

Günter Paulus Schiemenz und Josef Thobe<sup>1)</sup>

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, III<sup>2)</sup>

## Eine neue Variante der Wittig-Reaktion

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 1. März 1966)

■  
Phosphoniumsalze aus *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure eignen sich für die Wittig-Reaktion. Hierbei entsteht *p*-Diphenylphosphinyl-benzoesäure (**7a**), die leichter als Triphenylphosphinoxid von der Olefinkomponente abgetrennt werden kann.

■  
Phosphoniumsalze  $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CHR^1R^2]X^{\ominus}$  geben in Gegenwart starker Basen mit Carbonylverbindungen Olefine und Triphenylphosphinoxid (Wittig-Reaktion)<sup>3)</sup>. Bei solchen Olefinen, die durch funktionelle Gruppen relativ stark polar sind, können Schwierigkeiten bei der Trennung der Reaktionsprodukte auftreten<sup>4)</sup>.

Neuerdings wurde *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure<sup>5)</sup> (**1a**) bequem zugänglich<sup>6,7)</sup>. Ihr Oxid<sup>6-8)</sup> **7a** ist in den meisten mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln praktisch nicht, in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung dagegen leicht löslich.

1) Diplomarb. J. Thobe, Univ. Kiel 1965.

2) II. Mitteil.: G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 514 (1966). Zugleich Trimethoxyphenylverbindungen, VII; VI. Mitteil.: G. P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. **94**, 578 (1961).

3) A. Maercker, Org. Reactions **14**, 270 (1965).

4) Vgl. z. B. G. P. Schiemenz und H. Engelhard<sup>2)</sup>; D. M. Hall und B. Prakobsantisukh, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6311; H. Oediger und K. Eiter, Liebigs Ann. Chem. **682**, 58 (1965).

5) H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. **67**, 824 (1945); L. Horner, H. Reuter und E. Herrmann, Liebigs Ann. Chem. **660**, 1 (1962).

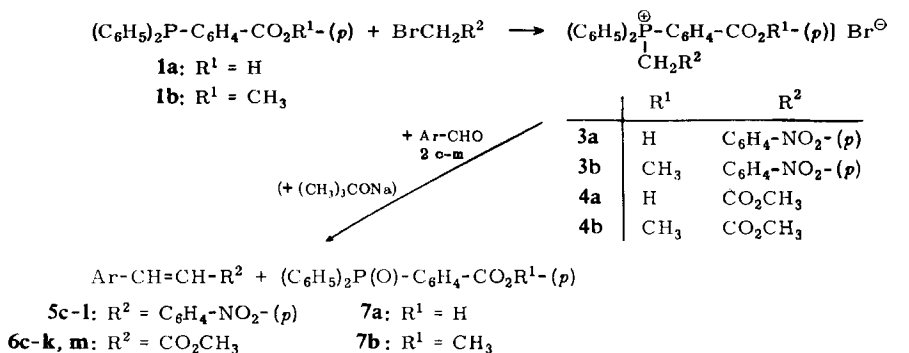
6) G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 504 (1966); vgl. auch G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **77**, 593 (1965). Wunschgemäß (H. Goetz, persönl. Mitteil. vom 17. 2. 1966) weisen wir darauf hin, daß das als Zwischenprodukt verwendete Diphenyl-[*p*-brom-phenyl]-phosphin nach den Erfahrungen von Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Goetz auch nach der Methode von Gilman und Brown<sup>5)</sup> bequem in größeren Mengen und in hoher Reinheit als sehr gut kristallisierendes Präparat hergestellt werden kann. Zur Methodik und den Ausbeuten vgl. H. Goetz, Habilitationsschrift, Berlin 1962, und H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. **665**, 1 (1963).

7) H. Schindlbauer, Mh. Chem. **96**, 1021 (1965).

8) G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **77**, 1089 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1093 (1965), und **78**, 145 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 129 (1966).

Diese Eigenschaften veranlaßten uns, Phosphoniumsalze der Säure **1a** und ihres Methyl-esters **1b** auf ihre Eignung zur Wittig-Olefinierung zu untersuchen<sup>9)</sup>.

**1a** und **1b** reagierten mit *p*-Nitro-benzylbromid und Bromessigsäure-methylester zu den kristallisierten Salzen **3a, b** bzw. **4a, b**. Diese gaben in siedendem tert.-Butylalkohol mit Natrium-tert.-butylat<sup>10)</sup> und aromatischen Aldehyden **2** glatt substituierte Stilbene **5** bzw. Zimtsäuremethylester **6**; die Olefinkomponente wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels und gegebenenfalls Verseifung der Ester durch Lösen in einem organischen Solvens bequem von **7a** getrennt.



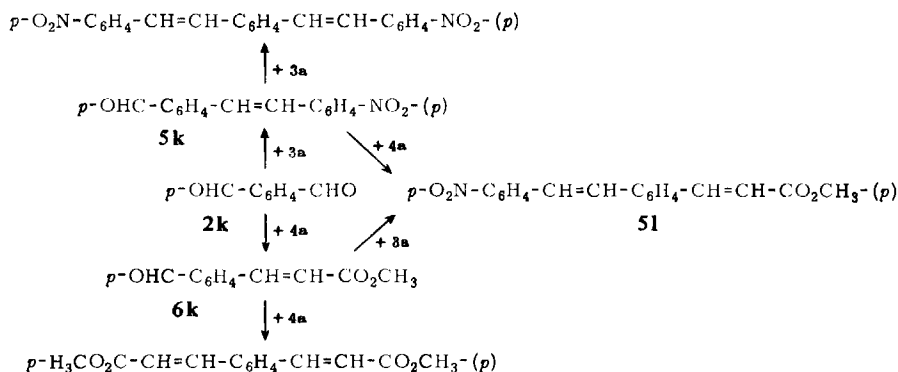
2, 5, 6	Ar	2, 5, 6	Ar	2, 5, 6	Ar
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>f</b>	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>j</b>	3,4,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
<b>d</b>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>g</b>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>k</b>	<i>p</i> -OHC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>e</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>h</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>l</b>	<i>p</i> -(H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C-CH=CH)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
		<b>i</b>	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>m</b>	<i>p</i> -(O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

<sup>9)</sup> Analog gingen *S. Trippett* und *D. M. Walker*, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 2130, von Salzen des Diphenyl-*[p*-dimethylamino-phenyl]-phosphins aus, um ein säurelösliches Phosphinoxid zu erhalten. *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ist jedoch nur schwach basisch — das in Chloroform/Eisessig bestimmte Halbneutralisationspotential (*G. P. Schiemenz*, *Angew. Chem.* **78**, 145 (1966)) entspricht etwa p*K*<sub>a</sub> = 2 in Wasser — und wird daher erst von relativ starken Säuren gelöst. Der Anwendungsbereich des Verfahrens ist daher auf säurestabile Olefine beschränkt. Andere Methoden gehen von anderen Phosphorverbindungen als Triarylphosphinen aus, z. B. *L. Horner*, *H. Hoffmann* und *H. G. Wippel*, *Chem. Ber.* **91**, 61 (1958); *L. Horner*, *H. Hoffmann*, *W. Klink*, *H. Ertel* und *V. G. Toscano*, *Chem. Ber.* **95**, 581 (1962) (Phosphinsäuren aus Alkyldiarylphosphinoxiden); *H. Pommer*, *Angew. Chem.* **72**, 911 (1960) und zahlreiche Patente; *W. S. Wadsworth jr.* und *W. D. Emmons*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1733 (1961); *E. J. Seus* und *C. V. Wilson*, *J. org. Chemistry* **26**, 5243 (1961) (Phosphorsäureester aus Phosphonaten); *J. Michalski* und *S. Musierowicz*, *Tetrahedron Letters [London]* **1964**, 1187 (Thiophosphorsäureester aus Thiophosphonaten); *G. Wittig*, *H.-D. Weigmann* und *M. Schlosser*, *Chem. Ber.* **94**, 676 (1961); *H. Oediger* und *K. Eiter* i. c.<sup>4)</sup> (Phosphorsäureamide aus Oniumsalzen von Phosphorsäureamidinen; vgl. auch *R. F. Hudson*, *P. A. Chopard* und *G. Salvadori*, *Helv. chim. Acta* **47**, 632 (1964)).

<sup>10)</sup> Zur Methode vgl. *G. Märkl*, *Tetrahedron Letters [London]* **1961**, 807.

In einigen Fällen<sup>11)</sup> war die Reaktion bereits früher mit den entsprechenden Salzen des Triphenylphosphins durchgeführt worden; die Ausbeuten unserer neuen Variante, die nicht das Optimum darstellen dürften, lagen teils über, teils unter den Literaturangaben. Sie hingen nicht deutlich von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten im Arylrest des Aldehyds ab.

Terephthalaldehyd (**2k**) ließ sich sowohl mit **3a** als auch mit **4a** wahlweise an einer oder an beiden Aldehydgruppen umsetzen; die Monoolefinierung mit **3a** führte zum 4-Formyl-4'-nitro-stilben (**5k**) und erschloß damit einen Weg zu den bislang schwer zugänglichen<sup>12)</sup> 4-Formyl-stilbenen. Die Diolefinierung war entweder im Eintopfverfahren oder zweistufig möglich; die letztere Arbeitsweise gestattete es, zwei verschiedene Reste einzuführen; Terephthalaldehyd gab sowohl bei der Reaktion erst mit **3a** und dann mit **4a** über 4-Formyl-4'-nitro-stilben (**5k**) als auch bei der Umsetzung erst mit **4a** und dann mit **3a** über 4-Formyl-zimtsäure-methylester (**6k**) 4-[2-Methoxycarbonyl-vinyl]-4'-nitro-stilben (**5l**):



Trichlorsilan reduzierte das bei den Olefinierungen entstehende Oxid **7a** zum Ausgangsmaterial **1a**<sup>13)</sup>.

Wir danken Herrn Professor Dr. R. Grewe für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. *Tottoli* der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. Sie liegen meist etwas tiefer als die Literaturwerte für die reinen *trans*-Isomeren; ob dies auf der Anwesenheit geringer Mengen der *cis*-Olefine beruht, wurde nicht untersucht.

Die Olefinierungen wurden in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetührer im Stickstoffstrom unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

1. *Diphenyl-[4-carboxy-phenyl]-* und *-[4-methoxycarbonyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-phosphoniumbromid* (**3a** und **3b**): Aus der klaren Lösung von 3.06 g (10 mMol) *p*-*Diphenylphosphino-*

11) 4-Nitro-stilben: l. c.<sup>20)</sup>, 4-Methoxy-4'-nitro-stilben: l. c.<sup>21)</sup>, 4-Nitro-zimtsäure-methylester: l. c.<sup>25)</sup>.

12) Vgl. E. J. Seus, J. org. Chemistry **30**, 2818 (1965).

13) Methode von H. Fritzsche, U. Hasseroth und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 171 (1965); vgl. auch G. P. Schiemenz, l. c.<sup>2)</sup>.

benzoesäure<sup>6)</sup> (**1a**) und 2.16 g (10 mMol) 4-Nitro-benzylbromid<sup>14)</sup> in 55 ccm Benzol fielen in 2 Tagen 4.13 g (79%) **3a** aus, blaßgelbe Nadeln, Schmp. (Zers.) 290–295° (aus Methanol).

$C_{26}H_{21}NO_4P$ Br (522.4) Ber. Br 15.28 N 2.68 Gef. Br 14.84 N 2.56

Ein gleichartiger Ansatz mit 3.20 g (10 mMol) *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure-methylester<sup>6)</sup> (**1b**) lieferte 4.02 g (75%) **3b**, derbe, blaßgelbe Kristalle, Schmp. (Zers.) 239–241° (aus Äthanol).

$C_{27}H_{23}NO_4P$ Br (536.4) Ber. Br 14.90 N 2.61 Gef. Br 14.89 N 2.67

2. Methoxycarbonylmethyl-diphenyl-[4-carboxy-phenyl]- und -[4-methoxycarbonyl-phenyl]-phosphoniumbromid (**4a** und **4b**): Aus der klaren Lösung von 3.06 g (10 mMol) **1a** bzw. 3.20 g (10 mMol) **1b** und 2.0 ccm (ca. 20 mMol) Bromessigsäure-methylester in 60 ccm Benzol fielen in 2 Tagen 4.00 g (87%) **4a**, Schmp. (Zers.) 160–161° (ohne Umkristallisation) bzw. 3.83 g (81%) **4b** aus, Schmp. (Zers.) 146–148° (aus Wasser).

$C_{23}H_{22}O_4P$ Br (473.3) Ber. Br 16.88 Gef. Br 17.34

3. Stilbene **5** aus **3a**: 1.04 g (2.0 mMol) **3a** wurden mit 2.0 bis 2.2 mMol Aldehyd **2** und einer Lösung von Natrium-tert.-butylat aus 46 mg (2.0 mg-Atom) Natrium und 50 ccm absol.

Tab. 1. Stilbene **5** aus **3a**

	Aldehyd			-4'-nitro-stilben		Reini- gungs- verf. <sup>a)</sup>	Schmp.	Lit.- Schmp.	Phosphin- oxid <b>7a</b>		
	Einwaage mg	mMol		Ausb. mg	%				mg	%	
2c	250	2.2	(4-unsubst.)	(5c)	238	53 <sup>b)</sup>	1+2	151–153°	154.5–154.7 <sup>c)15)</sup>	408	63
2d	280	2.2	4-Methyl-	(5d)	220	46	2	147–148°	150 <sup>c)16)</sup>	390	60
2e	280	2.0	4-Chlor-	(5e)	249	48	1+4	180–182°	186–187 <sup>c)17)</sup>	503	78
2f	370	2.0	4-Brom-	(5f)	275	46	1+3	195–196°	201 <sup>c)17)</sup>	412	64
2g	305	2.0	4-Nitro-	(5g)	290	54	3	289–295°	296–305 <sup>c)15)</sup>	512	79
2h	290	2.1	4-Methoxy-	(5h)	234	46 <sup>c)</sup>	4	130–131°	132–134 <sup>c)16)</sup>	402	63
2i	300	2.0	4-Dimethyl- amino	(5i)	238	45	1+5	246–248°	250–251 <sup>c)16)</sup>	513	79
2j	395	2.0	3,4,5-Tri- methoxy- e)	(5j)	174	27	1+2+3	186–187°	— d)	479	74
2k	134	1.0			171	23	3	262–264 <sup>c)e)</sup>	288–290 <sup>c)18)</sup> 280 <sup>c)19)</sup>	f)	f)
2k	280	2.1	4-Formyl-	(5k)	298	59	1+2	211–212°	— g)	f)	f)
2l	380	2.0	4-[2-Methoxy- carbonyl-vinyl]-	(5l)	236	37	3+4	209–211°	— h)	f)	f)

a) Reinigungsverfahren: 1 = sublimiert, 2–5: umkristallisiert: 2 = aus Äthanol, 3 = aus Eisessig, 4 = aus Eisessig/Wasser, 5 = aus Benzol.

b) Aus dem entspr. Salz des Triphenylphosphins 18.7%<sup>20)</sup>.

c) Aus dem entspr. Salz des Triphenylphosphins 89%<sup>21)</sup>.

d) 3,4,5-Trimethoxy-4'-nitro-stilben, aus Äthanol gelbe Prismen:

$C_{17}H_{17}NO_5$  (315.3) Ber. N 4.44 Gef. N 4.45

e) 1,4-Bis-[4-nitro-styryl]-benzol, aus Eisessig rotbraune Nadeln:

$C_{22}H_{16}N_2O_4$  (372.4) Ber. N 7.53 Gef. N 7.63

f) Nicht bestimmt.

g) 4-Formyl-4'-nitro-stilben, aus Äthanol braune Nadeln:

$C_{15}H_{11}NO_3$  (253.3) Ber. N 5.53 Gef. N 5.72

h) 4-[2-Methoxycarbonyl-vinyl]-4'-nitro-stilben, aus Eisessig gelbe Prismen:

$C_{18}H_{15}NO_4$  (309.3) Ber. N 4.53 Gef. N 4.67

14) G. H. Coleman und G. E. Honeywell, Org. Syntheses II, 443 (1943, 8. Nachdruck 1959).

15) M. Calvin und R. E. Buckles, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3324 (1940).

16) P. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1777 (1915).

17) P. L'Ecuyer, F. Turcotte, J. Giguère, C. A. Olivier und P. Roberge, Canad. J. Res. (B) **26**, 70 (1948), C. A. **42**, 4989 h (1948).

18) T. W. Campbell und R. N. McDonald, J. org. Chemistry **24**, 1246 (1959).

19) Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erf. W. Stilz und H. Pommer), Dtsch. Bundes-Pat. 1 108 219, C. A. **57**, 732 e (1962).

20) K. Friedrich und H.-G. Henning, Chem. Ber. **92**, 2944 (1959).

21) R. Ketchan, D. Jambotkar und L. Martinelli, J. org. Chemistry **27**, 4666 (1962).

tert.-Butylalkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Solvens wurde bei 80°/ca. 100 Torr abdestilliert und der Rückstand 1 Stde. mit 50 ccm ca. halbgesättigter wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat zweimal mit je 30 ccm Benzol extrahiert und das Benzol abdestilliert. Die Rückstände von Filtration und Extraktion wurden bei 10<sup>-2</sup> Torr und 20° Badtemp. unterhalb des Stilben-Schmp. sublimiert und dann umkristallisiert. 5*n* HCl fällte aus der Hydrogencarbonat-Lösung 7a.

4. Stilbene 5 aus 3b: 1.07 g (2.0 mMol) 3b wurden mit dem Aldehyd und Natrium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol umgesetzt, wie unter 3. beschrieben. Nach Abdampfen des Butanols wurde der Rückstand bei Raumtemp. 5 Stdn. mit 30 ccm 2*n* NaOH gerührt. Nach Zugabe von 20 ccm Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat mit 40 ccm Benzol extrahiert und der Auszug eingedampft. Die Rückstände von Filtration und Extraktion wurden gemeinsam umkristallisiert. 5*n* HCl fällte aus der wäßr. Natronlauge 7a.

Tab. 2. Stilbene 5 aus 3b

	Aldehyd			-4'-nitro-stilben		Reini- gungs- verf. <sup>a)</sup>	Schmp.	Lit.- Schmp.	Phosphin- oxid 7a		
	Einwaage mg	mMol		Ausb. mg	%				Ausb. mg	%	
2c	250	2.2	(4- <i>unsubst.</i> )	(5c)	201	45	2	147–150°	154.5–154.7° <sup>15)</sup>	394	61
2e	280	2.0	4-Chlor-	(5e)	217	42	4	180–181°	186–187° <sup>17)</sup>	474	74
2g	305	2.0	4-Nitro-	(5g)	233	43	3	290–295°	296–305° <sup>15)</sup>	420	65
2i	300	2.0	4-Dimethyl- amino-	(5i)	196	36	5	244–247°	250–251° <sup>16)</sup>	490	76

a) Reinigungsverfahren wie in Tab. 1.

Tab. 3. Zimtsäure-methylester 6 aus 4a

	Aldehyd			-zimtsäure-methylester		Reini- gungs- verf. <sup>a)</sup>	Schmp.	Lit.- Schmp.	Phosphin- oxid 7a		
	Einwaage mg	mMol		Ausb. mg	%				Ausb. mg	%	
2d	280	2.2	4-Methyl-	(6d)	220	63	1+6	55–56°	57–58° <sup>22)</sup>	427	66
2e	280	2.0	4-Chlor-	(6e)	192	49	1+6	72–73°	76–76.5° <sup>23)</sup>	451	70
2f	370	2.0	4-Brom-	(6f)	224	47	1+6	75–77°	79–80° <sup>24)</sup>	403	63
2g	305	2.0	4-Nitro-	(6g)	260	65 <sup>b)</sup>	2	155–157° <sup>c)</sup>	160–161° <sup>25)</sup>	452	70
2h	290	2.1	4-Methoxy-	(6h)	180	47	2	85–86°	89–90° <sup>26)</sup>	480	75
2i	300	2.0	4-Dimethyl- amino-	(6i)	135	31	6	130–132°	134–135° <sup>27)</sup>	492	71
2j	395	2.0	3,4,5-Trimethoxy-	(6j)	300	60	6	92–93°	91–91.5° <sup>28)</sup>	434	67
2k	280	2.1	4-Formyl-	(6k)	194	51	2	79–81°	82–83° <sup>29)</sup>	d)	d)
2l	134	1.0	e)		177	72	1+2	161–162° <sup>e)</sup>	167–168° <sup>30)</sup>	d)	d)
2m	505	2.0	4-[4-Nitro- styryl]-f)	(6m)	295	48	3+4	209–210°	f)	d)	d)

a) Reinigungsverfahren: 6 = umkristallisiert aus Äthanol/Wasser; 1–5 wie in Tab. 1.

b) Aus dem entspr. Salz des Triphenylphosphins 89%<sup>25)</sup>.

c) Nadeln, die auf dem Kofler-Block bei 153–155° schmolzen; aus der Schmelze wuchsen derbe Kristalle vom Schmp. 160–162°.

d) Nicht bestimmt.

e) *p*-Phenylen-bis- $\beta$ -acrylsäure-methylester], aus Äthanol farblose Blättchen:

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.19 H 5.45

f) Identisch mit dem nach 3. hergestellten Produkt: 4-[2-Methoxycarbonyl-vinyl]-4'-nitro-stilben (5 I).

22) R. Stoermer, F. Grimm und E. Laage, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 959 (1917).

23) C. S. Rondstedt jr. und C. D. Ver Nooy, J. Amer. chem. Soc. 77, 4878 (1955).

24) R. Krauss, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 216 (1904).

25) S. S. Novikov und G. A. Shvekhgeimer, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 673, C. A. 54, 22474 h (1960), C. 1962, 3790.

26) W. Will, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 294 (1887).

27) P. Pfeiffer und G. Haefelin, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1769 (1922).

28) J. Gadamer, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2330 (1897).

29) F. Ephraim, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2779 (1901).

30) L. Ruzicka, J. B. Bujs und M. Stoll, Helv. chim. Acta 15, 1220 (1932).

5. *Zimtsäure-methylester 6 aus 4a*: 0.91 g (2.0 mMol) **4a** wurden mit dem *Aldehyd* und *Natrium-tert.-butylat* in *tert.-Butylalkohol* umgesetzt und die Mischung aufgearbeitet, wie unter 3. beschrieben.

6. *Zimtsäuren aus 4b*: 0.94 g (2.0 mMol) **4b** wurden mit 2.0 mMol *Aldehyd* und einer *Natrium-tert.-butylat*-Lösung aus 46 mg (2.0 mg-Atom) *Natrium* in 50 ccm *absol. tert.-Butylalkohol* 2 Std. zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Solvens abdestilliert und der Rückstand so lange mit 50 ccm 1 *n* NaOH gerührt, bis alles gelöst war. Die Lösung wurde mit 5 *n* HCl angesäuert, die ausgefallenen Säuren wurden abgesaugt, getrocknet und mit siedendem Benzol aus der Hülse extrahiert. In der Extraktionshülse verblieb fast reines **7a**. Der Benzolextrakt wurde eingedampft und der Rückstand mehrfach aus Äthanol umkristallisiert.

Tab. 4. Zimtsäuren  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$  aus **4b**

	Aldehyd		-zimtsäure	Ausb.		Schmp.	Lit.-Schmp.	Phosphinoxid <b>7a</b>	
	Einwaage mg	mMol		mg	%			mg	%
2c	220	2.0	(4-unsubstit.) (entspr. 6c)	107	36	131–133°	133–134° <sup>31)</sup>	424	66
2d	240	2.0	4-Methyl- (entspr. 6d)	112	35	191–194°	198–199° <sup>32)</sup>	358	56
2g	305	2.0	4-Nitro- (entspr. 6g)	78	20	277–280°	286° <sup>33)</sup>	449	70

7. *p-Diphenylphosphino-benzoessäure (1a) aus p-Diphenylphosphinyl-benzoessäure (7a)*: 3.76 g (11.6 mMol) **7a** wurden unter Rühren mit 3.5 g (26 mMol) *Trichlorsilan* in 30 ccm Benzol 2 Std. zum Sieden erhitzt und die Mischung dann eingedampft. Die Lösung des öligen Rückstands in 30 ccm frischem Benzol wurde unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit 20 ccm konz. wäßr. Ammoniak-Lösung versetzt und die Mischung schließlich wieder angesäuert. Als Eindampfrückstand der Benzolphase verblieb rohe Säure **1a**, nach Umkristallisation aus Eisessig/Wasser 3.29 g (94%) vom Schmp. 147–149°, nach erneuter Umkristallisation Schmp. 153–154°, Misch-Schmp. mit einem nach l. c.<sup>6)</sup> hergestellten Präparat ohne Depression.

<sup>31)</sup> E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **394**, 350 (1912).

<sup>32)</sup> V. Hanzlik und A. Bianchi, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1285 (1899).

<sup>33)</sup> P. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1755 (1914).