

LEOPOLD HORNER, WALTER KLINK und HELLMUT HOFFMANN

Phosphororganische Verbindungen, XXXVI¹⁾

**Beitrag zur Frage der Abgrenzung
der „PO-aktivierten Olefinierung“ von der „Olefinierung
über Ylene nach Wittig“**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. April 1963)

In Konkurrenzversuchen werden Triphenyl-benzyl-phosphoniumsalz und Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Carbonylverbindungen (Benzaldehyd bzw. Zimtaldehyd bzw. Benzophenon) im Molverhältnis 1 : 1 : 1 in Gegenwart von überschüssigen und äquimolaren Mengen an Kalium-tert.-butylat umgesetzt. Aus den gebildeten Mengen an Triphenylphosphinoxyd bzw. Diphenylphosphinsäure kann auf die Beteiligung der Ylene bzw. der metallierten Phosphinoxyde an der Olefinierung zurückgeschlossen werden. Bei Gegenwart überschüssiger Base überwiegt die PO-aktivierte Olefinierung weitgehend; beim Angebot von nur 1 Mol Base hat die Ylen-Olefinierung den Vorrang. Das Verhalten der Verbindung I, in welcher sich die Diphenylphosphinoxyd- und Triphenylphosphonium-Gruppe in gleichwertigen Positionen befinden, bestätigt die oben genannten Versuche. Phosphoniumsalze sind wesentlich acider als die Phosphinoxyde. Die metallierten Phosphinoxyde sind daher als echte metallorganische Verbindungen stärkere Olefinierungsreagentien als die entsprechenden Ylene. Die Eigenständigkeit der „PO-aktivierten Olefinierung“ gegenüber der „Wittig-Olefinierung“ wird belegt.

In der vorausgehenden Mitteil.¹⁾ haben wir die Grenzen der von uns im Januar 1958 erstmalig mitgeteilten „Olefinierung mit PO-aktivierten Reagentien“ aufgezeigt.

Die vorliegende Untersuchung vergleicht die Reaktivität einiger Ylene mit derjenigen entsprechender PO-aktivierter Verbindungen unter gleichen Reaktionsbedingungen.

REAKTIVITÄTSVERGLEICH

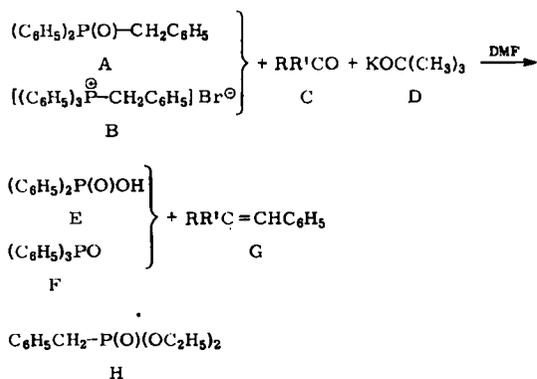
Bei der Olefinierung mit PO-aktivierten Verbindungen und mit Phosphylenen unterscheidet man drei Stufen:

1. Metallierung der PO-aktivierten Verbindung bzw. Ylenbildung.
2. Addition der metallierten PO-Verbindung bzw. des Phosphylens an die Carbonylgruppe.
3. Spaltung metallierter β -Hydroxy-PO-Verbindungen bzw. β -Hydroxy-phosphoniumsalze im Sinne einer innermolekularen Disproportionierung in Olefin und die zugehörige PO-Säure bzw. das Phosphinoxyd.

¹⁾ XXXV. Mitteil.: L. HORNER, H. HOFFMANN, W. KLINK, H. ERTEL und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. 95, 581 [1962].

Trotz formaler Übereinstimmung im Reaktionsmechanismus war zu erwarten, daß sich die PO-aktivierten Olefinierungsreagentien von den Ylenen in ihrer Reaktivität deutlich unterscheiden. Die nachstehenden Versuche haben dies eindrucksvoll bestätigt.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß im homogenen System (Dimethylformamid; DMF) äquimolare Mengen an Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid um die gleiche Carbonylkomponente (Benzaldehyd (a), Zimtaldehyd (b) oder Benzophenon (c)) in Gegenwart wechselnder Mengen an Kalium-tert.-butylat (K-t.Bu) konkurrieren. Ein entsprechender Konkurrenzversuch wurde auch mit Benzylphosphonsäure-diäthylester (H) durchgeführt (Tab.).



DISKUSSION

In den Versuchen 1 und 2 wurde das Olefinierungsvermögen von Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid (B) in Dimethylformamid ohne konkurrierenden Partner gegenüber Benzaldehyd (a) und Benzophenon (c) festgestellt. Die Olefinausbeuten mit Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd allein liegen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit den Carbonylkomponenten a und b in der gleichen Größenordnung²⁾. In den Versuchen 3, 4 und 5 wurden das Phosphinoxyd (A) (bzw. Phosphonat (H), Vers. 6), das Phosphoniumsalz (B) und die Carbonylverbindungen a—c im Molverhältnis 1 : 1 : 1 eingesetzt und jeweils ein 3.5—3.8facher Überschuß an Kalium-tert.-butylat gewählt. Den fünf letzten Spalten sind die Mengen an nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien bzw. an gebildeten Reaktionsprodukten zu entnehmen. Die hohen Anteile an zurückgewonnenem Phosphoniumsalz (B) sowie die geringen Mengen an Triphenylphosphinoxyd (F) einerseits, sowie der hohe Verbrauch an Phosphinoxyd (A) und die hohen Anteile an gebildeter Diphenylphosphinsäure (E) andererseits zeigen, daß unter diesen Bedingungen die PO-aktivierte Olefinierung der Wittig-Olefinierung eindeutig überlegen ist. Die Ylene sind, wie die Werte der Spalte F der Tab. der Versuche 3—6 zeigen, nur noch weniger als 10% an der Olefinbildung beteiligt.

²⁾ Vgl. I. c.¹⁾, dort S. 589, Tab. 3, Versuch Nr. 12) bzw. 15).

Konkurrierende Olefinierung mit Diphenyl-benzyl-phosphinoxid (A) bzw. Benzylphosphonsäure-diäthylester (H) und Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid (B) in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei Raumtemperatur und unter Stickstoff. Reaktionszeit 72 Stdn.

Ver- such Nr.	A		B		C		D		A		B		E		F		G	
	(bzw. H)	mMol (g)	a) C_6H_5CHO b) Zimi- aldehyd c) $(C_6H_5)_2CO$	mMol (g)	mMol (g)	zurückgewonnen	Schmp. °C	d.Th. (g)	Schmp. °C	d.Th. (g)	Schmp. °C	d.Th. (g)	Schmp. °C	d.Th. (g)	Schmp. °C	d.Th. (g)	Schmp. °C	d.Th. (g)
1	—	10 (4.34)	a) 10 (1.06)	19.6 (2.20)	—	—	—	10 (0.40)	279—281	—	—	—	—	—	72 (2.00)	153—154	78 (1.40)	124
2	—	10 (4.34)	c) 10 (1.82)	19.6 (2.20)	—	—	—	51 (2.20)	279—281	—	—	—	—	—	40 (1.10)	153—154	31 (0.80)	67—69
3	10 (2.92)	10 (4.34)	a) 10 (1.06)	38.4 (4.30)	7 (0.20)	193—195	83 (3.60)	279—281	65 (1.40)	190—192	—	—	—	—	7 (0.20)	153—154	89 (1.60)	124
4	10 (2.92)	10 (4.34)	b) 10 (1.32)	35.7 (4.00)	—	—	86 (3.70)	279—281	78 (1.70)	188—190	—	—	—	—	—	—	58 (1.20)	151—152
5*)	10 (2.92)	10 (4.34)	c) 10 (1.82)	32.1 (3.60)	7 (0.20)	193—195	76 (3.30)	279—281	65 (1.40)	190—192	—	—	—	—	7 (0.20)	152—153	39 (1.00)	68—69
6	10 (H) (2.28)	10 (4.34)	c) 10 (1.82)	35.7 (4.00)	—	—	70 (3.00)	279—281	—	—	—	—	—	—	—	—	67 (1.70)	67—69
7	8.9 (2.6)	8.9 (3.84)	a) 8.95 (0.95)	8.9 (1.00)	77 (2.00)	188—190	39 (1.50)	279—281	10 (0.20)	190—192	—	—	—	—	53 (1.30)	152—153	68 (1.10)	124
8	38.4 (11.2)	38.4 (16.6)	c) 38.5 (7.00)	38.4 (4.30)	86 (9.60)	193—195	63 (10.50)	279—281	8 (0.70)	190—192	—	—	—	—	20 (2.10)	152—153	27 (2.70)	68—70
9	8.9** (2.6)	8.9 (3.84)	a) 8.9 (0.94)	8.9 (1.00)	77 (2.00)	188—191	36.5 (1.40)	279—281	5 (0.10)	185—190	—	—	—	—	41 (1.00)	153—154	56 (0.90)	124

*) Reaktionszeit 24 Stdn.

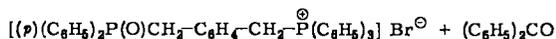
**) In Toluol zunächst metalliert (s. Text).

Die Versuche 3 und 9 sind im Versuchsteil ausführlich beschrieben. Die anderen Ansätze wurden analog aufgearbeitet.

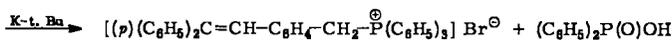
Gibt man aber zu dem äquimolaren Gemisch der Komponenten A, B und C nur 1 Mol Kalium-tert.-butylat (D) hinzu (Versuche 7, 8 und 9), so ändert sich das Bild völlig. Unter diesen Bedingungen reagieren die Phosphylene deutlich schneller als die Phosphinoxyde.

Die Abhängigkeit der Reaktionschancen der beiden konkurrierenden Olefinierungspartner von dem Angebot an Base vermittelt einen wichtigen Einblick in die Faktoren, welche die erste und zweite Stufe der Olefinierung bestimmen. Die Phosphoniumsalze sind um viele Größenordnungen acider als die analogen Phosphinoxyde³⁾ und liegen daher auch bei unterschüssigem Basenangebot im Konkurrenzversuch überwiegend in der Ylenform vor. Aber auch unter diesen Bedingungen kommt das Phosphinoxyd noch in einem Umfang von 5–10% zum Zuge. Dies liegt offenbar daran, daß das metallierte Phosphinoxyd als echte metallorganische Verbindung in der zweiten Reaktionsphase dem stärker mesomeriestabilisierten Ylen eindeutig überlegen ist. Die Aussagen der Versuche 3–6 werden durch das Olefinierungsverhalten einer Verbindung bekräftigt, in der sich die beiden konkurrierenden Gruppierungen, Phosphinoxyd und Phosphoniumkation, in gleichwertigen Positionen in einer einzigen Molekel befinden.

p-Xylylen- ω -[diphenylphosphinoxyd]- ω' -[triphenylphosphoniumbromid] (I) reagiert mit überschüssigem Kalium-tert.-butylat bevorzugt auf der Phosphinoxyd-Seite, wie die Ausbeuten an Olefin und Diphenylphosphinsäure zeigen.

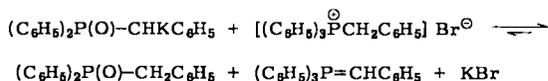


I



II

Der große Aciditätsunterschied zwischen Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid und Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd tritt bei folgendem Versuch reaktionsbestimmend in den Vordergrund: Metalliert man in Dimethylformamid zunächst 1 Mol Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit 1 Mol Kalium-tert.-butylat und gibt dann eine Lösung von 1 Mol Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid in Dimethylformamid hinzu, so bleibt die orangerote Farbe erhalten; diese verschwindet jedoch nach Zugabe von 1 Mol Benzophenon. Das Beispiel 8 der Tab. zeigt das Reaktionsergebnis. Bei der Aufarbeitung erhält man 86% an nicht umgesetztem Phosphinoxyd zurück. Im Versuch 9 der Tab. wurde Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd in einer gesonderten Operation zunächst metalliert und der tert.-Butylalkohol weitgehend entfernt. Die anschließende Umsetzung mit 1 Äquivalent Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid in Dimethylformamid, gefolgt von der getrennten Zugabe von 1 Mol Benzaldehyd, ergibt die Daten des Versuches 9. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen stellt sich demnach ein Gleichgewicht ein, das weitgehend auf der Seite des Phosphylens liegt, welches dann bevorzugt reagiert.



³⁾ Vgl. hierzu die Dedeuterierungsversuche an vergleichbaren Phosphoniumsalzen und PO-Verbindungen, Dissertat. H. ERTEL, Univ. Mainz 1962.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Ylenbildung aus Triphenyl-benzylphosphoniumbromid ist gegenüber der Metallierung des Diphenyl-benzyl-phosphinoxyds begünstigt. Das metallierte Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd dagegen reagiert schneller im Sinne einer nucleophilen Addition als das Triphenylphosphin-benzylen.

ZUR ENTDECKUNG DER „PO-AKTIVierten OLEFINIERUNG“

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben G. WITTIG und Mitarbb.⁴⁾ die Unabhängigkeit und Eigenständigkeit der von uns gefundenen Olefinierungsmethode angezweifelt; sie betrachten jedoch die „PO-aktivierte Olefinierung“ in bestimmten Fällen als willkommene, präparative Ergänzung der Olefinierung über Ylene. Hierzu ist folgendes zu sagen: Die Entdeckung der PO-aktivierten Olefinierung in unserem Laboratorium war wie die der „Wittig-Olefinierung“ nicht frei vom Zufall. Wir wollten prüfen, ob die PO-Gruppe eine ähnlich acidifizierende Wirkung auf α -ständige CH-Gruppen entfaltet, wie dies von der CO-Gruppe bekannt war. Wir fanden, daß z. B. Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd Zerewitinoff-aktiv ist und daß sich die Phosphinoxyde metallieren lassen. In der Absicht, ungesättigte Phosphinoxyde darzustellen, ließen wir auf α -metallierte Phosphinoxyde Carbonylverbindungen einwirken. Da wir mit starken Kondensationsmitteln arbeiteten und damals mehrere Stunden unter Rückfluß kochten, verwendeten wir zunächst aromatisch substituierte Carbonylverbindungen und keine Aldehyde, mit deren Veränderung gerechnet werden mußte. Wir fanden hierbei, daß β -Hydroxyphosphinoxyde und -phosphonsäureester als Anionen im Sinne einer inneren Disproportionierung zu Olefin und den entsprechenden Säuren aufspalten. Dieses Ergebnis war damals nicht vorauszusehen. Der P—C-Bindung in Phosphinoxyden wurde bis dahin eine ungewöhnliche Festigkeit zugeschrieben, die z. B. in der großen Alkalistabilität der Phosphinoxyde, verglichen mit Phosphoniumsalzen⁵⁾, zum Ausdruck kommt. Die leichte Sprengung der C—P-Bindung in den β -Hydroxy-phosphinoxyden und -phosphonsäureestern und abgeschwächt auch γ -Hydroxy-PO-Verbindungen⁶⁾ war daher unerwartet und überraschend. Diesem Umstand verdankt unser Verfahren auch seine Patentfähigkeit⁷⁾. Die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale zwischen Phosphylenen und metallierten PO-Verbindungen haben wir schon in der XXXV. Mitteilung dargelegt¹⁾. Die Unabhängigkeit der „PO-aktivierten Olefinierung“ von der „Wittig-Olefinierung“ geht auch daraus hervor, daß fast fünf Jahre verstreichen mußten, bis in unserem Laboratorium und völlig unerwartet die Olefinbildung mit PO-aktivierten Reagentien entdeckt wurde. Die von WITTIG und Mitarbb. angekündigte⁸⁾ Modifizierung der am Phosphor stehenden Liganden hatte in der Zwischenzeit lediglich zu Versuchen mit den für Olefinierungszwecke wenig geeigneten Quasiphosphoniumsalzen bzw. Phosphotrimorpholid geführt⁹⁾. Auch die von G. WITTIG und R. POLSTER¹⁰⁾ beschriebene Metallierung von Trimethylaminooxyd stand sachlich in anderem Zusammenhang und hatte keine innere Beziehung zum Olefinierungsproblem^{4, 11)}.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Analogien im Reaktionsmechanismus in keiner Weise der von uns vorgeschlagenen Unterscheidung in der Bezeichnung entgegenstehen, spricht man doch von Grignard-Reaktionen, Umsetzungen mit lithium-, aluminium- usw. -organischen Verbindungen bei formaler Gleichartigkeit des Reaktionsmechanismus. Die Nomenclatur gehörte aber bisher immer zu den unbestrittenen Rechten der Entdecker einer neuen

4) G. WITTIG, W. BÖLL und K. KRÜCK, Chem. Ber. 95, 2514 [1962].

5) L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 64 [1958]; H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 634, 1 [1960].

6) L. HORNER, H. HOFFMANN und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. 95, 536 [1962].

7) FARBERWERKE HOECHST AG, Frankfurt/M. (Erf. L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL), D. A. S. 1079030; F. 25 891 IVb/120, Anm. 3. Juni 1958.

8) G. WITTIG in der Festschrift Prof. Dr. ARTHUR STOLL, S. 48, Birkhäuser, Basel 1957.

9) Vgl. H. POMMER, Angew. Chem. 72, 811 [1960].

10) Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956].

11) Über Olefinierungsversuche mit Phosphinsulfiden und Phosphiniminen berichten wir später.

Reaktion. Wir schlagen deshalb vor, den von uns aufgefundenen Reaktionstyp als „PO-aktivierte Olefinierung“ zu bezeichnen. Dieser Vorschlag wurde von Herrn Prof. Dr. G. WRIGHT akzeptiert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Konkurrenzversuche mit Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid

*Olefinierung von Benzaldehyd mit Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid*¹²⁾ (Vers. 1, Tab.): In eine Lösung von 4.34 g (10 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid* in 100 ccm DMF werden unter Stickstoff 2.20 g (19.6 mMol) *K-t.Bu* eingetragen. Die rote Lösung entfärbt sich nach Zugabe von 1.06 g (10 mMol) *Benzaldehyd*. Nach 72 Stdn. gibt man 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure zu und dampft ein. Dem Rückstand können mit kochendem Wasser 0.40 g (10%) des eingesetzten *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromids* entzogen werden. Schmp. und Misch-Schmp. 279–281°. Gleichzeitig sublimieren 1.40 g (78% d. Th.) *Stilben* in den Kühler. Schmp. und Misch-Schmp. 124°. Aus dem noch verbleibenden Rückstand können mit Benzol/Petroläther (80–100°) 2.0 g (72% d. Th.) *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. und Misch-Schmp. 153–154° isoliert werden.

*Olefinierung von Benzophenon mit Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid*¹²⁾ (Vers. 2, Tab.): Zur roten Reaktionslösung, die aus 4.34 g (10 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid* unter Stickstoff in 100 ccm DMF mit 2.20 g (19.6 mMol) *K-t.Bu* bereitet wird, gibt man eine Lösung von 1.82 g (10 mMol) *Benzophenon* in 15 ccm DMF hinzu. Die nach 72 Stdn. braun gewordene Lösung wird in 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure eingegossen und dann i. Vak. zur Trockne eingedampft. Mit kochendem Wasser werden 2.20 g (51%) des eingesetzten *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromids* zurückerhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 279–281°. Dem Rückstand werden durch dreimaliges Durcharbeiten mit je 50 ccm Petroläther (40–70°) 0.80 g (31% d. Th.) *Triphenyläthylen* vom Schmp. und Misch-Schmp. 67–69° entzogen. Aus dem noch verbleibenden Rückstand können mit Chloroform bzw. mit Benzol/Petroläther (80–100°) (1:1) 1.10 g (40% d. Th.) *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. und Misch-Schmp. 153–154° erhalten werden.

Allgemeine Vorschrift zur Aufarbeitung der Konkurrenzversuche

Das vom Kaliumsalz der Diphenylphosphinsäure abfiltrierte und mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure angesäuerte Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingedampft. Der aus Olefin, geringen Mengen Diphenylphosphinsäure, nicht umgesetztem *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid*, *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd*, *Triphenylphosphinoxyd* und Kaliumbromid bestehende Rückstand wird wie folgt aufgearbeitet:

a) Die Olefine werden durch Extraktion mit Petroläther (40–70°) herausgelöst. *Stilben* und 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) können mit Wasserdampf übergetrieben werden.

b) Mit 3 mal 50 ccm siedendem Wasser werden nicht umgesetztes *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid* und Kaliumbromid herausgelöst.

c) Durch Digerieren mit 2*n* NaOH trennt man die letzten Reste von *Diphenylphosphinsäure* ab.

d) Der noch verbleibende Rückstand wird in Chloroform aufgenommen. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung wird mit Petroläther (40–70°) das nicht umgesetzte *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* ausgefällt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol schon sehr rein ist. Im Filtrat befindet sich das *Triphenylphosphinoxyd*, das durch Eindampfen der Lösung und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (80–100°) rein gewonnen werden kann.

¹²⁾ G. W. FENTON und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1929, 2342.

Konkurrierende Umsetzung von metalliertem Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd¹²⁾ und Triphenyl-phosphin-benzylen mit Benzaldehyd (Vers. 3, Tab.): Eine Lösung von 2.92 g (10 mMol) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* und 4.34 g (10 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid* in 120 ccm DMF wird unter Stickstoff mit 4.30 g (38.4 mMol) *K-t.Bu* umgesetzt. Zur roten Reaktionsmischung wird eine Lösung von 1.06 g (10 mMol) *Benzaldehyd* in 10 ccm DMF gegeben. Nach 72 Stdn. vereinigt man die filtrierte Lösung mit 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure. Der Filtrationsrückstand wird mit Wasser/Salzsäure behandelt und liefert 1.10 g (51% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. 190–192°. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Man erhält: 1.60 g (89% d. Th.) *Stilben*, Schmp. und Misch-Schmp. 124°; 3.60 g (83% d. Th.) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid*, Schmp. und Misch-Schmp. 279–281°; 0.30 g (14% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure*, Gesamtausb. somit 65%; 0.20 g (7% d. Th.) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd*, Schmp. und Misch-Schmp. 193–195°; 0.20 g (7% d. Th.) *Triphenylphosphinoxyd*, Schmp. und Misch-Schmp. 153–154°.

Umsetzung von metalliertem Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd¹³⁾ und Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid¹²⁾ mit Benzaldehyd und K-t.Bu im Molverhältnis 1 : 1 : 1 : 1 (Vers. 9, Tab.): 2.60 g (8.9 mMol) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* werden unter Stickstoff mit 1.00 g (8.9 mMol) *K-t.Bu* in 100 ccm siedendem Toluol metalliert. Nach 30 Min. werden das Toluol und gebildeter tert.-Butylalkohol abdestilliert. Der rote, ölige Rückstand wird in 50 ccm DMF aufgenommen und auf einmal mit einer Lösung von 3.84 g (8.9 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid* in 50 ccm DMF versetzt. Die rote Farbe bleibt zunächst erhalten, verschwindet aber bei Zugabe einer Lösung von 940 mg (8.9 mMol) frisch dest. *Benzaldehyds* in 10 ccm DMF. Nach 24 Stdn. wird die Reaktionsmischung in 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure eingerührt und filtriert. Der ungelöste Anteil besteht aus 0.30 g (11% d. Th.) des eingesetzten *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyds* vom Schmp. und Misch-Schmp. 193–195°. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft. Bei der Aufarbeitung des Rückstandes nach der allgemeinen Vorschrift erhält man: 0.90 g (56% d. Th.) *Stilben*, Schmp. und Misch-Schmp. 124°; 1.40 g (36% d. Th.) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid*, Schmp. und Misch-Schmp. 279–281°; 0.10 g (5% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. 185–190°; 1.70 g (66% d. Th.) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd*, Schmp. und Misch-Schmp. 188–191°, Gesamtausb. somit 2.00 g (77% d. Th.); 1.00 g (41% d. Th.) *Triphenylphosphinoxyd*, Schmp. und Misch-Schmp. 153–154°.

[4-(2,2-Diphenyl-vinyl)-benzyl]-triphenyl-phosphoniumbromid (II) aus p-Xylylen- ω -[diphenylphosphinoxyd]- ω' -[triphenylphosphoniumbromid] (I) und Benzophenon: In eine Lösung von 5.60 g (8.65 mMol) *I* in 100 ccm DMF werden unter Stickstoff 3.90 g (34.8 mMol) *K-t.Bu* eingetragen. Zur purpurfarbenen Lösung wird nach 45 Min. eine Lösung von 1.60 g (8.8 mMol) *Benzophenon* in 15 ccm DMF gegeben. Nach 24 Stdn. trennt man den entstandenen Niederschlag ab und gießt die filtrierte Lösung in 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure ein. Aus dem Rückstand können mit Wasser/Salzsäure 1.20 g (63.5% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure* vom Schmp. 190–192° isoliert werden. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus den wäßrigen Auszügen kristallisieren 0.40 g (5%) *I* aus. Der in Wasser unlösliche Rückstand ergibt, aus Äthanol/Wasser mehrmals umkristallisiert, 2.80 g (53% d. Th.) *II* vom Schmp. 261–262°.

Konstitutionsaufklärung von II: 1.00 g *II* wird mit überschüss. 2n NaOH unter Rückfluß erhitzt. Das abgeschiedene Öl wird mit Petroläther (40–70°) digeriert und der aus *Triphenylphosphinoxyd* bestehende Rückstand aus Benzol/Petroläther (80–100°) (1 : 1) umkristallisiert. 360 mg (79% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 153–154°. Der Petrolätherauszug wird

¹³⁾ C. DÖRKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1507 [1888].

eingedampft, das zurückbleibende Öl in Eisessig mit *Brom* versetzt, auf dem Wasserbad etwas erwärmt und die Reaktionslösung in Wasser gegossen. Es scheiden sich 400 mg (80% d. Th.) an 2-*Brom-1.1-diphenyl-2-p-tolyl-äthylen*¹⁴⁾ vom Schmp. 117–119° ab.

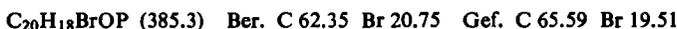
Darstellung von Diphenyl-[4-methyl-benzyl]-phosphinoxyd

a) *Aus Diphenyldithio-phosphinsäure*¹⁵⁾ und 4-*Methyl-benzylbromid*: In einem 750-ccm-Sulfierkolben suspendiert man mit dem Ultra-Turrax unter gereinigtem Stickstoff in 220 ccm siedendem Toluol 36,80 g (1,6 Grammatom) *Natrium* und gibt hierzu eine Lösung von 80,00 g (0,32 mMol) *Diphenyldithio-phosphinsäure* in 150 ccm Toluol. Die blaugraue Suspension färbt sich grün und dann gelb. Man rührt noch eine Stde. nach und tropft dann eine Lösung von 59,50 g (0,32 Mol) 4-*Methyl-benzylbromid* in 100 ccm Toluol hinzu. Die mit 50 ccm Methanol versetzte Reaktionsmischung wird zweimal mit je 50 ccm Wasser ausgewaschen. Zur Toluollösung des Phosphins gibt man unter Rühren und Kühlen tropfenweise 24,60 g (0,32 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxyd. *Diphenyl-[4-methyl-benzyl]-phosphinoxyd* kristallisiert langsam aus; Schmp. 196°. Ausb. 35,00 g (35% d. Th.).

b) *Aus Diphenylphosphinoxyd*¹⁶⁾ und 4-*Methyl-benzylbromid*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Druckausgleichtrichter, mechanischem Rührer und Rückflußkühler löst man unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 1,8 g (0,080 Grammatom) *Natrium* in 50 ccm absol. Äthanol. Hierzu gibt man auf einmal eine Lösung von 16,00 g (79,2 mMol) *Diphenylphosphinoxyd* in 100 ccm absol. Äthanol und kocht eine Stde. unter Rückfluß. Anschließend tropft man eine Lösung von 14,50 g (78,5 mMol) 4-*Methyl-benzylbromid* in 100 ccm absol. Äthanol zu und kocht weitere 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird der Alkohol weitgehend abdestilliert und die verbleibende Lösung mit dem 3 fachen Vol. Wasser versetzt. Der Niederschlag wird aus Toluol umkristallisiert. 18,00 g (75% d. Th.), Schmp. 196°.

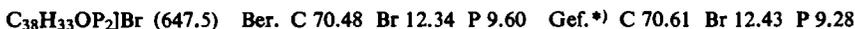


Diphenyl-[4-brommethyl-benzyl]-phosphinoxyd: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, mech. Rührer und Rückflußkühler, wird der siedenden Lösung von 30,60 g (100 mMol) *Diphenyl-[4-methyl-benzyl]-phosphinoxyd* in 100 ccm Eisessig unter Bestrahlen mit UV-Licht eine Lösung von 5,10 ccm (100 mMol) *Brom* in 50 ccm Eisessig zuge tropft. Wenn alles *Brom* verbraucht ist, gießt man die Reaktionslösung in Wasser ein. Das sich abscheidende *Diphenyl-[4-brommethyl-benzyl]-phosphinoxyd* wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 20,00 g (52% d. Th.), Schmp. 198°.



Die Analyse zeigt, daß das Produkt noch Ausgangsmaterial enthält.

p-Xylylen- ω -[diphenylphosphinoxyd]- ω' -[triphenylphosphoniumbromid] (I): Eine Lösung von 7,00 g (18,2 mMol) *Diphenyl-[4-brommethyl-benzyl]-phosphinoxyd* und 5,00 g (19,0 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm Acetonitril wird 60 Stdn. in einer Druckflasche auf 90° erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 277° schmelzen. Ausb. 7,0 g (61% d. Th.) I.



*) bei 180° über P_2O_5 getrocknet.

14) B. M. BENJAMIN und C. J. COLLINS, J. Amer. chem. Soc. 78, 4952 [1956].

15) P. BECK, Ullmanns Enzyklopädie der Tech. Chem. 13, 578 [1962].

16) B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1957, 2413.