

Kurt Issleib und Klaus Jasche¹⁾

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XLVI²⁾

Zur Umsetzung der Alkaliphosphide MePR_2 mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 18. Juli 1966)

Aus Alkaliphosphiden des Typs MePR_2 und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie 1.1-Diphenyl-äthylen, Vinylbenzol und Diphenylacetylen, entstehen nach hydrolytischer Aufarbeitung die entsprechenden tert. Phosphine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{PR}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PR}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{PR}_2)\text{C}_6\text{H}_5$. Sie liefern die für den dreibindigen Phosphor typischen Additionsreaktionen. Die vollständige Oxydation von $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{PR}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ führt zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{POR}_2)\text{C}_6\text{H}_5$. Während aus $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ nur ein Charge transfer-Komplex entsteht, ist die Primäradditionsverbindung im Falle von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ als metalliertes tert. Phosphin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{C}=\text{C}(\text{PR}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ aufzufassen.



Der polare Charakter der Metall-Phosphor-Bindung *P*-substituierter Alkaliphosphide läßt eine relativ leichte Anlagerung nicht nur an funktionelle Gruppen wie $-\text{C}\equiv\text{N}$ bzw. $-\text{CH}=\text{N}-$ ³⁾, sondern auch an CC-Doppel- oder -Dreifachbindungssysteme erwarten. So reagieren Lithium-dialkylphosphide mit Vinyl-acetylenen ($\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$) im Sinne einer 1.2- bzw. 1.4-Addition zu Dialkyl-alkin-(3)-yl-phosphinen bzw. Dialkyl-[alkadien-(2.3)-yl]-phosphinen⁴⁾, und aus 1.1-Diphenyl-äthylen entstehen mit MePR_2 nach Hydrolyse tert. Phosphine des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{PR}_2$ ⁵⁾. Für einen positiven Verlauf dieser Umsetzungen ist Voraussetzung, daß in den ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine konjugierte oder stark polarisierte Doppelbindung vorliegt. Während Acetylderivate mit relativ acidem Wasserstoff gleich Nitrilen des Typs RCH_2CN ⁵⁾ durch Alkaliphosphide MePR_2 metalliert werden⁶⁾, reagieren disubstituierte Acetylene eindeutig im Sinne einer Addition. Zur Klärung der Frage einer unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit $\text{C}=\text{C}$ - bzw. $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung gegenüber MePR_2 seien im folgenden entsprechende Umsetzungen zunächst unter Verwendung von 1.1-Diphenyl-äthylen, Vinyl-benzol und Diphenyl-acetylen beschrieben.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertat., Univ. Halle (Saale).

²⁾ XLV. Mittel.: K. Issleib und E. Fluck, *Angew. Chem.* **78**, 579 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 587 (1966).

³⁾ K. Issleib und R.-D. Bleck, *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 234 (1965).

⁴⁾ A. A. Petrow und V. A. Kormer, *J. allg. Chem. (russ.)* **30**, 1056 (1960); *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **132**, 1095 (1960).

⁵⁾ K. Issleib, *Pure and Applied Chemistry* **9**, 205 (1964).

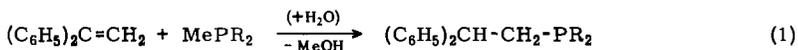
⁶⁾ K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organometal. Chem.* **3**, 84 (1965).

Die Ausgangskomponenten bildeten in THF oder Äther/THF primär intensiv farbige Reaktionslösungen, aus denen sich nach hydrolytischer Aufarbeitung die [2.2-Diphenyl-äthyl]-diorganophosphine 1–3, das [2-Phenyl-äthyl]-diphenylphosphin 4 und die [1.2-Diphenyl-vinyl]-diorganophosphine 5–7 isolieren ließen. Für die Umsetzungen nach den Gleichungen (1)–(3) waren unterschiedliche Reaktionsbedingungen erforderlich. Während zur Vervollständigung der Reaktion zwischen MePR_2 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$ Kochen unter Rückfluß notwendig war, mußte die Addition von MePR_2 an $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ wegen dessen Polymerisationsneigung unter dem Einfluß stark nucleophiler Agenzien bei tiefen Temperaturen (-20°) erfolgen (Methode I). Umsetzungen nach Gl. (3) bei Raumtemperatur setzen die Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors, am zweckmäßigsten das jeweilige sek. Phosphin, voraus (Methode II). Schließlich kann die Reaktion von $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ·Dioxan mit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ auch in flüssigem Ammoniak (Methode III) vorgenommen werden. Gleiches gilt nach orientierenden Versuchen für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$. $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ würden unter diesen Bedingungen ammonolytisch⁶⁾. 1 und 5 fallen nach Destillation i. Vak. als farblose Öle an, 2, 3, 6 und 7 lassen sich durch Umkristallisieren reinigen und 4 stellt bei Raumtemperatur ein farbloses Öl dar, das bei -10° kristallisiert. Die Ausbeuten an 1–3 und 5–7 nehmen unter vergleichbaren Bedingungen in der Reihe der eingesetzten Alkaliphosphide $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 < \text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2 < \text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu, sicher als Folge zunehmender Nucleophilität der Diorganophosphidreste. Das Verhalten von MePR_2 gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist durch eine nucleophile Addition an das π -Elektronensystem gekennzeichnet, wobei die CC-Zweifachbindung weniger reaktiv ist als die CC-Dreifachbindung. Zur Charakterisierung von 1–7, die als tert. Phosphine die üblichen Additionsreaktionen des dreibindigen Phosphors zeigen, wurden mit CH_3J die entsprechenden Phosphoniumsalze (1a, 3a–7a), nach Oxydation mit Kaliumpermanganat bzw. Luft die P-Oxide (1b–4b, 7b) und mit Schwefel die P-Sulfide (1c, 3c–5c, 7c) dargestellt. Im Falle der Bildung von 7b ist das Ende der Oxydation deutlich erkennbar, da die C=C-Doppelbindung wesentlich langsamer durch Kaliumpermanganat oxydiert wird, aber nach Oxydation zu „Glykolderivaten“ führt. So waren aus 5 und 6 mit 3-proz. Wasserstoffperoxidlösung in Aceton nach Gl. (4) das [1.2-Dihydroxy-1.2-diphenyl-äthyl]-diäthyl- (8) und das -dicyclohexylphosphinoxid (9) zu gewinnen. Zur Konstitutionssicherung von 8 und 9 bestimmten wir den aktiven Wasserstoff der Hydroxygruppen quantitativ nach Zerewitinow⁷⁾ und wiesen in den IR-Spektren⁸⁾ die charakteristischen breiten Banden bei 3200–3400/cm nach.

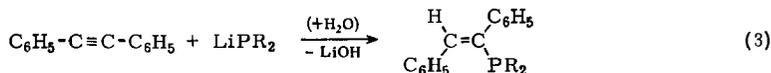
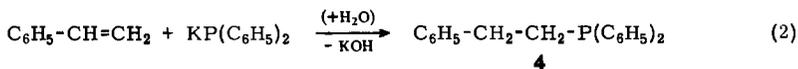
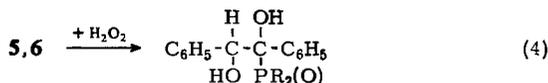
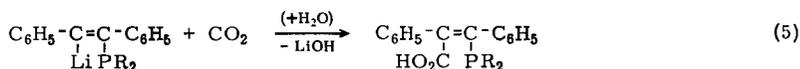
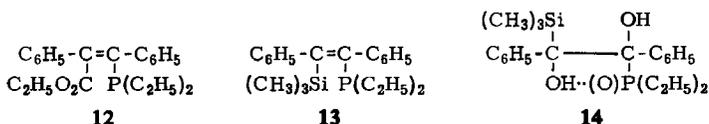
Die nach den Gleichungen (1)–(3) primär gebildeten Additionsprodukte besitzen eine reaktionsfähige C–Alkalimetall-Bindung, an der die für Alkalimetallorganyle typischen Umsetzungen möglich sind. Entsprechende Reaktionen haben wir aber nur mit den nach Gl. (3) auftretenden Primärprodukten vorgenommen, da hier *cis-trans*-isomere Derivate möglich sind. Jedoch erwiesen sich nur die aus $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ und Diphenyl-acetylen gebildeten intensiv grünen Reaktionslösungen

⁷⁾ L. Tschugaeff und Th. Zerewitinow, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2023 (1907).

⁸⁾ Dr. A. Kolbe danken wir für die Durchführung der Messungen.



Me = Li, K

1: R = C₂H₅2: R = *c*-C₆H₁₁3: R = C₆H₅5: R = C₂H₅6: R = *c*-C₆H₁₁7: R = C₆H₅8: R = C₂H₅9: R = *c*-C₆H₁₁10: R = C₂H₅11: R = *c*-C₆H₁₁

für entsprechende Umsetzungen als geeignet. So ließen sich nach Gl. (5) durch Carbonylieren [1.2-Diphenyl-2-carboxy-vinyl]-diäthyl- (10) und -dicyclohexylphosphin (11) isolieren. Neben 10 und 11 bildeten sich hier zu etwa 30–40% auch 5 und 6, deren Auftreten entweder durch unvollständige Umsetzung mit CO₂ oder durch teilweise Decarboxylierung von 10 bzw. 11 zu erklären ist. Während 11 bereits während der Darstellung schwer löslich ausfiel, mußte die Ätherlösung zu 10 aufgearbeitet werden. Die Carboxylgruppe in 10 und 11 ist IR-spektroskopisch durch eine starke CO-Valenzschwingungsbande bei 1690/cm nachweisbar. Außerdem wurden zur Charakterisierung von 10 und 11 mit CH₃J die entsprechenden Quartärsalze (10a, 11a) dargestellt.

Analog Gl. (5) reagierte die aus LiP(C₂H₅)₂ und Diphenyl-acetylen in THF/Äther bereitete Lösung mit Chlorameisensäure-äthylester bzw. Trimethylchlorsilan unter Entfärbung zu den Phosphinen 12 und 13, farblosen, in gutem Vakuum destillierbaren Ölen, die das für 1–7 charakteristische Reaktionsverhalten zeigen, wie es als Beispiel die Umsetzung von 12 mit Schwefel zum *P*-Sulfid 12c veranschaulicht. Das IR-Spektrum von 13 zeigt die für eine Trimethylsilylgruppe charakteristischen Banden bei 1250 und 850/cm. Gleich 5 und 6 ließ sich auch 13 zum Phosphinoxid 14 oxydieren, dessen Konstitution analog 8 und 9 gesichert wurde. Außerdem läßt die Verschiebung der P=O-Valenzschwingungsbande mit 1175/cm zu niedrigeren Wellenzahlen auf eine inter- oder intramolekulare Wasserstoffbrücke schließen.

Gegenüber $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ scheint $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Diphenyl-acetylen nur eine relativ instabile und zwar hier rote Additionsverbindung zu bilden. So war es nicht möglich, die Synthesemöglichkeiten für **10–13** auch auf die Darstellung der entsprechenden phenylsubstituierten Derivate zu übertragen, da jenes rote Primäraddukt nicht als $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Li})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sondern als $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit CO_2 bzw. $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CO}_2\text{Li}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ reagierte. Offensichtlich begünstigt das gegenüber $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ weniger nucleophile und stärker polare $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Diphenyl-acetylen die Ausbildung eines Charge transfer-Komplexes, während jene grüne Lösungen als echte Additionsverbindungen zu betrachten sind. Daß sich aber dennoch **7** nach Gl. (3) bildet, ist auf eine Reaktion des nach der Hydrolyse des Charge transfer-Komplexes gebildeten Diphenylphosphins mit Diphenyl-acetylen zurückzuführen.

Für **5–7** und **10–13** sind in bezug auf die Anordnung der Phenylreste *cis-trans*-Isomere zu diskutieren. Zur Klärung wurde *trans*-Chlorstilben⁹⁾ mit Lithium-diphenylphosphid in THF umgesetzt, wobei nach üblicher hydrolytischer Aufarbeitung eine mit **7** identische Verbindung isoliert wurde. Unter der Voraussetzung, daß auch hier wie zwischen *cis*- bzw. *trans*-Halogenäthylenderivaten und $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁰⁾ eine Reaktion ohne Konfigurationsänderung erfolgte, ist **7** das [*trans*-1.2-Diphenyl-vinyl]-diphenylphosphin. Für **5** bzw. **6** und sehr wahrscheinlich auch für **10–13** ist die gleiche Struktur anzunehmen, obwohl sich von **5–7** und **7b** nach Betrachtungen am Kalottenmodell¹¹⁾ nur die *cis*-Form (bezogen auf die Stellung der Phenylreste) ohne Schwierigkeiten aufbauen läßt. Daß sich Siede- und Schmelzpunkte von **5–7** bzw. **10–13** während der Reinigungsversuche nicht veränderten und mit den nach der Darstellung erhaltenen Daten übereinstimmten, schließt einen Konfigurationswechsel und die Bildung eines Isomerengemisches aus. Das Dipolmoment von **7** mit $\mu = 2.59$ D bzw. von **7b** mit $\mu = 4.78$ D erlaubt keine Rückschlüsse auf die Konfiguration, da der Dipolmomentunterschied einer *cis*- und *trans*-Form dieser unterschiedlich substituierten Verbindung nur gering sein würde und innerhalb der Fehlergrenze der Messung liegt. Erst im Falle der Äthylenderivate des Typs $\text{C}_6\text{H}_5(\text{PR}_2)\text{C}=\text{C}(\text{PR}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ — entsprechende und weitere Versuche zu diesem Gebiet sind im Gange — dürfte die Frage einer *cis-trans*-Isomerie eindeutig zu klären sein.

Beschreibung der Versuche¹²⁾

Die tert. Phosphine **1–7** werden nach folgenden Methoden dargestellt:

Methode 1): In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, läßt man zu der auf -20° gekühlten Lösung des jeweiligen *Alkaliphosphids* in THF bzw. THF/Äther unter Rühren die berechnete Menge des *1.1-Diphenyl-äthylens* bzw. *Diphenyl-acetylens* oder *Vinyl-benzols* in Äther tropfen. Das intensiv farbige Reaktionsgemisch wird im Falle von **5–7** 1 Stde. bei -20° gerührt bzw. von **1–3** 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann mit sauerstofffreiem Wasser (etwa 25 ccm) versetzt. Man trennt die organische Phase ab, trocknet sie mit Natriumsulfat, engt die Lösung auf dem Wasserbad ein und isoliert **1–7** durch Destillation i. Vak. oder durch Umkristallisieren.

⁹⁾ J. J. Sudborough, J. chem. Soc. [London] **71**, 220 (1897).

¹⁰⁾ A. M. Aguilar und D. Daigili, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2299 (1964); J. org. Chemistry **30**, 2826 und 3527 (1965).

¹¹⁾ Atommodelle von Griffin & George Lim.

¹²⁾ Vgl. frühere Mitteil.

A (6.0)	b (5.8)	I	Diäthyl-[1.2-diphenyl- vinyl]- (5)	Farbl. Öl, Sdp. ₃ 165—167°; isoliert durch Destilla- tion i. Vak.	8.0 (92) 12.3 (67)	C ₁₈ H ₂₁ P (268.3)	P 11.54 P 11.72
A (5.2) +(C ₂ H ₅) ₂ PH (2.5)	b (9.9)	II					
B (4.1) +(c-C ₆ H ₁₁) ₂ PH (4.75)	b (7.9)	II	Dicyclohexyl-[1.2-di- phenyl-vinyl]- (6)	Farbl. Kristalle, Schmp. 128—129° (aus Äthanol)	9.0 (54)	C ₂₆ H ₃₃ P (376.5)	P 8.23 P 8.17
C (7.3)	b (4.6)	I	[1.2-Diphenyl-vinyl]- diphenyl- (7)	Farbl. Kristalle, Schmp. 116—117° (aus Äthanol)	5.0 (53) 7.2 (61)	C ₂₆ H ₂₁ P (364.3)	P 8.50 P 8.50
C (4.5) +(C ₆ H ₅) ₂ PH (3.0)	b (5.8)	II					
C (6.2)	b (3.9)	III			4.5 (56)		

Methode II): Analog I) wird ein etwa äquimolares Gemisch des jeweiligen *Alkaliphosphids* und *sek. Phosphins* in THF/Äther gelöst und mit dem *ungesättigten Kohlenwasserstoff* umgesetzt (für 4 erfolgt die Umsetzung bei -35 bis -40°). Das Reaktionsgemisch wird 2–3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und nach Hydrolyse wie üblich aufgearbeitet.

Methode III): Zu einer Lösung von $LiP(C_6H_5)_2 \cdot Dioxan$ in flüssigem Ammoniak läßt man *Diphenyl-acetylen* in Äther tropfen. Nach 2stdg. Rühren entfernt man das Kältebad und läßt Ammoniak verdunsten. Der Rückstand wird mit Äther versetzt und wie üblich hydrolysiert. Die äther. Phase wird analog I) zu 7 aufgearbeitet.

Einzeldaten siehe Tab. 1.

Darstellung der Phosphoniumsalze von 1 und 3–7: Das jeweilige *tert. Phosphin* und überschüss. oder stöchiometrische Mengen *Methyljodid* werden in 50–60 ccm Benzol $1/2$ Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Phosphoniumsalze 1a und 3a–7a ausfallen. Nach Einengen des Reaktionsgemisches i. Vak. wird der Rückstand aus Äthanol bzw. Äthanol/Äther umkristallisiert. Die Phosphoniumsalze lösen sich in Äthanol und sind unlöslich in Benzol, Äther und Dioxan.

Tab. 2. Phosphoniumsalze zur Charakterisierung der Phosphine 1 und 3–7

Phosphonium-jodid	Ausgangssubstanzen $R'R_2P$ (g)	CH_3J in g	Schmp.	Ausb. in g %	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse P J
1a	1 (2)	überschüss.	öligr	1,9 (84)	$C_{19}H_{26}PJ$ (412,3)	Ber. 7.51 30.78 Gef. 7.02 31.20
3a	3 (2.8)	überschüss.	234° a. Äthanol	2,9 (75)	$C_{27}H_{26}PJ$ (508,3)	Ber. 6.08 24.95 Gef. 5.56 24.20
4a	4 (3)	überschüss.	120–122° a. Äthanol/ Äther	2,1 (47)	$C_{21}H_{22}PJ$ (432,3)	Ber. 7.17 29.36 Gef. 7.35 29.60
5a	5 (5)	2.7	174–178° a. Äthanol	6,5 (85)	$C_{19}H_{24}PJ$ (410,2)	Ber. 7.55 30.93 Gef. 7.60 30.20
6a	6 (5.5)	2.1	194–196° a. Äthanol	5 (66)	$C_{27}H_{36}PJ$ (518,4)	Ber. 5.97 24.48 Gef. 6.11 24.85
7a	7 (5)	2.0	170–172° a. Äthanol	3,8 (55)	$C_{27}H_{24}PJ$ (506,4)	Ber. 6.12 25.06 Gef. 5.87 25.90

Darstellung der Phosphinoxide und -sulfide von 1–5 und 7: Für die Oxydation wird das jeweilige *tert. Phosphin* in 30 ccm Aceton gelöst und solange *Kaliumpermanganat* in Aceton zugegeben, bis sich dieses nicht mehr entfärbt. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids und Einengen der farblosen Lösung erhält man 1b–4b bzw. 7b in farblosen Kristallen. Sie lösen sich in Äthanol, Aceton, THF, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, nicht aber in Wasser.

Die *Phosphinsulfide* 1c, 3c–5c und 7c erhält man durch Umsetzung des *tert. Phosphins* mit der entsprechenden Menge *Schwefel* in 30 ccm Benzol, $1/2$ stdg. Kochen unter Rückfluß, Einengen der Lösung i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol. Die Verbindungen lösen sich in Benzol, THF, Äthanol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

Diäthyl-[1.2-dihydroxy-1.2-diphenyl-äthyl]-phosphinoxid (8): 8.0 g 5 in 50 ccm Aceton werden langsam unter Rühren mit der entsprechenden Menge 3-proz. *Wasserstoffperoxidlösung* versetzt. Nach etwa 1 Stde. wird i. Vak. vollständig eingengt und der zähflüssige Rückstand aus Benzol umkristallisiert. 8 löst sich in Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol, Äther und THF. Ausb. 5.5 g (58%); Schmp. 94–95°.

$C_{18}H_{23}O_3P$ (318.3) Ber. P 9.73 OH 10.69 Gef. P 9.55 OH*) 10.10

*) Nach Zerewitinow.

Tab. 3. *P*-Oxide **1b**–**4b** und **7b** sowie *P*-Sulfide **1c**, **3c**–**5c** und **7c** zur Charakterisierung der Phosphine

Verbindung	Ausgangssubstanzen R'R ₂ P (g)	S (g)	Schmp.	Ausb. in g %	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse P S
1b	1 (1.5)	—	125–126°	1.3 (82)	C ₁₈ H ₂₃ OP (286.3)	Ber. 10.82 Gef. 10.80
2b	2 (1.5)	—	204–205°	1.4 (89)	C ₂₆ H ₃₅ OP (394.5)	Ber. 7.88 Gef. 8.00
3b	3 (1)	—	219–221°	0.9 (86)	C ₂₆ H ₂₃ OP (382.4)	Ber. 8.10 Gef. 8.07
4b	4 (2)	—	99° ¹⁰⁾	1.9 (90)	C ₂₀ H ₁₉ OP (306.2)	Ber. 10.08 Gef. 9.83
7b	7 (3.7)	—	152–154°	3.5 (91)	C ₂₆ H ₂₁ OP (380.5)	Ber. 8.14 Gef. 8.42
1c	1 (2)	S (überschüss.)	73–75°	1.9 (85)	C ₁₈ H ₂₃ PS (302.4)	Ber. 10.24 10.60 Gef. 10.25 11.20
3c	3 (1)	S (0.1)	152–157°	0.8 (74)	C ₂₆ H ₂₃ PS (398.5)	Ber. 7.78 8.05 Gef. 7.10 8.62
4c	4 (1.6)	S (überschüss.)	90–92°	1.2 (68)	C ₂₀ H ₁₉ PS (322.4)	Ber. 9.63 10.05 Gef. 9.20 10.70
5c	5 (5)	S (0.6)	62–65°	4.5 (81)	C ₁₈ H ₂₁ PS (300.4)	Ber. 10.31 10.67 Gef. 10.12 9.93
7c	7 (3)	S (0.18)	ab 69°	2.5 (79)	C ₂₆ H ₂₁ PS (396.5)	Ber. 7.81 8.09 Gef. 7.52 8.50

[1.2-Dihydroxy-1.2-diphenyl-äthyl]-dicyclohexyl-phosphinoxid (**9**): Analog **8** erhält man aus 5.0 g **6** nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Petrol-äther (50–70°) 3.0 g **9** (53 %); Schmp. 100–103°. Die Löslichkeiten von **9** gleichen denen von **8**.

C₂₆H₃₅O₃P (426.5) Ber. P 7.08 OH 7.79 Gef. P 7.19 OH 7.57

Diäthyl-[1.2-diphenyl-2-carboxy-vinyl]-phosphin (**10**): Zu einer aus 8.2 g LiP(C₂H₅)₂-Dioxan und 7.9 g Diphenyl-acetylen in THF/Äther (200/100 ccm) bei –20° nach Methode I) bereiteten intensiv grünen Lösung leitet man bis zur Entfärbung sauerstoffreies und getrocknetes Kohlendioxid. Nach Einengen der Lösung i. Vak. wird der Rückstand mit 100 ccm Äther und 30 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Aus der äther. Phase werden wie üblich 4.2 g **5** isoliert. Die wäbr.-alkalische Phase wird vorsichtig unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt, wobei **10** zunächst als Öl anfällt. Es wird ausgeäthert, die Ätherlösung eingeeengt und der Rückstand aus Aceton/Petroläther (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (33 %); Schmp. 180–183° (Zers.). **10** oxydiert sich langsam an der Luft und gleicht in seinen Löslichkeiten **2** bzw. **3**.

C₁₉H₂₁O₂P (312.3) Ber. P 9.92 Gef. P 9.71

[1.2-Diphenyl-2-carboxy-vinyl]-dicyclohexyl-phosphin (**11**): Analog **10** wird die aus 7.2 g LiP(c-C₆H₁₁)₂ und 6.3 g Diphenyl-acetylen in THF/Äther bereitete grüne Lösung mit Kohlendioxid versetzt und die wäbr.-alkalische Phase zu **11** aufgearbeitet. Hierbei fällt **11** sofort kristallin an; aus Äthanol kommen 1.9 g (13 %); Schmp. 206–216° (Zers.). **11** ist luftbeständig und besitzt nahezu die gleichen Löslichkeiten wie **10**.

C₂₇H₃₃O₂P (420.5) Ber. P 7.37 Gef. P 7.44

Methyl-diäthyl-[1.2-diphenyl-2-carboxy-vinyl]-phosphoniumjodid (10a): Zu einer Lösung von **10** in Benzol, hergestellt aus 5 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Dioxan}$, 4.8 g *Diphenyl-acetylen*, *Kohlendioxid*, gibt man 3.9 g CH_3J . Nach kurzem Kochen unter Rückfluß und Einengen der Lösung i. Vak. wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. etwa 4 g (32%); Schmp. 230–233° (Zers.). **10a** löst sich gut in Essigester und schwer in Äthanol.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PJ}$ (454.3) Ber. P 6.82 J 27.93 Gef. P 6.73 J 28.30

Methyl-[1.2-diphenyl-2-carboxy-vinyl]-dicyclohexyl-phosphoniumjodid (11a): 3.5 g **11** werden mit 1.2 g CH_3J in 50 ccm Benzol kurz unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen des Reaktionsgemisches und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol erhält man 4.5 g **11a** (96%); Schmp. 220–222° (Zers.). Die Löslichkeiten von **11a** gleichen denen von **10a**.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{PJ}$ (562.4) Ber. P 5.51 J 22.56 Gef. P 5.30 J 23.02

Diäthyl-[1.2-diphenyl-2-äthoxycarbonyl-vinyl]-phosphin (12): Zu einer aus 5.5 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Dioxan}$ und 5.3 g *Diphenyl-acetylen* in THF/Äther nach Methode I) bereiteten Lösung läßt man unter Rühren 3.3 g *Chlorameisensäure-äthylester* in Äther tropfen. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 6.1 g (60%); Sdp.₃ 200–205°. **12** besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie **5–7**.

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ (340.4) Ber. P 9.12 Gef. P 8.98

Diäthyl-[1.2-diphenyl-2-äthoxycarbonyl-vinyl]-phosphinsulfid (12c): Analog **7c** erhält man aus 3.0 g **12** und 0.3 g *Schwefel* in Benzol nach üblicher Aufarbeitung 2.0 g **12c** (61%); Schmp. 102–104° (aus Äthanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PS}$ (372.4) Ber. P 8.32 S 8.61 Gef. P 8.90 S 8.13

Diäthyl-[2-trimethylsilyl-1.2-diphenyl-vinyl]-phosphin (13): Entsprechend **12** wird die aus 9.0 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Dioxan}$ und 8.7 g *Diphenyl-acetylen* hergestellte Lösung mit 5.3 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird **13** durch Destillation i. Vak. isoliert; die Löslichkeiten entsprechen denen von **5–7**. Ausb. 7.8 g (47%); Sdp.₃ 190–192°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{PSi}$ (340.5) Ber. P 9.10 Gef. P 8.72

Diäthyl-[1.2-dihydroxy-2-trimethylsilyl-1.2-diphenyl-äthyl]-phosphinoxid (14): Aus 5.0 g **13** in Aceton und 3-proz. *Wasserstoffperoxidlösung* erhält man analog **8** nach Aufarbeitung 4.8 g (84%) **14**. Die Löslichkeiten von **14** entsprechen **8**. **14** widersetzt sich Kristallisationsversuchen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{PSi}$ (390.5) Ber. P 7.93 OH 4.36 Gef. P 7.96 OH 4.97

Umsetzung von trans-Chlorstilben mit $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: Zu einer Lösung von 20.5 g *trans-Chlorstilben* in 75 ccm THF läßt man unter Rühren bei Raumtemp. im Verlauf 1/2 Stde. 17.5 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Dioxan}$ in 100 ccm THF tropfen und rührt sodann 2 Stdn. bei Raumtemp. Nach Einengen auf etwa 60–70 ccm gibt man 100 ccm Äther zu, läßt einige Zeit stehen und filtriert LiCl ab. Das Filtrat wird i. Vak. vollständig eingengt und der ölige Rückstand mit Methanol/Äther versetzt, wobei **7** allmählich auskristallisiert. Ausb. 18 g (52%); Schmp. 114–115°, Misch-Schmp. 113–115°. Dipolmomentmessung in Benzol: $\mu = 2.59$ D.

[299/66]