgefällt. Ausb. 75.5 g (100% d. Th.) an *Bisphosphoniumsalz* vom Schmp. 296–298° (aus Methanol mit Äther gefällt) (Lit.³³⁾: 292–294°). 78.5 g (0.10 Mol) davon wurden mit 20 g Ätznatron in 200 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es schied sich 46 g (100% d. Th.) des erwarteten *Bisphosphinoxyds* kristallin ab. Schmp. 259–260° (Lit.: 257°). Aus der Reaktionsmischung konnten 15.1 g Benzol (92% d. Th.) abdestilliert werden.

b) 4.5 g (20.2 mMol) *Diphenylchlorphosphin* und 2.1 g (10 mMol) *1.4-Dibrom-butan* wurden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 160° erhitzt. Das braune, honigartige Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm 2*n* NaOH gekocht. Das ölige *Bisphosphinoxyd* wurde in Chloroform aufgenommen und mit Äther gefällt. Schmp. 259–260° (aus Dimethylformamid). Ausb. 1 g (21% d. Th.).

Pentamethylen-bis-diphenylphosphinoxyd: 23 g (0.1 Mol) *1.5-Dibrom-pentan* und 65 g (0.25 Mol) *Triphenylphosphin* (25% Überschuß) wurden mit 35 ccm Acetonitril in einer Druckflasche 60 Stdn. auf 90° erhitzt. Aus der zum Teil festen Reaktionsmischung schied sich mit Äther 50 g des *Bisphosphoniumsalzes* ab. Schmp. 205–250°. Die Substanz schmolz nach dem Umlösen aus Methanol/Äther zunächst bei 120°, gab dann eine Flüssigkeit ab, erstarrte

wieder und schmolz schließlich bei 257–278°. Prismen aus Dimethylformamid, Schmp. 255–256°. Ausb. 40 g (53.5% d. Th.).

$C_{41}H_{40}Br_2P_2$ (754.6) Ber. C 65.26 H 5.34 Br 21.18 P 8.22

Gef. C 62.27 H 5.91 Br 19.03 P 7.52

Dihydrat (790.5) Ber. C 62.29 H 5.61 Br 20.22 P 7.84

Möglicherweise handelte es sich um ein Dihydrat. Bei der alkalischen Spaltung destillierte Benzol ab, und man erhielt ein Bisphosphinoxid vom Schmp. 124–126°; die Verbindung war aber noch nicht ganz einheitlich.

Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxid

a) in Toluol: 28 g (0.10 Mol) *Triphenylphosphin* (30% Überschuß) und 10 g (41 mMol) *1.6-Dibrom-hexan* wurden 72 Stdn. in 100 ccm Toluol unter Rückfluß erhitzt. Es schieden sich 32 g einer noch unreinen Verbindung ab; Schmp. 296–302° (aus Methanol/Äther). 6.3 g *Triphenylphosphin* wurden zurückerhalten.

32 g (41.6 mMol) des Bisphosphoniumsalzes wurden in einer Lösung von 20 g Ätznatron in 100 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dabei bildeten sich 6.5 g (40% d. Th.) festes *Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxid*, Schmp. 196–197°.

b) in Ameisensäure: 65 g (0.25 Mol) *Triphenylphosphin* (24% Überschuß) wurden mit 24.4 g (0.1 Mol) *1.6-Dibrom-hexan* in 50 ccm Ameisensäure 12 Stdn. in einer Druckflasche bei 110° gehalten. Ausb. 56.8 g *Hexamethylen-bis-triphenylphosphonium-dibromid* (74% d. Th.) vom Schmp. 312–313°.

Die Umsetzung von 56.8 g (74 mMol) Bisphosphoniumsalz mit einer Lösung von 25 g NaOH in 150 ccm Wasser lieferte 29 g (80% Ausb.) an *Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxid*. Schmp. 196–197° (aus Dimethylformamid).

$C_{30}H_{32}O_2P_2$ (486.5) Ber. C 74.06 H 6.63 P 12.73 Gef. C 74.11 H 6.88 P 12.58

c) aus *Diphenylchlorphosphin* und *1.6-Dibrom-hexan*: In einem Bombenrohr werden 4.5 g (0.02 Mol) *Diphenylchlorphosphin* und 2.4 g (0.01 Mol) *1.6-Dibrom-hexan* 15 Stdn. auf 130° erhitzt. Das entstandene braune Harz wird in Chloroform aufgenommen, dieses abgedampft, der Rückstand mit 30 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das sich abscheidende Öl in Chloroform aufgenommen. Hieraus wird durch Zugabe von Äther das *Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxid* abgeschieden. Schmp. und Misch-Schmp. 196–197° (aus Dimethylformamid). Ausb. 1.2 g (24% d. Th.).

p-Xylylen-bis-diphenylphosphinoxid: 2.63 g (10 mMol) *p*-Xylylen-dibromid und 4.4 g (20 mMol) *Diphenylchlorphosphin* wurden im verschlossenen Kolben 13 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlen wurde durch Zugabe von ca. 50 ccm Methanol unter leichtem Erwärmen eine homogene Lösung erhalten, woraus sich gleich darauf noch in der Wärme ein krist. Niederschlag bildete. Ausb. 1.748 g (35% d. Th.); Schmp. 322°.

$C_{32}H_{28}O_2P_2$ (506.5) Ber. C 75.88 H 5.57 P 12.23 Gef. C 75.16 H 5.49 P 11.90

Umsetzung von n-Alkylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester mit Aldehyden und Ketonen

Äthylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester^{36,37) und Benzophenon: 3 g (10 mMol) Ester, 3.7 g (20 mMol) Benzophenon und 3 g (27 mMol) Kalium-tert.-butylat³⁸⁾ wurden 19 Stunden in 70 ccm Benzol unter N₂ unter Rückfluß erhitzt. Danach kochte man die Lösung ca. ½ Stde. unter Rückfluß mit 20-proz. Essigsäure und trennte die beiden Phasen nach dem Abkühlen. In der wäßrigen Phase waren Phosphationen nachweisbar.}

³⁶⁾ A. H. FORD-MOORE und J. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1947, 1465.

³⁷⁾ G. M. KOSOLAPOFF, J. chem. Soc. [London] 1955, 3092.

³⁸⁾ Im folgenden abgekürzt: K-t.Bu.

Die organische Phase wurde i. Vak. eingeengt und dem verbliebenen braunen Öl über das Oxim das Benzophenon entzogen. Der Rückstand lieferte 1.2 g (32% d. Th.) *Benzhydrol* vom Schmp. 62–64°. *Dinitrobenzoat*: Schmp. und Misch-Schmp. 141°.

Die Trimethylen- und die Tetramethylenverbindung lieferten in analogen Ansätzen 50% bzw. 45% *Benzhydrol*.

Die folgenden Versuche wurden alle in einem 500-ccm-Vierhalskolben mit mech. Rührer und Rückflußkühler unter Durchleiten von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über metallischem Natrium getrocknet.

1.4-Bis-[2.2-diphenyl-vinyl]-benzol aus *p*-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester³⁹⁾ und *Benzophenon* (Versuche 4 und 5 der Tab. 1): 2.1 g (56 mMol) Ester, 1.9 g (10.4 mMol) Keton und 2.5 g (22 Mol) K-t.Bu wurden in Toluol 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der stark grün fluoreszierenden Lösung erhielt man nach Zusatz von verd. Essigsäure 0.9 g einer grünfluoreszierenden Substanz vom Schmp. 193–194°. Ausb. 37% d. Th.

$C_{34}H_{26}$ (434.6) Ber. C 93.97 H 6.03 Gef. C 93.75 H 6.22

In einem zweiten Versuch ließ man der heißen, klaren Lösung von 2.4 g (21 mMol) K-t.Bu in ca. 50 ccm Toluol die Lösung von 2.1 g (56 mMol) Ester und 1.9 g (10.4 mMol) *Benzophenon* in 20 ccm Toluol zutropfen und erhitzte 9 Stdn. unter Rückfluß. Man erhielt 1.5 g (62% d. Th.) eines grün fluoreszierenden Kohlenwasserstoffs, Schmp. und Misch-Schmp. 193–194° (aus Eisessig).

1.4-Distyryl-benzol aus *p*-Xylylen-bisphosphonsäure-tetraäthylester³⁹⁾ und *Benzaldehyd* (Vers. 6 der Tab. 1): Einer Lösung von 8.1 g (72 mMol) K-t.Bu in Toluol ließ man die Lösung von 6.9 g (18 mMol) Ester und 3.8 g (36 mMol) *Benzaldehyd* in 50 ccm Toluol bei 60° zutropfen und steigerte die Temperatur des Ölbadens währenddem langsam auf 130°. Nach ca. 8stdg. Rückflußkochen fluoreszierte die Reaktionsmischung und es begannen sich Kristalle abzuschneiden. Nach Zugabe von verd. Essigsäure fielen grün fluoreszierende Blättchen aus; Schmp. 265–266° (aus Benzol) (Lit.: 265–266°¹⁶⁾, 268°^{15a)}). Ausb. 3.5 g (69% d. Th.). Die wäbr. Phase enthielt Phosphationen.

1.4-Bis-[4-phenyl-butadienyl]-benzol^{15b,16)} aus *p*-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester³⁹⁾ und *Zimtaldehyd* (Vers. 7 der Tab. 1): Der in der Hitze klaren Lösung von 5.4 g (48 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Toluol ließ man bei 130° Ölbadtemperatur eine Lösung von 4.2 g (11 mMol) Ester und 2.9 g (22 mMol) frisch destillierten *Zimtaldehyd* in 20 ccm Toluol zutropfen. Hierbei schied sich sofort ein orangegelber Niederschlag ab. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzte man noch ca. 7 Stdn. weiter. Nach Zugabe von verd. Essigsäure färbte sich der Niederschlag gelb. Schmp. 288° (aus Xylol), entspr. der Literatur. Ausb. 3.1 g (84% d. Th.).

ω'-Dicyclohexyliden-p-xylol aus *p*-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester³⁹⁾ und *Cyclohexanon* (Vers. 8 der Tab. 1): Der zum Sieden erhitzten Suspension von 6.2 g (56 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Toluol ließ man die Lösung von 5.5 g (14 mMol) des Esters und 2.8 g (28 mMol) *Cyclohexanon* in 50 ccm Toluol zutropfen. Nach 8stdg. Kochen wurde mit Essigsäure verdünnt und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Toluols i. Vak. verblieb ein gelbes Öl, das allmählich kristallisierte. Aus Methanol und etwas Petroläther (Sdp. 80–100°) umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 92°. Ausb. 2.5 g (65% d. Th.). Die wäbr. Lösung enthielt Phosphationen.

$C_{20}H_{26}$ (266.4) Ber. C 90.15 H 9.85 Gef. C 90.38 H 10.04

³⁹⁾ B. P. LUGOVKIN und B. A. ARBUZOW, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **59**, 1301 [1948]; zit. nach C. A. **42**, 7265 h [1948].

*1.4-Bis-[2-anthranyl-(9)-vinyl]-benzol aus p-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester*³⁹⁾ und *Anthracen-aldehyd-(9)* (Vers. 9 der Tab. 1): Der heißen Lösung von 3.7 g (33 mMol) K-t.Bu in Toluol ließ man in der Hitze eine Lösung von 3.1 g (8.2 mMol) Ester und 3.4 g (16.5 mMol) Aldehyd in 40 ccm Toluol zutropfen. Schon während der Zugabe fielen 3 g (76% d. Th.) einer rotorangefarbenen Verbindung aus, Schmp. 317–319°. Orangerote, im Licht sich aufhellende Blättchen (aus Dimethylformamid), Schmp. 319–320° (Lit.¹⁶⁾: 320–322°. Die wäbr. Phase enthielt Phosphationen.

*1.4-Bis-[2-phenanthryl-(9)-vinyl]-benzol aus p-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester*³⁹⁾ und *Phenanthren-aldehyd-(9)* (Vers. 10 der Tab. 1): Die Lösung von 3.64 g (9.6 mMol) Ester und 3.95 g (19 mMol) Aldehyd in 50 ccm Toluol ließ man einer siedenden Suspension von 4.3 g (38 mMol) K-t.Bu in 60 ccm Toluol zutropfen. Der sofort entstehende gelbe Niederschlag wurde nach Zugabe von verd. Essigsäure abfiltriert. Die wäbr. Lösung enthielt Phosphationen. Der Rückstand der eingedampften organ. Phase wurde mit dem Niederschlag vereinigt und aus Xylol bei Anwesenheit einer Spur Jod umkristallisiert. Ausb. 3 g (65% d. Th.) vom Schmp. 257–258°. Die Substanz fluoresziert grüngelb.

C₃₈H₂₆ (482.6) Ber. C 94.57 H 5.43 Gef. C 93.81 H 5.37

*1.4-Bis-[2-p-biphenyl-vinyl]-benzol aus p-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester*³⁹⁾ und *Biphenyl-aldehyd-(4)* (Vers. 11 der Tab. 1): Der Lösung von 2.8 g (25 mMol) K-t.Bu in ca. 50 ccm Toluol ließ man die Lösung von 2.36 g (6.2 mMol) Ester und 2.2 g (13 mMol) Aldehyd in 30 ccm Toluol zutropfen. Die Aufarbeitung wie bei Vers. 10 ergab 3 g eines in Xylol, Dimethylformamid und Eissesig unlöslichen Produkts, das oberhalb von 370° schmolz. Es wurde bei 320–340°/0.003 Torr sublimiert. Ausb. 2.5 g (92% d. Th.).

C₃₄H₂₆ (434.6) Ber. C 93.98 H 6.02 Gef. C 93.75 H 5.96

*1.4-Bis-[2-pyridyl-(3)-vinyl]-benzol aus p-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester*³⁹⁾ und *Pyridin-aldehyd-(3)* (Vers. 12 der Tab. 1): Analog Vers. 10 aus 7.1 g (63 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Toluol, 6 g (16 mMol) Ester und 3.4 g (32 mMol) Pyridin-aldehyd in 30 ccm Toluol bei 80°. Die rotorangefarbene Lösung wurde nach 7stdg. Kochen mit 100 ccm 10-proz. Essigsäure kurz aufgekocht. Die organ. Phase hinterließ einen Rückstand, der aus Äthanol in Blättchen vom Schmp. 198–200° kristallisierte. Ausb. 2.8 g (62% d. Th.). Die Lösungen der Substanz fluoreszierten blau.

C₂₀H₁₆N₂ (284.4) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.78 H 5.79 N 9.73

*ω,ω'-Difluorenyliden-(9)-p-xylol aus p-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester*³⁹⁾ und *Fluorenon* (Vers. 13 der Tab. 1): Analog Vers. 10 aus 6.8 g (60 mMol) K-t.Bu in 40 ccm Toluol, 5.5 g (30 mMol) Fluorenon und 5.7 g (15 mMol) Ester in 50 ccm Toluol bei 60–70°. Die blaue Lösung wurde nach 9stdg. Kochen mit 100 ccm 10-proz. Essigsäure versetzt und aufgearbeitet. In der wäbr. Phase waren Phosphationen vorhanden. Beim Abkühlen der organ. Phase kristallisierten 4.5 g gelbe Nadeln aus. Schmp. 216° (aus Benzol). Ausb. 70% d. Th.

C₃₄H₂₂ (430.5) Ber. C 94.85 H 5.15 Gef. C 94.80 H 5.36

*1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5) aus [Buten-(2)-ylen-(1.4)]-bis-phosphonsäure-tetraäthylester*⁴⁰⁾ und *Benzophenon* (Vers. 14 der Tab. 1): Der Suspension von 4.7 g (42 mMol) K-t.Bu in 40 ccm Toluol ließ man die Lösung von 3.5 g (10.5 mMol) Ester und 3.8 g (21 mMol) Benzophenon in 40 ccm Toluol bei 60° langsam zutropfen. Die erst orange, rotorange und dann immer dunkler gewordene Lösung wurde nach 9 Stdn. mit verd. Essigsäure versetzt, aufgearbeitet und der gelbe Rückstand aus Xylol bei Anwesenheit einer Spur Jod umkristalli-

⁴⁰⁾ A. N. PUDOWIK, Zhur. Obsheci Khim. (J. Gen. Chem.) 19, 1179 [1949]; zit. nach C. A. 44, 1005i [1950].

sirt. Schmp. 192–196°, Ausb. 2.5 g (61% d. Th.). In der wäßrigen Phase waren Phosphationen vorhanden.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.62 H 6.22

1.10-Diphenyl-decapentaen-(1.3.5.7.9) aus [Buten-(2)-ylen-(1.4)]-bis-phosphonsäure-tetra-äthylester⁴⁰⁾ und Zimtaldehyd (Vers. 15 der Tab. 1): Wie bei Vers. 14 aus 7.1 g (64 mMol) K-t.Bu in ca. 50 ccm Toluol, 4.2 g (32 mMol) Zimtaldehyd und 5.2 g (16 mMol) Ester in 30 ccm Toluol. Nach einiger Zeit begannen sich aus der rotbraunen Lösung orangegelbe Blättchen abzuscheiden. Nach 6stdg. Kochen unter Rückfluß wurde verd. Essigsäure zugesetzt und aufgearbeitet. Die orangegelben Blättchen schmolzen bei 253° (Lit.¹⁸⁾: 253°). Ausb. 0.9 g (20% d. Th.).

Umsetzung von n-Alkyl- α,ω -bis-diphenylphosphinoxyden mit Aldehyden und Ketonen

1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) aus Äthylen-bis-diphenylphosphinoxyd³⁰⁾ und Benzophenon (Vers. 1 der Tab. 2): 2.75 g (6.4 mMol) Bisphosphinoxyd, 2.5 g (13 mMol) Benzophenon und 3.0 g (27 mMol) K-t.Bu wurden in 50 ccm Toluol 9 Stdn. gekocht. Aus der Reaktionsmischung, die sich nacheinander gelb, orange und rotorange färbte, fiel nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag aus, wobei sich die Reaktionsmischung wieder aufhellte. Die wäßr. Phase enthielt 2.6 g (89% d. Th.) Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 191–193°. Der nach dem Eindampfen der organ. Phase erhaltene Rückstand wurde mit dem vorher abfiltrierten Niederschlag vereinigt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 1 g (41% d. Th.) violett fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 195–196°.

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.82 H 6.18 Gef. C 93.61 H 6.19

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5)²¹⁾ und [5.5-Diphenyl-penten-(4)-yl-(1)]-diphenylphosphinoxyd aus Tetramethylen-bis-diphenylphosphinoxyd und Benzophenon (Vers. 2 der Tab. 2)*): Einer siedenden Lösung von 6.1 g (13 mMol) Tetramethylen-bis-diphenylphosphinoxyd und 4.15 g (37 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Testbenzin ließ man unter Rühren die Lösung von 5.4 g (29 mMol) Benzophenon in 30 ccm Testbenzin langsam zutropfen. Die Reaktionslösung färbte sich grün bis violett. Man kochte noch ca. 7 Stdn. unter Rückfluß und gab dann 100 ccm Wasser zu.

Beim Abkühlen fiel ein Substanzgemisch aus, welches mit Äther getrennt werden konnte. Die in Äther unlösliche Substanz schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 169–170° und war mit [5.5-Diphenyl-penten-(4)-yl-(1)]-diphenylphosphinoxyd identisch. Ausb. 2.1 g (37% d. Th.), ber. auf die Gesamtmenge des eingesetzten Bisphosphinoxyds.

$C_{29}H_{27}PO$ (422.5) Ber. C 82.44 H 6.44 P 7.33 Gef. C 82.51 H 6.59 P 7.34

Die in Äther löslichen Anteile wurden mit der organischen Phase vereinigt und das Äther/Testbenzin-Gemisch i. Vak. eingeengt. Der Rückstand lieferte aus Äthanol krist. *1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5)* vom Schmp. 121–122° (Lit.²¹⁾: 108–109°). Ausb. 1.3 g (25% d. Th., ber. auf die Gesamtmenge des eingesetzten Bisphosphinoxyds). In der wäßr. Phase befanden sich 4.2 g (72% d. Th.) Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 192–193°.

1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7)²²⁾ aus Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxyd und Benzophenon (Molverhältnis 1:4:2) (Vers. 3 der Tab. 2): Wie vorher aus 7.9 g (16.2 mMol) Bisphosphinoxyd, 7.3 g (65 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Testbenzin und 5.9 g (32.5 mMol) Benzophenon in 30 ccm Testbenzin. Schon während des Zutropfens wurde die Lösung viskos, und es fiel ein Niederschlag aus. Man erhitzte noch ca. 6 Stdn. unter Rückfluß und versetzte dann mit 100 ccm Wasser. Die wäßr. Phase enthielt 5.7 g (80% d. Th.) Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 190–192°. Aus der organ. Phase kristallisierten beim Abkühlen 1.1 g

*) Wie schon S. 595 erwähnt, wurden alle diese Versuche unter Stickstoff durchgeführt.

einer Substanz vom Schmp. 185–192° aus, die sich in der Mischprobe als nicht umgesetztes Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxyd erwies. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand kristallisierte nach dem Anreiben mit Äthanol durch. Ausb. 1.7 g (25% d. Th.) *1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7)* vom Schmp. 94–95° (aus Äthanol) (Lit.²²): 92–93°).

$C_{32}H_{30}$ (414.6) Ber. C 92.71 H 7.29 Gef. C 92.67 H 7.05 Mol.-Gew. 380 (nach RAST)

Molverhältnis 1:2:4 (Vers. 4 der Tab. 2): Eine Mischung von 6 g (12.3 mMol) Bisphosphinoxyd, 4.7 g (25 mMol) Benzophenon und 5.8 g (52 mMol) K-t.Bu wurde mit 40 ccm Toluol übergossen und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Aus der zunächst gelborange und schließlich braun gewordenen Reaktionslösung schied sich ein Niederschlag ab. Nach 9 Stdn. wurde mit Wasser versetzt und aufgearbeitet. Die wäßr. Phase enthielt 4.7 g (88% d. Th.) Diphenylphosphinsäure. Die organ. Phase hinterließ nach dem Eindampfen ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Äthanol durchkristallisierte. Ausb. 3.4 g (67% d. Th.) *1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7)* vom Schmp. 92–93°.

Molverhältnis 1:2:2 (Vers. 5 der Tab. 2): Einer in der Hitze gelben Lösung von 6.5 g (13.4 mMol) Bisphosphinoxyd und 3.0 g (26.8 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Testbenzin wurde unter Rühren eine Lösung von 4.9 g (26.8 mMol) Benzophenon in 50 ccm Testbenzin tropfenweise zugesetzt. Nach 8 Stdn. kochte man die violette Lösung mit 100 ccm Wasser kurz auf. Aus der wäßr. Schicht wurden 4.7 g Diphenylphosphinsäure (81% d. Th.), Schmp. 190 bis 192° erhalten.

Beim Abkühlen der organischen Phase kristallisierte eine farblose phosphorhaltige Substanz aus, die Brom entfärbte. Es handelte sich um 1.9 g (32% d. Th.) [*7.7-Diphenyl-hepten-(6)-yl-(1)-diphenylphosphinoxyd*; Schmp. 118–119° (aus Aceton).

$C_{31}H_{31}PO$ (450.5) Ber. C 82.64 H 6.93 P 6.88 Gef. C 82.19 H 7.24 P 7.08

Aus der Mutterlauge des ungesätt. Phosphinoxyds wurden 2 g (35% d. Th.) *1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7)* isoliert.

Molverhältnis 1:1:1 (Vers. 6 der Tab. 2): Wie vorher durch 7stdg. Umsetzung von 12.2 g (25 mMol) Bisphosphinoxyd und 2.8 g (25 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Testbenzin mit 4.6 g (25 mMol) Benzophenon in 30 ccm Testbenzin. Nach kurzem Aufkochen mit 100 ccm Wasser schieden sich beim Abkühlen der zweiphasigen Reaktionsmischung sofort 7 g (57% d. Th.) nicht umgesetztes Bisphosphinoxyd aus.

Aus dem Filtrat wurden 0.8 g (16% Ausb.) an [*7.7-Diphenyl-hepten-(6)-yl-(1)-diphenylphosphinoxyd* vom Schmp. 115° sowie 1.6 g (16% d. Th.) an *1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7)* vom Schmp. 94–95° isoliert. Die wäßr. Schicht enthielt 3.3 g Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 188–192°.

*1.8-Diphenyl-octadien-(1.7)*²³ aus Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxyd und Benzaldehyd (Vers. 7 der Tab. 2): Einer Lösung von 6.6 g (13 mMol) Bisphosphinoxyd und 3.2 g (28 mMol) K-t.Bu in 50 ccm Testbenzin setzte man unter Rühren mit dem Vibromischer in der Siedehitze eine Lösung von 3.6 g (34 mMol) Benzaldehyd (20% Überschuß) in 30 ccm Testbenzin tropfenweise zu. Die Reaktionsmischung färbte sich allmählich dunkelbraun, und schließlich entstand ein Niederschlag. Neben 5.5 g roher Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 145–180° wurden 500 mg des Bisolefins isoliert; Schmp. 61–62° (Lit.²³): 61–62°).

1.6-Bis-fluorenyliden-(9)-hexan aus Fluorenon und Hexamethylen-bis-diphenylphosphinoxyd (Vers. 8 der Tab. 2): 7.15 g (15 mMol) Bisphosphinoxyd wurden mit 8.4 g (75 mMol) K-t.Bu und 5.6 g (31 mMol) Fluorenon in 50 ccm Toluol 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Versetzen mit Wasser schieden sich Harze ab, die abgetrennt wurden. Die organ. Phase ergab 300 mg Bisolefin, Schmp. 257° (aus Äthanol).

$C_{32}H_{26}$ (410.6) Ber. C 93.62 H 6.38 Gef. C 94.34 H 5.83

1.4-Bis-[4-phenyl-butadienyl]-benzol^{15b, 16)} aus *p-Xylylen-bis-diphenylphosphinoxyd* und *Zimtaldehyd* (Vers. 9 der Tab. 2): 2.8 g (5.5 mMol) Bisphosphinoxyd und 2.5 g (22 mMol) K-t.Bu wurden in ca. 50 ccm Toluol so lange gekocht, bis die Lösung unter Gelbfärbung klar geworden war. Beim Zutropfen einer Lösung von 1.45 g (11 mMol) Zimtaldehyd in 40 ccm Toluol fiel sofort ein gelber Niederschlag aus. Nach 9stdg. Erhitzen wurde mit Wasser versetzt und die beiden Schichten getrennt. Die wäbr. Phase schied beim Ansäuern mit Salzsäure 2.5 g Diphenylphosphinsäure vom Schmp. 160–180° ab. Die Ausbeute an *1.4-Bis-[4-phenyl-butadienyl]-benzol* betrug 500 mg (27% d. Th.), Schmp. 288°, Lit.: 288°^{15b)}, 290 bis 293°¹⁶⁾.

Stilbenaldehyd-(4)-phenylhydrazon aus *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* und *Terephthalaldehyd-monophenylhydrazon*²⁴⁾ (Vers. 10 der Tab. 2): Einer in der Hitze klaren Lösung von 4.3 g (38 mMol) K-t.Bu und 5.3 g (18 mMol) Phosphinoxyd in 50 ccm Toluol ließ man eine Lösung von 4.3 g (18 mMol) des Monophenylhydrazons in Toluol zutropfen. Nach 9 Stdn. wurde mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches schied sich das Olefinmonohydrazon aus. Ausb. 4.2 g (73% d. Th.) vom Schmp. 200–201° (aus Toluol). Die wäbr. Phase enthielt 3.2 g (81% d. Th.) Diphenylphosphinsäure, die sich beim Ansäuern abschied.

Olefinierung mit Phosphonsäureestern und Phosphinoxyden bei Raumtemperatur in Gegenwart von K-t.Bu (vgl. Tab. 3)

Allgemeine Vorschrift: 0.01 Mol Phosphonsäureester bzw. Phosphinoxyd werden in 15 ccm Dimethylformamid mit 0.02 Mol K-t.Bu in einem geschlossenen Gefäß 5 Min. geschüttelt. Die unter Wärmetönung verlaufende Metallierung ist an der Orange- bzw. Rotfärbung zu erkennen. Anschließend gibt man die Lösung von 0.01 Mol des Aldehyds oder Ketons in 20 ccm Toluol bzw. Dimethylformamid hinzu und schüttelt solange (ca. 15 Min.), bis die Reaktionswärme abgeklungen ist.

Bei der Olefinierung mit Phosphonsäureestern gibt man anschließend 10 ccm 15-proz. Essigsäure hinzu, trennt die beiden Phasen und isoliert aus der organischen Phase das Olefin.

Bei Ansätzen mit Phosphinoxyden filtriert man zunächst das Kaliumsalz der Diphenylphosphinsäure ab, versetzt dann mit Wasser und trennt auf diese Weise das Olefin ab.

Umsetzung von Phosphinsäureestern mit Aldehyden und Ketonen

Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester: Zu 50 g (0.252 Mol) *Phenylphosphonigsäure-diäthylester*³⁶⁾ ließ man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 100° 38 g (0.3 Mol) *Benzylchlorid* langsam zutropfen. Anschließend wurde 3 Stdn. auf 200° erhitzt, dann destilliert. Ausb. 65 g (98% d. Th.) Äthylester, Sdp._{0.2} 180–182°, Schmp. 62.5–63.5° (aus niedrig siedendem Petroläther).

$C_{15}H_{17}O_2P$ (260.3) Ber. C 69.24 H 6.58 P 11.90 Gef. C 69.19 H 6.76 P 11.57

Phenyl-p-methoxybenzyl-phosphinsäure-äthylester: 15.7 g (0.1 Mol) *p-Methoxybenzylchlorid* und 20 g (0.1 Mol) *Phenylphosphonigsäure-diäthylester*³⁶⁾ wurden 3 Stdn. unter Stickstoff auf 180° erhitzt, dann destilliert. Das farblose Öl siedete bei 236–238°/11 Torr. Ausb. 22 g (76% d. Th.).

$C_{16}H_{19}O_3P$ (290.3) Ber. C 66.15 H 6.60 Gef. C 65.70 H 6.85

Stilben aus Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und Benzaldehyd (Vers. 1 von Tab. 4): Einer Lösung von 5.2 g (20 mMol) Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und 2.2 g (20 mMol) Benzaldehyd in 20 ccm Toluol werden 3.4 g (30 mMol) K-t.Bu zugefügt. Nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß, Ausschütteln mit Wasser und Entfernung des Lösungsmittels blieb krist. Stilben zurück. Ausb. 3 g (84% d. Th.), Schmp. 121–122° (aus Äthanol).

α -Methyl-stilben²⁵⁾ aus Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und Acetophenon (Vers. 2 der Tab. 4): 5.2 g (20 mMol) Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester, 2.4 g (20 mMol) Acetophenon und 3.4 g (30 mMol) K-t.Bu wurden in 20 ccm Toluol unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die Phasen getrennt. Die organ. Phase hinterließ nach Abdampfen des Lösungsmittels eine krist. Substanz. Ausb. 1 g (26% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 78–79° (aus Äthanol).

Benzylidencyclohexan²⁶⁾ aus Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und Cyclohexanon (Vers. 3 von Tab. 4): 5.2 g (20 mMol) Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester, 2 g (20 mMol) Cyclohexanon und 3.4 g (30 mMol) K-t.Bu werden in 20 ccm Toluol unter Stickstoff 4.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Behandlung mit Wasser erhält man aus der organ. Phase nach Entfernung des Lösungsmittels ein Öl, das bei 133–134°/19 Torr siedet. Ausb. 2 g (58% d. Th.).

β -Stilbazol⁴⁾ aus Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und Pyridin-aldehyd-(3) (Vers. 4 von Tab. 4): 2.6 g (10 mMol) Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und 1.1 g (10 mMol) Pyridin-aldehyd-(3) werden mit 2.3 g (20 mMol) K-t.Bu in 20 ccm Toluol 9 Stdn. unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht. Nach Behandlung mit Wasser erhält man aus der organischen Phase β -Stilbazol, welches aus Salzsäure/Natronlauge umgefällt wird. Ausb. 1 g (55% d. Th.), Schmp. 80°.

4-Methoxy-4'-chlor-stilben²⁷⁾ aus Phenyl-p-methoxybenzyl-phosphinsäure-äthylester und 4-Chlor-benzaldehyd (Vers. 5 der Tab. 4): 2.9 g (10 mMol) des Phosphinsäure-äthylesters, 1.4 g (10 mMol) *p*-Chlorbenzaldehyd und 2.3 g (20 mMol) K-t.Bu werden in 20 ccm Toluol unter Stickstoff 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach analoger Aufarbeitung wie oben erhält man 1 g (41% d. Th.) 4-Methoxy-4'-chlor-stilben vom Schmp. 177–178° (aus Äthanol).

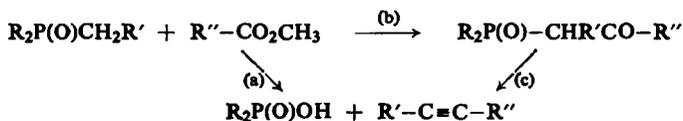
1-[4-Methoxy-phenyl]-2-[anthranyl-(9)]-äthylen aus Phenyl-[*p*-methoxy-benzyl]-phosphinsäure-äthylester und Anthracen-aldehyd-(9) (Vers. 6 der Tab. 4): 2.9 g (10 mMol) des Phosphinsäure-äthylesters, 2.1 g (10 mMol) Anthracen-aldehyd-(9) und 2.3 g (20 mMol) K-t.Bu wurden in 50 ccm Toluol unter Stickstoff 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 1.8g (58% d. Th.) des Olefins, Schmp. 195–196° (aus Toluol).

C₂₃H₁₈O (310.4) Ber. C 89.00 H 5.85 Gef. C 89.44 H 5.93

1,4-Distyryl-benzol^{15 a, 16)} aus Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester und Terephthalaldehyd (Vers. 7 der Tab. 4): 5.2 g (20 mMol) des Phosphinsäure-äthylesters, 3.4 g (30 mMol) K-t.Bu und 1.34 g (10 mMol) Terephthaldehyd in 200 ccm Toluol werden unter Stickstoff 3 Stdn. unter ständigem Rühren und Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 1.4 g (50% d. Th.) des Bisolefins, Schmp. 264–266° (aus Toluol).

Anhang ⁴¹⁾

In der XX. Mitteil. dieser Reihe⁴⁾ wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei der Umsetzung metallierter Phosphinoxyde mit Carbonsäureestern Acetylenverbindungen nach (a) oder β -Ketophosphinoxyde nach (b) gebildet werden könnten:



Der Versuch lehrte, daß in siedendem Toluol lediglich β -Ketophosphinoxyde gebildet werden. Stellt man nach (b) Diphenyl-desyl-phosphinoxyd ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$) dar und erhitzt es dann mit 2 Mol K-t.Bu in Dimethylformamid 2 Stdn. auf 100° , so entsteht in einer Ausbeute von ca. 40% d. Th. im Sinne der Reaktion (c) Tolan.

Vorschrift: 6.7 g (17 mMol) Diphenyl-desyl-phosphinoxyd und 3.3 g (30 mMol) K-t.Bu werden unter Stickstoff in 150 ccm Dimethylformamid gelöst. Die zunächst gelbe Reaktionslösung erstarrt zu einem farblosen Brei, der noch 2 Stdn. bei 100° gerührt wird. Man versetzt anschließend mit 500 ccm Wasser und nimmt den entstehenden Niederschlag in Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) auf.

Der Petrolätherauszug hinterläßt nach dem Abdampfen eine Substanz, die nach der Wasserdampfdestillation bei $58-60^\circ$ schmilzt und mit authent. *Tolan* keine Depression gibt. Rohausbeute 1.1 g (37% d. Th.). Nach Chromatographie an einer neutralen Aluminiumoxyd-Säule: 900 mg vom Schmp. 60° .

⁴¹⁾ Entnommen der Dissertat. G. KLAHRE, Univ. Mainz 1961. Vorschrift von W. KLINK.