

Hans-Jürgen Bestmann, Rötger Armsen und Herbert Wagner

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXIV¹⁾

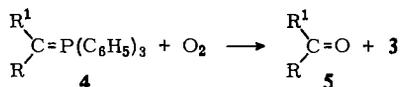
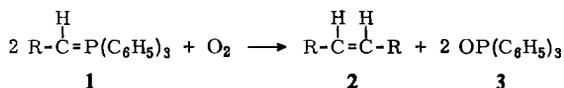
Oxydation von Phosphinalkylenen mit Perjodat. Synthesemöglichkeiten für α - β -Dicarbonylverbindungen, Olefine und polycyclische Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 21. Dezember 1968)

Stabile Phosphinalkylene der Struktur $R-CO-CR^1=P(C_6H_5)_3$ (**7**) können mit wäßriger $NaJO_4$ -Lösung zu α - β -Dicarbonylverbindungen **8** oxydiert werden. Phosphoniumperjodate $[R-CH_2-P(C_6H_5)_3]JO_4^\ominus$ (**15**) ergeben beim Behandeln mit Basen Olefine $R-CH=CH-R$ (**2**). Aus Bis-phosphoniumperjodaten lassen sich auf diesem Wege unter Ringschluß polycyclische Verbindungen (**21**, **23**, **25**, **27**, **29**, **31**, **33**, **35**) aufbauen.

Stark basische Phosphinalkylene **1** und **4** (R und $R^1 =$ Alkyl oder Aryl) sind autoxydabel. Mit Sauerstoff entstehen aus **1** neben Triphenylphosphinoxid (**3**) Olefine **2**, aus **4** Ketone **5** ^{2,3)}.



Stabile C-Acyl-ylide **7** sind gegenüber Sauerstoff inert. Ihre Ozonolyse bei -70° führt für $R=C_6H_5$ und $R^1 = H$ zu Phenylglyoxal⁴⁾, während bei der Umsetzung mit Persäuren in Eisessig für $R =$ Aryl oder OC_2H_5 und $R^1 = H$ Diaroyl-äthylene bzw. Fumarsäure-diäthylester entstehen. Ist in **7** $R = R^1 = C_6H_5$, so resultiert unter gleichen Bedingungen Benzil⁵⁾.

- 1) XXIII. Mittel.: *H. J. Bestmann* und *R. Kunstmann*, Chem. Ber. **102**, 1816 (1969).
- 2) *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. **72**, 34 (1960); *H. J. Bestmann* und *O. Kratzer*, ebenda **73**, 757 (1961); Chem. Ber. **96**, 1899 (1963).
- 3) *H. J. Bestmann*, *H. Häberlein* und *O. Kratzer*, Angew. Chem. **76**, 226 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 226 (1964); *H. J. Bestmann*, *H. Häberlein*, *H. Wagner* und *O. Kratzer*, Chem. Ber. **99**, 2848 (1966).
- 4) *F. Ramirez*, *R. B. Mitra* und *N. B. Desai*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5763 (1960).
- 5) *D. B. Denney*, *L. C. Smith*, *J. Song*, *C. J. Rossi* und *C. D. Hall*, J. org. Chemistry **28**, 778 (1963).

Wie Tab. 1 zeigt, lassen sich so α -Ketoaldehyde, α,β -Diketone und α -Ketosäureester nach dem Schema **6** + **1** in beliebiger Variation aufbauen.

Tab. 1. α,β -Dicarbonylverbindungen **8** durch Oxydation stabiler Phosphinalkylene **7** mit wäßriger Natriumperjodat-Lösung

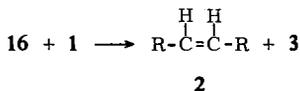
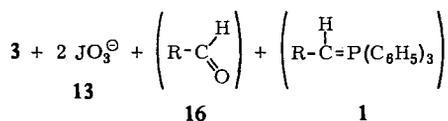
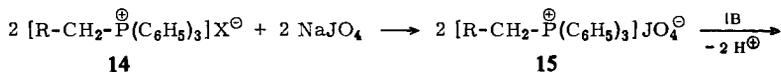
Nr.	Eingesetztes 7 R	R ¹	Gebildete α,β -Diketoverbindung 8	Ausb. an 8 in %
1	C ₆ H ₅	H	Phenylglyoxal	100 ^{a)}
2	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	H	<i>p</i> -Nitro-phenylglyoxal	28 ^{a)}
3	CH ₃	H	Methylglyoxal	64 ^{a)}
4	CH ₃	C ₆ H ₅	Methyl-phenyl-glyoxal	53 ^{b)}
5	CH ₃	C ₃ H ₇	Methyl-propyl-glyoxal	33 ^{b)}
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzil	76 ^{b)}
7	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Phenylglyoxylsäure-äthylester	100 ^{b)}

a) Bestimmt als Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon.

b) In Substanz isoliert.

B. Darstellung von Olefinen

Gibt man die wäßrige Lösung eines aus primären Alkylhalogeniden erhältlichen Phosphoniumsalzes **14** zu einer wäßrigen Lösung von NaJO₄, so fallen in ausgezeichneten Ausbeuten die schwerlöslichen Phosphoniumperjodate **15** aus. Beim Behandeln dieser Salze **15** mit Basen (z. B. Natriumalkoholat, Natriumamid oder Li-organische Verbindungen) bilden sich Olefine **2**, Triphenylphosphinoxid (**3**) und Jodat (**13**).



Aus **15** und der Base wird zunächst das korrespondierende Ylid **1** gebildet, von dem die Hälfte durch die vorhandenen 2 Mol Perjodat zum Aldehyd **16** oxydiert wird, der mit der anderen Hälfte in einer Wittig-Reaktion zum Olefin **2** reagiert. In Übereinstimmung mit den oben erläuterten Vorstellungen über den Mechanismus der Perjodat-Oxydation lassen sich insbesondere resonanzstabilisierte Ylide, z. B. **7** (R¹ = H) und **1** mit R = Aryl auf diesem Wege in Olefine überführen (vgl. Tab. 2). In ihnen wird das bewegliche Elektronenpaar der P=C-Bindung zum Rest R hin delokalisiert (z. B. **7** ↔ **7a**). Das Phosphoratom ist somit für einen Angriff des Perjodat-Ions

genügend elektrophil. Fehlt diese Wechselwirkung mit R, so wird durch die verbleibende Ylen-Ylid-Mesomerie $4 \leftrightarrow 4a$ das Phosphoratomb für die Reaktion mit dem Perjodat nicht genügend positiviert.

Die Perjodat-Oxydation ergänzt also ideal die Autoxydation, da man mit ihr insbesondere solche Ylide **1** in Olefine **2** überführen kann, die mit Sauerstoff nur unter forcierten Bedingungen oder gar nicht reagieren. Der präparative Aufwand der neuen Methode ist wesentlich geringer als bei der Autoxydation.

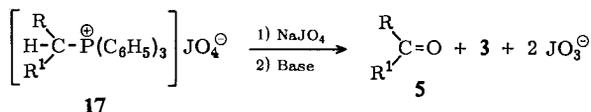
Tab. 2. Olefine **2** durch Umsetzung von Phosphoniumperjodaten **15** mit Basen

Nr.	R im eingesetzten Perjodat 15	Verwendete Base	Isoliertes Olefin 2	Ausb. an 2 in %
1	CH ₃ CO	NaOC ₂ H ₅	1.2-Diacetyl-äthylen	79
2	C ₆ H ₅ CO	NaOC ₂ H ₅	1.2-Dibenzoyl-äthylen	70
3	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO	NaOC ₂ H ₅	1.2-Bis-[<i>p</i> -methoxybenzoyl]-äthylen	88
4	CH ₃ O ₂ C	NaOC ₂ H ₅	Fumarsäure-dimethylester	83
5	C ₆ H ₅	NaOC ₂ H ₅	Stilben	81
6	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	LiOC ₂ H ₅	<i>p,p'</i> -Dimethoxy-stilben	84
7	C ₆ H ₅ -CH=CH	LiOC ₂ H ₅	1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5)	52
8	(C ₆ H ₅) ₂ C=CH	NaOC ₂ H ₅	1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5)	83
9	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	NaNH ₂	1.6-Diphenyl-hexen-(3)	33
10	C ₃ H ₇	NaNH ₂	Octen-(4)	13

In allen angeführten Beispielen entstand überwiegend das *trans*-Olefin. Die Phosphoniumperjodate für die Beispiele 1–3 der Tab. 2 wurden durch Lösen der entsprechenden Acyl-phosphinalkylene **7** (R¹=H) in verdünnter Salzsäure und anschließende Fällung mit NaJO₄ isoliert.

In Ergänzung der Untersuchungen von Zbiral⁷⁾ wurden die Olefine Nr. 5–8 der Tab. 2 auch durch Oxydation der jeweiligen Ylide (gewonnen nach der Alkolatmethode) mit KMnO₄ hergestellt. Die Ausbeuten liegen jedoch tiefer als bei der Oxydation mit Perjodat.

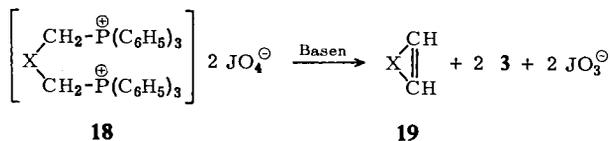
Phosphoniumperjodate **17**, die man ausgehend von sekundären Halogeniden erhält (R = Aryl, R¹ = Aryl oder Alkyl, aber ≠ H), werden durch Basen zu 50% in Ketone **5** übergeführt. Fügt man vor Zugabe der Base 1 Mol NaJO₄ zu, so isoliert man **5** in Ausbeuten von 80–90%.



Phosphoniumperjodate **17** mit R = R¹ = Alkyl werden in Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen zum Mechanismus wegen ihrer starken Basizität nicht von Perjodat oxydiert.

C. Darstellung polycyclischer Verbindungen

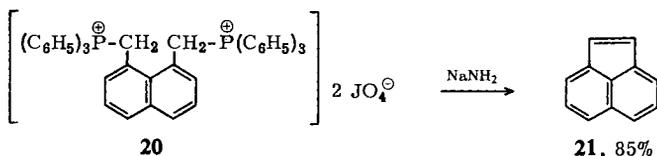
Bei der Autoxydation von Bis-phosphinalkylenen tritt Cyclisierung zu Cycloolefinen ein³⁾. Analog war zu erwarten, daß bei der Umsetzung von Bis-phosphoniumperjodaten **18** mit Basen Cyclisierung unter Ausbildung einer Doppelbindung am Ort des Ringschlusses zu **19** eintritt.



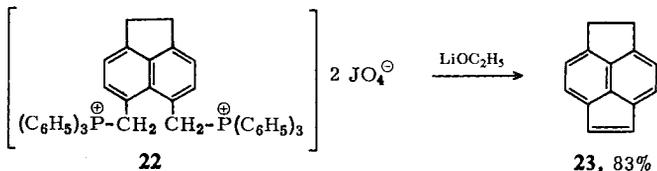
Für das glatte Gelingen der Reaktion ist es notwendig, daß eine der CH₂-Gruppen in **18** an einem aromatischen Rest sitzt. Als Folge davon eignet sich das Verfahren insbesondere zur Darstellung polycyclischer Verbindungen. Auch hier sind die Ausbeuten besser, und der präparative Aufwand ist geringer als bei der Autoxydation.

1) Ringschluß unter Ausbildung eines 5-Ringes:

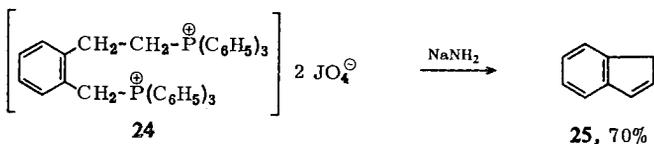
a) Acenaphthylen:



b) 1,2-Dihydro-paracyclen:

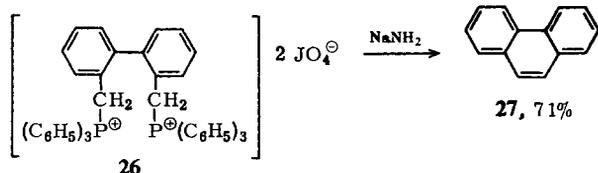


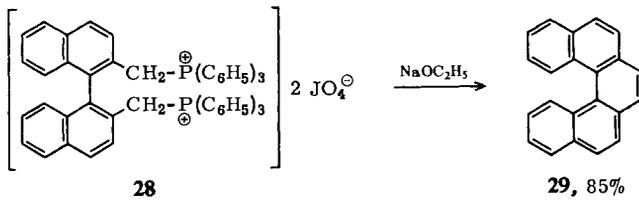
c) Inden:



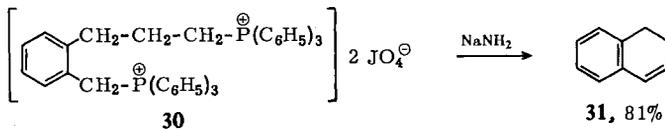
2) Ringschlüsse unter Ausbildung eines 6-Ringes:

a) Phenanthren:

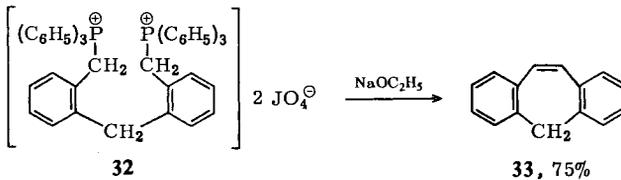
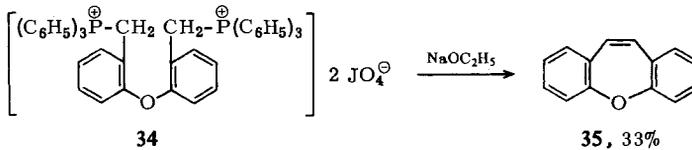


b) Dibenz[*c,g*]phenanthren:

c) 1,2-Dihydro-naphthalin:



3) Ringschlüsse unter Ausbildung eines 7-Ringes:

a) 5*H*-Dibenz[*a,d*]cyclohepten:b) Dibenz[*b,f*]oxepin:

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer C 60 H der Firma Jeol, Tokio, aufgenommen; TMS als innerer Standard.

1) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von α,β -Dicarbonylverbindungen 8*: Zu 10 mMol NaJO_4 in 50 ccm Wasser gibt man 5 mMol *Acyl-phosphinalkylen 7* und kocht 1 Sde. unter Rückfluß. Anschließend wird ausgeäthert. Nach Trocknen der ätherischen Phase über MgSO_4 destilliert man das Lösungsmittel ab, digeriert den Rückstand mit Petroläther, saugt abgeschiedenes Triphenylphosphinoxid ab und vertreibt den Petroläther. Der Rückstand wird entweder mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefällt, destilliert, umkristallisiert oder chromatographiert.

2) *Phenylglyoxal* (Tab. 1, Nr. 1): Nach Vorschrift 1) aus 1.90 g *Triphenyl-benzoylmethylenphosphoran*^{9,11}) und 2.14 g *NaJO₄*. Gefällt als *Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrizon]*, das aus wenig Nitrobenzol umkristallisiert wird. Ausb. 2.47 g (100%), Schmp. und Misch-Schmp. 283–284°.

3) *p-Nitro-phenylglyoxal* (Tab. 1, Nr. 2): Nach Vorschrift 1) aus 2.12 g *Triphenyl-[p-nitro-benzoylmethylen]-phosphoran*⁹) und 2.14 g *NaJO₄*. Gefällt als *Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrizon]*. Aus wenig Nitrobenzol 0.78 g (28%), Schmp. und Misch-Schmp. 280–282°.

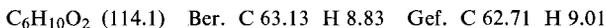
4) *Methylglyoxal* (Tab. 1, Nr. 3): Ebenso aus 1.59 g *Triphenyl-acetylmethylen-phosphoran*^{9,11}) und 2.14 g *NaJO₄*. 1.38 g (64%) *Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrizon]*, Schmp. und Misch-Schmp. 298–299°.

5) *Methyl-phenyl-glyoxal* (Tab. 1, Nr. 4): 1.97 g *Triphenyl-[α-acetyl-benzyliden]-phosphoran*⁹) und 2.14 g *NaJO₄* werden in 50 ccm Wasser 1 Stde. gekocht. Darauf treibt man das *Methyl-phenyl-glyoxal* mit Wasserdampf über, äthert das Destillat aus, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert. Ausb. 0.39 g (53%). Sdp.₃₀ 129° (Lit.¹²): Sdp.₂₃ 123°.



Bis-[p-nitro-phenylhydrizon]: Schmp. und Misch-Schmp. 256–257°.

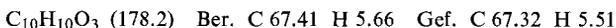
6) *Methyl-propyl-glyoxal* (Tab. 1, Nr. 5): Nach Vorschrift 1) aus 1.80 g *Triphenyl-[1-acetyl-butyliden]-phosphoran*⁹) und 2.14 g *NaJO₄*. Nach Destillation 0.19 g (33%), Sdp.₇₆₀ 128° (Lit.¹³): Sdp.₇₆₀ 128°.



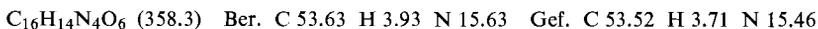
Bis-phenylhydrizon: Schmp. und Misch-Schmp. 136°.

7) *Benzil* (Tab. 1, Nr. 6): Ebenso aus 2.28 g *Triphenyl-[α-benzoyl-benzyliden]-phosphoran*⁹) und 2.14 g *NaJO₄*. Nach Vertreiben des Äthers wird mit 30 ccm Methanol/5 ccm Wasser digeriert. Das ungelöste *Benzil* kristallisiert man aus wenig Methanol um. Ausb. 0.80 g (76%), Schmp. und Misch-Schmp. 94°.

8) *Phenylglyoxylsäure-äthylester* (Tab. 1, Nr. 7): Nach Vorschrift 1) aus 2.11 g *Triphenyl-[α-äthoxycarbonyl-benzyliden]-phosphoran*¹⁰) und 2.14 g *NaJO₄*. Nach Destillation 0.89 g (100%), Sdp.₃₀ 148–150° (Lit.¹⁴): Sdp._{30–40} 151–154°.



2.4-Dinitro-phenylhydrizon: Schmp. 158°.



9) *Allgemeine Methode zur Darstellung von Alkyl-triphenyl-phosphoniumperjodaten 15*: Man gibt 10 mMol eines *Alkyl-triphenyl-phosphoniumhalogenids* in heißem Wasser langsam unter Rühren zu 10–12 mMol *NaJO₄* in Wasser. Nach Abkühlen wird abgesaugt, auf Tontellern vorgetrocknet und dann bei 60° i. Ölpumpenvak. über *P₂O₅* getrocknet. Die *Perjodate* zersetzen sich oft explosionsartig zwischen 100 und 200°. Auf eine Analyse wurde verzichtet. Sie zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische Bande zwischen 850 und 820/cm. Das in Nujol aufgenommene Spektrum wird zur Erkennung etwa noch vorhandenen Wassers

11) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. org. Chemistry **22**, 41 (1957).

12) I. Smedley, J. chem. Soc. [London] **95**, 219 (1909).

13) M. Fileti und G. Ponzio, J. prakt. Chem. (2) **55**, 195 (1897).

14) L. Claisen und F. Morley, Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 1596 (1878).

herangezogen. Falls notwendig, können die Perjodate aus Aceton mit Äther umgefällt werden. Zur Darstellung der Perjodate vom Typ $[R-CO-CH_2-\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3]JO_4^\ominus$ werden die entsprechenden Ylide **7** ($R^1 = H$) in verd. Salzsäure gelöst und mit $NaJO_4$ gefällt.

10) *Allgemeine Methode zur Darstellung von Olefinen 2 aus Alkyl-triphenyl-phosphoniumperjodaten 15*: 10 mMol *Phosphoniumperjodat* werden in 60 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt, wobei weitgehend Lösung eintritt. Darauf gibt man unter Stickstoffschutz 25 ccm einer 0.5*n* *Alkoholat*-Lösung in absol. Alkohol zu und kocht 2–3 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend filtriert man das gebildete $NaJO_3$ ab und engt auf ca. 30 ccm ein. Beim Abkühlen kristallisiert meistens die *trans*-Verbindung aus, die abgesaugt wird. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand an Al_2O_3 (Akt.-St. II, 100 g pro g Substanz) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Dabei läuft das *cis*-Olefin, erkenntlich an seiner blaßgelben Farbe oder seiner Fluoreszenz, wesentlich schneller als das Triphenylphosphinoxid.

11) *1.2-Diacetyl-äthylen* (Tab. 2, Nr. 1): Nach Vorschrift 10) aus 5.10 g *Triphenyl-acetonyl-phosphoniumperjodat* mit 25 ccm 0.5*n* *Natriumäthylat*-Lösung. Da die *trans*-Verbindung beim Einengen hier nicht ausfällt, wird eingedampft und chromatographiert. Ausb. an reinem *trans*-1.2-Diacetyl-äthylen 0.44 g (79%), Schmp. und Misch-Schmp. 78°.

12) *1.2-Dibenzoyl-äthylen* (Tab. 2, Nr. 2): Nach Vorschrift 10) aus 5.82 g *Triphenyl-phenacyl-phosphoniumperjodat* und 25 ccm 0.5*n* *Natriumäthylat*-Lösung. Ausb. 0.61 g *trans*-Verbindung (52%), Schmp. und Misch-Schmp. 111°, sowie 0.21 g *cis*-Verbindung (18%), Schmp. und Misch-Schmp. 30°.

13) *1.2-Bis-[p-methoxy-benzoyl]-äthylen* (Tab. 2, Nr. 3): Nach Vorschrift 10) aus 6.02 g *Triphenyl-[p-methoxy-phenacyl]-phosphoniumperjodat* in 80 ccm absol. Äthanol mit 25 ccm 0.5*n* *Natriumäthylat*-Lösung. Das Diaroyläthylen ist in Äthanol so schwer löslich, daß es mit dem $NaJO_3$ ausfällt. Man saugt ab, löst die organische Substanz mit Chloroform heraus, filtriert, dampft ein und kristallisiert aus viel Äthanol um. Ausb. 1.29 g (88%), Schmp. 169° (Lit.⁵⁾: 165–167°).



14) *Fumarsäure-dimethylester* (Tab. 2, Nr. 4): Nach Vorschrift 10) aus 5.25 g *Methoxycarbonylmethyl-triphenyl-phosphoniumperjodat* in 40 ccm absol. Äthanol mit 25 ccm 0.5*n* *Natriumäthylat*-Lösung. Nach Abtrennung des $NaJO_3$ wird der Alkohol langsam über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand sublimiert: 0.30 g (83%), Schmp. und Misch-Schmp. 102°.

15) *Stilben* (Tab. 2, Nr. 5)

a) Nach Vorschrift 10) aus 2.72 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumperjodat* und 15 ccm 0.5*n* *Natriumäthylat*-Lösung. Nach Einengen auf 30 ccm gibt man ca. 3 ccm Wasser zu, läßt 2 Stdn. bei 0° stehen, saugt das ausgefallene *trans*-Stilben ab und dampft das Filtrat ein. Die *cis*-Verbindung wird chromatographisch von Triphenylphosphinoxid abgetrennt und durch Kochen in Eisessig mit *Bromwasserstoffsäure* umgelagert. Gesamtausb. 0.37 g (81%), Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

b) Zu 3.88 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* in 50 ccm absol. Äthanol gibt man 25 ccm 0.5*n* *Lithiumäthylat*-Lösung und darauf 0.79 g $KMnO_4$ in 5 ccm Wasser. Nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wird das Mangandioxid abzentrifugiert, mit Benzol gewaschen und die Benzolphase eingedampft. Der Rückstand besteht aus *trans*-Stilben. Das alkoholische Filtrat wird wie unter a) aufgearbeitet. Gesamtausb. an Stilben vom Schmp. und Misch-Schmp. 121° 0.57 g (63%).

16) *p,p'*-Dimethoxy-stilben (Tab. 2, Nr. 6)

a) Nach Vorschrift 10) aus 5.74 g *Triphenyl-[p-methoxy-benzyl]-phosphoniumperjodat* in 100 ccm absol. Äthanol mit 25 ccm 0.5 *n* *Lithiumäthylat*-Lösung; 0.72 g (60%) *trans*-Verbindung, Schmp. und Misch-Schmp. 210°, und 0.29 g (24%) *cis*-Verbindung, Schmp. und Misch-Schmp. 31°.

b) Analog Versuch 15b) aus 4.10 g *Triphenyl-[p-methoxy-benzyl]-phosphoniumchlorid*, 25 ccm 0.5 *n* *Lithiumäthylat*-Lösung und 0.79 g *KMnO*₄. Ausb. 0.59 g *trans*-Verbindung (49%), Schmp. und Misch-Schmp. 210°, sowie 0.16 g (13%) *cis*-Verbindung, Schmp. und Misch-Schmp. 31°.

17) 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) (Tab. 2, Nr. 7)

a) Nach Vorschrift 10) aus 5.70 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumperjodat* in 50 ccm absol. Äthanol mit 25 ccm 0.5 *n* *Lithiumäthylat*-Lösung. Ist das ausgefallene *Li*J₃ nach Filtrieren der heißen Lösung noch gelb, so muß es mit heißem Äthanol gewaschen werden. Auf die Isolierung einer *cis*-Verbindung wurde verzichtet. Ausb. an *all-trans*-Verbindung 0.61 g (52%), Schmp. und Misch-Schmp. 192°.

b) Analog Versuch 15b) aus 4.14 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid*, 25 ccm 0.5 *n* *Lithiumäthylat*-Lösung und 0.79 g *KMnO*₄; 0.34 g (29%), Schmp. und Misch-Schmp. 193°.

18) 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5) (Tab. 2, Nr. 8)

a) Analog Versuch 10) aus 3.23 g [*3.3-Diphenyl-allyl*]-*triphenyl-phosphoniumperjodat* mit 13 ccm 0.5 *n* *Natriumäthylat*-Lösung. Nach Auswaschen des ausgefallenen *Na*J₃ mit heißem Äthanol Ausb. an *all-trans*-Verbindung 0.80 g (83%), Schmp. und Misch-Schmp. 185°.

b) Analog Versuch 15b) aus 5.35 g [*3.3-Diphenyl-allyl*]-*triphenyl-phosphoniumbromid*, 25 ccm 0.5 *n* *Lithiumäthylat*-Lösung und 0.79 g *KMnO*₄. Ausb. 0.96 g (50%), Schmp. und Misch-Schmp. 185°.

19) 1.6-Diphenyl-hexen-(3) (Tab. 2, Nr. 9): Zu 50 ccm trockenem flüss. *Ammoniak* gibt man 0.3 g *Natrium* und anschließend einige Körnchen Eisen(III)-nitrat. Wenn die blaue Lösung grau geworden ist, gibt man portionsweise 5.70 g [*3-Phenyl-propyl*]-*triphenyl-phosphoniumperjodat* zu und läßt das *Ammoniak* über ein Quecksilberventil abdampfen. Den Rückstand destilliert man im Kugelrohr bei 1 Torr (Badtemp. bis 120°). Das in einer gutgekühlten Kugel aufgefangene Destillat wird in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert: 0.39 g (33%), Sdp.₁ 60–63°. Massenspektrum: M⁺ 236.

C₁₈H₂₀ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.58 H 8.39

20) *Octen*-(4) (Tab. 2, Nr. 10): Analog Versuch 19) mit 150 ccm trockenem flüss. *Ammoniak*, 1.5 g *Natrium*, Eisen(III)-nitrat und 30.5 g *Butyl-triphenyl-phosphoniumperjodat*. Destillation bis 170°: 0.44 g (13%), Sdp.₇₆₀ 119–122°. Die Verbindung ist gaschromatographisch an verschiedenen Säulenmaterialien identisch mit dem früher von uns durch Autoxydation²⁾ gewonnenen Gemisch von *cis*- und *trans-Octen*-(4).

21) *Acetophenon*: Nach Vorschrift 10) werden 2.79 g [*1-Phenyl-äthyl*]-*triphenyl-phosphoniumperjodat* (17, R = CH₃, R¹ = C₆H₅) und 1.1 g *NaJO*₄ in 50 ccm absol. Äthanol mit 12 ccm 0.5 *n* *Lithiumäthylat*-Lösung gekocht. Über eine kleine Kolonne wird der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat äthert man aus, vertreibt den Äther und fällt mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung: 1.32 g (88%), Schmp. und Misch-Schmp. 247°.

22) *Benzophenon*: Analog Versuch 21) aus 3.9 g *Diphenylmethyl-triphenyl-phosphoniumperjodat* (17, R = R¹ = C₆H₅) und 1.1 g *NaJO*₄. Ausb. an 2.4-Dinitro-phenylhydrazon 1.78 g (96%), Schmp. und Misch-Schmp. 236°.

23) *Acenaphthylen* (21): Das nach Vorschrift 9) aus 16.8 g 1.8-Bis-triphenylphosphoniomethyl-naphthalin-dibromid³⁾ und 10.8 g *NaJO*₄ dargestellte *Perjodat* 20 wird 48 Stdn. i. Hochvak. über P₂O₅ bei 60° getrocknet: 19.0 g (90%), Schmp. 161° (Zers.).

Nach Vorschrift 19) werden 0.5 g *Natrium* in 50 ccm trockenem flüssigem *Ammoniak*, Eisen(III)-nitrat und 10.6 g **20** umgesetzt. Die rote Suspension wird nach kurzer Zeit grau. *Ammoniak* wird abgedampft, der Rückstand mit Petroläther digeriert, abgesaugt, das Lösungsmittel vertrieben, in wenig Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) chromatographiert. Das gelbe **21** läßt sich leicht mit Benzol eluieren. Ausb. 1.3 g (85%), Schmp. und Misch-Schmp. 90°.

24) 5.6-Bis-triphenylphosphoniomethyl-acenaphthen-dibromid (**22**, Br statt JO₄): 6.8 g 5.6-Bis-brommethyl-acenaphthen¹⁵⁾ und 11.5 g *Triphenylphosphin* löst man unter Stickstoffschutz in 90 ccm frisch dest. Dimethylformamid. In exothermer Reaktion fällt das *Bis-phosphoniumsalz* aus. Nach 2 Stdn. bei 100° wird abgesaugt und bei 75° und 0.01 Torr über P₂O₅ getrocknet: 15.5 g (89.1%), Schmp. 270–272°.

C₅₀H₄₂P₂Br₂ (864.6) Ber. C 69.45 H 4.89 Gef. C 68.65 H 5.25

25) 1.2-Dihydro-paracyclen (**23**): Das aus 6.54 g des unter 24) hergestellten *Bis-phosphoniumsalzes* und 3.2 g NaJO₄ nach Vorschrift 9) bereitete *Bis-phosphoniumperjodat* **22** wird i. Ölpumpenvak. bei 40–50° über P₂O₅ getrocknet: 9.0 g (89%), Zers.-P. 150–152°.

Bei der Umsetzung von 3.33 g **22** (3.3 mMol) mit 6 mMol *Lithiumäthylat* nach Vorschrift 10) verfärbt sich die Lösung von Gelb nach Grünbraun. Nach Abfiltrieren des LiJO₃ wird abdestilliert und der Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe II) mit Xylol chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion liefert **23** in gelben Kristallen, die aus Aceton/Wasser umgelöst werden. Ausb. 0.49 g (83%), Schmp. 154–155° (Lit.¹⁶⁾: 155–156°.

UV (n-Heptan): λ_{max} 240, 320, 342 und 357 mμ.

¹H-NMR (CDCl₃): –CH₂–CH₂– s τ 6.65 (4H), CH=CH (5-Ring) s 2.95 (2H), –CH=CH– (Naphthalinring) d 2.35 (2H), d 2.75 (2H).

Massenspektrum: M⁺ 178.

C₁₄H₁₀ (178.2) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 93.88 H 5.70

26) *Inden* (**25**): Das nach Vorschrift 9) aus 14.2 g 1-Triphenylphosphoniomethyl-2-[2-triphenylphosphonio-äthyl]-benzol-dibromid³⁾ und 9.4 g NaJO₄ hergestellte *Bis-phosphoniumperjodat* **24** wiegt nach Trocknen 18.2 g (88%), Zers.-P. 145–147°.

Nach Vorschrift 19) setzt man 0.23 g *Natrium* in 50 ccm trockenem flüssigem *Ammoniak*, Eisen(III)-nitrat und 5.1 g **24** um. Die übliche Aufarbeitung ergibt nach Destillation 0.41 g (70%), Sdp.₁₁ 70–72°.

C₉H₈ (116.2) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.54 H 7.27

Die Verbindung bildet mit 2.4-Dinitro-benzolsulfonylchlorid in Eisessig ein Addukt vom Schmp. und Misch-Schmp. 121–122°³⁾.

27) *Phenanthren* (**27**): Nach Vorschrift 9) aus 3.2 g NaJO₄ und 4.32 g 2.2'-Bis-triphenylphosphoniomethyl-biphenyl-dibromid³⁾ bereitetes *Bis-phosphoniumperjodat* **26** wird wie üblich getrocknet: 5.0 g (92%), Zers.-P. 158°. Wie in Versuch 26) bereitetes *Natriumamid* wird mit 5.43 g **26** umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet; Chromatographie an Al₂O₃ aus Benzol. Die das *Phenanthren* enthaltende Zone läßt sich durch ihre Fluoreszenz im UV-Licht erkennen. Ausb. 0.63 g (71%), Schmp. und Misch-Schmp. 97–98°.

28) 2.2'-Bis-triphenylphosphoniomethyl-1.1'-binaphthyl-dibromid (**28**, Br statt JO₄): 4.4 g 2.2'-Bis-brommethyl-1.1'-binaphthyl¹⁷⁾ und 6.0 g *Triphenylphosphin* werden in 30 ccm Dimethyl-

¹⁵⁾ L. A. Carpino und S. Göwecke, J. org. Chemistry **29**, 2824 (1964).

¹⁶⁾ A. G. Anderson, jr. und R. G. Anderson, J. org. Chemistry **23**, 517 (1958).

¹⁷⁾ D. M. Hall und E. Turner, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1245.

formamid 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wenig Äther zugegeben, wobei das *Bis-phosphoniumbromid* ausfällt. Nach Umfällen aus Methylenchlorid mit Essigester und Trocknen i. Ölpumpenvak. bei 100° über P₂O₅ 6.5 g (67%), Schmp. 289–290°.

C₅₈H₄₆P₂Br₂ (964.7) Ber. C 72.2 H 4.81 Gef. C 71.88 H 5.06

29) *Dibenzo[c.g.]phenanthren* (29): Das nach Vorschrift 9) aus 3.19 g des vorstehenden *Bis-phosphoniumbromids* und 2.14 g NaJO₄ in je 100 ccm Wasser gewonnene *Bis-phosphoniumperjodat* 28 wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 50–60° wie üblich getrocknet: 3.5 g (90%), Zers.-P. 174°.

Zur Suspension von 3.9 g 28 in 50 ccm absol. Äthanol tropft man äthanol. *Lithiumäthanolat* aus 0.5 g Lithium. Die gelbe Lösung entfärbt sich schnell, wobei LiJO₃ zusammen mit 29 ausfällt. Man saugt ab und löst 29 mit heißem Äthanol aus dem Filterkuchen. Nach Einengen und Zugeben von Wasser zu beiden Filtraten 0.78 g (85%), Schmp. 176–177° (Lit.¹⁸⁾: 176–177°.

UV (n-Heptan): λ_{max} (ε) 231 (130000), 266 (87000) und 328 mμ (31000).

Massenspektrum: M⁺ 278.

C₂₂H₁₄ (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 95.14 H 5.36

30) *1,2-Dihydro-naphthalin* (31): Nach Vorschrift 9) wird aus 14.1 g NaJO₄ und 24.5 g *1-Triphenylphosphoniomethyl-2-[3-triphenylphosphonio-propyl]-benzol-dibromid*³⁾ das *Bis-phosphoniumperjodat* 30 hergestellt und bei 0.1 Torr und 40° 2 Tage über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 28.0 g (90%), Schmp. 164° (Zers.).

Aus 1.0 g *Natrium* in 100 ccm trockenem flüss. *Ammoniak* bereitetes *Natriumamid* setzt man mit 20.76 g 30 wie in Versuch 26) um. Das Destillat wird nochmals i. Vak. fraktioniert: 2.1 g (81%), Sdp.₁₃ 87–88° (Lit.³⁾; Sdp.₁₂ 86–87°. Die Verbindung stimmt in allen spektroskopischen Daten mit der früher von uns³⁾ durch Autoxydation dargestellten Verbindung 31 überein.

31) *5H-Dibenzo[a.d.]cyclohepten* (33): Nach Vorschrift 9) aus 4.4 g *2,2'-Bis-triphenylphosphoniomethyl-diphenylmethan-dibromid*³⁾ und 2.5 g NaJO₄ erhaltenes *Bis-phosphoniumperjodat* 32 trocknet man wie üblich: 5.1 g (91%), Zers.-P. 156°.

Nach Vorschrift 10) werden 4.95 g (4.5 mMol) 32 und 0.9 mMol *Lithiumäthylat*-Lösung 30 Min. umgesetzt. Der Eindampfdruckstand wird an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe II) mit Benzol chromatographiert; die 33 enthaltende Zone ist durch ihre UV-Fluoreszenz zu erkennen. Das nach Eindampfen des Eluats meistens schon sauber ausfallende 33 kann, falls notwendig, aus Aceton/Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 0.65 g (75%), Schmp. und Misch-Schmp. 132°.

32) *Dibenz[b.f.]oxepin* (35): 3.2 g NaJO₄ und 4.4 g *2,2'-Bis-triphenylphosphoniomethyl-diphenyläther-dibromid*³⁾ werden nach Vorschrift 9) zum *Bis-phosphoniumperjodat* 34 umgesetzt und 24 Stdn. getrocknet: 5.1 g (92%), Zers.-P. 158°.

Analog 31) werden 5.1 g (4.63 mMol) 34 mit 9.5 mMol einer *Lithiumäthylat*-Lösung umgesetzt und aufgearbeitet: 0.36 g (32%) 35, Schmp. und Misch-Schmp. 109°.

¹⁸⁾ R. Schoental und E. J. Scott, J. chem. Soc. [London] 1949, 1683.