

Kurt Issleib und Klaus Jasche *)

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LIV¹⁾

[3-Oxo-alkyl]-diorgano-phosphine $R''-CO-CH_2-CHR'-PR_2$

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

(Eingegangen am 2. Mai 1967)

Alkaliphosphide MPR_2 reagieren mit α,β -ungesättigten Ketonen wie Benzylidenacetophenon, Benzylidenaceton, tert.-Butyl-styryl-keton und Penten-(3)-on-(2) im Sinne einer 1.2-Addition zu $R''-CO-CH(M)-CHR'-PR_2$, aus denen nach hydrolytischer Aufarbeitung [3-Oxo-alkyl]-diorgano-phosphine (**1a–h**) resultieren. Diese zeigen die üblichen Reaktionen des dreibindigen Phosphors und bilden mit CH_3J , O_2 und S die entsprechenden Quartärsalze **2**, Phosphinoxide **3** bzw. -sulfide **4**. Die prim. Additionsprodukte $R''-CO-CH(M)-CHR'-PR_2$ reagieren nicht mit n-Butylchlorid, wohl aber mit Methyljodid im Sinne eines Hofmann-Abbaues zu Dimethyl-diorgano-phosphoniumjodiden und entsprechenden ungesättigten Ketonen. Frühere Beobachtungen der Reaktionen von $MP(C_6H_5)_2$ und Diphenylacetylen mit CH_3J und $ClCO_2C_2H_5$ werden unter Annahme eines Hofmann-Abbaus quartärer Phosphonium-Verbindungen diskutiert.

Die Anlagerung P-substituierter Alkaliphosphide an C–C-Doppel- bzw. Dreifachbindungssysteme hängt sowohl von der Nucleophilie des Restes R_2P als auch vom elektrophilen Charakter des π -Elektronensystems ab. Im Gegensatz zur $C\equiv C$ -Dreifachbindung reagieren Olefine nur im Falle einer Aktivierung durch benachbarte Elektronenakzeptorgruppen²⁾.

Die Addition von MPR_2 an α,β -ungesättigte Ketone kann prinzipiell bei einem Umsetzungsverhältnis der Komponenten von 1:1 im Sinne einer 1.4-Addition unter Bildung des Enolats **A** oder einer 1.2-Addition an die $C=O$ - bzw. $C=C$ -Gruppierung zu **B** und **C** erfolgen. Im Falle eines Überschusses an MPR_2 wäre eine gleichzeitige Anlagerung des nucleophilen Phosphidrestes an die beiden Reaktionszentren des ungesättigten Ketons und damit Bildung von **D** zu diskutieren. Die hydrolytische Aufarbeitung von **A**, **C** und **D** führt stets zu [3-Oxo-alkyl]-diorgano-phosphinen. Die Zersetzung von **B** in wässrig-alkalischer Lösung führt zum ungesättigten Keton und sek. Phosphin³⁾.

Mit dem Ziel, die Reaktionsfähigkeit der α,β -ungesättigten Ketone gegenüber MPR_2 zu untersuchen und die Fragen der Additionsrichtung zu klären, sollen im

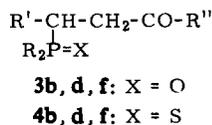
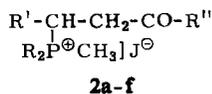
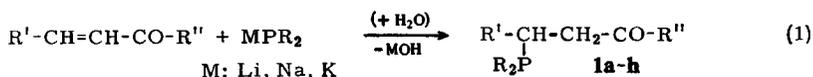
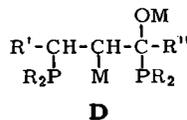
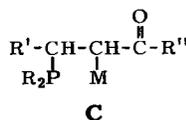
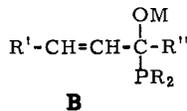
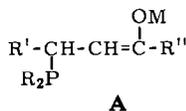
*) Teil der Dissertat. K. Jasche, Univ. Halle/S. 1967.

1) LIII. Mitteil.: K. Issleib und R. Kummel, Chem. Ber. 100, 3331 (1967), vorstehend.

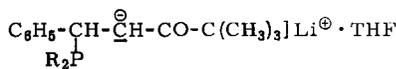
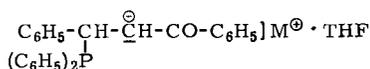
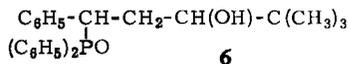
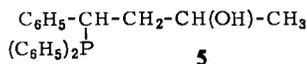
2) K. Issleib und K. Jasche, Chem. Ber. 100, 412 (1967).

3) H. Hoffmann, Angew. Chem. 72, 77 (1960).

folgenden entsprechende Umsetzungen unter Verwendung von Benzylidenacetophenon, Benzylidenaceton, tert.-Butyl-styryl-keton und Penten-(3)-on-(2) beschrieben werden.



	R	R'	R''
a	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
e	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
g	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
h	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃



7a: M = Na
b: M = Li

8a: R = C₂H₅
b: R = C₆H₅

Aus den Komponenten bilden sich nach Erreichen eines Umsetzungsverhältnisses von 1:1 in THF farblose Lösungen, aus denen sich nach hydrolytischer Aufarbeitung gemäß Gl. (1) die [3-Oxo-1.3-diphenyl-propyl]- (**1a** und **b**), die [3-Oxo-1-phenyl-butyl] (**1c** und **d**), die [3-Oxo-4.4-dimethyl-1-phenyl-pentyl]- (**1e** und **f**) und die [3-Oxo-1-methyl-butyl]-diorgano-phosphine (**1g** und **h**) isolieren lassen.

Intermediär wird nach Gl. (1) im Falle von MP(C₆H₅)₂ eine geringe Farbvertiefung der orangeroten Alkaliphosphid-Lösung beobachtet. Aus LiP(C₂H₅)₂-Dioxan und Benzylidenacetophenon bildet sich primär eine intensiv blaue und mit den anderen ungesättigten Ketonen eine hellgrüne Lösungsfarbe. Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und verliefen besonders mit LiP(C₂H₅)₂ exotherm. Anstelle von THF kann auch im Falle

von $MP(C_6H_5)_2$ die Reaktion in fl. Ammoniak durchgeführt werden⁴⁾. **1a**, **c**, **e**, **g** und **h** fallen nach Destillation i. Vak. als farblose bis hellgelbe Öle an, während **1b**, **d** und **f** sich aus Benzol oder Äthanol umkristallisieren lassen. Trotz wiederholter Destillation gelang es nicht, **1a** und **1c** völlig rein darzustellen. **1a** und **1c** sind stets mit dem jeweiligen ungesättigten Keton verunreinigt.

Zur Charakterisierung der Phosphine **1** werden mit Methyljodid die Phosphoniumsalze **2a–f**, mit $KMnO_4$ in Aceton die Phosphinoxide **3b**, **d** und **f** und mit Schwefel in Benzol die Phosphinsulfide **4b**, **d** und **f** dargestellt. **3b** ist mit dem aus Benzylidenacetophenon und Diphenylchlorphosphin in Eisessig erhaltenen [1-Phenyl-2-benzoyl-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid⁵⁾ identisch.

Als Oxoalkyl-phosphin-Derivate zeigen **1a–h** sowie die entsprechenden Quartärsalze bzw. *P*-Oxide und -Sulfide die charakteristische CO-Valenzschwingungsbande im Bereich von $1700/cm^6)$. Eine C=C-Valenzschwingungsbande, wie sie in den α,β -ungesättigten Ketonen bei $1600/cm$ anzutreffen ist, läßt sich bei den Oxoalkylphosphinen bzw. -phosphin-Derivaten nicht mehr nachweisen.

Die Reduktion der Carbonylgruppe in **1a–h**, **2a–f**, **3b**, **d**, **f** und **4b**, **d**, **f** mit $LiAlH_4$ führt zu [3-Hydroxy-alkyl]-diorgano-phosphinen bzw. deren Derivaten. So erhält man z. B. aus **1d** das [3-Hydroxy-1-phenyl-butyl]-diphenyl-phosphin (**5**) und aus **3f** das [3-Hydroxy-4.4-dimethyl-1-phenyl-pentyl]-diphenyl-phosphinoxid (**6**). Die Konstitution von **5** und **6** wird durch quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs der OH-Gruppe nach *Zerewitinow*⁷⁾ und IR-spektroskopisch durch eine breite Bande bei $3200–3400/cm$ bewiesen.

Die Bildung von **1a–h** nach Gl. (1) schließt nicht nur **B** als Primärprodukt, sondern auch eine 1.4-Addition (**A**) aus. Versuche, durch Umsetzung von 1 Mol Benzylidenacetophenon oder tert.-Butyl-styryl-keton mit 2 Mol Natrium- bzw. Lithium-diphenylphosphid und Lithium-diäthylphosphid eine Disubstitution und damit das Entstehen von **D** zu erreichen, verliefen ergebnislos. Aus den Komponenten bilden sich sofort die 2-metallierten [3-Oxo-alkyl]-diorgano-phosphine **7a**, **b** und **8a**, **b** in Form farbloser Kristalle. Diese Beobachtungen beweisen, daß auch der eingangs diskutierte Verbindungstyp **D** auszuschließen ist.

7a, **b** und **8a**, **b** lösen sich unzersetzt in THF und Dioxan, während in protonenhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Wasser, Hydrolyse zu **1b**, **e** und **f** erfolgt. **7** und **8** können als salzartige Primäraddukte aufgefaßt werden, die mit THF kristallisieren und deren Struktur durch IR-Daten bewiesen wird. In **7** und **8** fehlt die C=C-Valenzschwingungsbande der Ausgangsketone bei $1605/cm$, während die Carbonylbande nachweisbar ist und im allgemeinen nach höheren Wellenzahlen verschoben vorliegt. Im Vergleich zu Benzylidenacetophenon – $\nu_{CO} = 1665/cm$ – liegt die CO-Absorption in **7a** bei $1685/cm$. Diese Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande ist durch Wegfall zusätzlicher mesomerer Wechselwirkungen zwischen der C=C- und CO-Gruppierung zu erklären. In **7a** und **b** ist außerdem die Arylketonbande bei $1225/cm$ nachweisbar.

⁴⁾ K. Issleib und R. Kümmel, J. organometal. Chem. **3**, 84 (1965).

⁵⁾ J. B. Conant, J. B. S. Bravermann und R. E. Hussey, J. Amer. chem. Soc. **45**, 165 (1923).

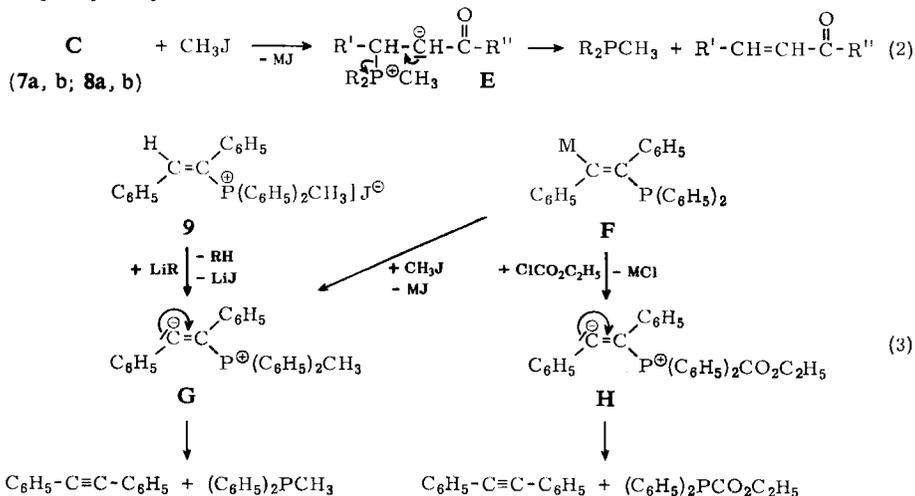
⁶⁾ Dr. A. Kolbe danken wir für die Durchführung der Messungen.

⁷⁾ L. Tschugajew und Th. Zerewitinow, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2023 (1907).

Zwischen **7a, b** sowie **8a, b** und Alkylchloriden wie *n*-Butylchlorid ist eine Umsetzung nicht festzustellen, da offenbar eine *C*-Alkylierung infolge der „Phosphinocarbeniat“-Struktur und damit verknüpfte Delokalisierung der negativen Ladung in dem Primäraddukt erschwert ist. Entgegen Alkylchloriden reagieren Alkyljodide, z. B. CH_3J , mit **7a, b** und **8a, b**, wobei sich jedoch nicht die *C*-Alkylderivate, sondern nach exothermer Reaktion Dimethyl-diorgano-phosphoniumjodid und das jeweilige ungesättigte Keton nachweisen lassen. Gemäß Schema (2) erfolgt primär Quartärisierung am Phosphor zum Betain **E**, das sich unter Austritt von tert.-Phosphin — mit CH_3J -Überschuß entsteht das Phosphoniumsalz — zum α,β -ungesättigten Keton stabilisiert. Die Umsetzung von **7a, b** und **8a, b** mit CH_3J entspricht somit einem Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen.

In analoger Weise sind auch frühere Befunde zu deuten, nach denen das Additionsprodukt **F** von $\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ an Diphenylacetylen sich nach Zugabe von Methyljodid oder Chlorameisensäure-äthylester zu Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid bzw. Diphenyl-äthoxycarbonyl-phosphin und Diphenylacetylen umsetzt²⁾.

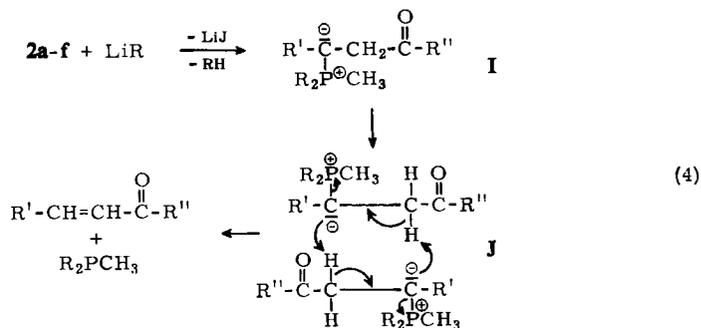
Der Reaktionsablauf gemäß (3) führt über das Betain **G**, das sich zu $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ zersetzt. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung liefert die Metallierung von Methyl-[1.2-diphenyl-vinyl]-diphenyl-phosphoniumjodid⁸⁾ (**9**) mit *n*-Butyllithium in THF die gleichen Reaktionsprodukte, was die Existenz von **G** beweist. Da Chlorameisensäure-äthylester mit tert. Phosphinen bekanntlich zu Phosphoniumsalzen reagiert⁹⁾, würde hier mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ das Betain **H** entstehen, das damit in gleicher Weise zu Äthoxycarbonyl-diphenyl-phosphin und Diphenylacetylen zerfällt.



Die Einwirkung von Butyllithium auf die Phosphoniumsalze **2a–f** sollte gemäß Schema (4) zum Ylid **I** führen, welches nach intermolekularer β -Eliminierung⁸⁾ über den Zwischenzustand **J** zu tert. Phosphin und α,β -ungesättigtem Keton reagiert.

⁸⁾ H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 651 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 645 (1965); H. J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, *Tetrahedron* [London] **20**, 2079 (1964).

⁹⁾ K. A. Jensen, *J. prakt. Chem.* [2], **148**, 101 (1937).



Diese Umsetzung wurde für **2b** eingehend untersucht und nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches Methyl-diphenyl-phosphin und Benzylidenacetophenon eindeutig identifiziert.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

Die [3-Oxo-alkyl]-diorgano-phosphine **1a–h** werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Hahnschliff, läßt man bei Raumtemp. zur Lösung des jeweiligen Alkaliphosphids in THF unter Rühren allmählich die ber. Menge des α,β -ungesättigten Ketons in THF tropfen. Bei Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel befindet sich der Reaktionskolben während des Zutropfens im Kältebad bei -40° . Das farblose Reaktionsgemisch wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und dann mit sauerstofffreiem Wasser (etwa 20 ccm) versetzt. **1b, d** und **f** fallen dabei mitunter bereits kristallin aus und können abfiltriert werden. Andernfalls trennt man die organische Phase ab, äthert die wäbr. Schicht zwei- bis dreimal aus, vereinigt die äther. Lösungen und trocknet mit Natriumsulfat. Nach vollständigem Einengen erhält man ölige Produkte, die für **1b, d** und **f** nach Zugabe von wenig Äther kristallisieren oder i. Vak. fraktioniert destilliert werden. **1b, d** und **f** werden durch Waschen mit Äther von anhaftenden Ausgangsprodukten gereinigt. Einzeldaten vgl. Tab. 1.

Darstellung der Methojodide 2a–f: Das jeweilige 3-Oxo-alkylphosphin **1** und überschüss. Methyljodid werden in ca. 50 ccm Benzol $1/2$ Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei **2a–f** ausfallen. Nach Dekantieren des Benzols wird der kristalline oder ölige Rückstand aus Äthanol bzw. Äthanol/Äther umkristallisiert (Tab. 2).

Darstellung der Phosphinoxide und -sulfide von 1b, d und f: Zur Oxydation wird das *tert.*-Phosphin in ca. 50 ccm Aceton gelöst und Kaliumpermanganat in Aceton bis zur bleibenden Rosafärbung zugegeben. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids und Einengen der farblosen Lösung erhält man **3b, d** und **f** in Form farbloser Kristalle, die sich in Aceton, Äthanol, THF, Dioxan und Benzol lösen.

Die Phosphinsulfide **4b, d** und **f** entstehen bei Umsetzung der 3-Oxo-alkylphosphine mit der stöchiometrischen Menge Schwefel in ca. 50 ccm absol. Benzol. Nach etwa 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. **4b, d** und **f** lösen sich in Äthanol, Benzol, THF, Dioxan, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff (Einzeldaten s. Tab. 3).

[3-Hydroxy-1-phenyl-butyl]-diphenyl-phosphin (**5**): Zu einer Suspension von 14.1 g **1d** in 75 ccm absol. Äther wird unter Rühren langsam eine Lösung von 0.5 g LiAlH_4 in 50 ccm absol.

¹⁰⁾ Vgl. auch frühere Mitteilungen.

Tab. 1. Einzeldaten über die Umsetzungen von MPR₂ mit Benzylidenacetophenon (a), Benzylidenacetone (b), tert.-Butyl-styryl-keton (c) und Penten-(3)-on-(2) (d). MPR₂ = W: LiP(C₂H₅)₂·Dioxan; X: NaP(C₂H₅)₂·*); Y: LiP(C₆H₅)₂·Dioxan; Z: KP(C₆H₅)₂·2 Dioxan

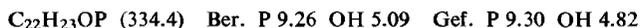
Ausgangssubstanzen MPR ₂ (g)	α,β- ungesätt. Keton (g)	Lösungs- mittel (ccm)	- phosphin	Eigenschaften	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. P Gef.
W (15.7)	a (17.0)	THF	Diäthyl-[3-oxo-1,3- diphenyl-propyl]- (1a)	Farbl. Öl, Sdp. ₂ 190–195°; isoliert durch Dest. i. Vak.; luftempfindl., lösl. Benzol, Äthanol, THF, Dioxan, Aceton; schwerlös. Äther; unlös. Wasser	10.0 (39)	C ₁₉ H ₂₃ OP (298.4)	10.38 ** 9.50
X (17.9)	a (17.5)	fl. NH ₃ (200)	[3-Oxo-1,3-diphenyl- propyl]-diphenyl- (1b)	Farbl. Nadeln, Schmp. 172–174° (im zuge- schmolzenen Rohr); lösl. Benzol, Äthanol, Aceton, THF, Dioxan; schwerlös. Äther; unösl. Wasser	18.0 (53)	C ₂₇ H ₂₃ OP (394.5)	7.85 7.84
X (12.0)	a (12.0)	THF (100)			15.0 (59)		
Z (16.0)	a (8.0)	THF (150)			12.2 (77)		
W (10.0)	b (7.9)	THF (250)	Diäthyl-[3-oxo-1- phenyl-butyl]- (1c)	Hellgelbes Öl, Sdp. ₄ 135–140°, isoliert durch Dest. i. Vak., luftempfindl., Löslichkeit wie 1a	8.3 (65)	C ₁₄ H ₂₁ OP (236.3)	13.11 10.85 **

X (20.0)	b (14.0)	THF (250)	[3-Oxo-1-phenyl-butyl]- diphenyl- (1d)	Farbl. Kristalle, Schmp. 120° (im zugeschmolzenen Rohr, aus Äthanol); Löslichkeit wie 1b	25.0 (78)	C ₂₂ H ₂₁ OP (332.4)	9.32 9.50
X (18.5)	b (12.5)	fl. NH ₃ (300)			22.5 (76)		
W (3.2)	c (3.2)	THF (100)	Diäthyl-[3-oxo-4,4-di- methyl-1-phenyl- pentyl]- (1e)	Farbl. Öl, Sdp. ₄ 150 — 155°, isoliert durch Dest. i. Vak.; luftempfindl., Löslichkeit wie 1a	4.5 (93)	C ₁₇ H ₂₇ OP (278.4)	11.13 10.92
Y (4.0)	c (2.7)	THF (100)	[3-Oxo-4,4-dimethyl-1- phenyl-pentyl]-diphenyl- (1f)	Farbl. Kristalle, Schmp. 210 — 213° (im zugeschmolzenen Rohr, aus Äthanol); Löslichkeit wie 1b	4.1 (77)	C ₂₅ H ₂₇ OP (374.5)	8.27 8.66
W (7.2)	d (3.3)	THF (150)	Diäthyl-[3-oxo-1-methyl- butyl]- (1g)	Farbl. Öl, Sdp. 155 — 160°, isoliert durch Dest.; luftempfindl., Löslichkeit wie 1a	3.6 (50)	C ₉ H ₁₉ OP (174.2)	17.78 17.10
X (11.2)	d (10)	THF (200)	[3-Oxo-1-methyl-butyl]- diphenyl- (1h)	Farbl. Öl, Sdp. ₂ 185 — 190°, isoliert durch Dest. i. Vak., luftempfindl., Löslichkeit wie 1a	8.0 (55)	C ₁₇ H ₁₉ OP (270.3)	11.46 11.58

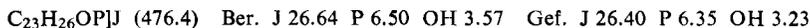
* Ohne Isolierung durch Metallieren von HP(C₆H₅)₂ mit Natrium in THF gewonnen.

** Die Verbindungen sind trotz mehrmaliger Destillation nicht analysenrein erhältlich.

Äther getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen so weit mit Wasser zersetzt, bis sich der Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zusammenballt und die überstehende klare äther. Lösung dekantiert werden kann. Nach Einengen der Lösung wird der dickflüssige Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 10.2 g (72%); Sdp.₅ 220—230°. Das dickflüssige Öl löst sich in Äthanol, Äther, Aceton, Benzol, THF und Dioxan, nicht aber in Wasser.



Methyl-[3-hydroxy-1-phenyl-butyl]-diphenyl-phosphoniumjodid: Entsprechend **2a**—**f** werden 3.0 g **5** in 50 ccm absol. Benzol mit überschüss. *Methyljodid* umgesetzt. Ausb. 3.2 g (75%), farblose Kristalle vom Schmp. 238—239° (aus Äthanol).



Tab. 2. Einzeldaten über die Phosphoniumsalze **2a**—**f**

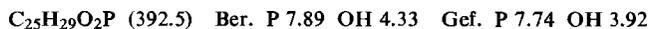
Phosphoniumjodid	Ausgangssphosphin (g)	Schmp.	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse J P
2a	1a (3.1)	177—177.5° (Äthanol/Äther)	3.2 (70)	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{OPJ}$ (440.3)	Ber. 28.82 7.03 Gef. 28.90 7.01
2b	1b (2.5)	219—220° (Äthanol)	3.2 (95)	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{OPJ}$ (536.4)	Ber. 23.66 5.76 Gef. 23.30 5.84
2c	1c (3.0)	184—185° (Äthanol/Äther)	3.8 (80)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OPJ}$ (378.2)	Ber. 33.20 8.19 Gef. 33.20 8.12
2d	1d (3.2)	194—195° (Äthanol/Äther)	3.2 (70)	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OPJ}$ (474.3)	Ber. 26.75 6.53 Gef. 26.90 6.52
2e	1e (2.0)	159° (Äthanol)	2.5 (83)	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{OPJ}$ (420.3)	Ber. 30.19 7.37 Gef. 30.00 7.60
2f	1f (2.0)	218—219° (Zers.) (Äthanol)	2.0 (72)	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{OPJ}$ (516.4)	Ber. 24.58 6.00 Gef. 24.50 6.32

Tab. 3. Einzeldaten über *P*-Oxide und *P*-Sulfide von **1b**, **d** und **f**

Verbindung	Ausgangssubstanzen Phosphin (g) S (g)	Schmp.	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse P S	
3b	1b (2.0)	—	2.5 (93)	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (410.5)	Ber. 7.55 — Gef. 7.58 —	
3d	1d (4.2)	—	3.8 (87)	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (348.4)	Ber. 8.89 — Gef. 8.78 —	
3f	1f (2.2)	—	2.0 (87)	$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (390.5)	Ber. 7.93 — Gef. 7.90 —	
4b	1b (4.2)	0.34	1.51—152° (Äthanol)	3.9 (86)	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{OPS}$ (426.5)	Ber. 7.26 7.52 Gef. 7.01 7.22
4d	1d (2.5)	0.24	150—151° (Äthanol)	2.2 (80)	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{OPS}$ (364.5)	Ber. 8.50 8.80 Gef. 8.76 9.03
4f	1f (2.0)	0.16	175—176° (Äthanol)	1.8 (83)	$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{OPS}$ (406.5)	Ber. 7.62 7.89 Gef. 7.85 8.00

*₁) Lit.₂): Schmp. 227°.

[3-Hydroxy-4.4-dimethyl-1-phenyl-pentyl]-diphenyl-phosphinoxid (**6**): Analog **5** wird eine Suspension von 6.0 g **3f** in 100 ccm absol. Äther mit 0.30 g LiAlH_4 in 50 ccm Äther reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung fällt **6** in farblosen Nadeln an. Ausb. 5.0 g (83%); Schmp. 250—253° (aus Äthanol).



Natrium-[3-oxo-1-diphenylphosphino-1.3-diphenyl-propanid-(2)]-Tetrahydrofuranat (7a): Äquivalente Mengen $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und *Benzylidenacetophenon* werden in absol. THF in üblicher Weise umgesetzt. Der nach Abdestillieren von THF zurückbleibende ölige Rückstand kristallisiert allmählich nach Zugabe von absol. Äther. **7a** wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. getrocknet. **7a** schmilzt oberhalb 300° (Zers.) und löst sich unzersetzt in THF und Dioxan, mit Äthanol oder Wasser entsteht **1b**.

$\text{NaC}_{27}\text{H}_{22}\text{OP}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (488.6) Ber. Na 4.71 P 6.34 Gef. Na *) 4.50 P 6.36

*) Nach Hydrolyse und Titration von entstandenem NaOH.

Lithium-[3-oxo-1-diphenylphosphino-1.3-diphenyl-propanid-(2)]-Tetrahydrofuranat (7b): Analog **7a** aus $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}$ und *Benzylidenacetophenon*. **7b** besitzt die gleichen Eigenschaften wie **7a**.

$\text{LiC}_{27}\text{H}_{22}\text{OP}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (472.5) Ber. Li 1.47 P 6.56 Gef. Li 1.49 P 7.09

Lithium-[3-oxo-1-diäthylphosphino-4.4-dimethyl-1-phenyl-pentanid-(2)]-Tetrahydrofuranat (8a): Zu 5.4 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}$ in 30 ccm THF läßt man unter Rühren bei Raumtemp. 5.5 g *tert.-Butylstyryl-keton* in 50 ccm THF tropfen. Nach kurzer Zeit fällt **8a** — Ätherzugabe begünstigt die Abscheidung — feinkristallin aus, wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.0 g (48%). **8a** gleicht in seinen Eigenschaften **7a**, die Löslichkeit in THF und Dioxan ist aber geringer. **8a** liefert mit Wasser oder Äthanol **1e**.

$\text{LiC}_{17}\text{H}_{26}\text{OP}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (356.4) Ber. Li 1.95 P 8.69 Gef. Li 2.15 P 8.90

Lithium-[3-oxo-1-diphenylphosphino-4.4-dimethyl-1-phenyl-pentanid-(2)]-Tetrahydrofuranat (8b): Analog **8a** durch Umsetzung von 4.0 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}$ in 30 ccm THF mit 2.68 g *tert.-Butylstyryl-keton* in 30 ccm THF. Das Reaktionsgemisch wird eingengt und mit absol. Äther versetzt, wobei nach einiger Zeit **8b** kristallisiert. Es wird abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 4.1 g (77%). **8b** zeigt gleiche Löslichkeitseigenschaften wie **8a**.

$\text{LiC}_{25}\text{H}_{26}\text{OP}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (451.5) Ber. Li 1.54 P 6.86 Gef. Li 1.76 P 6.73

Umsetzung von **7b** mit CH_3J : **7b** wird durch übliche Addition von 3.5 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}$ an 2.6 g *Benzylidenacetophenon* in 50 ccm absol. THF erhalten. Ohne Isolierung wird nach beendeter Umsetzung *Methyljodid* im Überschuß zugetropft. Die Reaktion verläuft exotherm und die Lösung wird kurze Zeit dunkelrot. Nach 3—5 Min. fällt ein kristalliner Niederschlag von *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* aus, der abfiltriert wird. Ausb. 3.8 g (89%); Schmp. $245-248^\circ$ (aus Äthanol) (Lit.¹¹⁾: Schmp. $240-241^\circ$. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt, der zähflüssige Rückstand mit Methylenchlorid behandelt und das dabei ausgefallene *Lithiumjodid* abgesaugt. Ausb. 1.5 g (89%). Die Vakuumdestillation des Filtrats liefert *Benzylidenacetophenon*; Sdp.₂ $160-165^\circ$, Schmp. 53° (Lit.: 58°). Identifizierung als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*; Schmp. 250° (Lit.: 253°).

Umsetzung von *Lithium-[3-oxo-1-diäthylphosphino-1.3-diphenyl-propanid-(2)]* mit *Methyljodid*: Durch Addition von 3.6 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}$ an 4.0 g *Benzylidenacetophenon* in 50 ccm THF entsteht *Lithium-[3-oxo-1-diäthylphosphino-1.3-diphenyl-propanid-(2)]*, das ohne Isolierung mit überschüss. *Methyljodid* umgesetzt wird. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man *Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid*, Ausb. 4.5 g (94%), Schmp. 310° (Lit.¹¹⁾: $319-321^\circ$, *Lithiumjodid*, Ausb. 2.4 g (92%), und *Benzylidenacetophenon*.

Metallierung von 2b mit Butyllithium: Zu einer Suspension von 3.0 g **2b** in etwa 50 ccm THF werden langsam unter Rühren 3.4 ccm *Butyllithium*-Lösung in Ligroin (1 ccm = 106 mg *Butyllithium*) getropft. Bereits nach den ersten Tropfen tritt eine intensive Rotfärbung auf,

¹¹⁾ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 1397 (1959).

die so lange anhält, als noch unumgesetztes Phosphoniumsalz vorhanden ist. Im Verlauf der Reaktion löst sich **2b** auf, und es wird eine allmähliche Entfärbung beobachtet. Die schließlich klare gelbe Lösung wird mit überschüss. *Methyljodid* versetzt. Nach kurzer Zeit fällt in exothermer Reaktion kristallines *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* aus. Ausb. 1.8 g (94%); Schmp. 251° (aus Äthanol). Im Filtrat wird *Benzylidenacetophenon* als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 251°, nachgewiesen.

Metallierung von Methyl-[1.2-diphenyl-vinyl]-diphenyl-phosphoniumjodid (9) mit Butyllithium: Zur Suspension von 1.0 g **9**²⁾ in 50 ccm THF werden tropfenweise 1.2 ccm *Butyllithium*-Lösung (1 ccm = 106 mg Butyllithium) gegeben. Dabei löst sich **9** unter Rotfärbung. Nach etwa 1stdg. Rühren, kurzem Aufkochen und Abkühlen wird *LiJ* abfiltriert. Das Filtrat wird mit *Methyljodid* versetzt, wobei nach 2–3 Min. in exothermer Reaktion *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* ausfällt. Das Filtrat wird ausgeäthert und die äther. Lösung zu *Diphenylacetylen* aufgearbeitet; Schmp. 58–60° (Lit.: 60–62°). [193/67]