

Marko Kirilov und Jordanka Petrova

Umsetzung von phosphororganischen CH-aciden Verbindungen mit Schiffischen Basen in Gegenwart saurer und alkalischer Katalysatoren, III¹⁾

Umsetzung von Estern der *o*- und *p*-Methyl-benzylphosphonsäure in Gegenwart von Natriumamid

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für Organische Chemie (Eingegangen am 30. Juli 1969)

Der Diäthylester der *o*-Methyl-benzylphosphonsäure (**1**) addiert die Schiffischen Basen **2a**, **2b** und **2d** in flüss. Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid zu Estern der 2-Arylamino-2-phenyl-1-*o*-tolyl-äthanphosphonsäuren (**3a**, **3b** und **3d**). Mit *N*-Benzyliden-*o*- und -*p*-toluidin (**2c** bzw. **2e**) sowie mit *N*-[*p*-Chlor-benzyliden]-anilin (**2f**) entstehen hingegen substituierte Stilbene. In Äther erzielt man nur schlechte Ausbeuten: mit **2a** bei 10° werden 9% Olefin, bei -33° nur 5% **3a** gewonnen. — Die reaktiveren Ester der *p*-Methyl-benzylphosphonsäure (**4a** bzw. **4b**) bilden in Äther bei 10° und besonders bei -33° in Ausbb. bis 86% die Ester der 2-Arylamino-2-aryl-1-*p*-tolyl-äthanphosphonsäuren (**5** bzw. **6**).

Reaction of Organophosphorus CH-acidic Compounds with Schiff Bases in the Presence of Acid and Alkaline Catalysts, III¹⁾

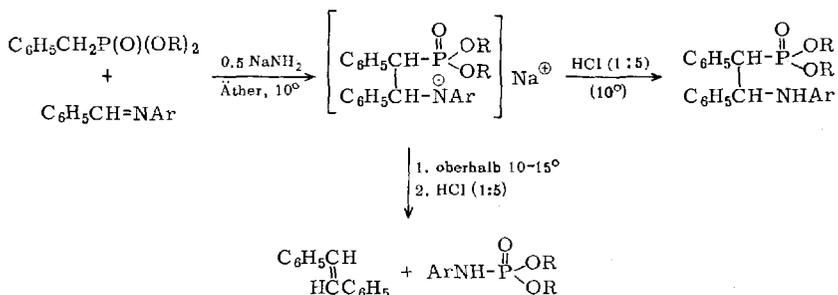
Reaction of Esters of *o*- and *p*-Methylbenzylphosphonic Acid in the Presence of Sodium Amide

The diethyl ester of *o*-methylbenzylphosphonic acid (**1**) reacts with Schiff bases **2a**, **2b** and **2d** in liquid ammonia in the presence of sodium amide to give esters of 2-arylamino-2-phenyl-1-*o*-tolylethane phosphonic acids (**3a**, **3b** and **3d**). On the other hand reaction of **1** with *N*-benzylidene-*o*- and -*p*-toluidine (**2c** and **2e**) as well as with *N*-(*p*-chlorobenzylidene)aniline (**2f**) produces the corresponding substituted stilbenes. In ether the yields are poor: with **2a** at 10° an olefine (9%) and at -33° only 5% **3a** are obtained. — The esters of the *p*-methylbenzylphosphonic acid (**4a** and **4b**) show a considerably greater reactivity. In ether at 10°, and especially at -33° esters of 2-arylamino-2-aryl-1-*p*-tolylethane phosphonic acids (**5** and **6**, respectively) are formed in yields up to 86%.

Kürzlich beschrieben wir¹⁾, daß sich Benzylphosphonsäureester in Gegenwart von Natriumamid leicht an Schiffische Basen unter Bildung von 2-Arylamino-1,2-diphenyl-äthanphosphonsäureestern anlagern. Oberhalb von 10–15° entstehen in einer Folgereaktion Olefine und die jeweiligen Esteramide der Phosphorsäure.

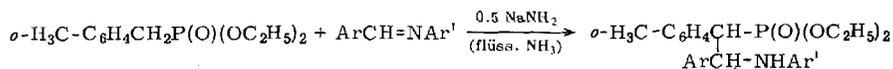
Während mit einer Methylgruppe in *p*-Stellung der Arylaminogruppe schon bei 10° die Olefinbildung eintritt, verhindert eine Methylgruppe in der *o*-Stellung die Olefinierung (Fragmentierung) des Addukts.

¹⁾ II. Mittel.: M. Kirilov und J. Petrova, Chem. Ber. 101, 3467 (1968).



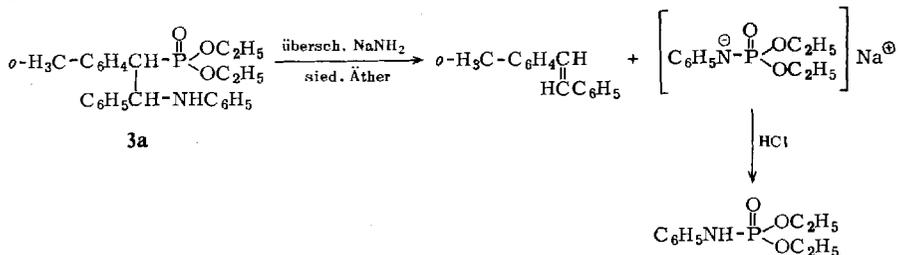
Wir untersuchten nun die Reaktionsfähigkeit der *o*- und *p*-Methyl-benzylphosphonsäureester gegenüber einigen Schiffschen Basen in Gegenwart von Natriumamid. Unter den früher angewandten Bedingungen¹⁾ (in Äther bei 10°) ergibt der Diäthylester der *o*-Methyl-benzylphosphonsäure (**1**) mit **2a**, **2b** und **2f** keine Anlagerungsprodukte. Beim Chromatographieren des öligen **2a**-Produktes isoliert man 9% *trans*-(und vermutlich auch etwas *cis*-)2-Methyl-stilben. *N*-[*p*-Chlor-benzyliden]-anilin (**2f**) wird unter denselben Bedingungen zu etwa 80% zurückgewonnen. In Äther bei -33° liefern **1** und **2a** das Anlagerungsprodukt **3a** in 5proz. Ausbeute.

In flüss. Ammoniak reagiert **1** mit den Basen **2a**, **2b** und **2d** zu Estern **3** der 2-Arylamino-2-phenyl-1-*o*-tolyl-äthanphosphonsäuren (Ausbeuten 29–68%):

**1****2****3**

	Ar	Ar'
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>m</i>)
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)
f	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅

Die Struktur **3a** wird durch das IR-Spektrum und Entphosphonieren mit überschüssigem Natriumamid in siedendem Äther zu *trans*-2-Methyl-stilben (Ausb. 50%) gestützt.

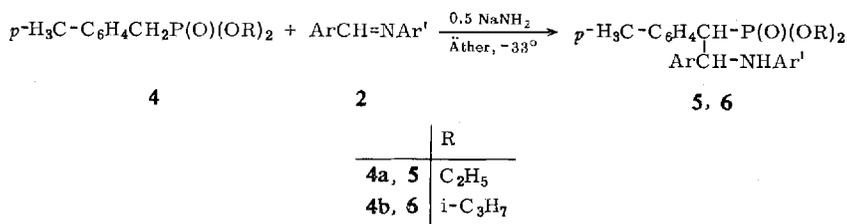


In der Literatur wurde ein 2-Methyl-stilben von unbestimmter Konfiguration beschrieben²⁾.

²⁾ F. Bergmann und D. Schapiro, J. org. Chemistry **12**, 57 (1947).

N-Benzyliden-*o*- und -*p*-toluidin (**2c** und **2e**) sowie *N*-[*p*-Chlor-benzyliden]-anilin (**2f**) reagieren schon in flüss. Ammoniak zu den *trans*-Olefinen (Ausb. 35, 39 bzw. 34%). Die Konfiguration des *trans*-4'-Chlor-2-methyl-stilbens (aus **2f**) folgt aus dem NMR-Spektrum.

Im Vergleich zu **1** sind der Diäthyl- und der Diisopropylester der *p*-Methyl-benzylphosphonsäure (**4a** und **4b**) reaktionsfreudiger und setzen sich glatt mit **2** sowohl in flüss. Ammoniak als auch in Äther bei 10 oder bei -33° um (Tab.).



Ausb. an **5** und **6** unter verschiedenen Bedingungen (0.5 Moläquiv. NaNH₂)^{a)}

	R	Ar	Ar'	In Äther bei -33°	% Ausb. bei 10°	In flüss. Ammoniak
5a	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70 ^{b)}	73 ^{c)}	—
5b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	77	76	—
5c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	68	28	47
5d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>m</i>)	70	43	—
5e	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	25	15 % Olefin	—
5f	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	72		—
6a	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	86	69	71
6b	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	76	18 % Olefin	—

^{a)} Die angegebene Natriumamidmenge entspricht der tatsächlichen nur bei Versuchen in flüss. Ammoniak. In äther. Lösung wird käufliches NaNH₂ eingesetzt, tatsächlicher NaNH₂-Gehalt (bestimmt durch Verreiben des Hexans i. Vak.) 0.25 - 0.27 Moläquiv. bei Einwaage von 0.5 Moläquiv.

^{b)} Schmp. 171 - 173°. — ^{c)} Schmp. 138 - 140°.

Die Struktur der 2-Arylamino-2-aryl-1-*p*-tolyl-äthanphosphonsäureester **5c** und **5f** fand durch die IR-Spektren und Entphosphonieren in siedendem Äther mit überschüssigem Natriumamid Bestätigung. **5c** liefert *trans*-4-Methyl-stilben in 40proz., **5f** *trans*-4'-Chlor-4-methyl-stilben in 84proz. Ausbeute.

Aus dem *p*-Isomeren **4a** und der Base **2a** entsteht in Äther bei -33° das hochschmelzende Anlagerungsprodukt, während im gleichen Medium bei 10° ein niedrigschmelzendes Isomeres in hoher Ausbeute (70 bzw. 73%) anfällt. Diese Stoffe sind vermutlich Diastereomere, von denen das niedrigschmelzende das thermodynamisch stabilere *threo*-Isomere sein dürfte.

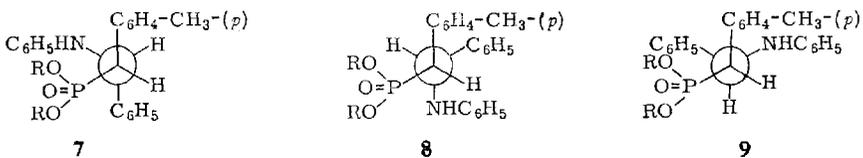
Diskussion

Unsere Versuche zeigen vor allem die geringere Reaktionsfähigkeit des *o*-Isomeren **1** im Vergleich zu den *p*-Isomeren **4a** und **4b**. Der Übergang der intermediär entstandenen Anlagerungsprodukte (in Form von Natriumsalzen) in Olefine läuft dagegen beim *o*-Isomeren **1** leichter ab. In Äther liefert das *p*-Isomere **4a** bei 10°

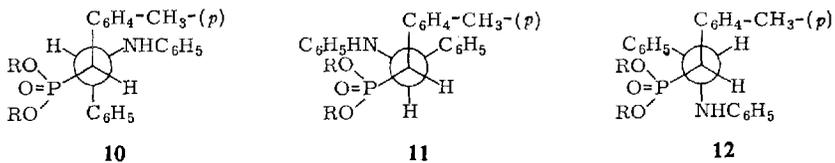
28–76% Addukte, während das *o*-Isomere **1** selbst mit den aktiven Basen **2a**, **2b**, und **2f** keine Addukte bildet (mit **2a** 9% Olefin). Es ist nicht ausgeschlossen, daß im *o*-Isomeren die Resonanzstabilisierung des Carbanions räumlich behindert ist. Ähnlich konnte die geringere Anfälligkeit verschiedener *o*-substituierter Toluole gegen Aminalester im Vergleich zu den *p*-Isomeren³⁾ erklärt werden.

Vielleicht ist auch die Dissoziation des intermediären Anlagerungsproduktes in die Ausgangskomponenten in Betracht zu ziehen. Für die Rückspaltung von **3a** (Äther, –33°) haben wir Hinweise (s. Versuchsteil). Für die raschere Olefinierung der *o*-Isomeren im Vergleich zu den *p*-Isomeren könnten sterische Spannungen in den Anlagerungsprodukten verantwortlich sein.

Die vorstehende Vermutung hinsichtlich der Konfiguration der diastereomeren Ester **5a** der 2-Anilino-2-phenyl-1-*p*-tolyl-äthanphosphonsäure gründet sich auf die IR-Spektren der beiden Isomeren in stark verdünnter (10^{-3} *m*) Tetrachlorkohlenstofflösung. Die NH-Valenzschwingungsbande bei 3360/cm hat beim niedrigschmelzenden *threo*-Isomeren eine größere Fläche, vermutlich infolge der inneren Wasserstoffbindung mit der P=O-Gruppe in der bevorzugten Konformation **8**. Beim *erythro*-Isomeren fehlt in der günstigen Konformation **10** eine derartige Wasserstoffbindung:



Konformationen des *threo*-Isomeren von **5a**



Konformationen des *erythro*-Isomeren von **5a**

Durch einen ähnlichen Vergleich der IR-Spektren im Bereich der Wasserstoffbindung wurde die Konfiguration diastereomerer DL-1-Amino-1.2-diphenyl-propanole-(3) gesichert⁴⁾. Eine bevorzugte Bildung des *threo*-Isomeren bei niedriger Temperatur wurde auch bei der Reformatzky-Reaktion beobachtet⁵⁾, in unserem Falle dürfte es sich aber um eine hohe Spezifität der Reaktion handeln. Diese Schlußfolgerung steht in Einklang mit unseren weiteren stereochemischen Untersuchungen der Reaktion, die später erörtert werden sollen.

Wir danken dem Studenten *I. Petkov* für die Mitwirkung an den Versuchen und Herrn Dr. *St. Spassov* aus dem Institut für Organische Chemie der Bulg. Akademie der Wissenschaften für die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren.

³⁾ H. Bredereck, G. Simchen und R. Wahl, Chem. Ber. **101**, 4048 (1968).

⁴⁾ B. I. Kurtev, N. M. Mollov und A. S. Orachovats, Mh. Chem. **95**, 64 (1964).

⁵⁾ F. Gaudemar-Bardone und M. Gaudemar, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **266**, 403 (1968).

Beschreibung der Versuche

Umsetzung der Benzylphosphonsäureester **1** und **4** mit Schiffschen Basen **2**

Allgemeine Arbeitsvorschriften

A) In flüssigem Ammoniak: Zu 10 mMol frisch bereitetem Natriumamid in etwa 250 ccm flüss. Ammoniak werden 20 mMol der Benzylphosphonsäure-dialkylester (**1**, **4a** oder **4b**) gegeben. Nach 1 stdg. Rühren fügt man 20 mMol Schiffsche Base **2** (die kristallinen Basen in 5 ccm Äther) zu, rührt weitere 2 Stdn., vertreibt etwa $\frac{2}{3}$ des Ammoniaks, setzt 1.2 g Ammoniumchlorid und nach Vertreibung des restlichen Ammoniaks 20 ccm Eiswasser hinzu. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Mit öligen Produkten wird besonders verfahren.

B) In wasserfreiem Äther bei 10°: 10 mMol Benzylphosphonsäure-dialkylester (**1**, **4a** oder **4b**), 10 mMol Schiffsche Base **2** und 1 ccm wasserfr. Äther werden bei 10° gerührt. Portionsweise werden 0.20 g Natriumamid so zugegeben, daß die Innentemp. 10° nicht übersteigt. Das Rühren bei dieser Temp. wird bis zum Erstarren des Gemisches fortgesetzt (das Festwerden kann auch ausbleiben), meist 15 Min. bis 3 Stdn., in Einzelfällen bis 24 Stdn. Man läßt noch 1 Stde. stehen und hydrolysiert mit 10 ccm 16proz. Salzsäure unter Rühren bei 10°. Feste Reaktionsprodukte werden mit Wasser neutral gewaschen, flüssige besonders behandelt.

C) In Äther bei -33°: Bei -33° (Badflüssigkeit Ammoniak) werden 10 mMol Benzylphosphonsäure-dialkylester und 10 mMol Schiffsche Base in 4–8 ccm wasserfr. Äther unter Rühren mit 0.20 g NaNH_2 versetzt. Nach Erstarren (1–4 Stdn.) und 1 stdg. Stehenlassen wird mit 16proz. Salzsäure bei -33° hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen.

Versuche mit 2-Methyl-benzylphosphonsäure-diäthylester (**1**)

2-Anilino-2-phenyl-1-o-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**3a**)

a) Aus 4.84 g (20 mMol) **1** und 3.62 g (20 mMol) *N*-Benzyliden-anilin (**2a**) entstehen in Gegenwart von 10 mMol Natriumamid nach Methode A) 7.0 g Rohprodukt vom Schmp. 136–150°. Aus Äthanol fallen 5.74 g (68%) **3a** mit Schmp. 153–155° an, Reinschmp. 154–156°

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ (423.5) Ber. C 70.90 H 7.14 P 7.31 Gef. C 71.20 H 7.11 P 7.36

IR (Nujol): 1237 (P=O verbrückt), 3310/cm (NH verbrückt).

b) Aus 1.21 g (5 mMol) **1**, 0.91 g (5 mMol) **2a** und 0.10 g Natriumamid in 5 ccm wasserfr. Äther gewinnt man in 5 Stdn. bei -33° nach Methode C) (Waschen mit Äthanol und Äther) 0.10 g (4.7%) **3a** mit Schmp. 150–152° (aus Äthanol 154–156°).

2-[4-Chlor-anilino]-2-phenyl-1-o-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**3b**): 4.84 g (20 mMol) **1**, 4.32 g (20 mMol) 4-Chlor-*N*-benzyliden-anilin (**2b**) und 10 mMol Natriumamid ergeben nach Methode A) 5.3 g eines bei 92–96° schmelzenden Rohproduktes, aus 10 ccm Hexan 4.24 g (47%) **3b** vom Schmp. 130–132°. Reinschmp. 132–133° (dreimal aus Äthanol).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{ClNO}_3\text{P}$ (457.9) Ber. C 65.57 H 6.38 P 6.76 Gef. C 65.76 H 6.46 P 6.76

IR (1% in CCl_4): 1235 und 1260, 3358 und 3440/cm.

2-*m*-Toluidino-2-phenyl-1-o-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**3d**): 4.84 g (20 mMol) **1**, 3.90 g (20 mMol) **2d** und 10 mMol Natriumamid liefern nach Methode A) 3.0 g eines Produkts (gewaschen mit Wasser, etwas Äthanol und Hexan) mit Schmp. 124–130°. Ausb. an **3d** nach

wiederholter Behandlung mit Hexan 2.55 g (29%), Schmp. 128–130° (nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 135–137°).

$C_{26}H_{32}NO_3P$ (437.5) Ber. C 71.37 H 7.37 P 7.08 Gef. C 71.30 H 7.45 P 6.96

Umsetzung von 1 mit N-Benzyliden-o-toluidin (2c) in flüss. Ammoniak: Zur Umsetzung nach Methode A) gelangen 4.84 g (20 mMol) **1**, 3.90 g **2c** und 0.39 g Natriumamid in 250 ccm flüss. Ammoniak. Der ölige Rückstand wird in 50proz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die Mischung ausgeäthert, die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen, mit überschüssiger 40proz. NaHSO₃-Lösung behandelt, nach Abfiltrieren mit Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers werden 650 mg des Rückstands (2.270 g) chromatographiert (30-cm-Kolonnen mit Silicagel „Vulkasil S“): 0.388 g *trans*-2-Methylstilben (Ausb. 35%) vom Schmp. 30–31°. — NMR (CDCl₃): AB-System für —CH=CH— d τ 3.07, J = 16 Hz (das zweite Dublett wird von arom. H überdeckt), s τ 7.62 (1 CH₃).

Umsetzung von 1 mit N-Benzyliden-p-toluidin (2e) in flüssigem Ammoniak: Analog dem vorstehenden Versuch liefert die Umsetzung von 2.42 g **1** mit 1.95 g **2e** und 0.20 g Natriumamid in 250 ccm flüss. Ammoniak 2.60 g flüss. Rückstand, von dem 0.467 g beim Chromatographieren 0.137 g *trans*-2-Methylstilben (Ausb. 39%) vom Schmp. 30–31° ergeben. Das Chromatogramm weist einen schwachen Flecken für *cis*-2-Methylstilben auf.

Umsetzung von 1 mit N-[4-Chlor-benzyliden]-anilin (2f) in flüss. Ammoniak: 2.42 g (10 mMol) **1** und 2.16 g (10 mMol) **2f** ergeben in Gegenwart von 0.20 g Natriumamid in 200 ccm flüss. Ammoniak nach Methode A) 2.9 g eines bei 50–52° schmelzenden Rohproduktes. Ausb. an reinem *trans*-4'-Chlor-2-methylstilben (aus Äthanol) 0.77 g (34%), Schmp. 60–62°. — NMR (CDCl₃): AB-System für —CH=CH— d τ 3.13, J = 16 Hz (das zweite Dublett wird von arom. H überdeckt).

$C_{15}H_{13}Cl$ (228.7) Ber. Cl 15.50 Gef. Cl 15.50

Umsetzung von 1 mit 2a in Äther bei 10°: 2.42 g **1** und 1.81 g **2a** in 1 ccm wasserfr. Äther liefern in Gegenwart von 0.20 g Natriumamid in 4 Stdn. nach Methode B) ein Öl, das wie oben hydrolysiert und aufgearbeitet wird. Im Rückstand (2.129 g) findet man dünnschichtchromatographisch (Silicagel „Vulkasil S“, Petroläther) Spuren von **3a** neben *trans*-2-Methylstilben (R_F 0.87) und vermutlich auch etwas *cis*-2-Methylstilben (R_F 0.97). Beim Chromatographieren (30-cm-Säule, Petroläther) liefern 0.505 g dieses Rückstands 0.041 g 2-Methylstilben (*cis*- und *trans*-Gemisch), Gesamtausb. 9%, Schmp. 5–10°.

$C_{15}H_{14}$ (194.3) Ber. C 92.73 H 7.27 Gef. C 92.24 H 7.60

Umsetzung von 1 mit 2b in Äther bei 10°: Die Umsetzung von 2.42 g **1** mit 2.16 g **2b** und 0.20 g Natriumamid in 4 ccm wasserfr. Äther ergibt nach 4 Stdn. bei 10° (Methode B) ein Öl.

Umsetzung von 1 mit 2f in Äther bei 10°: 1.70 g (7 mMol) **1** und 1.50 g (7 mMol) **2f** werden in 1 ccm wasserfr. Äther mit 0.14 g NaNH₂ 5 Stdn. bei 10° gerührt und bei 8–10° weitere 14 Stdn. stehengelassen. Der Äther wird i. Vak. abgezogen. Der Rückstand, heiß in Äthanol gelöst, scheidet nach Abkühlung 1.20 g (80%) **2f** vom Schmp. 55–59° ab (aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 59–60°).

Versuche mit 4-Methyl-benzylphosphonsäure-diäthylester (4a) und -diisopropylester (4b)

2-Anilino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (5a)

a) 2.42 g **4a** und 1.81 g **2a** in 1 ccm wasserfr. Äther ergeben mit 0.20 g NaNH₂ nach Methode B) in 75 Min. 3.2 g des bei 124–128° schmelzenden Rohproduktes. Nach Behandlung mit Hexan entstehen 3.1 g (73%) **5a** mit Schmp. 135–137°, aus Äthanol Schmp. 138–140°.

$C_{25}H_{30}NO_3P$ (423.5) Ber. C 70.90 H 7.14 P 7.31 Gef. C 70.87 H 7.13 P 7.47

b) Dieselben Mengen von **4a**, **2a** und $NaNH_2$ in 7.5 ccm wasserfr. Äther liefern nach Methode C) (-33°) innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Stdn. 3.5 g Rohprodukt mit Schmp. $153-159^\circ$ (nach Behandlung mit Hexan Schmp. $161-165^\circ$). Ausb. an **5a** (aus Äthanol) 2.95 g (70%), Schmp. $170-172^\circ$. Reinschmp. $171-173^\circ$ (aus Äthanol).

Gef. C 71.15 H 7.23 P 7.23

2-[4-Chlor-anilino]-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (5b)

a) Nach Methode B) werden aus 2.42 g **4a**, 2.16 g **2b** und 0.20 g $NaNH_2$ in 1 ccm Äther in 90 Min. 3.65 g Rohprodukt mit Schmp. $140-150^\circ$ gewonnen, das nach Behandlung mit Äther/Hexan (2:1) 3.46 g (76%) **5b** vom Schmp. $169-171^\circ$ liefert. Aus Äther Reinschmp. $172-174^\circ$.

$C_{25}H_{29}ClNO_3P$ (457.9) Ber. C 65.57 H 6.38 P 6.76 Gef. C 65.38 H 6.54 P 6.37

b) Nach Methode C) erhält man aus 1.21 g **4a**, 1.08 g **2b** und 0.10 g $NaNH_2$ in 5 ccm wasserfr. Äther innerhalb von 2 Stdn. 1.9 g eines bei $160-164^\circ$ schmelzenden Produktes, das nach Behandlung mit Äther/Hexan (2:1) 1.77 g (77%) **5b** mit Schmp. $171-173^\circ$ ergibt. Reinschmp. $176-177^\circ$ (mehrfach aus Äther).

2-o-Toluidino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (5c)

a) Nach Methode C) ergeben 2.42 g **4a**, 1.95 g **2c** und 0.20 g $NaNH_2$ in 5 ccm wasserfr. Äther innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stdn. 3.8 g bei $139-144^\circ$ (nach Behandlung mit Hexan bei $147-150^\circ$) schmelzendes Produkt. Ausb. an **5c** (aus Äthanol) 2.96 g (68%), Schmp. $155-157^\circ$, der nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther unverändert bleibt.

$C_{26}H_{32}NO_3P$ (437.5) Ber. C 71.37 H 7.37 P 7.08 Gef. C 71.58 H 7.83 P 6.79

IR (Nujol): 1225, 1270, 3395, 3419/cm.

b) Aus denselben Mengen **4a**, **2c** und $NaNH_2$ in 1 ccm wasserfr. Äther nach Methode B) werden nach 24stdg. Stehenlassen 2.2 g eines bei $105-115^\circ$ schmelzenden Produktes gewonnen, das nach Behandlung mit Hexan und zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 1.24 g (28%) **5c** vom Schmp. $154-156^\circ$ liefert.

c) 4.84 g **4a**, 3.90 g **2c** und 0.39 g $NaNH_2$ in 250 ccm flüss. Ammoniak liefern nach Methode A), Behandlung mit Hexan und Umkristallisieren aus Äthanol 4.1 g (47%) **5c**, Schmp. $154-156^\circ$.

2-m-Toluidino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (5d)

a) Nach Methode C) liefern 2.42 g **4a**, 1.95 g **2d** und 0.20 g $NaNH_2$ in 4 ccm wasserfr. Äther in $2\frac{1}{2}$ Stdn. nach Behandlung mit Hexan 3.06 g (70%) **5d** vom Schmp. $136-138^\circ$, aus Äthanol und Äther Schmp. $142-144^\circ$.

$C_{26}H_{32}NO_3P$ (437.5) Ber. C 71.37 H 7.37 P 7.08 Gef. C 71.41 H 7.60 P 7.18

b) Nach Methode B) werden aus denselben Mengen **4a**, **2d** und $NaNH_2$ in 1 ccm Äther innerhalb 105 Min. nach Waschen mit Hexan 2.55 g eines Produktes vom Schmp. $124-130^\circ$ gewonnen. Ausb. an **5d** (aus Äthanol) 1.90 g (43%), Schmp. $134-136^\circ$.

2-p-Toluidino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (5e): 2.42 g **4a**, 1.95 g **2e** und 0.20 g $NaNH_2$ in 6 ccm wasserfr. Äther werden nach Methode C) $4\frac{1}{2}$ Stdn. umgesetzt. Nach Behandlung mit Hexan aus Äthanol 1.08 g (25%) **5e**; Schmp. $148-150^\circ$ (unverändert aus Äthanol und Äther).

$C_{26}H_{32}NO_3P$ (437.5) Ber. C 71.37 H 7.37 P 7.08 Gef. C 71.31 H 7.46 P 7.18

Umsetzung von **4a** mit **2e** in Äther bei 10°: Dieselben Mengen von **4a**, **2e** und NaNH_2 ergeben nach Methode B) innerhalb 5 Stdn. einen beim Abkühlen erstarrenden Rückstand. Aus Äthanol 0.30 g (15%) *trans*-4-Methyl-stilben vom Schmp. 117–119° (Lit.⁶⁾: 117°, Lit.⁷⁾: 120°).

2-Anilino-2-[4-chlor-phenyl]-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**5f**): Aus 2.42 g **4a**, 2.16 g **2f** und 0.20 g NaNH_2 in 6 ccm wasserfr. Äther erhält man nach Methode C) in 3½ Stdn. durch Behandlung mit Hexan sowie Umkristallisieren aus Äthanol 3.3 g (72%) **5f** vom Schmp. 170–172°, Reinschmp. 171–173° (mehrmals aus Äthanol und Äther).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{ClNO}_3\text{P}$ (457.9) Ber. C 65.57 H 6.38 P 6.76 Gef. C 65.82 H 6.59 P 6.82
IR (Nujol): 1220, 3350/cm.

2-Anilino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diisopropylester (**6a**)

a) Aus 2.70 g (10 mMol) **4b**, 1.81 g **2a** und 0.20 g NaNH_2 in 1 ccm wasserfr. Äther werden nach Methode B) in 2 Stdn. durch Behandlung mit Hexan/Äther 3.10 g (69%) **6a** vom Schmp. 175–177° gewonnen. Noch 2mal aus Äther: Schmp. 176–178°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$ (451.6) Ber. C 71.82 H 7.59 P 6.85 Gef. C 72.02 H 7.79 P 6.71

b) Aus denselben Mengen **4b**, **2a** und NaNH_2 in 6 ccm wasserfr. Äther werden in 2 Stdn. nach Methode C) durch Behandlung mit Äther/Hexan (2:1) 3.88 g (86%) **6a** mit Schmp. 175–177° gewonnen.

c) Aus 5.40 g **4b**, 3.62 g **2a** und 0.39 g NaNH_2 in 250 ccm flüss. Ammoniak fallen nach Methode A), Behandlung mit Äther/Hexan und Umkristallisieren aus Äthanol 6.41 g (71%) **6a** mit Schmp. 176–178° an.

2-p-Toluidino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diisopropylester (**6b**): 2.70 g **4b**, 1.95 g **2e** und 0.20 g NaNH_2 in 5 ccm wasserfr. Äther liefern in 4 Stdn. nach Methode C), Behandlung mit Äther/Hexan (2:1) und Umkristallisieren aus Äther 3.52 g (76%) **6b** mit Schmp. 157–159°, Reinschmp. 159–161°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{P}$ (465.6) Ber. C 72.23 H 7.79 P 6.65 Gef. C 72.01 H 8.03 P 6.97

Umsetzung von **4b** mit **2e** in Äther bei 10°: Nach Methode B) erhält man aus denselben Mengen von **4b**, **2e** und NaNH_2 wie vorstehend in 4½ Stdn. 0.35 g (18%) *trans*-4-Methyl-stilben mit Schmp. 118–119° (aus Äthanol).

Umwandlung der Anlagerungsprodukte in Olefine

trans-2-Methyl-stilben aus 2-Anilino-2-phenyl-1-o-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**3a**): Eine Suspension von 2.00 g **3a** (Schmp. 153–155°) und 0.20 g NaNH_2 in 4 ccm wasserfr. Äther wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Äther abdestilliert, der Rückstand heiß in Methanol/Wasser (1:1) gelöst und die Lösung auf –20° abgekühlt, wobei sich 1.30 g eines bei 30–32° schmelzenden Produktes abscheiden, das aus Methanol 0.46 g (50%) *trans*-2-Methyl-stilben mit Schmp. 32–33° ergibt. — IR (CCl_4): 1635/cm.

NMR (CDCl_3): AB-System für $-\text{CH}=\text{CH}-$ d τ 3.07, $J = 16$ Hz (das zweite Dublett wird von arom. H überdeckt).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ (194.3) Ber. C 92.73 H 7.27 Gef. C 92.31 H 7.38

trans-4-Methyl-stilben aus 2-o-Toluidino-2-phenyl-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**5c**): 0.70 g **5c** vom Schmp. 155–156° und 10 g NaNH_2 werden in 4 ccm wasserfr. Äther

⁶⁾ E. Späth, Mh. Chem. **35**, 463 (1914).

⁷⁾ R. Anschütz, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1945 (1885); L. Zechmeister und W. H. McNeely, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1919 (1942).

suspendiert und 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren aus Äthanol fallen 0.15 g eines bei 112–114° schmelzenden Produktes an. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol beträgt die Ausb. an *trans-4-Methylstilben* (Schmp. 118–119°) 0.125 g (40%).

trans-4'-Chlor-4-methylstilben aus *2-Anilino-2-[4-chlor-phenyl]-1-p-tolyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (5f)*: In ähnlicher Weise erhält man aus 0.60 g **5f** vom Schmp. 169–171° und 10 g NaNH_2 in 4 ccm Äther innerhalb 30 Min. nach Umkristallisieren aus Äthanol/Chloroform (1 : 1) 0.32 g eines bei 200–203° schmelzenden Produktes. Reinausb. an *trans-4'-Chlor-4-methylstilben* 0.25 g (84%), Schmp. 203–204° (Lit.⁶⁾: 203–204°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}$ (228.7) Ber. Cl 15.50 Gef. Cl 15.55

Versuch zum Nachweis der Rückreaktion: Zur Suspension von 0.50 g **3a** mit Schmp. 152–154° in 5 ccm wasserfr. Äther bei –33° werden 0.07 g NaNH_2 gegeben. Nach 5stdg. Rühren wird hydrolysiert, der Niederschlag mit Wasser, einigen Tropfen Äthanol und 2 ccm Äther gewaschen: Zurückgewonnen 0.10 g (20%) unverändertes **3a** vom Schmp. 148–150°. Durch Chromatographie der ätherischen Lösung auf Silicagelplatten mit Äther/Heptan (1 : 1) wird der *2-Methyl-benzylphosphonsäure-diäthylester (1)* nachgewiesen.

[294/69]