

HANS JÜRGEN BESTMANN und OTTO KRATZER

Reaktionen mit Phosphin-alkylenen, VII¹⁾

Olefine und Ketone durch Autoxydation von Phosphin-alkylenen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 15. Februar 1963)

Phosphin-alkylene I, aus Phosphoniumsalzen primärer Alkylhalogenide und Triphenylphosphin erhältlich, gehen bei der Einwirkung von Sauerstoff in Olefine und Triphenylphosphinoxyd über. Ylide V, die an der CP-Doppelbindung kein H-Atom tragen, werden von Sauerstoff zu Ketonen oxydiert. Unterbricht man die Autoxydation von V nach Aufnahme von $1/2O_2$, so können durch WITTIG-Reaktion des gebildeten Ketons mit noch nicht oxydiertem Phosphin-alkylen ebenfalls Olefine entstehen.

Das Arbeiten mit Phosphin-alkylenen erfordert in vielen Fällen die Verwendung eines Schutzgases³⁾, da Wasser und Sauerstoff die Ylide angreifen.

Die Reaktion der Phosphin-alkylene mit Wasser ist bekannt³⁻⁵⁾. Die dabei auftretende Spaltung in ein Phosphinoxyd und einen Kohlenwasserstoff wurde von uns zur Synthese von Ketonen⁶⁾ und Carbonsäuren⁷⁾ ausgenutzt.

Wir haben uns nun dem Studium der Umsetzung von Phosphin-alkylenen mit Sauerstoff, die bisher erstaunlicherweise nicht eingehend untersucht wurde⁸⁾, zugewandt. Die ersten Ergebnisse dieser Arbeiten seien hier mitgeteilt.

Phosphin-alkylene I, die an der polarisierten CP-Doppelbindung ein H-Atom tragen, d. h. die man ausgehend von primären Alkylhalogeniden oder primären Alkoholen⁹⁾ gewinnt, gehen bei der Einwirkung von Sauerstoff in symmetrische Olefine II und Triphenylphosphinoxyd III über:

1) VI. Mittel.: H. J. BESTMANN, F. SENG und H. SCHULZ, Chem. Ber. **96**, 465 [1963].

2) Vorläufige Mittel.: H. J. BESTMANN, Angew. Chem. **72**, 34 [1960].

3) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954]; G. WITTIG und W. HAAG, ebenda **88**, 1654 [1955]; U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959].

4) D. D. COFFMAN und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3496 [1929]; G. WITTIG und G. GESSLER, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44, 57 [1953]; J. A. FORD und CH. V. WILSON, J. org. Chemistry **26**, 1433 [1961].

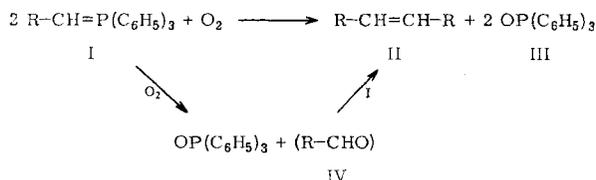
5) G. LÜSCHER, Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1922; H. ISSLER, Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1924.

6) H. J. BESTMANN und B. ARNASON, Chem. Ber. **95**, 1513 [1962].

7) H. J. BESTMANN und H. SCHULZ, Chem. Ber. **95**, 2921 [1962]; Angew. Chem. **73**, 27 [1961].

8) Wir fanden, als die hier geschilderten Ergebnisse schon vorlagen, in zwei Dissertationen aus den Jahren 1922 und 1924⁵⁾ den Hinweis, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf das Triphenylphosphin-diphenylmethylen Benzophenon und Triphenylphosphinoxyd entstehen.

9) W. SARNECKI und H. POMMER, Dtsch.-Bundes-Pat. 1046046, C. **1959**, 13003; H. POMMER, Angew. Chem. **72**, 811 [1960].



Wie nehmen an, daß dabei zunächst aus einem Molekül des Ylids und einem Molekül Sauerstoff Triphenylphosphinoxyd und der Aldehyd IV entstehen, der dann sofort mit einem Molekül nicht oxydiertem Phosphin-alkylen in einer WITTIG-Reaktion das Olefin II und ein weiteres Molekül Triphenylphosphinoxyd ergibt¹⁰⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit der WITTIG-Reaktion ist also für Ylide der Struktur I größer als die Geschwindigkeit der Autoxydation.

Bei aromatischem Rest R verläuft die Reaktion langsamer als bei aliphatischem (exotherm); in beiden Fällen entstehen jedoch unabhängig von R Olefine. Lediglich für R = cyclo-C₆H₁₁ konnten wir in 14-proz. Ausbeute den Hexahydrobenzaldehyd (IV, R = cyclo-C₆H₁₁) isolieren, ein Befund, den wir zusammen mit der weiter unten zu beschreibenden Bildung von Ketonen als eine Bestätigung der oben angenommenen primären Spaltung des Ylids in eine Carbonylverbindung und Triphenylphosphinoxyd ansehen.

Zu klären bleibt die Frage, ob der Sauerstoff das Phosphin-alkylen in einer Vierzentrenreaktion angreift oder ob zunächst peroxydische Zwischenstufen entstehen. Über unsere diesbezüglichen Untersuchungen werden wir in einer gesonderten Arbeit berichten.

Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die bisher durch Autoxydation von Phosphin-alkylenen dargestellten Olefine.

Tab. 1

Olefine R-CH=CH-R durch Autoxydation von Phosphin-alkylenen R-CH=P(C₆H₅)₃

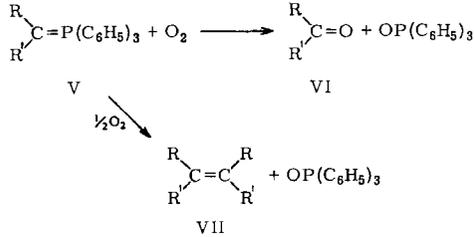
Nr.	Zur Darstellung des Phosphin-alkylens verwendetes Alkylhalogenid	R	isoliertes Olefin	Ausb. an Olefin in % d. Th., bez. auf das zur Darstellung des Ylids eingesetzte Phosphoniumsalz
1	Benzylchlorid	C ₆ H ₅	Stilben	72
2	<i>p</i> -Methoxy-benzylbromid	(<i>p</i>)CH ₃ O--C ₆ H ₄	4,4'-Dimethoxystilben	60
3	Äthylbromid	CH ₃	Buten-(2)	61 ^{a)}
4	<i>n</i> -Propylbromid	C ₂ H ₅	Hexen-(3)	68
5	<i>n</i> -Butylbromid	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Octen-(4)	66
6	Hexahydrobenzylbromid	cyclo-C ₆ H ₁₁	1,2-Dicyclohexyläthylen	61

^{a)} Bestimmt als Dibromid.

¹⁰⁾ Inzwischen haben L. HORNER, H. HOFFMANN, G. KLAHRE, V. G. TOSCANO und H. ERTEL, Chem. Ber. 94, 1987 [1961], gefunden, daß in gewissen Fällen bei der Autoxydation metallierter Phosphinoxyde, sowie Phosphin- und Phosphonsäureester Olefine, insbesondere Stilbenderivate entstehen.

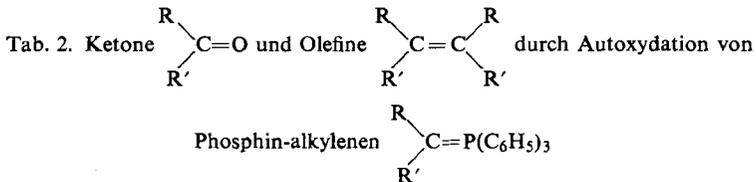
Es sei darauf hingewiesen, daß man in Analogie zu den früher von uns beschriebenen Versuchen¹¹⁾ durch Autoxydation von Phosphin-alkylenen auch wasserstoffmarkierte Olefine darstellen kann, die nach der Osmiumtetroxyd-Perjodatmethode¹²⁾ in Aldehyde gespalten werden, deren Aldehydgruppe durch Deuterium oder Tritium markiert ist.

Phosphin-alkylene V, die man ausgehend von sekundären Alkylhalogeniden oder Alkoholen gewinnt und die daher an der CP-Doppelbindung kein H-Atom tragen, gehen durch Autoxydation in Ketone VI über.



Die geringere Reaktionsfähigkeit der primär entstehenden Ketone bewirkt, daß nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxydation größer ist als die der WITTIG-Reaktion, so daß die tetrasubstituierten Olefine VII nicht gebildet werden.

Die Olefine VII kann man jedoch erhalten, wenn man die Sauerstoffzufuhr nach Aufnahme von $\frac{1}{2}\text{O}_2$ unterbricht und anschließend das Reaktionsgemisch bei Raum-



Nr.	Zur Darstellung des Phosphin-alkylens verwendetes Alkylhalogenid	R R'	isoliertes Keton	Ausb. an in Keton ^{a)} % d. Th.	isoliertes Olefin	Ausb. an Olefin in % d. Th.
1	Isopropylbromid	CH ₃ CH ₃	Aceton	60	Tetramethyl-äthylen	60
2	2-Brom-butan	CH ₃ C ₂ H ₅	Methyläthylketon	55	3,4-Dimethyl-hexen-(3)	57
3	1-Phenyl-1-brom-äthan	CH ₃ C ₆ H ₅	Acetophenon	68		
4	Diphenyl-brommethan	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	Benzophenon	70		
5	Cyclohexylbromid	cyclo- C ₆ H ₁₁	Cyclohexanon	65		

a) Bestimmt als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

¹¹⁾ H. J. BESTMANN, O. KRATZER und H. SIMON, Chem. Ber. 95, 2750 [1962].

¹²⁾ R. PAPP, D. S. ALLEN, R. U. LEMIEUX und W. S. JOHNSON, J. org. Chemistry 21, 478 [1956].

temperatur stehen läßt oder gegebenenfalls unter Rückfluß kocht. Dann reagiert das durch Autoxydation gebildete Keton VI mit noch nicht oxydiertem Phosphin-alkylen V zum Olefin VII. Diese Dimerisierung gelingt nicht, wenn R oder R' aromatisch sind. Man isoliert in diesen Fällen nur Ketone. Die Autoxydation des aus Cyclohexylbromid gewonnenen Ylids führte ebenfalls nur zum Cyclohexanon, eine Dimerisierung trat nicht ein (vgl. Tab. 2).

Die Ylide wurden aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen im allgemeinen nach der Natriumamidmethode¹³⁾ dargestellt. Bei einigermaßen stabilen Yliden (R = aromatisch) eignet sich die Natriumalkoholmethode, die mit gutem Erfolg für die Autoxydation des Tricyclohexylphosphin-benzylens¹⁴⁾ zum reinen *trans*-Stilben angewandt wurde.

Phosphin-alkylene mit stark resonanzstabilisierenden Gruppen (I, R = $-\text{CO}_2\text{R}'$ oder $-\text{CO}-\text{R}'$) werden von Sauerstoff nicht angegriffen¹⁵⁾.

Über die Darstellung von Polyenen sowie über die Autoxydation von Bis-phosphin-alkylenen, die unter Ringschluß verlaufen kann, werden wir gesondert berichten.

Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Triphenyl-isobutyl-phosphoniumbromid*: 26 g *Triphenylphosphin* und 20 g *2-Brom-butan* werden im Bombenrohr 18 Stdn. auf 100–120° erhitzt. Das Salz scheidet sich in farblosen Kristallen ab. Nach dem Pulverisieren wird es 2–3mal mit Benzol ausgekocht und über P₂O₅ bei 100° i. Vak. getrocknet. Ausb. 38 g (95% d. Th.), Schmp. 235–238°.

C₂₂H₂₄BrP (399.1) Ber. C 66.15 H 6.04 Gef. C 65.52 H 5.90

2. *Triphenyl-hexahydrobenzyl-phosphoniumbromid*: 13 g *Triphenylphosphin* und 9.0 g *Hexahydrobenzylbromid*¹⁶⁾ werden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Man wäscht das gebildete Salz nach dem Pulverisieren gründlich mit Petroläther und trocknet bei 130° über P₂O₅ i. Vak. Tritt dabei eine Sinterung ein, so wird das Salz nach dem Abkühlen fein zerrieben und kann so für weitere Umsetzungen verwendet werden. Ausb. 21 g (98% d. Th.), Schmp. 225–228° (ab 200° Erweichen).

C₂₅H₂₈BrP (439.2) Ber. C 68.30 H 6.42 Gef. C 68.37 H 6.25

3. *Triphenyl-p-anisyl-phosphoniumchlorid*: 26 g *Triphenylphosphin* und 16 g *p-Anisylchlorid*¹⁷⁾ werden im Kolben 1 Stde. auf 80–100° erhitzt. Anschließend zerkleinert man den gebildeten Kristallkuchen, kocht ihn 2–3 mal mit Benzol aus und trocknet bei 100° i. Vak. über P₂O₅. Das Salz kann aus Chloroform/Essigester umgefällt werden. Es fällt dabei zunächst als Öl an, das beim Reiben kristallin wird. Ausb. 41 g (98% d. Th.), Schmp. 214–218°.

C₂₆H₂₄ClOP (418.7) Ber. C 74.51 H 5.76 Gef. C 73.95 H 5.84

4. *Triphenyl-cyclohexyl-phosphoniumbromid*: 26 g *Triphenylphosphin* und 27 g *Cyclohexylbromid* werden im Bombenrohr 60 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die

¹³⁾ G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 [1958].

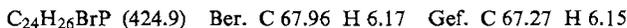
¹⁴⁾ H. J. BESTMANN und O. KRATZER, Chem. Ber. **95**, 1894 [1962].

¹⁵⁾ D. B. DENNY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2396 [1960], hat inzwischen gefunden, daß die Dimerisierung solcher Phosphin-alkylene mit Persäuren gelingt. Bei der Einwirkung von Persäuren auf die von uns untersuchten autoxydablen Ylide tritt weder Dimerisierung noch Ketonbildung ein.

¹⁶⁾ G. S. HIERS und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2389 [1920].

¹⁷⁾ R. QUELET und J. ALLARD, Bull. Soc. chim. France [V] **3**, 1794 [1936].

zerkleinerte Kristallmasse 2 mal mit Benzol ausgekocht und anschließend i. Vak. bei 100° über P₂O₅ getrocknet. Das Salz kann aus Chloroform/Essigester umkristallisiert werden. Ausb. 40 g (94% d. Th.), Schmp. 255–259°.



5. Allgemeine Methoden zur Darstellung von Phosphin-alkylenen

a) *Natriumamidmethode*: Aus einer Bombe wird Ammoniak in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, die Natrium enthält, kondensiert. Das so getrocknete Ammoniak destilliert man in ein zweites Schlenk-Rohr (etwa 75–100 ccm) und fügt die zur Umsetzung nötige Menge fein zerschnittenes Natrium (bis zu 25% Überschuß) und einige Körnchen Eisen(III)-nitrat hinzu. Wenn die blaue Farbe der Natriumlösung in Grau übergegangen ist, wird das absolut trockene und fein pulverisierte Phosphoniumsalz zugegeben, mit einem Glasstab kurz umgerührt und sodann das Ammoniak über ein Quecksilberventil verdampft. (Das Erwärmen des Schlenk-Rohres mit Luft aus einem Fön beschleunigt die Verdampfung). Zum Rückstand gibt man 100 ccm eines inerten, absoluten Lösungsmittels z. B. Benzol, Toluol, Äther, Tetrahydrofuran etc. und kocht zur Entfernung noch vorhandener Gasreste etwa 10 Min., wobei der Rückflußkühler durch ein Quecksilberventil verschlossen ist. Anschließend wird durch eine G-3-Fritte vom festen Rückstand in das Oxydationsgefäß (Schlenk-Rohr mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr) filtriert.

Will man das Filtrieren umgehen, so kann man das Ammoniak direkt in das Oxydationsgefäß destillieren. Das Ylid wird wie beschrieben dargestellt und nach Abdampfen des Ammoniaks, Zugeben des Lösungsmittels und kurzem Kochen, die Lösung sofort oxydiert.

Alle Operationen sind unter Stickstoff oder Argon-Schutz durchzuführen.

b) *Alkoholmethode*: Im Oxydationsgefäß bereitet man aus Natrium bzw. Kalium oder Lithium in 100 ccm absol. Alkohol (Methanol, Äthanol, tert.-Butanol) eine Alkoholatlösung. Dazu wird die äquivalente Menge des fein zerriebenen und absolut trockenen Phosphoniumsalzes gegeben. Die so bereitete Ylidlösung kann sofort oxydiert werden. Alle Operationen sind unter Stickstoff oder Argon-Schutz auszuführen.

6. *Allgemeine Methode zur Autoxydation von Phosphin-alkylenen*: Die nach 5a) oder 5b) dargestellte Ylidlösung wird in einem mit zusätzlichem, eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr versehenen Schlenk-Rohr oxydiert. Die untenstehende Zeichnung gibt ein Schema für eine Oxydationsapparatur, die es gestattet ein bestimmtes Sauerstoffvolumen im Kreislauf umzupumpen.

A ist ein Schlenk-Rohr, dessen üblicher, durch einen Hahn verschließbarer Ansatz (a) mit einer Vorratsbürette für Sauerstoff verbunden ist. Der Rückflußkühler B trägt oben eine Olive. Ein Schlauch verbindet diese Olive mit dem ebenfalls verschließbaren, eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr (b). Dieser Schlauch läuft durch eine Schlauchpumpe C¹⁸⁾.

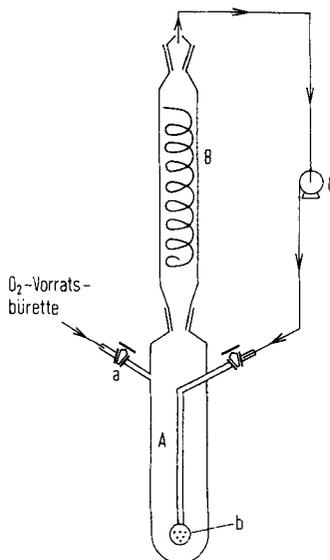
Die Apparatur wird zunächst unter Stickstoff zusammengesetzt und dann mit der Vorratsbürette verbunden, in der sich Sauerstoff befindet, der vorher über P₂O₅ und Schwefelsäure getrocknet wurde. Anschließend wird die Pumpe C in Betrieb gesetzt. Der Sauerstoffverbrauch kann an der Bürette abgelesen werden.

Will man aus den Yliden I Olefine, oder aus den Yliden V Ketone herstellen, ist die genaue Dosierung des Sauerstoffes nicht unbedingt erforderlich. Man kann dann solange trockenen Sauerstoff durch die Phosphin-alkylen-Lösung schicken, bis die Lösung entfärbt ist. (Oft bleibt eine hellbraune Farbe bestehen). Bei aliphatischen Resten R und R' in I und V ist die Reaktion exotherm. Sind R oder R' aromatisch, so ist es zweckmäßig, die Oxydation bei erhöhten Temperaturen durchzuführen.

¹⁸⁾ Sehr bewährt hat sich die Laborschlauchpumpe Typ LPA der Firma W. A. BACHOFEN, Basel.

Will man aus den Yliden V Olefine gewinnen, so muß die Sauerstoffzufuhr nach Aufnahme von $\frac{1}{2}$ Mol-äquiv. O_2 unterbrochen werden. Dann wird der in der Apparatur befindliche Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt und die Reaktionslösung solange bei Raumtemperatur stehengelassen oder unter Rückfluß gekocht, bis die Ylidlösung weitgehend entfärbt ist.

Apparatur zur Autoxydation
von Phosphin-alkylenen



Zu Olefinen VII führt auch folgende Variante: Die nach 5) hergestellte Ylidlösung wird halbiert. Die eine Hälfte oxydiert man wie beschrieben von Keton und gibt dann nach Verdrängen des Sauerstoffes durch Stickstoff die nicht oxydierte Hälfte zu. Anschließend wird wie bei einer normalen WITTIG-Reaktion weiterverfahren.

7. Stilben

a) Aus *Triphenylphosphin-benzylen nach der Alkoholatmethode*: Aus 0.92 g Natrium, 100 ccm absol. Äthanol und 18.0 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid* bereitet man nach 5b) eine Ylidlösung, durch die man in der Siedehitze 24 Stdn. Sauerstoff leitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 100 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure gegossen. Es scheiden sich 1.46 g *trans-Stilben* (35% d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 121° ab.

Aus dem Filtrat wird über eine kleine Kolonne der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Dabei kristallisiert oft schon ein Teil des gebildeten *Triphenylphosphinoxids* aus. Die äther. Lösung wird getrocknet und darauf das Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand versetzt man mit Petroläther, wobei *Triphenylphosphinoxid* weitgehend ungelöst bleibt. Nach Eindampfen der Petrolätherlösung wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ $140-142^\circ$, n_D^{20} 1.6189. Ausb. 0.84 g *cis-Stilben* (20% d. Th.), das man mit HBr in Eisessig in die *trans*-Form umlagern kann. Gesamtausb. 55% d. Th., Ausb. an *Triphenylphosphinoxid* 10.3 g (80% d. Th.).

b) Aus *Tricyclohexylphosphin-benzylen*: Eine aus 8.1 g *Tricyclohexyl-benzyl-phosphoniumchlorid*¹⁴⁾ und 0.46 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol dargestellte Ylidlösung wird bei Siedetemperatur 12 Stdn. oxydiert (Sauerstoffaufnahme 75% d. Th.). Das Reaktionsgemisch gießt man in 50 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure, wobei sich 1.2 g *trans-Stilben* abscheiden (66% d. Th.). Die *cis*-Verbindung entsteht nicht.

Aus der sauren Mutterlauge können durch Einengen 1.2 g des eingesetzten Phosphoniumsalzes zurückgewonnen werden. Ausb. an *Tricyclohexylphosphinoxyd* 74% d. Th.

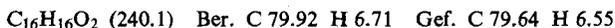
c) Aus *Triphenylphosphin-benzylen* nach der Natriumamidmethode: Darstellung einer benzolischen Ylidlösung nach 5a) aus 10 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid*, 0.6 g Natrium und 70 ccm Benzol. Farbe der Ylidlösung rot. Oxydation 5 Stdn. bei 80°. Farbe der oxydierten Lösung schwach gelb. Sauerstoffaufnahme 96% d. Th.

Nach der Oxydation wird das Benzol abdestilliert, der Rückstand in 30 ccm Methanol gelöst und in 20 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure gegossen. Das ausgeschiedene *trans-Stilben* wird nach einiger Zeit abgesaugt. Ausb. 1.7 g (72% d. Th.). *cis*-Stilben wird nur in sehr geringer Menge gebildet.

Aus der Mutterlauge werden beim Verdünnen mit Wasser 5.8 g *Triphenylphosphinoxyd* gewonnen (81% d. Th.).

8. *4,4'-Dimethoxy-stilben*: Yliddarstellung nach 5a) aus 12.5 g *Triphenyl-p-anisyl-phosphoniumchlorid*, 1.2 g Natrium und 150 ccm absol. Benzol. Farbe tiefrot. Oxydation 1 Stde. bei Raumtemperatur, schwach exotherm. Endfarbe braungelb. Sauerstoffaufnahme 84% d. Th.

Das *trans-4,4'-Dimethoxy-stilben* scheidet sich zum Teil schon während der Oxydation ab. Man filtriert und destilliert das Benzol i. Vak. ab. Der Rückstand wird in 30 ccm heißem Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von 15 ccm Wasser kristallisiert die restliche *trans*-Verbindung aus. Gesamtausb. an *trans*-Olefin 1.4 g (40% d. Th.), Schmp. 210–211°. Lit.¹⁹⁾: Schmp. 211°.

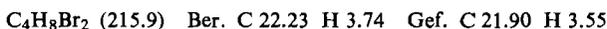


Die Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand mit Petroläther digeriert. Es hinterbleiben 6.9 g *Triphenylphosphinoxyd* (84% d. Th.). Nach Vertreiben des Petroläthers wird die gebildete *cis*-Verbindung i. Vak. destilliert. Sdp._{0.1} 140°. Schmp. 35°. Lit.²⁰⁾: Schmp. 37°. Ausb. 0.70 g (20% d. Th.). Die Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Verbindung gelingt in Toluol mit Jod.

9. *Buten-(2)* (als *Dibromid*): Darstellung der Triphenylphosphin-äthylen-Lösung nach 5a) aus 11.1 g *Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid*, 0.9 g Natrium und 150 ccm absol. Äther. Farbe rot. Oxydation 15 Min. bei 0°, exotherm. Endfarbe gelb, Abscheidung von Triphenylphosphinoxyd an der Gefäßwand.

Um das leicht flüchtige *Buten-(2)* zu isolieren, wird während der Oxydation eine Kühlfalle (–40°) mit Chloroform/Brom in den Kreislauf geschaltet, in der sich sofort das *Dibromid* bildet. Nach beendeter Oxydation treibt man das restliche *Buten-(2)* mit einem Stickstoffstrom in die Falle.

Überschüssiges Brom entfernt man aus der Chloroformlösung durch Waschen mit Natronlauge. Anschließend wird mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Chloroform wird über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp.₁₂ 58–62°. Lit.²¹⁾: Sdp.₁₂ 62°. Ausb. 2.7 g (61% d. Th.).



Aus der Ätherlösung erhält man 6.2 g *Triphenylphosphinoxyd* (75% d. Th.).

10. *Hexen-(3)*: Darstellung der Ylidlösung nach 5a) aus 11.7 g *Triphenyl-n-propyl-phosphoniumbromid*, 0.9 g Natrium und 100 ccm Toluol. Farbe dunkelrot. Oxydation 15 Min.

¹⁹⁾ P. PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **440**, 279 [1924].

²⁰⁾ C. WEYGAND und TH. SIEBENMARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 766 [1940].

²¹⁾ C. HARRIES, Liebigs Ann. Chem. **383**, 181 [1911].

bei 0°, exotherm. Sauerstoffaufnahme 100% d. Th., Endfarbe hellbraun. Die oxydierte Lösung wird an einer kleinen Kolonne fraktioniert (Normaldruck). Die bei 60–70° übergehende Fraktion wird mit einer Drehbandkolonne bei einem Rücklaufverhältnis 1:30 erneut fraktioniert. Die Fraktion von 63–65° besteht aus *Hexen-(3)*. Lit.²²⁾: Sdp.₇₅₃ 64°. Ausb. 0.90 g (68% d. Th.).

C₆H₁₂ (84.1) Ber. C 85.61 H 14.38 Gef. C 85.66 H 13.98

11. *Octen-(4)*: Darstellung einer Lösung von Triphenylphosphin-butylen aus 24 g *Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid*, 1.8 g Natrium und 150 ccm absol. Tetrahydrofuran. Farbe der Lösung dunkelrot. Oxydation 30 Min. bei Raumtemperatur (exotherm). Sauerstoffaufnahme 92% d. Th., Endfarbe braungelb.

Nach beendeter Sauerstoffaufnahme wird an einer kleinen Kolonne solange Tetrahydrofuran abdestilliert, bis der Siedepunkt 66° übersteigt. Dann wechselt man die Vorlage und treibt den gesamten Flüssigkeitsrest i. Vak. über (Tiefkühlen der Vorlage). Destillationsrückstand 14.8 g *Triphenylphosphinoxid* (89% d. Th.). Das Destillat der Vakuumdestillation wird viermal mit je 25 ccm Wasser ausgeschüttelt, die *Octen*-Phase sodann getrocknet und fraktioniert. Sdp.₇₁₀ 117–118°. Lit.²³⁾: Sdp.₇₆₀ 121°. Ausb. 2.6 g (66% d. Th.).

C₈H₁₆ (121.1) Ber. C 85.64 H 14.36 Gef. C 85.62 H 14.40

Die Spaltung der Verbindung mit Osmiumtetroxyd-Perjodat¹²⁾ ergibt Butyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 122°. Das Gaschromatogramm zeigt das Vorliegen von *cis*- und *trans*-*Octen-(4)* an.

Ein Probe der Verbindung wurde in das *Dibromid* übergeführt. Sdp.₁₀ 103°. Lit.²⁴⁾: Sdp.₄ 84°.

C₈H₁₆Br₂ (272.0) Ber. C 35.30 H 5.93 Gef. C 35.76 H 5.94

12. *1,2-Dicyclohexyl-äthylen*: Darstellung der Ylidlösung aus 22.0 g *Triphenyl-hexahydrobenzyl-phosphoniumbromid*, 1.8 g Natrium und 150 ccm absol. Benzol. Farbe der Lösung tiefrot. Oxydation 25 Min. bei Raumtemperatur. Sauerstoffaufnahme 100% d. Th. Endfarbe braun.

Das Benzol wird im Wasserbad abdestilliert und der Rückstand zur Oxydabscheidung mit 70 ccm Petroläther versetzt. Es werden 11.0 g *Triphenylphosphinoxid* abgesaugt (79% d. Th.). Die Petrolätherlösung dampft man ein und fraktioniert den Rückstand i. Vak.

1. Frakt.: *Hexahydrobenzaldehyd*. Sdp.₁₅ 50–53°, Ausb. 0.80 g (14% d. Th.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon* Schmp. 111–113°.

C₁₃H₁₆N₄O₄ (292.1) Ber. C 53.41 H 5.52 N 19.16 Gef. C 53.33 H 5.69 N 19.07

2. Frakt.: *1,2-Dicyclohexyl-äthylen*. Sdp.₁₅ 119–120°, Ausb. 2.9 g (61% d. Th.).

C₁₄H₂₄ (192.2) Ber. C 87.41 H 12.59 Gef. C 86.98 H 12.48

Das Gaschromatogramm zeigt das Vorhandensein der *cis*- und *trans*-Verbindung an.

13. *Aceton*: Darstellung der Ylidlösung nach 5a) aus 5.8 g *Triphenyl-isopropyl-phosphoniumbromid*, 0.7 g Natrium und 100 ccm absol. Toluol. Farbe tiefrot. Oxydation 5 Min. bei Raumtemperatur (exotherm). Endfarbe braungelb. Sauerstoffaufnahme 80% d. Th.

Das Reaktionsgemisch wird solange über eine kleine Kolonne in eine Vorlage mit salzsaurer *2,4-Dinitrophenylhydrazin*-Lösung destilliert, bis kein Niederschlag mehr gebildet wird. Ausb. 2.2 g *Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon* (61% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 126°.

²²⁾ M. LESPIEAU und H. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 633 [1929].

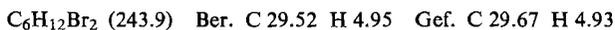
²³⁾ K. N. CAMPBELL und L. T. EBY, J. Amer. chem. Soc. 63, 2684 [1941].

²⁴⁾ W. G. YOUNG, Z. JASAITIS und L. LEVANAS, J. Amer. chem. Soc. 59, 405 [1937].

Aus dem Destillationsrückstand erhält man nach Vertreiben des Toluols und Digerieren mit 50 ccm Petroläther 2.6 g *Triphenylphosphinoxyd* (63% d. Th.).

14. *Tetramethyl-äthylen (als Dibromid)*: Darstellung der Ylidlösung aus 15.2 g *Triphenyl-isopropyl-phosphoniumbromid*, 1.3 g Natrium und 200 ccm absol. Benzol. Farbe der Lösung tiefrot.

Die Ylidlösung wird halbiert und die eine Hälfte wie im vorigen Versuch oxydiert. Dann verreibt man den Sauerstoff durch Stickstoff, gibt die nicht oxydierte Hälfte dazu und läßt bei Raumtemperatur einige Stdn. stehen. Aus der entfärbten Lösung wird das gebildete *Tetramethyl-äthylen* mit einem Teil des Benzols abdestilliert und durch Zugabe von Brom in das *Dibromid* übergeführt. Nach Verdampfen des Benzols wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. (im zugeschmolzenen Rohr) 168—171°. Ausb. 2.8 g (60% d. Th.).



Aus dem Destillationsrückstand erhält man 6.7 g *Triphenylphosphinoxyd* (65% d. Th.).

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn die Oxydation der ungeteilten Lösung nach Aufnahme von $\frac{1}{2}\text{O}_2$ unterbrochen wird. Man verreibt den Sauerstoff durch Stickstoff und läßt mehrere Stdn. stehen. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie oben. Ausb. an *Dibromid* 53% d. Th.

15. *Methyl-äthyl-keton*: Darstellung der Ylidlösung nach 5a) aus 6.0 g *Triphenyl-isobutyl-phosphoniumbromid*, 0.5 g Natrium und 100 ccm absol. Toluol. Farbe rot. Oxydation 10 Min. bei Raumtemperatur (exotherm). Sauerstoffaufnahme 75% d. Th. Endfarbe schwach gelb.

Das Reaktionsgemisch wird über eine kleine Kolonne solange in eine salzsaure 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung destilliert, bis kein Niederschlag mehr gebildet wird. Ausb. 2.1 g 2.4-Dinitrophenylhydrazon des *Methyl-äthyl-ketons* (55% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 116—117°.

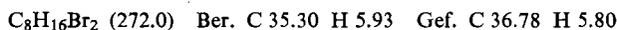
Aus dem Destillationsrückstand lassen sich 3.5 g *Triphenylphosphinoxyd* isolieren (84% d. Th.).

16. *3.4-Dimethyl-hexen-(3)*: Darstellung der Ylidlösung nach 5a) aus 16.0 g *Triphenyl-isobutyl-phosphoniumbromid*, 1.4 g Natrium und 200 ccm absol. Benzol.

Die Ylidlösung wird halbiert und eine Hälfte wie im vorigen Versuch oxydiert. Anschließend verreibt man den Sauerstoff durch Stickstoff, gibt die nicht oxydierte Hälfte zu und kocht (Stickstoffschutz), bis das Reaktionsgemisch nur noch schwach gelb gefärbt ist. Über eine Kolonne destilliert man am Wasserbad das Benzol weitgehend ab und versetzt den Rückstand mit 100 ccm Äther. Es wird gut gekühlt und vom ausgeschiedenen *Triphenylphosphinoxyd* abgesaugt (9.6 g, 86% d. Th.). Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand bei Normaldruck fraktioniert. Sdp. des *3.4-Dimethyl-hexens-(3)* 95—98°. Ausb. 1.3 g (57% d. Th.).



Dibromid: Sdp.₇₆₀ 147—150° (leichte Zers.).



Die gleiche Verbindung erhält man, wenn die Autoxydation der ungeteilten Ylidlösung nach Aufnahme von $\frac{1}{2}\text{O}_2$ unterbrochen wird. Der Sauerstoff wird dann durch Stickstoff vertrieben und die Reaktionslösung bis zur Entfärbung gekocht. Ausb. an Olefin 50% d. Th.

17. *Acetophenon*: Darstellung der Ylidlösung nach 5a) aus 8.9 g *Triphenyl-[α -phenyl-äthyl]-phosphoniumbromid*, 0.7 g Natrium und 100 ccm absol. Benzol. Farbe tiefrot. Oxydation: 15 Min. bei Raumtemperatur. Sauerstoffaufnahme 98% d. Th. Endfarbe braungelb. Das Benzol wird im Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit 60 ccm Petroläther digeriert. Man erhält 4.2 g *Triphenylphosphinoxyd* (75% d. Th.).

Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, mit Äthanol versetzt und das *Acetophenon* mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung gefällt. Ausb. an 2.4-Dinitrophenylhydrazon 4.1 g (68% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 248°.

18. *Benzophenon*: Darstellung der Ylidlösung nach 5 a) aus 7.6 g *Triphenyl-diphenylmethylphosphoniumbromid*, 0.6 g Natrium und 200 ccm absol. Benzol. Farbe tiefrot. Oxydation 8 Stdn. bei Raumtemperatur. Sauerstoffaufnahme 95% d. Th., Endfarbe braungelb.

Das Benzol wird im Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit 60 ccm Petroläther versetzt. Es scheiden sich 3.1 g *Triphenylphosphinoxyd* ab (75% d. Th.). Das Filtrat befreit man i. Vak. vom Lösungsmittel und fällt aus dem Rückstand mit phosphorsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung das *Benzophenon* aus. Ausb. an 2.4-Dinitrophenylhydrazon 3.8 g (70% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 238°.

19. *Cyclohexanon*: Darstellung der Ylidlösung aus 8.5 g *Triphenyl-cyclohexyl-phosphoniumbromid*, 0.7 g Natrium und 100 ccm Benzol. Farbe tiefrot. Oxydation 15 Min. bei Raumtemperatur (exotherm). Sauerstoffaufnahme 77% d. Th.

Die Aufarbeitung erfolgt analog Versuch 18). Ausb. an 2.4-Dinitrophenylhydrazon des *Cyclohexanons* 3.6 g (65% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 158°.
