

Marko Kirilov, Jordanka Petrova und Kalina Petkančin

Umsetzung von phosphororganischen CH-aciden Verbindungen mit Schiff'schen Basen in Gegenwart saurer und alkalischer Katalysatoren, V¹⁾

Umsetzung von Propyl-benzyl-phosphinsäureestern in Gegenwart von Natriumamid

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für Organische Chemie

(Eingegangen am 28. Juli 1970)

Bei der Umsetzung der Propyl-benzyl-phosphinsäureester **1** mit Schiff'schen Basen **2** in Gegenwart von Natriumamid entstehen in Äther bei -33° Ester der [2-Arylamino-1,2-diarylethyl]-propyl-phosphinsäuren (**3** und **4**) in 20–81 proz. Ausbeute. In Äther bei 10° , in geringem Umfang auch in flüssigem Ammoniak, bilden sich neben den verringert auftretenden Addukten **3** und **4** auch noch *trans*-Olefine (**5**). Die Reaktionsfähigkeit von **1** im Vergleich zu den Benzylphosphinsäureestern sowie der Mechanismus ihrer Umsetzung mit **2** werden diskutiert.

Reaction of Organophosphorus CH-acidic Compounds with Schiff Bases in the Presence of Acid and Alkaline Catalysts, V¹⁾

Reaction of Esters of Propylbenzylphosphinic Acid in the Presence of Sodium Amide

The reaction of esters **1** of propylbenzylphosphinic acid with Schiff bases **2** in the presence of sodium amide has been studied. In ether at -33° esters of (2-arylamino-1,2-diarylethyl)-propylphosphinic acids (**3** and **4**) are obtained in 20–81% yields. In ether at 10° and in liquid ammonia small amounts of *trans*-olefins (**5**) are formed along with the adducts **3** and **4** (the yields of which decrease). The reactivity of **1** is compared with that of the esters of benzylphosphonic acid, and the mechanism of the reaction of **1** with **2** is discussed.

In vorausgegangenen Mitteilungen beschrieben wir die Umsetzung der Benzylphosphonsäureester²⁾ bzw. der *o*- und *p*-Methyl-benzylphosphonsäureester^{1,3)} mit Schiff'schen Basen in Gegenwart von Natriumamid. Je nach Reaktionsbedingungen und der Natur der Reaktanten (Substituenten am Benzolring) werden Addukte oder Olefine gebildet.

Im Zuge dieser Untersuchungen und im Hinblick auf die Klärung des Einflusses der Substituenten am Phosphoratom auf die Reaktionsfähigkeit phosphororganischer CH-acider Verbindungen setzten wir den Äthyl- und Isopropylester der Propylbenzyl-phosphinsäure (**1a** und **1b**) mit den Schiff'schen Basen **2a**–**f** unter den bereits angegebenen Bedingungen³⁾, d. h. in Äther bei -33 bzw. $+10^{\circ}$ sowie in flüssigem Ammoniak und in Gegenwart von Natriumamid, um.

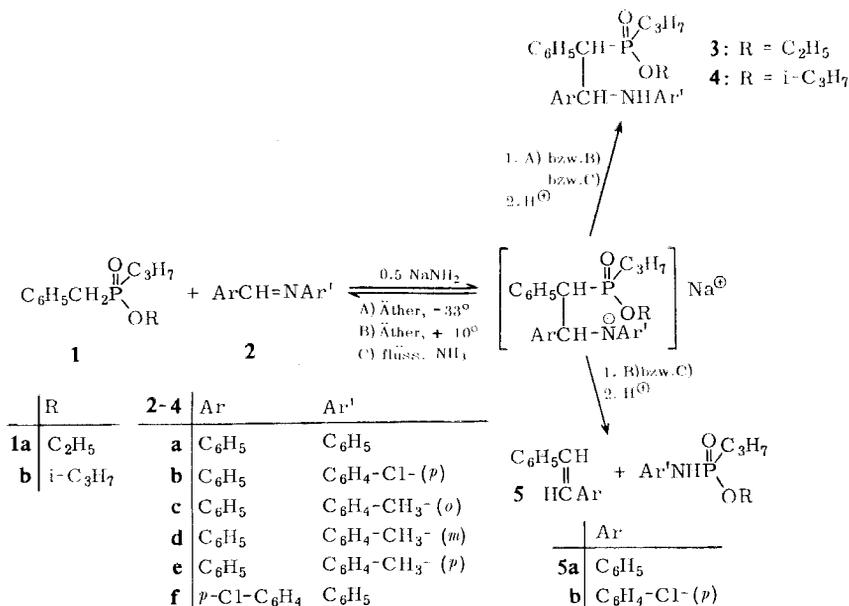
¹⁾ IV. Mittel.: M. Kirilov und J. Petrova, Tetrahedron Letters [London] 1970, 2129.

²⁾ M. Kirilov und J. Petrova, Chem. Ber. 101, 3467 (1968).

³⁾ M. Kirilov und J. Petrova, Chem. Ber. 103, 1047 (1970).

Ergebnisse

In Äther bei -33° und in Gegenwart von 0.5 Moläquiv. Natriumamid liefern **1a** und **1b** mit **2a** und **2c-f** als Anlagerungsprodukte die Äthyl- und Isopropylester der [2-Arylamino-1.2-diaryl-äthyl]-propyl-phosphinsäuren (**3a**, **3c-f** bzw. **4a**, **e**) in Ausbeuten von 20–81%. In Äther bei 10° dagegen, in geringem Umfang auch in flüssigem Ammoniak, tritt teilweise oder ausschließlich Olefinierung der zunächst gebildeten Produkte (als Natriumsalze) ein. So bilden z. B. **1a** und **2f** bei 10° lediglich *trans*-4-Chlor-stilben (**5b**) (Ausb. 16%, Tab. 1).



Auch bei der Umsetzung in Äther bei -33° ist in den Rohprodukten spurenweise Olefin dünnenschichtchromatographisch nachweisbar.

Die Struktur von **3a** und **3f** wird durch die IR-Spektren und die Olefinierung beim Kochen in Äther mit überschüssigem Natriumamid zu *trans*-Stilben (**5a**) bzw. *trans*-**5b** bestätigt.

Dünnenschichtchromatographisch wurde nachgewiesen, daß die Addukte **3** und **4** Diastereomeregemische sind. Nur **3f** ist ein nahezu reines Diastereomer. Durch Säulenchromatographie des bei 10° in Äther erhaltenen Rohprodukts **3a** wurden 10% *trans*-**5a**, 24% **3a** mit R_F 0.61 sowie ein Gemisch isoliert, aus dem durch mehrmalige Umkristallisation 3% des anderen Diastereomeren mit R_F 0.47 (an Silicagel) erhalten wurden. Nach den IR-Spektren der stark verdünnten (10^{-3} *m*) CCl₄-Lösungen ist dem Diastereomeren mit dem höheren R_F -Wert die *threo*-Konfiguration zuzuordnen, da bei diesem die Bande bei $\sim 3344/\text{cm}$ für die an der inneren Wasserstoffbrücke beteiligte NH-Gruppe eine wesentlich größere Fläche einnimmt als beim anderen Diastereomeren, wie dies auch bei den diastereomeren Addukten des *p*-Methylbenzylphosphonsäure-diäthylesters an **2a** beobachtet wurde³⁾.

Diskussion

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, begünstigt die Polarität des Mediums, vor allem aber die Temperaturerhöhung die Olefinierung, wobei sich die Ausbeuten an **3** und **4** wesentlich verringern. Andererseits liegen diese Ausbeuten (20–70%) unter sonst gleichen Bedingungen (Äther, 10°) bedeutend niedriger als die Ausbeuten an analogen Addukten der Benzylphosphonsäureester (52–88%)²⁾ (s. auch Tab. 2). Selbst bei Verlängerung der Reaktionszeit um das Vierfache bleibt die Ausbeute, z. B. an **3a** praktisch unverändert (46 gegenüber 45%).

Tab. 1. Ausbeuten (%) an **3**, **4** und **5** bei Umsetzung nach A), B) oder C)*) (0.5 Moläquiv. Natriumamid)

	R	Ar	Addukt 3 und 4			Olefin 5			
			Ar'	A)	B)	C)	A)	B)	C)
3a	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	72 ^{a)}	45 ^{a)}	19 ^{a)}	Spuren ^{b)}	10 ^{c)}	3 ^{c)}
b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	—	70 ^{a)}	—	—	b)	—
c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	58 ^{a)}	—	—	Spuren ^{b)}	—	—
d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>m</i>)	60 ^{d)}	—	—	Spuren ^{b)}	—	—
e	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	81 ^{a)}	20 ^{a)}	—	Spuren ^{b)}	b)	—
f	C ₂ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	47 ^{a)}	0	—	Spuren ^{b)}	16 ^{d)}	—
4a	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	74 ^{a)}	47 ^{a)}	—	Spuren ^{b)}	b)	—
e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	68 ^{a)}	29 ^{a)}	—	Spuren ^{b)}	b)	—

*) A) In Äther bei -33°; B) in Äther bei 10°; C) in flüssigem Ammoniak.

^{a)} Gewaschen mit Hexan/Äther.

^{b)} Dünnschichtchromatographisch im Rohprodukt nachgewiesen.

^{c)} Säulenchromatographisch isoliert.

^{d)} Durch Umkristallisation isoliert.

Tab. 2. Vergleich der Ausbeuten an Addukt aus **2** und Phosphonsäureester bzw. Phosphinsäureester (in jedem Versuch Zusatz von 0.5 Äquiv. NaNH₂)

Nr.	Ausgangsester	Schiff'sche Base	Äther, 10°		flüss. Ammoniak	
			Addukt (%)	Olefin (%)	Addukt (%)	Olefin (%)
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2a	69 ^{a),b)}	20 ^{b)}	58 ^{a)} , 56 ^{b)}	<1 ^{b)}
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2e	0	16 ^{c)}	—	—
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	2a	45 ^{a)}	10 ^{b)}	19 ^{a)} , 18 ^{b)}	3 ^{b)}
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	2e	20 ^{a)}	nicht quantitativ bestimmt	—	—

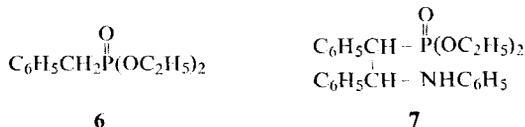
^{a)} Gewaschen mit Hexan/Äther.

^{b)} Säulenchromatographisch isoliert.

^{c)} Isoliert durch Umkristallisation.

Die im Vergleich zu den Phosphonsäureestern geringeren Ausbeuten bei den Phosphinsäureestern **1a** und **1b** scheinen nicht durch die geringere Reaktionsfähigkeit ihrer Carbanionen, sondern durch andere Faktoren bedingt zu sein, denn bei der gleichzeitigen Umsetzung von **1a** und Benzylphosphonsäure-diäthylester (**6**) mit **2**

erzielt man gerade entgegengesetzte Ergebnisse. So entsteht bei der Umsetzung von 1 Äquiv. **2a** mit einem Gemisch aus 1 Äquiv. **1a** und 1 Äquiv. **6**, vorher mit überschüssigem (4 Äquivv.) Natriumamid in Äther (zur Unterdrückung der Olefinierung bei 0° statt bei 10°) metalliert, in der Hauptsache das Phosphinat-Addukt **3a** mit einer unbedeutenden Beimischung von Phosphonat-Addukt **7** (2-Anilino-1,2-diphenyl-



äthanphosphonsäure-diäthylester). Das besagt, daß das Phosphinat-Carbanion nucleophiler ist als das Carbanion von **6**. Umgekehrt, beim Versuch unter denselben Bedingungen, aber mit nur 1 Äquiv. Natriumamid, das einem Gemisch aus sämtlichen Reaktanten (je 1 Äquiv.) zugesetzt wird, fällt das Phosphonat-Addukt **7** mit einer geringen Beimischung von **3a** an, woraus folgt, daß das Phosphonat-Carbanion sich schneller bildet, d. h. der Phosphonsäureester **6** also eine stärkere CH-Säure ist als der Phosphinsäureester **1a** (vgl. l. c.⁴⁾). Diese Ergebnisse scheinen sinnvoll, wenn man annimmt, daß die positive Ladung des Phosphoratoms im Phosphinat **1a** kleiner und daher das Carbanion weniger stabilisiert ist⁵⁾ als das des Phosphonats **6**; da die beiden Ester homomorph sind, dürften sterische Faktoren dabei keine wesentliche Rolle spielen. Unsere Annahme erscheint nicht unbegründet, wenn man ins Auge faßt, daß bei Verbindungen vom Typ $\text{Y}_3\text{P}=\text{O}$ der Wert der berechneten positiven Ladung des Phosphors Q_P als Funktion der Elektronegativität der Substituenten Y ein Minimum durchläuft⁶⁾. Diese Vorstellungen stehen in Einklang auch mit der beobachteten erschwerten Olefinierung mit dem Phosphinsäureester **1a** im Vergleich zum Phosphonsäureester **6** (Tab. 2, Nr. 2 und 4, ebenso 1 und 3 in Äther; in flüss. Ammoniak sind die Ergebnisse nicht eindeutig).

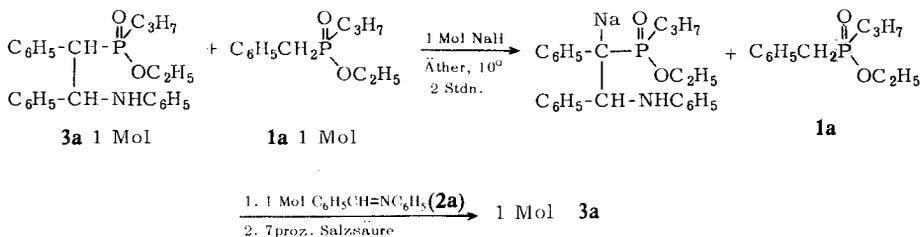
Mechanismus: In Analogie zu l. c.²⁾ (vgl. auch l. c.⁷⁾) müßten bei der Bildung der Addukte **3** und **4** sowohl das Natriumamid als auch deren ursprünglich gebildete Natriumsalze an der Metallierung der Ausgangsprodukte **1a** und **1b** beteiligt sein, denn in mehreren Fällen, namentlich in Äther bei -33° , überschreiten die Ausbeuten an **3** und **4** erheblich die 0,5 Äquivv. des eingesetzten Natriumamids (Tab. 1). Bei direkter Metallierung von **3a** mit Natriumhydrid und anschließender gleichzeitiger Behandlung mit **1a** und **2a** sowie Metallierung eines Gemisches aus **3a** und **1a** mit anschließender Behandlung mit **2a** ist jedoch ungeachtet der nahezu quantitativen Wasserstoffentwicklung im ersten Fall (Metallierung!) keine mengenmäßige Änderung von **3a** zu beobachten. Dies ist als ein Hinweis darauf anzusehen, daß **3a** eine stärkere CH-Säure ist als **1a** und daß die Metallierung von **3a** nicht am Stickstoffatom, sondern am α -Kohlenstoffatom verwirklicht wird:

⁴⁾ L. Horner, W. Klink und H. Hoffmann, Chem. Ber. **96**, 3133 (1963).

⁵⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, A Series of Monographs in Org. Chemistry, Vol. 7, S. 8--14, 207, Academic Press, New York-London.

⁶⁾ E. L. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **85**, 161 (1963).

⁷⁾ E. Simova und B. Kurtev, Communic. Dept. Chem., Bulg. Acad. Sci. **3**, (1970), im Druck.



Die Metallierung mit Phenylnatrium unter denselben Bedingungen erfolgt, vielleicht wegen des großen Umfangs des Phenyl-Anions⁸⁾, offenbar am Stickstoffatom, worauf die Bildung von *trans*-Stilben (etwa 35%, bezogen auf eingesetztes **3a**) hindeutet. Diese Angaben können zwar als ein gewisser Hinweis angesehen werden, nicht aber als ein zuverlässiger direkter Beweis für die intermediäre Beteiligung des Na-Derivats von **3a** an der Metallierung des Ausgangs-**1a** bei der vorstehenden Reaktion.

Beschreibung der Versuche

Der dünnschichtchromatographische Nachweis von Olefinen erfolgte an Silicagel mit Petroläther (Fraktion 40–60°), bei den diastereomeren Addukten hingegen mit absol. Benzol/Äther.

I. Umsetzung der Propylbenzylphosphinsäureester **1** mit Schiff'schen Basen **2**

Allgemeine Arbeitsvorschriften (vgl. I. c.³⁾)

A) *In Äther bei –33°*: Bei –33° (Badflüssigkeit Ammoniak) werden unter Rühren 5 mMol *Phosphinsäureester 1* und 5 mMol *Schiff'sche Base 2* in 3 ccm absol. Äther mit 2.5 mMol *Natriumamid*³⁾ versetzt. Nach der in 1½–3 Stdn. eintretenden Erstarrung läßt man noch 1 Stde. stehen, hydrolysiert dann bei –33° mit 7proz. *Salzsäure*, filtriert ab und wäscht mit Wasser neutral (in manchen Fällen zuletzt mit heißem Wasser) (Tab. 1).

B) *In Äther bei +10°*: 5 mMol *Phosphinsäureester 1*, 5 mMol *Schiff'sche Base 2* und 0.5 ccm absol. Äther werden bei 10° gerührt und portionsweise mit 2.5 mMol *Natriumamid*³⁾ versetzt. Man rührt bei derselben Temperatur bis zur Erstarrung (25 Min.–3½ Stdn.), läßt 1 Stde. stehen, hydrolysiert mit 7proz. *Salzsäure*, filtriert ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser neutral (in manchen Fällen zuletzt mit heißem Wasser) (Tab. 1).

C) *In flüssigem Ammoniak*: Zu 10 mMol frisch bereitetem *Natriumamid* in etwa 250 ccm flüss. Ammoniak werden 20 mMol *Phosphinsäureester 1* und nach 1stdg. Rühren 20 mMol *Schiff'sche Base 2* in 5 ccm absol. Äther gegeben. Nach weiterem 2½stdg. Rühren setzt man 1.2 g *NH₄Cl* hinzu, vertreibt das Ammoniak, fügt 20 ccm Eiswasser zu, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral (Tab. 1).

⁸⁾ Es ist gleichgültig, ob an der Metallierung ein Phenyl-Anion oder ein anderes bei der teilweisen Zersetzung des Phenylnatriums durch den Äther entstandenes Anion beteiligt ist, da sein Umfang stets größer als der des Hydrid-Anions ist. Vorausgesetzt, daß seine Basizität zur Protonenabspaltung sowohl am C-Atom als auch am N-Atom ausreicht, scheint der Umfang des Anions in diesem Fall für die Angriffsstelle von ausschlaggebender Bedeutung zu sein.

[2-Anilino-1,2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (3a)

a) Aus 1.13 g (5 mMol) *Propyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester* (1a), 0.90 g (5 mMol) *N-Benzyliden-anilin* (2a) und 0.10 g (2.5 mMol) *Natriumamid* gewinnt man nach Methode B) in 1½ Stdn. 1.20 g eines Rohprodukts mit Schmp. 168–175°, das nach Behandlung mit 10 ccm Hexan/Äther (1 : 2) 0.90 g (45%) 3a mit Schmp. 181–183° liefert. Reinschmp. (aus Äthanol) 186–188°, Ausb. 0.72 g (35%).

C₂₅H₃₀NO₂P (407.5) Ber. C 73.68 H 7.42 P 7.60 Gef. C 73.70 H 7.28 P 7.49

IR (Nujol): 1198, 3360, 3420/cm (Infl.).

b) Reaktanten, Mengenverhältnisse und Methode wie vorstehend. In 6 Stdn. entstehen 1.17 g eines bei 165–175° schmelzenden Rohprodukts, das nach Behandlung mit Hexan/Äther (1 : 2) 0.94 g (46%) 3a vom Schmp. 181–184° liefert.

c) Aus 2.26 g (10 mMol) 1a, 1.81 g (10 mMol) 2a und 0.20 g (5 mMol) *Natriumamid* in 1 ccm absol. Äther erhält man nach Methode B) in 90 Min. 2.4 g Rohprodukt vom Schmp. 167–177°. 2.0 g von diesem ergeben bei der Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. II, nach *Brockmann*) mit Petroläther als Eluens 0.15 g (10%, bezogen auf 1a) *trans-Stilben* (5a) mit Schmp. 123–124°, mit Äther/Petroläther (2 : 1) hingegen 0.80 g (24%, bezogen auf 1a) *threo-3a* vom Schmp. 169–170°. Reinschmp. (aus Äthanol) 170 bis 171°, R_F 0.61.

C₂₅H₃₀NO₂P (407.5) Ber. C 73.68 H 7.42 Gef. C 74.05 H 7.72

IR (10⁻³ m in CCl₄): 3344/cm.

Aus dem Rückstand der mit Aceton eluierten Fraktion schließlich werden nach Umkristallisation aus Benzol und dann aus Äthanol 0.1 g (3%, bezogen auf 1a) des chromatographisch nahezu reinen *erythro-3a* vom Schmp. 185–186° isoliert. R_F 0.47. Gef. C 73.85 H 7.72.

IR (10⁻³ m in CCl₄): 3341/cm.

d) Aus 1.13 g 1a, 0.90 g 2a und 0.10 g *NaNH₂* in 3 ccm absol. Äther entstehen nach Methode A) innerhalb von 4 Stdn. 1.60 g Rohprodukt vom Schmp. 168–174°, daraus nach Behandlung mit Hexan/Äther (1:1) 1.47 g (72%) 3a mit Schmp. 175–180°. Aus Äthanol 1.18 g (58%) mit Schmp. 184–186°.

e) 4.52 g (20 mMol) 1a, 3.62 g (20 mMol) 2a und *NaNH₂* (erhalten aus 0.23 g Na) liefern nach Methode C 1.8 g Rohprodukt mit Schmp. 145–160°. Von diesem ergeben 0.90 g nach Behandlung mit Hexan/Äther (1:1) 0.77 g (19%, bezogen auf 1a) 3a mit Schmp. 152–166°, aus Äthanol 172–174°. 0.90 g Rohprodukt ergeben bei der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Petroläther als Eluens 0.045 g (3%, bezogen auf 1a) *trans-Stilben* (5a) mit Schmp. 123–124°, mit Chloroform hingegen 0.75 g (18%) 3a mit Schmp. 158–163°.

[2-(4-Chlor-anilino)-1,2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (3b): Aus 2.26 g (10 mMol) 1a, 2.17 g (10 mMol) *p-Chlor-N-Benzyliden-anilin* (2b) und 0.20 g (5 mMol) *NaNH₂* in 2 ccm absol. Äther gewinnt man nach Methode B) innerhalb von 85 Min. 3.63 g Rohprodukt mit Schmp. 162–165°, das nach Behandlung mit heißem Wasser und Hexan/Äther 3.10 g (70%) 3b mit Schmp. 198–200° liefert (unverändert aus Äthanol).

C₂₅H₂₉ClNO₂P (441.9) Ber. C 67.94 H 6.61 P 7.01 Gef. C 68.05 H 6.80 P 7.40

[2-*o*-Toluidino-1,2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (3c): Aus 2.26 g 1a, 1.95 g (10 mMol) *N-Benzyliden-*o*-toluidin* (2c) und 0.20 g *NaNH₂* in 6 ccm absol. Äther entstehen nach Methode A) in 4½ Stdn. 2.90 g Rohprodukt mit Schmp. 155–163°, nach

Behandlung mit Heißwasser und Hexan/Äther 2.44 g (58%) **3c**, Schmp. 174–176° (unverändert aus Benzol bzw. Äther).

$C_{26}H_{32}NO_2P$ (421.5) Ber. C 74.08 H 7.65 P 7.34 Gef. C 73.88 H 7.68 P 7.51

[2-*m*-Toluidino-1.2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (**3d**): 2.26 g **1a**, 1.95 g *N*-Benzyliden-*m*-toluidin (**2d**) und 0.20 g $NaNH_2$ in 6 ccm absol. Äther ergeben nach Methode A) in 4 Stdn. 3.40 g Rohprodukt vom Schmp. 153–160°. Nach Waschen mit Hexan/Äther aus Äthanol Ausb. an **3d** 2.52 g (60%), Schmp. 167–169°. Reinschmp. (aus Äthanol und Äther) 170–172°.

$C_{26}H_{32}NO_2P$ (421.5) Ber. C 74.08 H 7.65 P 7.34 Gef. C 74.22 H 7.83 P 7.05

[2-*p*-Toluidino-1.2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (**3e**)

a) Nach Methode A) werden aus 1.13 g **1a**, 0.98 g *N*-Benzyliden-*p*-toluidin (**2e**) und 0.10 g $NaNH_2$ in 4 Stdn. 2.10 g Rohprodukt mit Schmp. 155–160° gewonnen; nach Behandlung mit heißem Wasser und Hexan/Äther 1.70 g (81%) **3e**, Schmp. 174–176°.

$C_{26}H_{32}NO_2P$ (421.5) Ber. C 74.08 H 7.65 P 7.34 Gef. C 73.90 H 7.79 P 7.27

IR (Nujol): 1199, 3360, 3400/cm (Infl.).

b) Nach Methode B) erhält man wie vorstehend in 4½ Stdn. 0.45 g Rohprodukt, nach Waschen mit Hexan/Äther 0.42 g (20%) **3e**, Schmp. 161–163°. Aus Äthanol 0.37 g (18%), Schmp. 173–175°.

[2-*Anilino-1-phenyl-2-(4-chlor-phenyl)-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (3f)*

a) Nach Methode A) aus 1.13 g **1a**, 1.08 g *N*-[4-Chlor-benzyliden]-anilin (**2f**) und 0.10 g $NaNH_2$ werden innerhalb von 2½ Stdn. 1.30 g Rohprodukt gewonnen, nach Waschen mit heißem Wasser, Hexan und Äther 1.04 g (47%), Schmp. 160–162°; aus Benzol/Äther Ausb. an dem bei 166–168° schmelzenden Gemisch aus *threo*- und *erythro*-**3f** 0.44 g (R_F -Werte 0.72 bzw. 0.63). Aus Äther und dann aus Äthanol 0.33 g (15%) des Diastereomeren mit R_F 0.72 und Schmp. 173–175°.

$C_{25}H_{29}ClNO_2P$ (441.9) Ber. C 67.94 H 6.61 P 7.01 Gef. C 68.10 H 6.84 P 6.33

b) Nach Methode B) ergeben 2.26 g **1a**, 2.17 g **2f** und 0.20 g $NaNH_2$ in 1½ Stdn. 0.60 g Rohprodukt vom Schmp. 117–123° und nach Umkristallisieren aus konz. Essigsäure 0.34 g (16%) *trans*-4-Chlor-stilben (**5b**) mit Schmp. und Misch-Schmp. 125–127°.

$C_{14}H_{11}Cl$ (214.7) Ber. Cl 16.51 Gef. Cl 16.48

[2-*Anilino-1.2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-isopropylester (4a)*

a) 1.20 g (5 mMol) **1b**, 0.90 g **2a** und 0.10 g $NaNH_2$ ergeben nach Methode B) innerhalb von 70 Min. nach Waschen mit Hexan/Äther 1.0 g (47%) **4a** mit Schmp. 184–186°. Reinschmp. (zweimal aus Äthanol) 192–194°.

$C_{26}H_{32}NO_2P$ (421.5) Ber. C 74.08 H 7.65 P 7.34 Gef. C 74.22 H 7.98 P 7.38

Bei weiterer Umkristallisation aus Äthanol steigt der Schmp. des Diastereomerenmisches auf 204–206°.

IR (Nujol): 1210, 1252, 3330 und 3370, 3450/cm.

b) Nach Methode A) gewinnt man aus denselben Reaktantenmengen wie vorstehend in 2½ Stdn. 1.70 g Rohprodukt, nach Waschen mit heißem Wasser, Hexan und Äther 1.56 g (74%) **4a**, Schmp. 175–177°. Aus Benzol/Äther 1.25 g (59%) mit Schmp. 180–182°, Reinschmp. (aus Äther) 190–192°.

[2-*p*-Toluidino-1,2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-isopropylester (**4e**)

a) Aus 1.20 g **1b**, 0.98 g **2e** und 0.10 g NaNH_2 werden nach Methode B) in 3 Stdn. nach Waschen mit Hexan/Äther 0.63 g (29%) **4e** mit Schmp. 170–172° gewonnen. Reinschmp. (dreimal aus Äthanol) 175–177°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{P}$ (435.6) Ber. C 74.45 H 7.86 P 7.11 Gef. C 75.03 H 8.09 P 7.35

b) Nach Methode A) erhält man aus denselben Reaktantenmengen wie vorstehend in $3\frac{1}{2}$ Stdn. nach Waschen mit Hexan/Äther 1.49 g (68%) **4e** mit Schmp. 169–172°. Reinschmp. (zweimal aus Äther) 176–178°.

II. Umwandlung von Addukten in Olefine

trans-Stilben (**5a**) aus [2-Anilino-1,2-diphenyl-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (**3a**): Eine Suspension aus 0.70 g (1.7 mMol) **3a** mit Schmp. 185–187° und 0.10 g (2.5 mMol) NaNH_2 in 4 ccm absol. Äther wird 40 Min. bis zur Auflösung gekocht, der Äther entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.20 g (65%) **5a** vom Schmp. 122 bis 123° und Misch-Schmp. 122–124°.

trans-4-Chlor-stilben (**5b**) aus [2-Anilino-1-phenyl-2-(4-chlor-phenyl)-äthyl]-propyl-phosphinsäure-äthylester (**3f**): Analog werden aus 0.30 g (0.67 mMol) **3f** und 0.03 g (0.67 mMol) NaNH_2 0.045 g (30%) **5b** vom Schmp. und Misch-Schmp. 126–127° (aus Äthanol und dann aus Essigsäure) gewonnen.

III. Versuche mit Benzylphosphonsäure-diäthylester (**6**) und **2a**

a) 2.28 g (10 mMol) **6**, 1.81 g (10 mMol) **2a** und 0.20 g (5 mMol) NaNH_2 ergeben nach Methode B) in 65 Min. 3.50 g Rohprodukt mit Schmp. 162–170° (Schmelzbeginn bei 118°). 1.0 g dieses Produkts liefert nach Waschen mit Hexan 0.80 g (69%) 2-Anilino-1,2-diphenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**7**) mit Schmp. 167–170°, aus Äthanol 172–174° (Lit.²⁾: 175–176°). Bei der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid liefert 1.0 g desselben Produkts 0.105 g (20%) *trans*-Stilben (**5a**) vom Schmp. 123–124° und 0.80 g (69%) Addukt mit Schmp. 168–170°.

b) 4.56 g **6**, 3.62 g **2a** und NaNH_2 (erhalten aus 0.23 g *Na* in etwa 250 ccm flüss. Ammoniak) ergeben nach Methode C) in $2\frac{1}{2}$ Stdn. 5.1 g (62%) Addukt mit Schmp. 166–168°. 1.0 g Addukt liefert bei der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid 0.005 g (<1%) *trans*-**5a** mit Schmp. 122–124° und 0.90 g (56%) Addukt mit Schmp. 175–176°. 1.0 g des Rohprodukts liefert nach Waschen mit Hexan 0.93 g (58%) Addukt vom Schmp. 174–176°.

IV. Gleichzeitige Umsetzung von **1a** und **6** mit **2a**

a) Zum Natriumamid (erhalten aus 0.12 g *Na* in flüss. Ammoniak) werden nach Ersetzen des Ammoniaks durch 1 ccm absol. Äther bei 0° 1.14 g (5 mMol) **6**, 1.13 g (5 mMol) **1a** und 0.90 g (5 mMol) **2a** gegeben. Nach 3stdg. Rühren wird mit 7proz. Salzsäure hydrolysiert. Das Rohprodukt (0.70 g mit Schmp. 100–120°) ist 2-Anilino-1,2-diphenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**7**) mit unbedeutender Beimischung von Phosphinat-Addukt **3a** und *trans*-Stilben (**5a**) (auf Dünnschicht-Silicagel). Nach Waschen mit Heptan/Äther aus Äthanol 0.44 g (22%) chromatographisch reines **7** mit Schmp. 173–174°.

b) Eine Mischung aus 1.14 g **6** und 1.13 g **1a** in 1 ccm absol. Äther wird mit 0.80 g (20 mMol) NaNH_2 versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird auf 0° gekühlt, mit 0.90 g **2a** in 1 ccm absol. Äther versetzt (Erstarrung in 30 Min.), 1 weitere Stde. bei 0° stengelassen und dann mit 7proz. Salzsäure hydrolysiert. Ausb. an Rohprodukt mit Schmelzbereich

150–170° (**3a** mit dünnschichtchromatographisch nachweisbarer Beimischung von **7**) 1.2 g. Nach Waschen mit Äther/Heptan aus Äthanol 0.86 g (42%) **3a** mit Schmp. 180–182° mit Spuren von **7** (dünnschichtchromatographisch nachweisbar).

V. Versuche über den Reaktionsmechanismus

a) 1.60 g (3.9 mMol) **3a** vom Schmp. 195–196° in 3 ccm absol. Äther werden bei 10° mit 94 mg (3.9 mMol) *NaH* versetzt. Der entweichende *Wasserstoff* (81 ccm bei 20°, d. h. etwa 90%) wird unter wasserfreiem Heptan gesammelt. Daraufhin werden 0.88 g (3.9 mMol) **1a** und nach 2stdg. Rühren bei 10° noch 0.71 g (3.9 mMol) **2a** in 2.5 ccm absol. Äther zugesetzt. Nach Hydrolysieren mit 7proz. *Salzsäure* und Vertreiben des Äthers wird der Rest mit Wasser neutral gewaschen. Ausb. 1.60 g **3a** mit Schmp. 194–196°.

b) Zu 94 mg *NaH* werden bei 10° zugleich 1.60 g **3a** mit Schmp. 194–196° und 0.88 g **1a** in 3 ccm absol. Äther gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei 10° werden noch 0.71 g **2a** in 2.5 ccm absol. Äther zugesetzt, daraufhin noch 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. gerührt, hydrolysiert und wie vorstehend weiter behandelt. Ausb. 1.60 g **3a** vom Schmp. 194–196°.

c) Zu *Phenylnatrium* — erhalten aus 0.12 g *Na* und 0.28 g (2.5 mMol) *Chlorbenzol* in 3 ccm absol. Benzol⁹⁾ — werden nach Ersatz des Benzols durch 2 ccm absol. Äther bei 10° 1.13 g (5 mMol) **1a** und 1.02 g (2.5 mMol) **3a** vom Schmp. 190–193° gegeben. Man rührt 3 Stdn. bis zum Verschwinden des Phenylnatrium-Niederschlags, setzt bei 10° 0.90 g (5 mMol) **2a** zu, rührt noch 2 $\frac{1}{2}$ Stdn., fügt 1 ccm Methanol und darauf 10 ccm 7proz. *Salzsäure* hinzu, filtriert ab und wäscht den Niederschlag neutral. Rohausb. 1.02 g **3a** mit Schmp. 160–180°, nach Auswaschen mit Äther 0.70 g (69%) vom Schmp. 185–188°. Aus dem wäßrigen und ätherischen Filtrat werden 1.1 g Substanz isoliert, die bei der Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid bei Elution mit Petroläther 0.16 g (36%) *trans-Stilben* (**5a**) vom Schmp. 120–122° liefern.

⁹⁾ A. Lüttringhaus und G. v. Sääf, Liebigs Ann. Chem. **542**, 241 (1939).