

HANS JÜRGEN BESTMANN und OTTO KRATZER

Reaktionen mit Phosphin-alkylenen, III¹⁾

Über die Wittig-Reaktion mit Tricyclohexylphosphin-alkylenen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 2. Februar 1962)

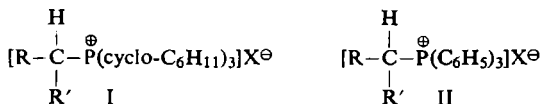
Tricyclohexylphosphin-alkylene vermögen die Wittig-Reaktion einzugehen, wobei die Olefinbildung durch resonanzstabilisierende Gruppen am Ylid begünstigt wird. In den untersuchten Beispielen wurden nur *trans*-Olefine erhalten.

Für den stereoselektiven Reaktionsablauf wird eine Deutung gegeben.

In verschiedenen Arbeitskreisen ist in den letzten Jahren versucht worden, bei der Wittig-Reaktion das Triphenylphosphin durch andere tertiäre Phosphine zu ersetzen²⁻⁵⁾. Die entscheidenden Ergebnisse dieser Versuche sind von G. WITTIG und Mitarbb.³⁾ zusammenfassend theoretisch gedeutet worden (vgl. dazu auch i. c.⁴⁾).

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Reaktionen der Phosphin-alkylene erschien es von Interesse, die Tricyclohexylphosphin-alkylene auf ihr reaktives Verhalten zu prüfen; nach Arbeiten von W. A. HENDERSON und C. A. STREULI⁶⁾ ist das von K. ISSLEIB und A. BRACK⁷⁾ erstmalig dargestellte und leicht zu handhabende Tricyclohexylphosphin das am stärksten basische Phosphin, so daß von den entsprechenden Phosphin-alkylenen ebenfalls extreme Eigenschaften zu erwarten waren. Wir berichten hier zunächst über die Verwendung dieser Verbindungen zur Olefinsynthese nach WITTIG.

Als stärkere Base reagiert Tricyclohexylphosphin mit Alkylhalogeniden leichter als Triphenylphosphin⁸⁾. Die entstehenden Tricyclohexyl-alkyl-phosphoniumsalze (I) sind, wie in der I. Mitteil.⁹⁾ gezeigt wurde, im Sinne BRÖNSTEDS Säuren. Ihr Säurecharakter sollte schwächer sein als der entsprechender Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalze (II), da in diesen der elektronenanziehende induktive Effekt der 3 Phenylgruppen das zum Phosphoratom α -ständige H-Atom der Alkylgruppe acider macht als in den Tricyclohexylphosphoniumsalzen; hier sollte man einen + I-Effekt der cycloaliphatischen Liganden am Phosphor erwarten.



¹⁾ II. Mitteil.: H. J. BESTMANN und B. ARNASON, Chem. Ber. **95**, 1513 [1962].

²⁾ A. W. JOHNSON und R. B. LA COUNT, Tetrahedron [London] **9**, 130 [1960].

³⁾ G. WITTIG, H. D. WEIGMANN und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. **94**, 676 [1961].

⁴⁾ S. TRIPPETT und D. M. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1266.

⁵⁾ S. TRIPPETT und D. M. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2130.

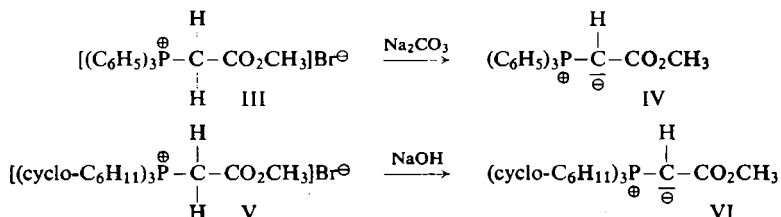
⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 5791 [1960].

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. **277**, 258 [1954].

⁸⁾ W. A. HENDERSON und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5794 [1960].

⁹⁾ H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **95**, 58 [1962].

Diese Annahme ist richtig: Gibt man zu Lösungen von Triphenyl-carbomethoxy-methyl-phosphoniumbromid (III) oder Tricyclohexyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid (V) in Wasser Natriumcarbonatlösung, so fällt nur aus der Lösung des Triphenylphosphoniumsalzes das entsprechende Ylid IV aus, während für die schwächere Säure V eine stärkere Base, nämlich verdünnte Natronlauge, zur Bildung des Ylids VI benötigt wird.



Die induktiven Effekte der Liganden am Phosphor lassen umgekehrt erwarten, daß die zu den Phosphoniumsalzen korrespondierenden Basen, die Phosphin-alkylene, mit Phenylgruppen als Liganden weniger basisch sind als die entsprechenden Tricyclohexylphosphinderivate.

Dies bestätigt sich beim Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeit von IV und VI. Gibt man zu Lösungen gleicher Konzentration von III und V in Wasser gleiche Mengen verdünnte Natronlauge und schüttelt die Suspensionen von IV und VI, so wird VI sehr schnell zerstört, während IV weitgehend unangegriffen bleibt; die Hydrolyseempfindlichkeit, als ein Zeichen der Basizität für Phosphin-alkylene, ist, wie zu erwarten, bei VI wesentlich größer als bei IV.

Bei der Darstellung der Tricyclohexylphosphin-alkylene aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen ist also darauf zu achten, daß für die Deprotonisierung eine genügend starke Base verwendet wird. Bewährt haben sich die für die Gewinnung von Triphenylphosphin-alkylenen geeigneten lithiumorganischen Verbindungen¹⁰⁾ und Alkoholat¹¹⁾; meistens reicht Natriumalkoholat aus, sicher ist es aber in einigen Fällen besser durch Kalium-tert.-butylat zu ersetzen.

Die Umsetzung der Tricyclohexylphosphin-alkylene mit Carbonylverbindungen erfolgt analog der von WITTIG beschriebenen Carbonyl-Olefinierung^{10, 11)}. Dabei hat sich besonders die Alkoholatmethode als vorteilhaft erwiesen. In der Tab., Spalte 5, sind die Ausbeuten der so erhaltenen Olefine angegeben. Die Spalte 6 zeigt zum Vergleich die Ausbeuten bei Verwendung der analogen Triphenylphosphin-alkylene.

Die Ergebnisse der Tabelle stehen weitgehend im Einklang mit der Theorie von WITTIG³⁾. Aus den eingangs erwähnten Überlegungen über die Basizität der Phosphin-alkylene ist zu erwarten, daß die Anlagerung des Ylids X an die Carbonylverbindung XI zum Betain VII bei den Tricyclohexylphosphin-alkylenen (X, R'' = cyclo-C₆H₁₁) leichter erfolgt als bei den Triphenylphosphin-alkylenen (X, R'' = C₆H₅). Der induktive Effekt der Phenylgruppen setzt beim polaren Anlagerungsprodukt VII (R'' = C₆H₅) die Elektronendichte am Phosphor herab, so daß der Übergang in die Zwischenverbindung mit Vierringstruktur VIII (R'' = C₆H₅) erleichtert ist und der anschließende Zerfall in Olefin und Triphenylphosphinoxyd ohne

¹⁰⁾ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

¹¹⁾ G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955].

Olefine aus Tricyclohexylphosphin-alkylenen $R-CH=P(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3$ und Carbonylverbindungen

1	2	3	4	5	6
Nr.	R	ingesetzte Carbonylverbindung	isoliertes Olefin	Ausb. an Olefin in % d. Th.	Ausb. an Olefin bei Verwendung von Triphenylphosphin-alkylenen in % d. Th.
1	H	Benzophenon	1.1-Diphenyl- äthylen	33 ^{b)}	84 ^{c)}
2	C ₆ H ₅	Benzaldehyd	Stilben	92 ^{a)}	76 ^{10,11)}
3	C ₆ H ₅	Benzophenon	1.1.2-Triphenyl- äthylen	86 ^{b)}	46 ¹⁰⁾
4	C ₆ H ₅ -CH=CH	Benzaldehyd	1.4-Diphenyl- butadien	74 ^{a)}	63 ¹²⁾
5	C ₆ H ₅ -CH=CH	Chalkon	1.3.6-Triphenyl- hexatrien	88 ^{a)}	30
6	C ₆ H ₅ -CH=CH	Zimtaldehyd	1.6-Diphenyl- hexatrien	42 ^{a) c)}	29 ^{c)}
7	-CO ₂ CH ₃	Benzaldehyd	Zimtsäure- methylester	83 ^{a)}	77 ¹¹⁾
8	-CO ₂ CH ₃	Cyclohexanon	Cyclohexyliden- essigsäure- methylester	20 ^{a)}	04, 13)

a) Dargestellt nach der Alkoholatmethode. b) Dargestellt nach der metallorganischen Methode.
c) Die Ausbeute ist auf die reine Verbindung bezogen (vgl. dazu i. c.¹²⁾).

Schwierigkeit erfolgen kann. Für $R'' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ist dagegen der Übergang VII \rightarrow VIII durch die vom + I-Effekt der Cycloalkylgruppen bewirkte höhere Elektronendichte am Phosphoratom wesentlich erschwert, so daß der Zerfall in Olefin und Phosphinoxid langsamer erfolgt. Das Beispiel 1 der Tabelle bestätigt dies; für $R = \text{H}$ liegen die Ausbeuten der Tricyclohexylreihe gegenüber den Triphenylderivaten schlechter. Beim Arbeiten in Äther nach der lithiumorganischen Methode fällt im Moment der Zugabe der Carbonylverbindung das Betain VII aus.

Anders werden die Verhältnisse für die Trialkylphosphin-fluorenylide, die gegenüber den Triphenylphosphin-fluorenyliden höhere Olefinausbeuten ergeben; dies wurde von WITTIG³⁾ gedeutet. Diese Überlegungen ließen vermuten, daß die Verhältnisse, die bei den Fluorenyliden gefunden wurden, ganz allgemein für viele Trialkylphosphin-alkylene gelten sollten, die einen resonanzstabilisierenden Rest tragen, wie dies aus einigen Versuchen von TRIPPETT und WALKER⁴⁾ schon zu schließen war. Unsere Versuche mit den Tricyclohexylphosphin-alkylenen bestätigten diese Erwartungen. Die Tabelle zeigt, daß für $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$ und CO_2CH_3 die Ausbeuten an Olefinen bei gleichen Reaktionsbedingungen höher liegen als bei Verwendung der entsprechenden Triphenylphosphin-alkylene. Dies wird besonders an

¹²⁾ R. N. MC DONALD und T. W. CAMPBELL, J. org. Chemistry **24**, 1969 [1959].

¹³⁾ Im Gegensatz zu anderen Befunden berichteten S. SUGASAWA und H. MATSU, Chem. and Pharm. Bull. [Japan] **8**, 819 [1960], daß Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen bei Raumtemperatur in Methanol mit Cyclohexanon im Verlauf von 8 Tagen reagieren soll.

den Beispielen 3, 5 und 8 deutlich, bei denen als Carbonylkomponente Ketone benutzt werden. Wie stark jedoch die Resonanzstabilisierung der Tricyclohexylphosphin-alkylene sein muß, damit die Olefinbildung in befriedigendem Ausmaß erfolgt, müssen spätere Erfahrungen bei Umsetzungen mit diesen Verbindungen lehren*).

Alle beschriebenen Reaktionen mit den Tricyclohexylphosphin-alkylenen ergaben überraschenderweise Olefine, die nur in der *trans*-Form vorliegen, während entsprechende Versuche mit den Triphenylderivaten sehr oft zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Form führen. Besonders anschaulich wird dies am Beispiel 2 und 6 der Tabelle. Die Ausbeute der Spalte 5 bezieht sich auf reines *trans*-Stilben, die der Spalte 6 auf ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Stilben (40.5% : 35%¹⁴⁾). Bei der Umsetzung von Zimtaldehyd mit Tricyclohexylphosphin-cinnamylen (Nr. 6 Tab.) wurde ein Parallelversuch mit Triphenylphosphin-cinnamylen durchgeführt. Aus der alkoholischen Reaktionslösung fällt in beiden Fällen das *all-trans*-1.6-Diphenyl-hexatrien aus, während eventuell entstandene Δ^3 -*cis*-Verbindung in Lösung bleibt. Bestrahlt man nach Absaugen der *trans*-Verbindung beide Mutterlaugen mit UV-Licht, so fällt nur aus dem Ansatz mit Triphenylphosphin-cinnamylen erneut das Trien aus, das durch Umlagerung vorhandener Δ^3 -*cis*-Verbindung entsteht, während die Lösung des Ansatzes mit dem Tricyclohexylphosphinderivat klar bleibt; hier wird also kein *cis*-Trien bei der Wittig-Reaktion gebildet.

G. FODOR und I. TÖMÖSKÖZI¹⁴⁾ beschreiben, daß die Umsetzung von Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen mit Acetophenon bei 170° zu einer Mischung von *cis*- und *trans*- α -Methyl-zimtsäure-methylester führt. Die Reaktion gelingt auch mit dem Tricyclohexylphosphin-carbomethoxymethylen, jedoch in schlechterer Ausbeute, da sich das Ylid wesentlich schneller zersetzt. Der entstehende Ester stellt aber wiederum die reine *trans*-Form dar.

In jüngster Zeit erschien eine Arbeit von H. O. HOUSE und G. H. RASMOUSSON¹⁵⁾, die eine Deutung für die Tatsache gibt, daß bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-alkylcarbomethoxymethylenen mit Aldehyden ganz bevorzugt die *trans*-konfigurierten α,β -ungesättigten α -Alkyl-carbonsäureester gebildet werden¹⁶⁾. Kombiniert man diese Überlegungen mit denen von WITTIG³⁾, so kommt man zu einer befriedigenden Theorie der Bildung von *trans*-Olefinen aus Tricyclohexylphosphin-alkylenen und Carbonylverbindungen.

Nach WITTIG³⁾ ist ein reversibler Zerfall des Betains VII in Ylid (X) und Carbonylverbindung (XI) zu erwarten, wenngleich ein direkter Beweis für das Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes nicht erbracht werden konnte. Diese Rückreaktion sollte, wie dies auch von WITTIG sowie von HOUSE und RASMOUSSON¹⁵⁾ angenommen wird, besonders dann begünstigt sein, wenn die Basizität des Phosphin-alkylens durch Konjugation geschwächt ist. Man darf aber auch erwarten, daß das Gleichgewicht Zeit hat, sich einzustellen, wenn der anschließende Übergang des Betains in den Vierring

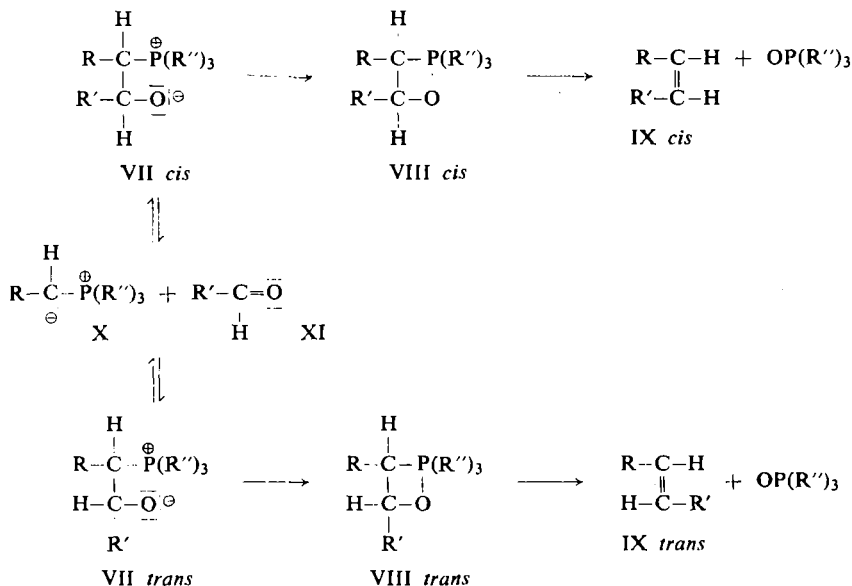
* *Anm. b. d. Korr.* (der Redaktion zugegangen am 5. 4. 1962): Inzwischen haben wir gefunden, daß bei der Umsetzung des aus 1.4-Dibrom-buten-(2) gewonnenen Bis-tricyclohexylphosphin-alkylens mit Benzaldehyd in 64-proz. Ausb. 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) entsteht.

¹⁴⁾ Tetrahedron Letters [London] 1961, 579.

¹⁵⁾ J. org. Chemistry 26, 4278 [1961].

¹⁶⁾ vgl. hierzu auch H. J. BESTMANN und H. SCHULZ, Angew. Chem. 73, 27 [1961].

VIII erschwert und dadurch die Lebensdauer von VII erhöht ist, wie dies durch $R'' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ bewirkt wird. Nun kann das Betain VII in 2 diastereomeren Formen auftreten, die wir hier VII *cis* und VII *trans* nennen, da sie einmal zum *cis*- und einmal zum *trans*-Olefin führen. Beide Formen stehen miteinander im Gleichgewicht.



Ist die Reaktionsgeschwindigkeit VII \rightarrow VIII so groß, daß sich das Gleichgewicht VII *cis* \rightleftharpoons VII *trans* nicht einstellen kann, so wird man *cis*- und *trans*-Olefin erhalten, da sich bei der Primärreaktion sowohl VII *cis* wie auch VII *trans* bilden werden. Ist die Ausbildung des Gleichgewichtes jedoch möglich, so wird die zum *trans*-Olefin führende Form weitgehend energetisch begünstigt sein. Trägt das Ylid einen Rest R, der resonanzstabilisierende Gruppen besitzt, so wird die Möglichkeit der Überlappung seiner π -Elektronenbahnen mit denen der sich neu bildenden Doppelbindung die Aktivierungsenergie der Olefinbildung herabsetzen. Solch eine Überlappung im Übergangszustand ist jedoch nur möglich, wenn die π -Elektronenfunktionen des Restes R mit denen der sich ausbildenden Doppelbindung in einer Ebene liegen. Eine solche Konformation ist jedoch für VII *cis* sterisch wesentlich schwerer zu erreichen als für VII *trans*¹⁵⁾. Die Möglichkeit der Einstellung des behandelten gekoppelten Gleichgewichtes wird also zur Folge haben, daß in ganz besonderem Maße das *trans*-Olefin gebildet wird¹⁷⁾. Unsere Befunde bilden somit eine gute Stütze für die Anschauungen von G. WITTIG.

Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gebührt unser Dank für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. ISSLEIB für die Überlassung von Tricyclohexylphosphin. Herrn cand. chem. W. LANG danken wir für die geschickte Durchführung einiger Versuche.

¹⁷⁾ vgl. hierzu die bevorzugte Bildung von *trans*-Stilben aus Phenyl-benzyl-methylphosphinbenzyl und Benzaldehyd (A. BLADÉ-FONT, C. A. VAN DER WERF und W. E. MCEVEN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2396 [1960]), die sich gut in die angeführte Theorie einordnet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Tricyclohexylphosphin*: Zur Darstellung des Tricyclohexylphosphins wurde nach den Angaben von ISSLEIB und BRACK⁷⁾ verfahren. Dabei sind folgende Punkte genau zu beachten: 1. Das Cyclohexylbromid sowie das Phosphortribromid sind vor der Umsetzung zu destillieren und absolut wasserfrei zu verwenden. 2. Die zur Zersetzung der Grignard-Lösung verwendete Ammoniumchloridlösung ist aus Wasser darzustellen, das durch längeres Kochen und Einleiten von Stickstoff sauerstofffrei gemacht wurde. 3. Mit Beginn der Zugabe des PCl_3 sind alle Operationen unter Stickstoffschutz durchzuführen.

Das CS_2 -Addukt des Tricyclohexylphosphins ist beständig und kann in Flaschen vorrätig gehalten werden. Für die angeführten Umsetzungen wurde jeweils ein Teil des CS_2 -Adduktes wie beschrieben⁷⁾ durch Lösen in Äthanol und anschließende Destillation in das Phosphin übergeführt.

2. *Allgemeine Methode zur Darstellung der Tricyclohexyl-alkyl-phosphoniumsalze*: In einem Schlenk-Rohr werden unter Stickstoffschutz 0.05 Mol *Tricyclohexylphosphin* in 120 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung 0.05–0.07 Mol des *Alkylhalogenids* gegeben. Man kocht sodann 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei der Rückflußkühler durch ein Quecksilberventil verschlossen ist. Anschließend wird das ausgefallene Salz (evtl. gebildetes Öl wird beim Reiben kristallin) abgesaugt und mit absol. Benzol und Äther gewaschen. Die Verbindungen können durch Umfällen aus Chloroform mit Essigester oder Äther gereinigt werden.

Tricyclohexyl-benzyl-phosphoniumchlorid: (Halogenkomponente: Benzylchlorid). Ausb. 90% d. Th., Schmp. 265–266°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{ClP}$ (406.7) Ber. C 73.90 H 9.84 Gef. C 73.46 H 9.88

Tricyclohexyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid: (Halogenkomponente: Bromessigsäure-methylester). Ausb. 77% d. Th., Schmp. 147–149°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrO}_2\text{P}$ (433.2) Ber. C 58.20 H 8.84 Gef. C 57.96 H 8.56

Tricyclohexyl-cinnamyl-phosphoniumbromid: (Halogenkomponente: Cinnamylbromid). Die Verbindung ist etwas in Benzol löslich, so daß es ratsam ist, die Mutterlauge einzuengen. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 242–244°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{BrP}$ (476.9) Ber. C 68.10 H 8.80 Gef. C 67.87 H 8.53

Tricyclohexyl-methyl-phosphoniumbromid: (Halogenkomponente: Methyljodid). Ausb. 94% d. Th., Schmp. 183–185°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{JP}$ (422.2) Ber. C 53.99 H 8.59 Gef. C 53.75 H 8.46

3. *1.1-Diphenyl-äthylen*: In einem Schlenk-Rohr gibt man unter Stickstoffschutz zu einer Suspension von 7.2 g *Tricyclohexyl-methyl-phosphoniumjodid* in 100 ccm absol. Äther 18 mMol einer äther. Phenyllithiumlösung und schüttelt sodann 3 Tage. Anschließend fügt man 3.1 g *Benzophenon* in 10 ccm absol. Äther hinzu, wobei sofort das Betain als käsiger Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 24 Stdn. geschüttelt und darauf 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Sodann filtriert man von allen ungelösten Substanzen ab, wäscht die Ätherlösung mit 2n HCl sowie mit Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Petroläther digeriert, abgesaugt und die Petrolätherlösung über Aluminiumoxyd chromatographiert. Man erhält 1.0 g (33% d. Th.) *1.1-Diphenyl-äthylen*, Sdp._{0.5} 94–98°.

4. *Stilben*: Man löst unter Feuchtigkeitsausschluß 0.25 g Natrium in 25 ccm absol. Äthanol und gibt dazu unter Stickstoffschutz 4.6 g *Tricyclohexyl-benzyl-phosphoniumchlorid*. Die Lösung wird darauf mit 1.05 g frisch dest. *Benzaldehyd* versetzt und anschließend 1 Stde. unter Rückfluß gekocht (Rückflußkühler durch ein Hg-Ventil verschlossen). Nach dem Erkal-

ten gießt man das Reaktionsgemisch in 30 ccm halbkonz. Salzsäure, wobei sich *trans-Stilben* abscheidet. Ausb. 1.9 g (92% d. Th.). Schmp. 123°, Misch-Schmp. 122°.

Beim Einengen der Mutterlauge scheidet sich das Tricyclohexylphosphinoxid als Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Die Ätherlösung wäscht man mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser, trocknet sie über Magnesiumsulfat und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Petroläther digeriert und das krist. Phosphinoxid abgesaugt. Ausb. 2.35 g. Schmp. und Misch-Schmp. 153°.

5. 1.1.2-Triphenyl-äthylen: In einem Schlenk-Rohr gibt man unter Stickstoffschutz zu einer Suspension von 4.06 g *Tricyclohexyl-benzyl-phosphoniumchlorid* in 100 ccm absol. Äther 10 ccm einer 1*n* Phenyllithiumlösung und schüttelt 48 Stdn. Die schwach gelbe Lösung wird sodann mit 1.82 g *Benzophenon* versetzt und unter Stickstoff 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert anschließend den ausgefallenen Komplex zwischen Lithiumchlorid und Tricyclohexylphosphinoxid ab und wäscht das Filtrat mit verd. Salzsäure. Die Ätherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand besteht aus 1.1.2-Triphenyl-äthylen und kann aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. und Misch-Schmp. 69°. Ausb. 2.2 g (86% d. Th.).

Beim Zersetzen des abfiltrierten Lithiumchlorid-Adduktes mit Wasser erhält man 2 g Tricyclohexylphosphinoxid (68% d. Th.).

6. 1.4-Diphenyl-butadien: Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluß dargestellten Lösung von 0.46 g Natrium in 70 ccm absol. Äthanol gibt man unter Stickstoffschutz 7.0 g trockenes und gut zerriebenes *Tricyclohexyl-cinnamyl-phosphoniumbromid*. Die schwach orangefarbene Lösung wird sodann mit 1.65 g *Benzaldehyd* versetzt. Man läßt 2 Tage bei Raumtemperatur stehen und saugt das ausgefallene 1.4-Diphenyl-butadien ab, das mit 60-proz. Äthanol gewaschen wird. Aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von 50 ccm Wasser noch eine geringe 2. Fraktion. Schmp. und Misch-Schmp. 150°. Ausb. 2.3 g (74% d. Th.).

7. 1.3.6-Triphenyl-hexatrien: a) Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluß dargestellten Lösung von 0.35 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol gibt man unter Stickstoffschutz 4.6 g *Tricyclohexyl-cinnamyl-phosphoniumbromid* und kocht 15 Min. unter Rückfluß (Rückflußkühler mit einem Hg-Ventil verschlossen). Die Lösung wird sodann mit 2.1 g *Chalkon* versetzt und anschließend 3 weitere Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das gebildete 1.3.6-Triphenyl-hexatrien aus, das abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen wird. Die Verbindung kann aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. und Misch-Schmp. 133°. Ausb. 2.7 g (88% d. Th.).

b) Bei Verwendung von 4.5 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid*¹⁸⁾ unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie unter a) erhält man 0.9 g des *Triens* (30% d. Th.).

8. 1.6-Diphenyl-hexatrien: a) Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellten Lösung von 0.36 g Natrium in 50 ccm Äthanol gibt man unter Stickstoffschutz 7.5 g *Tricyclohexyl-cinnamyl-phosphoniumbromid*. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 3 g frisch dest. *Zimtaldehyd* versetzt und sodann weitere 24 Stdn. stehengelassen, wobei sich das *all-trans-1.6-Diphenyl-hexatrien* abscheidet. Anschließend zieht man i. Vak. $\frac{1}{3}$ des Äthanols ab, versetzt mit 5 ccm Wasser (wobei sich kein Öl abscheiden darf, anderenfalls ist erneut etwas Äthanol zuzugeben) und kühlt kurz auf 0° ab. Es wird sofort abgesaugt und mit 60-proz. Äthanol gewaschen. Ausb. 1.5 g (42% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 200°.

Bestrahlt man die Mutterlauge mit UV-Licht, so bleibt sie klar.

18) vgl. dazu F. BOHLMANN, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

b) Beim gleichen Versuch mit 7.4 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid* erhält man 0.54 g *all-trans-Diphenylhexatrien* (15% d. Th.).

Bestrahlt man die Mutterlauge mit UV-Licht, so scheiden sich innerhalb von 18 Stdn. erneut 0.5 g der *all-trans*-Verbindung ab, die durch Isomerisierung des bei der Wittig-Reaktion gebildeten Δ^3 -*cis-1.6-Diphenyl-hexatriens* entstanden sind. Gesamtausbe. 1.04 g (29% d. Th.).

9. *Zimtsäure-methylester*: Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluß dargestellten Lösung von 0.5 g Natrium in 70 ccm absol. Äthanol gibt man 9.5 g *Tricyclohexyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid* und darauf 2.4 g frisch dest. *Benzaldehyd*. Es wird 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Rückflußkühler mit einem Hg-Ventil verschlossen). Anschließend saugt man vom abgeschiedenen Natriumbromid ab und destilliert den Alkohol über eine kleine Kolonne ab. Der Rückstand wird mit Petroläther versetzt. Man saugt das ausgefallene Tricyclohexylphosphinoxyd, das durch Natriumbromid verunreinigt ist, ab, wäscht mit Petroläther nach und vertreibt das Lösungsmittel des Filtrates. Der Rückstand wird an der Ölpumpe destilliert. Sdp._{0.5} 90–95°. Ausb. 2.65 g (83% d. Th.) an *Zimtsäure-methylester*, der bei der Verseifung *trans*-Zimtsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 131° ergibt.

10. *Cyclohexylden-essigsäure*: Zu einer Lösung von 1.05 g Natrium in 70 ccm absol. Äthanol gibt man 19.5 g *Tricyclohexyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid* und anschließend 4.4 g *Cyclohexanon*. Es wird 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Reaktionslösung nach dem Abkühlen in 70 ccm 1*n* HBr gegossen. Die Lösung zieht man mehrmals mit Äther aus, wäscht die Ätherextrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und vertreibt den Äther. Der Rückstand wird mit 10 ccm 1.5*n* methanol. KOH durch 1 stdg. Kochen verseift. Anschließend wird das Methanol i. Vak. vertrieben und der Rückstand mit verd. Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen erhält man nach 2–3 Stdn. 1.3 g *Cyclohexylden-essigsäure* (20% d. Th.) in farblosen Nadeln, die aus Äthanol umkristallisiert werden können. Schmp. und Misch-Schmp. 90°. Beim Einengen der sauren wäßrigen Lösung kristallisiert Tricyclohexyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid aus, von dem man 15 g (77% der eingesetzten Menge) zurückgewinnen kann.

11. *Tricyclohexylphosphin-carbomethoxymethylen*: Eine Lösung von 9 g *Tricyclohexyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid* in 100 ccm Chloroform wird mit einer Lösung von 0.3 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser 15 Min. kräftig geschüttelt. Man trennt beide Phasen, wäscht die Chloroformlösung mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit absol. Äther versetzt, von eventuell abgeschiedenem Phosphoniumsalz abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Es hinterbleiben nach gutem Trocknen i. Vak. 7.3 g des Ylids (99% d. Th.). Schmp. 88–90°.

$C_{21}H_{37}O_2P$ (352.3) Ber. C 71.65 H 10.10 Gef. C 70.83 H 10.02

12. *trans-β-Methyl-zimtsäure*: 3.5 g *Tricyclohexylphosphin-carbomethoxymethylen* und 20 ccm *Acetophenon* werden in einem Bombenrohr 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Die dunkle Reaktionsmischung befreit man durch Destillation vom Acetophenon (Sdp.₁₅ 75–82°), nimmt den Rückstand in 50 ccm Methanol auf und verseift ihn durch Zugabe von 0.6 g Kaliumhydroxyd und 1 stdg. Kochen unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der dunkle Rückstand mit Wasser versetzt. Man äthert aus, säuert die wäßrige Phase mit verd. Salzsäure an und äthert erneut aus. Der letzte Ätherauszug wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.16 g *trans-β-Methyl-zimtsäure* (10% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 95°.