

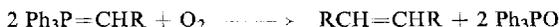
Helmut Mägerlein und Gerhard Meyer

Notiz zur Darstellung von *trans*-Stilbenen

Aus dem Forschungsinstitut der AKZO Research & Engineering N. V., Obernburg/Main

(Eingegangen am 17. April 1970)

Symmetrisch substituierte Äthylene können durch Oxydation von Triphenylphosphoranen mit Sauerstoff nach der Gleichung



leicht und in guten Ausbeuten dargestellt werden¹⁾. Für die chemische Industrie wäre diese Methode u. a. zur Gewinnung substituierter Stilbene interessant, die als UV-Stabilisatoren für Kunststoffe dienen. Bislang ist eine Anwendung dieser Reaktion jedoch dadurch erschwert, daß das anfallende Triphenylphosphinoxid ein kostspieliges Nebenprodukt darstellt. Es kann nur auf unwirtschaftlichen Wegen zum Triphenylphosphin, dem Ausgangsprodukt für das Phosphoran, reduziert werden: Durch Direktreduktion mit komplexen Metallhydriden²⁾ oder mit Silanen³⁾, ferner durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid zu Triphenylphosphordichlorid oder mit Tetraphosphordecasulfid zu Triphenylphosphinsulfid, die mit Metallhydriden²⁾, metallischem Natrium⁴⁾ und Eisenpulver⁵⁾ reduzierbar sind.

Eine von uns gefundene, nachstehend geschilderte Modifizierung der Reaktion vermeidet die Bildung von Triphenylphosphinoxid und erlaubt eine wirtschaftliche Kreislaufführung des Triphenylphosphins. Dabei wird das Phosphoran anstelle von Sauerstoff mit Schwefel oxydiert. Die Ausbeuten liegen über denen der Sauerstoff-Oxydation. Neben den symmetrischen Äthylenen fällt anstelle des Triphenylphosphinoxids das Triphenylphosphinsulfid an. Dieses läßt sich billig und annähernd quantitativ mit metallischem Natrium⁴⁾ oder Eisenpulver⁵⁾ zum Triphenylphosphin regenerieren. Besonders gut sind Aromaten wie Toluol, Xylol, Methyl-naphthalin als Reaktionsmedium geeignet. Werden die Phosphorane aus den Phosphoniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen freigesetzt, so kann das gleiche Lösungsmittel auch für diese Stufe verwendet werden, die Umsetzung verläuft als Eintopfreaktion. Enthält der Rest R eine mit dem Lithiumalkyl reagierende Gruppe, so wählt man schwächere Basen wie z. B. Alkalkoholate in polaren Lösungsmitteln oder Alkaliamide in flüssigem Ammoniak. In diesen Fällen empfiehlt es sich, vor der Oxydation mit Schwefel das Lösungsmittel gegen eines der oben empfohlenen auszuwechseln.

Die besten Ausbeuten werden im Temperaturbereich 100–120° erzielt. Unter diesen Bedingungen wird noch keine dehydrierende Wirkung des Schwefels beobachtet. Wie die Tabelle zeigt, ist die Reaktion besonders für die Gewinnung aromatisch substituierter Äthylene geeignet.

¹⁾ H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **72**, 34 (1960); H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963); 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).

²⁾ L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958).

³⁾ H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **97**, 1988 (1964); **98**, 171 (1965).

⁴⁾ L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **92**, 2088 (1959).

⁵⁾ L. Maier, *Helv. chim. Acta* **47**, 2137 (1964).

Ausbeuten an symmetrischen Äthylenen und Triphenylphosphinsulfid aus der Umsetzung von Phosphoran mit Schwefel

R	% Äthylen	Schmp. a)	Lit.-Schmp.	%(C ₆ H ₅) ₃ PS
Phenyl	77.0 ^{b)}	124°	125° ⁶⁾	88.5
Naphthyl-(1)-	92.5 ^{b)}	161°	161° ⁷⁾	96.0
4-Methoxy-phenyl	71.0 ^{b)}	214°	214–215° ⁸⁾	96.5
Äthyl	28.0 ^{c)}	Sdp. 65–70°	Sdp. 66.7° ⁹⁾	—

a) Nicht korrigiert. — b) Bei 110° in Toluol. — c) Bei 150° in α -Methyl-naphthalin.

Symmetrische Alkene entstehen nur in mäßigen Ausbeuten. Ihre Darstellung erfordert um 30–50° höhere Reaktionstemperaturen. Dabei wirkt der Schwefel bereits stark dehydrierend und bildet übelriechende, harzartige Nebenprodukte.

Beschreibung der Versuche

trans-Stilben: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer werden unter Reinstickstoff 7.77 g (20 mMol) *Triphenylbenzylphosphoniumchlorid* und 150 ccm wasserfreies Toluol vorgelegt. Unter Rühren werden bei 20° 1.28 g (20 mMol) *n-Butyllithium* in 12.8 ccm Toluol zutropft. Die entstandene orangefarbene Lösung wird noch 30 Min. lang gerührt, dann auf 110° erhitzt. Innerhalb von 2 Stdn. werden 0.64 g (20 mMol) *Schwefel*, gelöst in 50 ccm angewärmtem Toluol, zutropft, dann wird vom Ungelösten abgesaugt. Das Filtrat wird i. Vak. bei 40° eingedampft. Der feste, gelbe Rückstand (6.9 g) wird aus 75 ccm heißem Äthanol fraktioniert kristallisiert. Zunächst fallen in der Kälte 5.2 g *Triphenylphosphinsulfid* (88.5%) in langen Nadeln vom Schmp. 158° (Lit.¹⁰⁾: 158°), nach dem Einengen der Mutterlauge auf den zehnten Teil 1.66 g *trans-Stilben* vom Schmp. 124° (77%) aus.

Di- α -Naphthylstilben: Nach der vorstehenden Vorschrift werden 8.82 g (20 mMol) [*Naphthyl-(1)-methyl*]-*triphenylphosphoniumchlorid* mit 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in Toluol umgesetzt und bei 110° mit 640 mg (20 mMol) *Schwefel* behandelt. Die Aufarbeitung ergibt 8.85 g Reaktionsgemisch, das mit 150 ccm Cyclohexan aufgeköcht wird. Nach Stehenlassen über Nacht wird das *Triphenylphosphinsulfid* abgesaugt: 5.7 g (96%). Aus der eingeengten Cyclohexanlösung kristallisieren 2.6 g *Dinaphthylstilben* aus (92.5%). Nach dem Umlösen aus Äthanol schmilzt die Verbindung bei 160°.

4,4'-Dimethoxystilben: Aus 5.4 g (12.9 mMol) *Triphenyl-[4-methoxy-benzyl]-phosphoniumchlorid* und 0.83 g (12.9 mMol) *Butyllithium* wird in Toluol eine Ylidlösung hergestellt und mit 0.412 g (12.9 mMol) *Schwefel* bei 110° oxydiert. Das Reaktionsgemisch wird noch heiß vom ungelösten Lithiumchlorid abgesaugt. Aus dem Filtrat fallen in der Kälte 1.1 g *4,4'-Dimethoxystilben* (71%) in gelblichen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 214° aus. Die weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 170°/15 Torr. Eindampfen der Mutterlauge ergibt 3.7 g *Triphenylphosphinsulfid* (96.5%).

6) W. Schlenck und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 116 (1928).

7) K. Elbs, J. prakt. Chem. [2], **47**, 56 (1893).

8) P. Hoering und K. P. Grälert, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1207 (1909).

9) Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'Ans-Lax), 3. Aufl., Bd. II, S. 496, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964.

10) H. Staudinger und J. Meyer, Helv. chim. Acta **2**, 644 (1919).

Hexen-(3): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Liebigkühler werden 30.8 g (80 mMol) *n*-Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid in 100 ccm wasserfreiem α -Methyl-naphthalin unter Rühren mit 5.1 g (80 mMol) *Butyllithium* in Form einer 10proz. Lösung in α -Methyl-naphthalin umgesetzt. Bei 150° Badtemperatur wird das entstandene Ylid mit einer angewärmten Lösung von 2.6 g (81 mMol) *Schwefel* in 100 ccm α -Methyl-naphthalin tropfenweise innerhalb von 2 Stdn. versetzt. Nach weiteren 4 Stdn. haben sich in der gut gekühlten Vorlage des Liebigkühlers 5.4 g Destillat angesammelt, die anschließend fraktioniert destilliert werden. Zwischen 65 und 70° gehen 0.96 g eines Produktes über, das nach gaschromatographischer Analyse zu 98% aus *Hexen-(3)* besteht (28% Ausb.).

[141/70]