

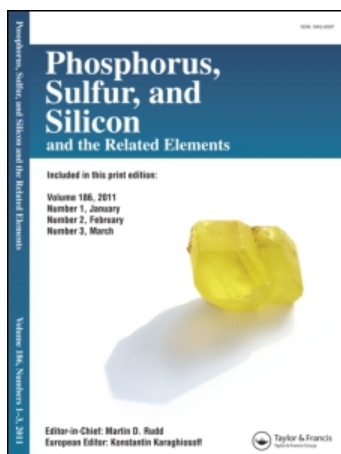
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 101¹ TERTIÄRE PHOSPHINE MIT ORTHO-ALKOXYPHENYL-GRUPPEN Synthese und Eigenschaften

L. Horner^a; G. Simons^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, L. and Simons, G.(1983) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 101¹ TERTIÄRE PHOSPHINE MIT ORTHO-ALKOXYPHENYL-GRUPPEN Synthese und Eigenschaften', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 2, 189 — 209

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075942

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075942>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 101¹ TERTIÄRE PHOSPHINE MIT ORTHO- ALKOXYPHENYL-GRUPPEN Synthese und Eigenschaften

L. HORNER und G. SIMONS

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg
18-20, D-6500 Mainz*

(Received August 16, 1982)

Alkylphenylethers, ortho-lithiated in good yields, are transformed according to scheme (1) to the triarylphosphines ArPPh_2 , Ar_2PPh and Ar_3P (Ar contains in all cases an ortho-alkoxy group) (Table 1).

Hydroquinonedialkylethers can be lithiated twice, forming the compounds **102** and **103**.

Table 2 summarizes some arylalkylethers (**71–101**) which were lithiated; table 7 presents 12 new arylalkylethers. The syntheses of triarylphosphines with one or two bulky groups (**105–110**) and of triarylphosphines with one or two 3,4-dialkoxyphenyl groups (**111–114**) are reported.

The ^{31}P -spectra of the compounds prepared are discussed with respect to the validity of the Tolman-rule.

Alkylphenylether werden in guten Ausbeuten ortho-lithiiert und nach (1) in die Triarylphosphine ArPPh_2 , Ar_2PPh und Ar_3P überführt. (Ar enthält immer eine ortho-ständige Alkoxygruppe) (Tabelle 1).

Bei Hydrochinondialkylethern werden auch Zweifachlithiierungen beobachtet, **102** und **103**.

Tabelle 2 zeigt die zur Lithiierung hergestellten Arylalkylether (**71–101**); Tabelle 7 orientiert über die Synthese von 12 neuen Arylalkylethern.

Triarylphosphine mit ein bzw. zwei raumerfüllenden Gruppen (**105–110**) sowie Triarylphosphine mit ein bzw. zwei 3,4-Dialkoxyphenylgruppen (**111–114**) wurden synthetisiert.

Die ^{31}P -Spektren der hergestellten Verbindungen werden diskutiert und die Gültigkeit der Tolman-Regel überprüft.

Die Homogenhydrierung prochiraler Olefine mit Rhodium(I)-Komplexen unter Mitwirkung chiraler Phosphine als Co-Katalysatoren ist ein eindrucksvolles Beispiel aus dem Bereich der asymmetrischen Synthese, die mit optischen Ausbeuten (o.p.) bis nahe 100% ablaufen kann. Einen hervorragenden Einblick in den derzeitigen Stand dieses Forschungsgebietes vermittelt eine Anfang 1981 erschienene Zusammenfassung von Caplar, Comisso und Šunjić.²

Am Anfang dieser Entwicklung standen Versuche mit optisch aktivem Methylphenyl-propyl-phosphin, die unabhängig an der Universität Mainz³ und in St. Louis, Monsanto,⁴ durchgeführt wurden.

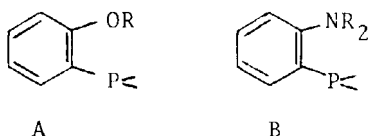
Die optischen Ausbeuten dieser ersten Versuche mit α -Ethylstyrol³ und α -Phenylacrylsäure⁴ als Substrate waren noch recht bescheiden (optische Ausbeute 10–15%).

Einen entscheidenden Durchbruch eröffnete die zufällige Beobachtung von Knowles, Sabacky und Vineyard,⁵ daß der Einbau einer Methoxygruppe in ortho-Stellung zum chiralen Phosphor (Beispiel: *o*-Anisyl-cyclohexyl-methylphosphin) die optische Ausbeute bei der Homogenhydrierung von *Z*- α -Acetaminosäure wesentlich ansteigen läßt.

Ein weiteres Beispiel, welches die stimulierende Wirkung *o*-ständiger OCH_3 -Gruppen überzeugend demonstriert, ist DIPAMP (1,2-Bis[2-methoxyphenylphenylphosphino] ethan),⁶ das technisch als Co-Katalysator bei der Synthese von L-DOPA eine entscheidende Rolle spielt. (Optische Ausbeute 94%!).

In eigenen Versuchen haben wir 1978 gezeigt,⁷ daß der Einbau einer Dimethylaminogruppe in die ortho-Stellung eines am chiralen Phosphor stehenden Phenylrestes die optische Induktion ebenfalls günstig beeinflußt—manchmal stärker als die OCH₃-Gruppe. Umso mehr überrascht, daß bis heute noch keine experimentell abgestützten Vorstellungen über die Wirkung von OCH₃—bzw. N(CH₃)₂-Gruppen in ortho-Stellung eines am Phosphor als Chiralitätszentrum gebundenen Phenylrestes vorhanden sind. Eine Ursache für diese Wissenslücke dürfte die schwierige präparative Zugänglichkeit geeigneter Modellverbindungen sein.

In der vorliegenden und den nachfolgenden Mitteilungen werden Wege aufgezeigt, wie Verbindungen vom Typ A bzw. Typ B relativ leicht hergestellt werden können.



DIE ORTHO-LITHIIERUNG ALS PRÄPARATIVE METHODE

Gilman⁸ und Wittig⁹ beobachteten zufällig, daß lithiumorganische Verbindungen mit dem ortho-ständigen Wasserstoff in Anisol und Anisolderivaten im Sinne einer Transprotonierungsreaktion (= ortho-Lithiierung) reagieren können:



Die ersten präparativen Konsequenzen aus dieser überraschenden Reaktion zogen 1939 E. Müller und T. Toepel.¹⁰ Über einige wenige *o*-Lithiierungen wurden 1940¹¹ und 1964¹² berichtet, aber immer unter Verwendung einer Ether- oder Ether-Pentan-Lösung. Dieser Reaktionstyp gewann in der Folgezeit zunehmend an Bedeutung, wie eine Reihe von Zusammenfassungen lehrt,^{13,14,15,16} ohne daß ein überzeugender präparativer Durchbruch gelungen wäre. Viele Modellreaktionen begnügen sich mit einer gaschromatographisch-analytischen Identifizierung der Reaktionsprodukte. Die in der Literatur empfohlenen Lösungsmittel: THF und Diethylether, haben den Nachteil, daß sich Lithiumorganyle, z.B. *n*-Butyl-lithium (BuLi), relativ rasch zersetzen.^{17,18} In *n*-Hexan, in welchem die Lithiumorganyle als Oligomere noch weitgehend unbekannter Struktur vorliegen, läuft dagegen die Zersetzung nur langsam ab. Diese Reaktionsträgheit kann überwunden werden: (a) durch Umsetzung bei 42°C und (b) durch Zusatz molekularer Mengen an Tetramethylethylendiamin (TMEDA).^{19,20}

In Gegenwart von TMEDA läuft die ortho-Lithiierung von Arylalkylethern und tert. Arylalkylaminen beschleunigt ab.

LITHIIERUNGSSTUDIEN MIT MONO-, DI- UND TRI-ALKOXYBENZOLEN

Ortho-Lithiierungen von Anisol, Veratrol, Hydrochinondimethylether, Resorcin-dimethylether und einigen Trimethoxybenzolen wurden in der Vergangenheit wie-

derholt beschrieben.¹⁶ Beispiele für die Lithiierung von Arylalkylethern (alkyl $\neq$ methyl) fehlen aber praktisch vollständig. Hierbei interessierten folgende Fragen:

(a) Ist die jeweils gebildete Aryllithium-Verbindung ausreichend stabil, so daß Folgereaktionen mit befriedigenden Ausbeuten durchgeführt werden können?

(b) Wird die Aryl-alkylether-Bindung aufgespalten, wie dies von offenkettigen und cyclischen Dialkylethern bekannt ist?

(c) Verläuft die ortho-Lithiierung mit einer für die praktische Synthese ausreichenden Geschwindigkeit?

Normalerweise weist man Lithiumorganyle durch Umsetzung mit CO_2 (Bildung von Carbonsäuren) oder Ketonen (Bildung von tert. Alkoholen) nach. Im vorliegenden Fall wurden die Aryl-lithium-Verbindungen durch Umsetzung (a) mit Diphenylchlorphosphin, (b) mit Phenyldichlorphosphin und (c) mit Phosphortrichlorid abgefangen. Es entstehen immer tertiäre Phosphine mit steigendem Einbau von ortho-Alkoxyphenylresten.

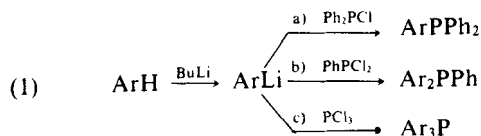


Tabelle 1 gibt einen Überblick über die nach (1) hergestellten tertiären Phosphine.

Tabelle 1 zeigt:

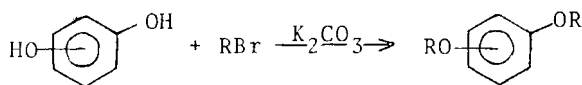
(a) Bei der Umsetzung von *n*-BuLi tritt keine merkliche Zersetzung der Alkyl-aryl-ether-Bindung auf.

(b) Die nach Schema (1) hergestellten Verbindungen können häufig in guten Ausbeuten isoliert werden. Dabei variieren die Reaktionszeiten zwischen Minuten und Tagen und müssen jeweils individuell eingestellt werden.

HERSTELLUNG DER IN TABELLE 1 ALS AUSGANGSKOMPONENTEN EINGESETZTEN ARYLALKYLETHER

Die Methylether sind durch Umsetzung mit Dimethylsulfat leicht zugänglich; der Phloroglucintrimethylether mit schlechteren Ausbeuten.

1,2,4-Trimethoxybenzol wurde aus Vanillin hergestellt. Als recht leistungsfähig erwies sich die Umsetzung von Mono-, Di- und Triphenolen mit Alkylbromiden in Gegenwart von festem Kaliumcarbonat.

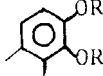
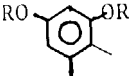


Die Reaktionszeit variierte zwischen Stunden und Tagen. Die beste Methode zur Herstellung der Aryl-tert-butylether bestand in der Umsetzung der Phenole mit Isobuten in Gegenwart katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure bei 60–70°C in Petrolether.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die zur Lithiierung hergestellten Arylalkylether.

TABELLE I

Zusammenstellung der nach (1) hergestellten tertiären Phosphine (Ausbeuten in Klammern)

R =	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	<i>s</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	
	1 (79)	2 (49)	3 (70)	4 (61)				5 (41)	a
	6 (55)	7 (72)	8 (51)	9 (59)					b
	10 (49)								c
	11 (61)	12 (81)	13 (53)	14 (58)	15 (42)	16 (23)	17 (31)	18 (49)	a
	19 (69)	20 (72)	21 (60)	22 (55)	23 (61)	24 (42)	25 (38)		b
	26 (65)	27 (55)	28 (48)	29 (45)	30 (69)	31 (56)	32 (59)		a
	33 (70)	34 (42)	35 (51)	36 (39)	37 (64)	38 (59)	39 (41)		b
	40 (49)	41 (53)	42 (39)	43 (36)	44 (48)	45 (43)	46 (39)		c
	47 (49)	48 (55)	49 (61)	50 (39)	51 (60)	52 (48)	53 (42)		a
	54 (65)	55 (56)	56 (48)	57 (31)	58 (43)	59 (29)	60 (33)		b
	61 (55)		62 (33)						c
	63 (45)	64 (61)	65 (59)	66 (41)					a
		67 (59)	68 (48)						b
	69 (35)								a
	70 (68)								a

ZWEIFACH-LITHIIERUNGEN VON ALKYL-ARYLEETHERN

Bei der Umsetzung von Hydrochinon-di-tert.-butylether **95** ($R = t\text{-Bu}$) mit $n\text{-BuLi}$ im Verhältnis 1:1, gefolgt von der Zugabe von einem Moläquivalent Diphenylchlorphosphin erhält man nur das bis-Phosphin **102**.

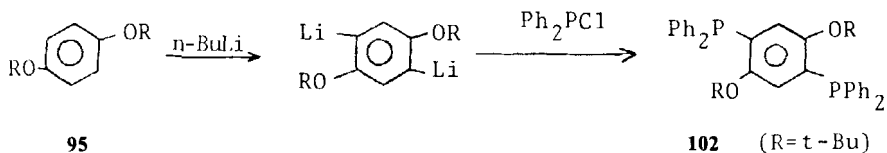
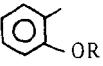
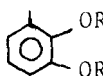
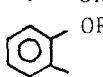
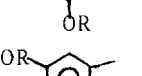
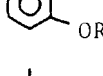
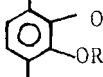
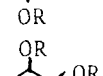
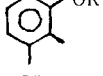
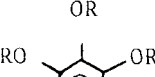
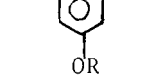


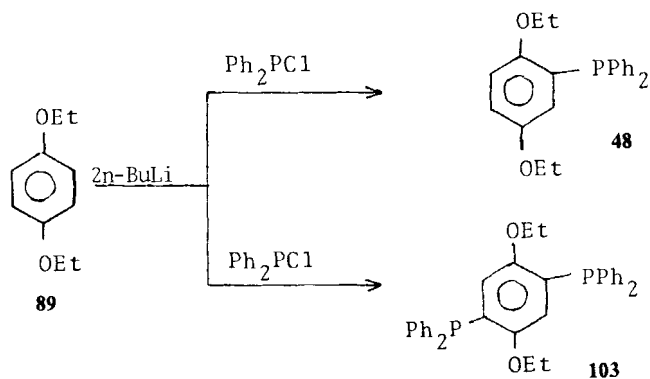
TABELLE 2

Zusammenstellung der zur ortho-Lithierung eingesetzten Alkyl-arylether (Ausb. in Klammern)

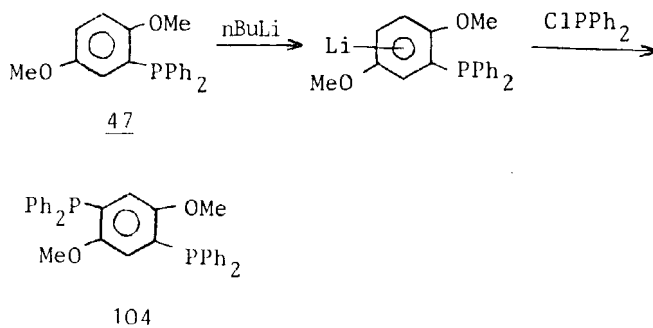
	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	<i>s</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
			71 (88)	72 (88)				73 (21)
		74 (86)	75 (70)	76 (48)	77 (60)	78 (42)	79 (44)	80 (36)
	81 (73)	82 (70)	83 (54)	84 (53)	85 (60)	86 (48)	87 (45)	
	88 (85)	89 (72)	90 (65)	91 (63)	92 (67)	93 (30)	94 (42)	95 (54)
								
	96 (93)	97 (75)	98 (71)	99 (57)				
								
	100 (51)							
								
								
	101 (70)							

Hydrochinondiethylether (R = Et) **89** liefert mit 2 mol *n*-BuLi das Monophosphin **48** als Hauptprodukt, in 30% aber auch das bis-Phosphin **103**.

Die Verbindungen **48** und **103** können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.



Das bis-Phosphin der wahrscheinlichen Struktur **104** kann auch durch weitere Lithiierung von 2,5-Dimethoxyphenyl-diphenyl-phosphin **47** mit *n*-BuLi unter Standardbedingungen und anschließende Behandlung mit Diphenylchlorphosphin erhalten werden.



TRIARYLPHOSPHINE MIT EIN ODER ZWEI RÄUMLICH ANSPRUCHSVOLLEN LIGANDEN

Im Zusammenhang mit Hydrierstudien an Rhodium(I)-Phosphin-Komplexen sollte geprüft werden, welchen Einfluß in Triarylphosphinen ein oder zwei Phenylreste mit Alkylgruppen in ortho-Stellung zur P—C-Verknüpfung oder α - bzw. β -verknüpfte Naphthylreste auf den Hydrierverlauf ausüben. Die Triarylphosphine $\text{PAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ **105** bis **110** wurden nach konventionellen Methoden hergestellt, d.h. die Grignard-Verbindungen von Arylbromiden wurden mit Phenyldichlorphosphin bzw. Diphenylchlorphosphin umgesetzt.

Folgende Verbindungen wurden aufgebaut:

Ar^1	Ar^2	Ar^3	
Ph	Ph	2-Methylphenyl	105
Ph	Ph	2-Ethylphenyl	106
Ph	Ph	1-Naphthyl	107
Ph	Ph	2-Naphthyl	108
Ph	2-Methyl-phenyl	2-Methyl-phenyl	109
Ph	2-Ethyl-phenyl	2-Ethyl-phenyl	110

In gleicher Weise wurden die Triarylphosphine $\text{PAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ **111** bis **114** mit Dialkoxgruppen in 3,4-Stellung synthetisiert, die nicht durch ortho-Lithiierung zugänglich sind.

Ar^1	Ar^2	Ar^3	
Ph	Ph	3,4-Dimethoxy-phenyl	111
Ph	Ph	3,4-Diethoxy-phenyl	112
Ph	Ph	3,4-Di- <i>n</i> -propoxy-phenyl	113
Ph	3,4-Dimethoxy-phenyl	3,4-Dimethoxy-phenyl	114

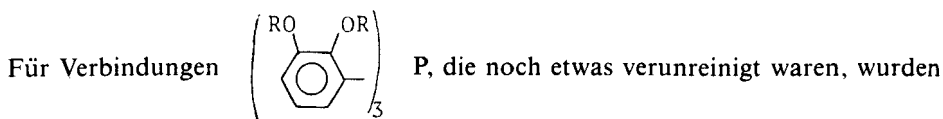
NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Tolman²¹ stellte einen Zusammenhang her zwischen der chemischen Verschiebung der ³¹P-Signale (bezogen auf 85% Phosphorsäure) und den durch sterische Effekte erzeugten P—C-Bindungswinkelveränderungen.

Einige Beispiele (in ppm): PH₃: -240; PMe₃: -62; PEt₃: -20.1; PPh₃: -6.0. Hierbei entsprechen definitionsgemäß positive Werte einer Signalverschiebung nach niedrigerem Feld. Es sollte die Frage geklärt werden, ob und in welcher Weise ortho-ständige Substituenten unterschiedlicher Größe die Lage der ³¹P-Signale beeinflussen.

Für Verbindungen vom Typ: *o*-ROC₆H₄PPh₂, (*o*-ROC₆H₄)₂PPh und (*o*-ROC₆H₄)₃P wurden für ³¹P folgende Signallagen gefunden: **1** -15,98; **2** -15,17; **3** -15,38; **4** -15,09; **6** -26,27; **7** -24,06; **8** -24,66; **9** -23,33; **10** -37,14.

Für Verbindungen mit zwei OR-Gruppen jeweils ortho-ständig zueinander und zum P-Atom wurden folgende ³¹P-Signallagen gefunden: **11** -16,99; **12** -16,23; **13** -16,75; **14** -15,98; **15** -16,83; **16** -16,83; **17** -16,08; **19** -28,46; **20** -27,81; **21** -27,81; **22** -26,16.



folgende ³¹P-Werte erhalten: R = Me -40,81; Et -40,20; *n*-Prop -40,25; *i*-Prop -36,83.

Befinden sich die OR-Gruppen jeweils in ortho-Stellung zum Phosphor, dann findet man folgende ³¹P-Signale: **26** -24,86; **27** -24,14; **28** -24,66; **29** -23,85; **30** -24,66; **31** -24,66; **32** -23,98; **33** -43,11; **34** -40,81; **35** -41,13; **36** -38,95; **37** -41,02; **38** -41,00; **39** -39,21; **40** -65,72; **41** -64,63; **42** -65,44; **43** -63,74; **44** -65,36; **45** -65,65; **46** -64,99.

Die von Hydrochinonalkylethern abgeleiteten tertiären Phosphine zeigen folgende ³¹P-Signale: **47** -15,45; **48** -14,65; **49** -15,09; **50** -14,37; **51** -15,01; **52** -15,13; **53** -14,39; **54** -24,78; **55** -24,00; **56** -24,23; **57** -23,33; **62** -32,90.

Die ³¹P-NMR-Daten lassen folgende Zusammenhänge erkennen:

1. Alle ³¹P-Signale der untersuchten tert. Phosphine liegen, bezogen auf 85 proz. Phosphorsäure, bei höherem Feld.

2. Führt man in einen 2-Alkoxyphenylrest eine zweite Alkoxygruppe ein, so bewirkt diese in Abhängigkeit von deren Stellung eine Hochfeldverschiebung mit folgender Reihenfolge: 2.5-Dialkoxyphenyl < 2-Alkoxyphenyl < 2.3-Dialkoxyphenyl < 2.6-Dialkoxyphenyl.

3. Der Einbau eines zweiten, mit ortho-Alkoxy-Gruppen substituierten Phenylkerns führt zu einer Verschiebung des ³¹P-Signals nach höherem Feld.

4. Die stärksten Verschiebungen nach höherem Feld werden bei tris-*o*-Alkoxyphenylphosphinen beobachtet.

5. Auch die Alkylgruppen in den Arylalkylethern üben einen gewissen Einfluß auf die Lage des ³¹P-Signals aus. Folgende Reihe zeigt eine zunehmende Verschiebung nach höherem Feld: *i*-Prop < *s*-Bu < Et < *n*-Prop ≅ *n*-Bu < *i*-Bu < CH₃

Schlußfolgerung: Nach Tolman²¹ sollen sich die ³¹P-Signale mit wachsender Raum-

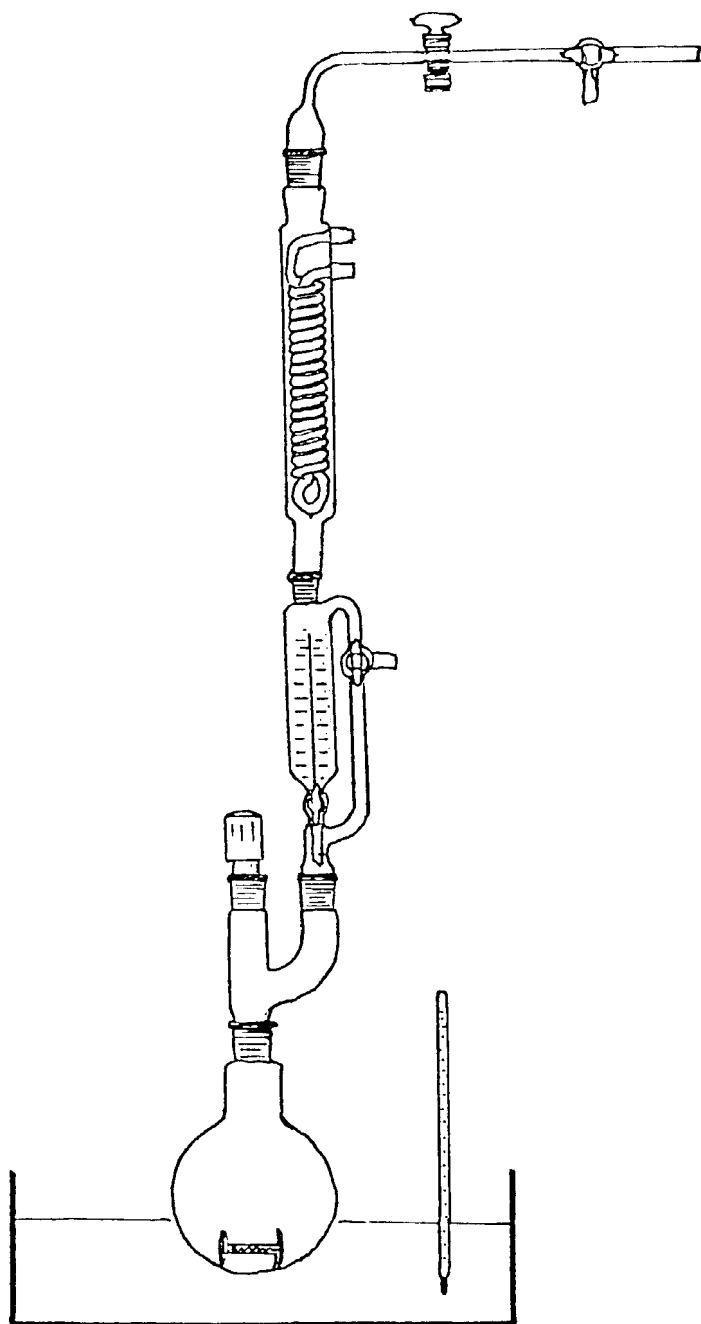


ABBILDUNG 1

winkelaufweitung nach tieferem Feld verschieben. Die entgegengesetzte Signalverschiebung bei ortho-Alkoxytriarylphosphinen steht mit dieser Regel im Widerspruch.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschrift (A) zur Lithiierung von Arylkylethern. In den Reaktionskolben der Abbildung 1 werden 0,13 mol des frisch destillierten bzw. umkristallisierten Arylkylethers eingebracht, bevor der Luftsauerstoff durch mehrmaliges Evakuieren und Druckausgleich mit Argon weitgehend entfernt wird. Über die Membrane bringt man mittels einer Spritze 100 ml über Natrium getrocknetes *n*-Hexan in den Reaktionskolben ein. In analoger Weise wird der Tropftrichter unter strömendem Argon mit 100 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) in *n*-Hexan beschickt. Zur Arylkylether-Lösung in *n*-Hexan, die auf 42°C erwärmt wird, läßt man die *n*-BuLi/*n*-Hexan-Lösung zutropfen. Bei vielen Arylkylethern fällt die Aryl-lithium-Verbindung allmählich als Suspension aus.

Zur Orientierung seien die Reaktionszeiten der Lithiierung einiger Arylkylether angegeben:

Brenzcatechindialkylether: ca. 10 min beim Dimethylether; bis 12 h beim Di-isopropylether.

Hydrochinondialkylether: ca. 3 h beim Dimethylether; bis 1 Tag beim Di-isopropylether.

Resorcindialkylether: ca. 1 Tag beim Dimethylether; bis zu 3 Tage beim Di-isopropylether.

Die Reaktionszeit kann durch Zugabe der zu *n*-BuLi äquivalenten Menge an Tetramethylethylendiamin (TMEDA) auf 3–4 h verkürzt werden.

Bei der *o*-Lithiierung von Arylkylaminen ist der Zusatz von TMEDA zur drastischen Verkürzung der Reaktionszeit immer erforderlich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (B) zur Synthese von 2-Alkoxyphenylphosphinen (bzw. arsinen; folgt später). 0,13 mol frisch destilliertes Diphenylchlorphosphin (bzw. 0,065 mol Phenyldichlorphosphin bzw. 0,043 mol Phosphortrichlorid) (bzw. die analogen Chlorarsine) werden mittels einer Glasinjektionsspritze durch die Silikonummembrane in die nach (A) bereitete Aryl-lithium/*n*-Hexan-Lösung in einem solchen Tempo eingetropft, daß die Reaktionslösung nicht zu heftig siedet.

Nach dem Abklingen der Reaktion läßt man noch ½ h bei 42°C nachreagieren und verdünnt das Reaktionsgemisch mit der gleichen Menge Ether. Nach zweimaligem Ausschütteln mit je 300 ml 5*n* Natronlauge extrahiert man die alkalischen Auszüge je nach Löslichkeit der Phosphine (bzw. Arsine) noch zweimal mit Ether oder Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird entweder aus Ethanol, Methanol oder niedrig siedendem Petrolether kristallin erhalten.

Phosphine (bzw. Arsine), die nicht kristallisieren, werden durch Kugelrohrdestillation an der Ölpumpe gereinigt. Dabei gehen die niedrigsiedenden Anteile meist bei einer Ofentemperatur um 140°C über; die Phosphine (bzw. Arsine) folgen bei ca. 240°C Ofentemperatur.

Wenn die C,H-Analysen der auf diese Weise gereinigten Phosphine (bzw. Arsine) unbefriedigend sind, werden zur weiteren Identifizierung IR-NMR- und Massenspektren angefertigt. Die nach den Vorschriften (A) und (B) erhaltenen Phosphine sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

¹H-NMR-Daten. Die ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 4) wurden mit einem Jeol-60-MHz-Kernresonanzspektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Zur Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren diente ein Bruker WH-90-Gerät (36,43 MHz). (Äußerer Standard: 85 %ige H₃PO₄). Resonanzsignale bei höherem (tieferen) Feld als H₃PO₄ erhalten negative (positive) δ-Werte.

Zweifach-Lithierungen von Arylkylethern. **2,5-Di-tert.-butoxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-benzol 102** Nach der Standardmethode (A) werden 14 g (65 mmol) Hydrochinon-di-tert.-butylether mit 50 ml (65 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan umgesetzt. Nach 24 h gibt man 12 ml (65 mmol) Diphenylchlorphosphin zu und arbeitet anschließend analog Vorschrift (B) auf. Ausb. 15,3 g (80%), Schmp. 200°C. C₃₈H₄₀O₂P₂ (520,7) Ber. C, 77,27; H, 6,87; Gef. C, 77,02; H, 6,78. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,1 (s, 18H; *t*-C₄H₉), 6,5–7,3 (m, 22H; arom.Prot.).

2,5-Diethoxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-benzol 103 Nach Vorschrift (A) werden 10,80 g (65 mmol) Hydrochinondiethylether mit 100 ml (130 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan lithiiert und dem Ansatz nach 3 Tagen 24 ml (130 mmol) Diphenylchlorphosphin zugesetzt. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhält man die Verbindung **103** frei von mitentstandenen 2,5-Diethoxyphenyl-diphenylphosphin **48**. Ausb. 12 g (35%), Schmp. 170–174°C. C₃₄H₃₂O₂P₂ (534,6) Ber. C, 76,39; H, 6,03; Gef. C, 76,11; H, 5,91.

2,5-Dimethoxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-benzol 104 Nach Vorschrift (A) werden 8,38 g (26 mmol) 2,5-Dimethoxyphenyl-diphenyl-phosphin mit 20 ml (26 mmol) *n*-BuLi (in *n*-Hexan) lithiiert, und danach in die Reaktionslösung 4,7 ml (26 mmol) Diphenylchlorphosphin eingespritzt. Analog Vorschrift (B) aufgearbeitet erhält man 8,2 g (62%) der Titelverbindung **104**, Schmp. 208°C (Ethanol). C₂₂H₂₈O₂P₂ (506,5) Ber. C, 75,88; H, 5,57; Gef. C, 75,67; H, 5,58. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3,25 (s, 6H; O—CH₃), 6,4–7,5 (m, 22H; Aromaten-H).

TABELLE 3

Ausbeuten, Siedepunkte, Schmelzpunkte, Elementaranalysen und Molekulargewichte der nach den Vorschriften (A) und (B) hergestellten Triarylphosphine mit ortho-ständigen Alkoxygruppen

Lfd. Nr.	Schmp. (°C)	Temp. Kugelrohr (°C)	Ausb. (%)	Ber.		Gef.		Mol. Gew.
				C	H	C	H	
2-Methoxyphenyl-diphenyl-phosphin	118	—	79	78,07	5,86	78,08	5,81	C ₁₉ H ₁₇ OP 292,32
2-Ethoxyphenyl-diphenyl-phosphin	76	—	49	78,41	6,25	78,01	6,22	C ₂₀ H ₁₉ OP 306,34
2- <i>n</i> -Propoxyphenyl-diphenyl-phosphin	85	—	70	78,73	6,60	78,63	6,58	C ₂₁ H ₂₁ OP 320,37
2-Isopropoxyphenyl-diphenyl-phosphin	44	—	61	78,73	6,60	78,98	6,48	C ₂₁ H ₂₁ OP 320,37
2-tert-Butoxyphenyl-diphenyl-phosphin	78	—	41	79,02	6,93	79,09	6,76	C ₂₂ H ₂₃ OP 334,40
Di-(2-methoxyphenyl)-phenyl-phosphin	144	—	55	74,52	5,94	73,15	6,18	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ P 322,34
Di-(2-ethoxyphenyl)-phenyl-phosphin	77	—	72	75,41	7,19	76,41	6,99	C ₂₂ H ₂₃ O ₂ P 350,40
Di-(2- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-phosphin	79	—	51	76,17	7,19	76,14	6,99	C ₂₄ H ₂₇ O ₂ P 378,45
Di-(2-isopropoxyphenyl)-phenyl-phosphin	81	—	59	76,17	7,19	76,15	7,24	C ₂₄ H ₂₇ O ₂ P 378,45
Tri-(2-methoxyphenyl)-phosphin ⁴²	204	—	49					C ₃₁ H ₃₁ O ₃ P 352,37
2,3-Dimethoxyphenyl-diphenyl-phosphin	108	—	61	74,52	5,94	74,60	6,02	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ P 322,34
2,3-Diethoxyphenyl-diphenyl-phosphin	77	—	81	75,41	6,61	75,62	6,66	C ₂₂ H ₂₃ O ₂ P 350,40
2,3-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl-diphenyl-phosphin	65	—	53	76,17	7,19	76,33	7,32	C ₂₄ H ₂₇ O ₂ P 378,45
2,3-Di-isopropoxyphenyl-diphenyl-phosphin	58	—	58	76,17	7,19	76,10	7,39	C ₂₄ H ₂₇ O ₂ P 378,45
2,3-Di- <i>n</i> -butoxyphenyl-diphenyl-phosphin	33	—	42	76,82	7,69	77,42	7,62	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50
2,3-Di-isobutoxyphenyl-diphenyl-phosphin	—	230	23	76,82	7,69	75,61	7,72	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50
2,3-Di-sec-butoxyphenyl-diphenyl-phosphin	—	230	31	76,82	7,69	76,41	7,85	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50

2,3-Di-tert-butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	18	120	—	49	76,82	7,69	77,05	7,91	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50
Bis-(2,3-dimethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	19	155	—	69	69,91	6,06	69,82	6,21	C ₂₂ H ₂₃ O ₄ P 382,40
Bis-(2,3-diethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	20	76	—	72	71,22	7,29	71,29	7,15	C ₂₆ H ₃₁ O ₄ P 407,53
Bis-(2,3-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin	21	50	—	60	72,85	7,95	72,68	7,92	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ P 494,61
Bis-(2,3-di-isopropoxyphenyl)- phenyl-phosphin	22	—	240	55	72,85	7,95	72,56	8,14	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ P 494,61
Bis-(2,3-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)- phenyl-phosphin	23	39	—	61	74,15	8,60	74,30	8,40	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Bis-(2,3-di-isobutoxyphenyl)- phenyl-phosphin	24	—	230	42	74,15	8,60	72,41	8,26	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Bis-(2,3-di-sec-butoxyphenyl)- phenyl-phosphin	25	—	230	38	74,15	8,60	70,78	7,24	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
2,6-Dimethoxyphenyl- diphenyl-phosphin	26	115	—	65	74,52	5,94	74,56	5,39	C ₃₀ H ₃₉ O ₂ P 322,34
2,6-Diethoxyphenyl- diphenyl-phosphin	27	78	—	55	75,41	6,61	75,52	6,71	C ₃₂ H ₃₃ O ₂ P 350,40
2,6-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl- diphenyl-phosphin	28	52	—	48	76,17	7,19	76,48	7,14	C ₃₄ H ₃₇ O ₂ P 378,45
2,6-Di-isopropoxyphenyl- diphenyl-phosphin	29	67	—	45	76,17	7,19	76,10	7,39	C ₃₇ H ₃₁ O ₂ P 378,45
2,6-Di- <i>n</i> -butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	30	49	—	69	76,82	7,69	76,10	7,39	C ₃₈ H ₃₁ O ₂ P 406,50
2,6-Di-isobutoxyphenyl- diphenyl-phosphin	31	68	—	56	76,82	7,69	77,07	7,70	C ₃₈ H ₃₁ O ₂ P 406,50
2,6-Di-sec-butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	32	101	—	59	76,82	7,69	76,79	7,79	C ₃₈ H ₃₁ O ₂ P 406,50
Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	33	114	—	70	69,91	6,06	69,39	6,05	C ₂₂ H ₂₃ O ₄ P 382,40
Bis-(2,6-diethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	34	105	—	42	71,22	7,29	71,38	7,29	C ₂₈ H ₃₁ O ₄ P 407,53
Bis-(2,6-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin	35	—	240	51	72,85	7,95	73,03	8,06	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ P 494,61
Bis-(2,6-di-isopropoxyphenyl)- phenyl-phosphin	36	—	230	39	72,85	7,95	72,68	8,19	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ P 494,61
Bis-(2,6-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)- phenyl-phosphin	37	52	—	64	74,15	8,60	74,24	8,25	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72

Fortsetzung Tabelle 3

Lfd. Nr.	Schmp. (°C)	Temp. (°C) Kugelrohr	Ausb. (%)	Ber.		Gef.		Mol. Gew.
				C	H	C	H	
Bis-(2,6-di-isobutoxyphenyl)- phenyl-phosphin	—	230	59	74,15	8,60	73,91	8,34	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Bis-(2,6-di-sec-butoxyphenyl)- phenyl-phosphin	—	230	41	74,15	8,60	73,90	8,05	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Tris-(2,6-dimethoxy- phenyl)-phosphin	155	—	49	65,15	6,15	65,38	6,13	C ₂₄ H ₂₇ O ₆ P 442,45
Tris-(2,6-diethoxy- phenyl)-phosphin	110	—	53	68,42	7,46	68,54	7,50	C ₃₀ H ₃₉ O ₆ P 526,61
Tris-(2,6-di-isopropoxy- phenyl)-phosphin	45	—	39	70,79	8,42	70,36	8,42	C ₃₆ H ₅₁ O ₆ P 610,77
Tris-(2,6-di- <i>n</i> -propoxy- phenyl)-phosphin	295	—	36	70,79	8,42	70,16	8,46	C ₃₆ H ₅₁ O ₆ P 610,77
Tris-(2,6-di- <i>n</i> -butoxy- phenyl)-phosphin	54	—	48	72,59	9,14	72,72	9,12	C ₄₂ H ₆₃ O ₆ P 694,94
Tris-(2,6-di-isobutoxy- phenyl)-phosphin	96	—	43	72,59	9,14	72,98	9,17	C ₄₂ H ₆₃ O ₆ P 694,94
Tris-(2,6-di-sec-butoxy- phenyl)-phosphin	190	—	39	72,59	9,19	72,42	9,18	C ₄₂ H ₆₃ O ₆ P 694,94
2,5-Dimethoxyphenyl- diphenyl-phosphin	103	—	49	74,52	5,94	73,89	5,95	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ P 322,34
2,5-Diethoxyphenyl- diphenyl-phosphin	56	—	55	75,41	6,61	75,29	6,98	C ₂₂ H ₂₃ O ₂ P 350,40
2,5-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl- diphenyl-phosphin	60	—	61	76,17	7,19	76,38	7,23	C ₂₄ H ₂₇ O ₂ P 378,45
2,5-Di-iso-propoxyphenyl- diphenyl-phosphin	59	—	39	76,17	7,19	75,98	7,35	C ₂₄ H ₂₇ O ₂ P 378,45
2,5-Di- <i>n</i> -butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	44	—	60	76,82	7,69	76,91	8,21	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50
2,5-Di-iso-butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	—	230	48	76,82	7,69	76,26	8,00	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50
2,5-Di-sec-butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	—	230	42	76,82	7,69	74,05	6,59	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ P 406,50
Bis-(2,5-dimethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	92	—	65	69,91	6,06	69,68	6,31	C ₂₂ H ₂₃ O ₄ P 382,40
Bis-(2,5-diethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	93	—	56	71,22	7,29	71,43	7,24	C ₂₆ H ₃₁ O ₄ P 407,53

Bis-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-phosphin	56	—	240	48	72,85	7,95	73,85	8,60	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ P 494,61
Bis-(2,5-di-isopropoxyphenyl)-phenyl-phosphin	57	—	230	31	72,85	7,95	73,34	8,28	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ P 494,61
Bis-(2,5-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)-phenyl-phosphin	58	—	230	43	74,15	8,60	74,23	8,62	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Bis-(2,5-di-isobutoxyphenyl)-phenyl-phosphin	59	—	230	29	74,15	8,60	73,96	8,80	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Bis-(2,5-di-sec-butoxyphenyl)-phenyl-phosphin	60	—	230	33	74,15	8,60	73,74	8,78	C ₃₄ H ₄₇ O ₄ P 550,72
Tris-(2,5-dimethoxyphenyl)-phosphin	61	179	—	55	65,15	6,15	64,83	6,46	C ₂₄ H ₂₇ O ₆ P 442,45
Tris-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phosphin	62	48	—	33	70,79	8,42	70,41	8,36	C ₃₆ H ₅₁ O ₆ P 610,77
(2,3,4-Trimethoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	63	103	—	45	71,58	6,00	71,17	6,03	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ P 352,37
(2,3,4-Triethoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	64	97	—	61	73,08	6,90	73,16	7,50	C ₂₄ H ₂₇ O ₃ P 394,45
(2,3,4-Tri- <i>n</i> -propoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	65	56	—	59	74,29	7,62	74,19	7,53	C ₂₇ H ₃₃ O ₃ P 436,53
(2,3,4-Tri-isopropoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	66	—	230	48	74,29	7,62	74,34	8,09	C ₂₇ H ₃₃ O ₃ P 436,53
Bis-(2,3,4-triethoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	67	75	—	59	68,42	7,46	68,38	7,50	C ₃₀ H ₃₉ O ₆ P 526,61
Bis-(2,3,4-tri- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-phosphin	68	48	—	41	70,79	8,42	71,22	8,42	C ₃₆ H ₅₁ O ₆ P 526,61
(2,5,6-Trimethoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	69	130	—	35	71,58	6,00	71,75	6,34	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ P 352,37
(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-diphenyl-phosphin	70	94	—	68	71,58	6,00	71,43	5,91	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ P 352,37

TABELLE 4

60-MHz-¹H-NMR-Spektren der in Tabelle 3 aufgeführten Triarylphosphine 1-70 Standard: Tetramethylsilan: δ (ppm)

	—CH ₃	—CH ₂ —CH ₃	CH(CH ₃) ₂	—O—CH	Aromat	Lösungsm.
1				3.16 (s, 3H)	6.3-7.5 (m, 14H)	C ₆ D ₆
2	0.85 (t, J = 8 Hz, 3H)			3.55 (q, J = 7 Hz, 2H)	6.35-7.55 (m, 14H)	C ₆ D ₆
3	0.65 (t, J = 7.5 Hz, 3H)	1.05-1.55 (m, 2H)		3.5 (t, J = 6.4 Hz, 2H)	6.4-7.5 (m, 14H)	CDCl ₃
4	0.95 (d, J = 6 Hz, 6H)			4.0-4.5 (m, 1H)	6.5-7.5 (m, 14H)	CDCl ₃
5	1.3 (s, 9H)				6.6-7.4 (m, 14H)	CDCl ₃
6				3.3 (s, 6H)	6.6-7.6 (m, 13H)	C ₆ D ₆
7	0.95 (t, J = 7.5 Hz, 6H)			3.75 (q, J = 7 Hz, 4H)	6.50-7.6 (m, 13H)	C ₆ D ₆
8	0.60 (t, J = 7.5 Hz, 6H)	1.0-1.65 (m, 4H)		3.3-3.7 (m, 4H)	6.3-7.6 (m, 13H)	C ₆ D ₆
9	0.95(d, J = 6 Hz, 6H) 1.05(d, J = 6 Hz, 6H)			4.0-4.5 (m, 2H)	6.5-7.5 (m, 13H)	C ₆ D ₆
10				3.4 (s, 9H)	6.7-7.5 (m, 12H)	C ₆ D ₆
11				3.35(s, 3H, OCH ₃) 3.75(s, 3H, OCH ₃)	6.40-7.70 (m, 13H)	C ₆ D ₆
12	1.15(t, J = 7.5 Hz, 3H, CH ₃) 1.25(t, J = 7.5 Hz, 3H, CH ₃)			3.45(q, J = 6.5 Hz, 2H, OCH ₃) 3.95(q, J = 6.5 Hz, 2H, OCH ₃)	6.40-7.40 (m, 13H)	CDCl ₃
13	0.1-0.5 (m, 6H)	0.6-1.3 (m, 4H, —CH ₂ —)		3.0(t, J = 7.5 Hz, 2H, OCH ₃) 3.5(t, J = 7.5 Hz, 2H, OCH ₃)	5.8-7.10 (m, 13H)	C ₆ D ₆
14	1.18(d, J = 6 Hz, 6H, CH ₃) 1.35(d, J = 6 Hz, 6H, CH ₃)			4.1-4.5(m, 1H, OCH) 4.75-5.20(m, 1H, OCH)	6.50-7.60 (m, 13H)	C ₆ D ₆
15	0.6-1.6(m, 14H, C ₃ H ₇)			3.5(t, J = 7.5 Hz, 2H, OCH ₃) 4.0(t, J = 7.5 Hz, 2H, OCH ₃)	6.20-7.50 (m, 13H)	C ₆ D ₆
16	0.8(d, J = 6 Hz, 6H, CH ₃) 0.9(d, J = 6 Hz, 6H, CH ₃)		1.5-2.0 (m, 2H, CH)	3.35(d, J = 6 Hz, 2H, OCH ₃) 3.85(d, J = 6 Hz, 2H, OCH ₃)	6.35-7.50 (m, 13H)	C ₆ D ₆
17	0.5-1.8 (m, 16H, CH ₃ , C ₃ H ₇)			3.75-4.15(m, 1H, OCH) 4.50-5.90(m, 1H, OCH)	6.30-7.90 (m, 13H)	C ₆ D ₆
18	1.1(s, 9H, CH ₃) 1.25(s, 9H, CH ₃)				6.70-7.50 (m, 13H)	CDCl ₃
19				3.25(s, 6H, OCH ₃) 3.70(s, 6H, OCH ₃)	6.30-7.55 (m, 11H)	C ₆ D ₆
20	1.15(t, J = 7.5 Hz, 6H, CH ₃) 1.25(t, J = 7.5 Hz, 6H, CH ₃)			3.65(q, J = 6.5 Hz, 4H, OCH ₃) 4.20(q, J = 6.5 Hz, 4H, OCH ₃)	6.40-7.70 (m, 11H)	C ₆ D ₆

21	Bis-(2,3-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.75-1.25 (m, 12H, CH ₃)	1.35-2.1 (m, 8H, —CH ₂ —)	3.75(t, J = 6.5 Hz, 4H, OCH ₃) 4.20(t, J = 6.5 Hz, 4H, OCH ₃)	6.40-7.70 (m, 11H)	C ₆ D ₆
22	Bis-(2,3-di-isopropoxyphenyl)-phenyl-phosphin	1.15(d, J = 6 Hz, 12H, CH ₃) 1.4(d, J = 6 Hz, 12H, CH ₃)		4.20-4.60(m, 2H, OCH) 4.90-5.35(m, 2H, OCH)	6.50-7.60 (m, 11H)	C ₆ D ₆
23	Bis-(2,3-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.60-1.9(m, 28H, C ₃ H ₇)		3.6(t, J = 6.5 Hz, 4H, OCH ₃) 4.15(t, J = 6.5 Hz, 4H, OCH ₃)	6.30-7.50 (m, 11H)	C ₆ D ₆
24	Bis-(2,3-di-isobutoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.6-2.2(m, 28H, C ₃ H ₇)		3.2-4.0(m, 8H, OCH ₃)	6.4-7.7 (m, 11H)	C ₆ D ₆
25	Bis-(2,3-di-sec-butoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.5-2.0(m, 32H, CH ₃ , C ₂ H ₅)		3.8-4.2(m, 2H, OCH) 4.6-5.0(m, 2H, OCH)	6.5-7.5 (m, 11H)	C ₆ D ₆
26	2,6-Dimethoxyphenyl-diphenyl-phosphin			3.5 (s, 6H)	6.35-7.5 (m, 13H)	CDCl ₃
27	2,6-Diethoxyphenyl-diphenyl-phosphin	0.80 (t, J = 7.7 Hz, 6H)		3.55 (q, J = 7.2 Hz, 4H)	6.20-7.75 (m, 13H)	C ₆ D ₆
28	2,6-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl-diphenyl-phosphin	0.80 (t, J = 7.7 Hz, 6H)	1.0-1.6 (m, 4H)	3.4 (t, J = 7.0 Hz, 4H)	6.0-7.7 (m, 13H)	C ₆ D ₆
29	2,6-Di-isopropoxyphenyl-diphenyl-phosphin	0.90 (d, J = 7.0 Hz, 12H)		3.9-4.4 (m, 2H)	6.0-7.8 (m, 13H)	C ₆ D ₆
30	2,6-Di- <i>n</i> -butoxyphenyl-diphenyl-phosphin	0.7-1.3 (m, 14H)		3.5 (t, J = 7.0 Hz, 4H)	6.20-7.8 (m, 13H)	C ₆ D ₆
31	2,6-Di-isobutoxyphenyl-diphenyl-phosphin	0.65 (d, J = 7.0 Hz, 12H)	1.2-1.6 (m, 2H)	3.25 (d, J = 7.0 Hz, 4H)	6.20-7.60 (m, 13H)	C ₆ D ₆
32	2,6-Di-sec-butoxyphenyl-diphenyl-phosphin	0.5-1.5 (m, 16H)		3.8-4.15 (m, 2H)	6.20-7.65 (m, 13H)	C ₆ D ₆
33	Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-phenyl-phosphin			3.40 (s, 12H)	6.30-7.60 (m, 11H)	CDCl ₃
34	Bis-(2,6-diethoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.9 (t, J = 7.7 Hz, 12H)		3.6 (q, J = 7.2 Hz, 8H)	6.20-7.90 (m, 11H)	C ₆ D ₆
35	Bis-(2,6-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.65 (t, J = 7.7 Hz, 12H)	0.8-1.6 (m, 8H)	3.3-3.6 (t, J = 7.0 Hz, 8H)	6.0-7.9 (m, 11H)	C ₆ D ₆
36	Bis-(2,6-di-isopropoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.90 (d, J = 7.0 Hz, 24H)		3.9-4.4 (m, 4H)	6.0-7.8 (m, 11H)	C ₆ D ₆
37	Bis-(2,6-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.8-1.3 (m, 28H)		3.5-3.6 (m, 8H)	6.2-7.8 (m, 11H)	C ₆ D ₆
38	Bis-(2,6-di-isobutoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.65 (d, J = 7.0 Hz, 24H)		3.3 (d, J = 7.0 Hz, 8H)	6.2-7.8 (m, 11H)	C ₆ D ₆
39	Bis-(2,6-di-sec-butoxyphenyl)-phenyl-phosphin	0.65-1.80 (m, 32H)		3.85-4.20 (m, 4H)	6.20-7.80 (m, 11H)	C ₆ D ₆
40	Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)-phosphin			3.5 (s, 18H)	6.3-7.3 (m, 9H)	CDCl ₃
41	Tris-(2,6-diethoxyphenyl)-phosphin	0.9 (t, J = 7.7 Hz, 18H)		3.6 (q, J = 7.2 Hz, 12H)	6.2-7.2 (m, 9H)	C ₆ D ₆
42	Tris-(2,6-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phosphin	0.6-1.4 (m, 30H)		3.6 (t, J = 7.0 Hz, 12H)	6.2-7.2 (m, 9H)	C ₆ D ₆
43	Tris-(2,6-di-isopropoxyphenyl)-phosphin	0.95 (d, J = 7.0 Hz, 36H)		4.0-4.6 (m, 6H)	6.1-7.2 (m, 9H)	C ₆ D ₆

Fortsetzung Tabelle 4

	—CH ₃	—CH ₂ —CH ₃	CH(CH ₃) ₂	—O—CH	Aromat	Lösungsm.
44	7,0–1,3 (m, 42H)			3,65 (t, J = 7,0 Hz, 12H)	6,1–7,2 (m, 9H)	C ₆ D ₆
45	0,65 (d, J = 7,0 Hz, 36H)		1,2–1,6 (m, 6H)	3,4 (d, J = 7,0 Hz, 12H)	6,2–7,2 (m, 9H)	C ₆ D ₆
46	0,6–1,7 (m, 48H)			3,8–4,2 (m, 6H)	6,1–7,2 (m, 9H)	CDCl ₃
47	2,5-Dimethoxyphenyl- diphenyl-phosphin			2,60(s, 3H, OCH ₃) 2,75(s, 3H, OCH ₃) 3,35–3,80 (m, 4H, OCH ₃)	5,90–7,0 (m, 13H) 6,40–7,50 (m, 13H)	C ₆ D ₆
48	2,5-Diethoxyphenyl- diphenyl-phosphin			3,30–3,70 (m, 4H, —OCH ₂)	6,40–7,50 (m, 13H)	C ₆ D ₆
49	2,5-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl- diphenyl-phosphin	1,1–1,6 (m, 4H, —CH ₂ —)		3,90–4,45 (m, 2H, —OCH ₂)	6,50–7,55 (m, 13H)	C ₆ D ₆
50	2,5-Di-isopropoxyphenyl- diphenyl-phosphin	1,0(d, J = 7,4 Hz, 6H, CH ₃) 1,1(d, J = 7,4 Hz, 6H, CH ₃) ~0,55–1,50 (m, 14H, C ₃ H ₇)		(m, 2H, —OCH ₂) 3,35–4,65 (m, 4H, —OCH ₂)	6,30–7,50 (m, 13H)	C ₆ D ₆
51	2,5-Di- <i>n</i> -butoxyphenyl- diphenyl-phosphin	0,75(d, J = 7,5 Hz, 6H, CH ₃) 0,85(d, J = 7,5 Hz, 6H, CH ₃) 0,8–1,6 (m, 16H, CH ₂ , C ₃ H ₇)	1,1–1,9 (m, 2H, CH)	3,4(d, J = 7,4, 2H, OCH ₂) 3,5(d, J = 7,4, 2H, OCH ₂) 3,6–4,2 (m, 2H, OCH)	6,30–7,50 (m, 13H) 6,50–7,50 (m, 13H)	C ₆ D ₆
52	2,5-Di-isobutoxyphenyl- diphenyl-phosphin			3,35(s, 6H, OCH ₃) 3,55(s, 6H, OCH ₃) 3,4–3,9 (m, 8H, —OCH ₂)	6,40–7,60 (m, 11H) 6,50–7,70 (m, 11H)	C ₆ D ₆
53	Bis-(2,5-dimethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	0,9–1,4 (m, 12H, —CH ₃)		3,20–3,55 (m, 8H, —OCH ₂)	6,50–7,70 (m, 11H)	C ₆ D ₆
54	Bis-(2,5-diethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	0,3–1,4 (m, 20H, C ₂ H ₅)		3,85–4,30 (m, 4H, —CH)	6,50–7,50 (m, 11H)	C ₆ D ₆
55	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin	0,7–1,6 (m, 24H, C ₃ H ₇)		3,45–3,75 (m, 8H, —OCH ₂)	6,50–7,50 (m, 11H)	C ₆ D ₆
56	Bis-(2,5-di-isobutoxyphenyl)- phenyl-phosphin	0,6–0,9 (m, 24H, C ₃ H ₇)	1,3–1,8 (m, 4H, CH)	3,30–3,50 (m, 8H, OCH ₂)	6,50–7,50 (m, 11H)	C ₆ D ₆
57	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)- phenyl-phosphin	0,7–1,7 (m, 32H, CH ₂ , C ₃ H ₇)		3,60–4,20 (m, 4H, OCH)	6,50–7,50 (m, 11H)	C ₆ D ₆
58	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin			3,30(s, 9H, OCH ₃) 3,50(s, 9H, OCH ₃) 3,25–3,60 (m, 12H, —OCH ₂)	6,40–7,60 (m, 9H) 6,0–7,55 (m, 12H)	C ₆ D ₆
59	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -butoxyphenyl)- phenyl-phosphin			3,6 (m, 12H, —OCH ₂)	6,2–7,6 (m, 12H)	C ₆ D ₆
60	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin			3,65, 3,9–4,2 (m, 2H)		
61	Tris-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin					
62	Tris-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin					
63	(2,3,4-Trimethoxyphenyl)- diphenyl-phosphin					
64	(2,3,4-Triethoxyphenyl)- diphenyl-phosphin					

(2,3,4-Tri- <i>n</i> -propoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	65	0.8–1.2 (m, 9H)	1.42–2.0 (m, 6H)	3.7–4.0 (m, 6H)	6.0–7.8 (m, 12H)	CDCl ₃
(2,3,4-Tri-isopropoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	66	1.2–1.6 (m, 18H)		4.3–5.1 (m, 3H)	6.4–7.5 (m, 12H)	CDCl ₃
Bis-(2,3,4-Triethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	67	1.0–1.5 (m, 18H)		3.8–4.2 (m, 12H)	6.2–7.2 (m, 9H)	CDCl ₃
Bis-(2,3,4-tri- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-phosphin	68	0.6–0.8 (m, 18H)	0.9–1.4 (m, 12H)	3.3–3.7 (m, 12H)	6.0–7.0 (m, 9H)	CDCl ₃
(2,5,6-Trimethoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	69			3.4, 3.5, 3.9 (s, 3H), (s, 3H), (s, 3H)	6.4–7.5 (m, 12H)	CDCl ₃
(2,4,6-Trimethoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	70			3.15, 3.40 (s, 6H), (s, 3H)	6.0–7.9 (m, 12H)	C ₆ D ₆

TABELLE 5

	Schmp. °C	Temp. °C Kugelfrohr	Ausb. %	Ber. C	H	Gef. C	H	Mol. Gew.
105	64-65	—	63	82.59	6.20	82.36	6.22	C ₁₉ H ₁₇ P 276.32
106	—	210/0.1	69	82.73	6.60	82.74	6.03	C ₂₀ H ₁₉ P 290.34
107	110	—	53	—	—	—	—	C ₂₂ H ₁₇ P 312.35
108	115-117	—	71	—	—	—	—	C ₂₂ H ₁₇ P 312.35
109	76.77	—	49	82.74	6.59	82.57	6.58	C ₂₀ H ₁₉ P 290.32
110	66-67	—	53	82.99	7.28	83.14	6.98	C ₂₂ H ₂₃ P 318.40
111	127	—	10	74.52	5.94	69.69	6.63	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ P 322.34
112	138	—	12	75.41	6.62	72.55	7.86	C ₂₂ H ₂₃ O ₂ P 350.40
113	—	230	7	76.17	7.19	73.51	7.31	C ₂₂ H ₂₇ O ₂ P 353.25
114	126-127	—	9	69.10	6.06	69.34	6.25	C ₂₂ H ₃₃ O ₄ P 382.40

TABELLE 6

60-MHz-¹H-NMR-Spektren der Triarylphosphine **105–114** in CDCl₃

		—CH ₃ —	—CH ₂ —	Aromaten
(2-Methylphenyl)- diphenyl-phosphin	105	2,4 (s, 3H)		6,7–7,4 (m, 14H)
(2-Ethylphenyl)- diphenyl-phosphin	110	1,1 (t, J = 7 Hz, 3H)	2,7 (q, J = 7,5 Hz, 2H)	6,8–7,4 (m, 14H)
(α-Naphthyl)- diphenyl-phosphin	111			7,2–7,9 (m, 17H)
(β-Naphthyl)- diphenyl-phosphin	112			7,2–8,2 (m, 17H)
Di-(2-methylphenyl)- phenyl-phosphin	113	2,5 (s, 6H)		6,7–7,4 (m, 13H)
Di-(2-ethylphenyl)- phenyl-phosphin	114	1,15 (t, J = 7 Hz, 6H)	2,85 (q, J = 7,5 Hz, 4H)	6,8–7,4 (m, 13H)
(3,4-Dimethoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	115		3,85(s, 3H) 3,90(s, 3H)	6,90–7,20 (m, 13H)
(3,4-Diethoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	116	1,4 (t, J = 7 Hz, 6H)	3,9–4,2 (m, 4H)	6,8–7,1 (m, 13H)
(3,4-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- diphenyl-phosphin	117	0,9–1,3 1,4–1,7 (m, 6H) (m, 4H)	3,9–4,2 (m, 4H)	6,9–7,2 (m, 13H)
Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)- phenyl-phosphin	118		3,90(s, 6H) 3,95(s, 6H)	6,90–7,20 (m, 11H)

Herstellung der Triarylphosphine 105–114. Allgemeine Vorschrift: Zur Grignard-Verbindung des jeweiligen Arylbromids in Ether gibt man unter Kühlung die äquivalente Menge Phenylchlorphosphin bzw. Diphenylchlorphosphin in Ether. Es wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (B) aufgearbeitet. (Tabelle 5).

Tabelle 6 zeigt einige NMR-Daten der Verbindungen **105** bis **114**.

Hinweise zur Herstellung der zur Lithiierung eingesetzten Arylalkylether (Tabelle 2). **71**, Phenyl-*n*-propylether²³; **72**, Phenyl-isopropylether²⁴; **73**, Phenyl-*tert*-butylether²⁵; **74**, Brenzcatechindiethylether²⁶; **75**, Brenzcatechin-di-*n*-propylether²⁷; **77**, Brenzcatechin-di-*n*-butylether²⁷; **81**, Resorcindimethylether²⁸; **83**, Resorcin-di-*n*-propylether²⁹; **84**, Resorcin-di-isopropylether³⁰; **88**, Hydrochinondimethylether²⁸; **89**, Hydrochinondiethylether³¹; **92**, Hydrochinon-di-*n*-butylether³²; **96**, Pyrogalloltrimethylether³³; **97**, Pyrogallol-triethylether³⁴; **100**, Oxyhydrochinontrimethylether³⁵; **101**, Phloroglucintrimethylether.³⁶

Zur Herstellung aller Arylalkylether mit R = Et, *n*-Prop, *i*-Prop, *n*-But, *s*-But, *i*-But hat sich folgende allgemeine Vorschrift bewährt, die am Beispiel des Resorcindimethylethers (**82**)²⁷ erläutert wird.

Zu einer Mischung aus 110 g (1 mol) Resorcin und 414 g K₂CO₃ in 600 ml Aceton werden in der Kälte unter Rühren innerhalb 10 Stdn. 294,3 g (2,7 mol) Ethylbromid getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Salz wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Die Mutterlauge wird eingeeengt, der Rückstand in Ether aufgenommen und anschließend mehrmals mit 10% iger NaOH ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden mehrmals mit Ether ausgeschüttelt und alle etherischen Extrakte vereinigt. Nach dem Trocknen über K₂CO₃ und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 116 g (70% d.Th.) Sdp.₁₂: 116°C. Die experimentellen Angaben können Tabelle 7 entnommen werden.

Hydrochinon-di-*tert*-butylether 95. Zu einer Lösung von 110 g (1 mol) Hydrochinon in 250 ml Petrolether (Sdp. 100–130°C), die einige Tropfen Schwefelsäure enthält, werden bei 70°C drei Mal hintereinander je 50 ml und abschließend 100 ml trockenes Isobuten zugetropft. Beim Abkühlen kristallisiert der Ether **95** aus. Ausb. 120 g (54%) Schmp. 210°C (Petrolether). C₁₄H₂₂O₂ (222,3) Ber. C, 75,63; H, 9,97; Gef. C, 75,36; H, 10,02. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,3 (s, 18H; *t*-C₄H₉) 6,5–7,15 (s, 4H; Aromaten-H).

Brenzcatechin-di-*tert*-butylether 80. wird analog zum Hydrochinon-di-*tert*-butylether hergestellt. Abweichend hiervon wird mit 400 ml 20% Natronlauge ausgeschüttelt und der Rückstand der organischen Phase fraktioniert destilliert. Das Rohdestillat wird in der fünffachen Menge Petrolether (Sdp. 50–70°C) aufgenommen und über eine Al₂O₃-Säule geschickt. Ausb. 36% Sdp._{0,1} 88°C, Schmp. 42°C. C₁₄H₂₂O₂ (222,3) Ber. C, 75,63; H, 9,97; Gef. C, 75,63; H, 10,17. ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1,35 (s, 18H; O—C(CH₃)₃), 7,0–7,3 (m, 4H; Aromaten-H).

Bei der analogen Umsetzung von Resorcin mit Isobuten entsteht in 64% Ausbeute unter Kernalkylierung **4,6-Di-*tert*-butyl-1,3-dihydroxybenzol**. Schmp. 114°C (Petrolether (80–100°C). C₁₄H₂₂O₂ (222,3) Ber.

TABELLE 7

Experimentelle Angaben zur Herstellung einiger Alkylarylether

Verbindung	ArOH mol	RX mol	Reaktions- zeit	Ausb. %	Schmp. °C	Sdp. °C
Brenzcatechindi- isopropylether	76	1	3.3	8 Tage	48	65/0.1
Brenzcatechindi- isobutylether	78	1	3.6	8 Tage	42	85/0.1
Brenzcatechindi- sec-butylether	79	1	3.6	4 Tage	44	75–80/0.1
Resorcindi- n-butylether	85	1	2.7	1 Tag	60	108/0.04
Resorcindi- isobutylether	86	0.33	0.73	8 Tage	48	110/0.15
Resorcindi- sec-butylether	87	0.33	0.73	8 Tage	45	90/0.02
Hydrochinondi- n-propylether	90	1.5	3.6	2 Tage	65	50 131/14
Hydrochinondi- isopropylether	91	1.5	3.6	6 Tage	63	123/14
Hydrochinondi- isobutylether	93	1	2.6	10 Tage	30	49 95/0.4
Hydrochinondi- sec-butylether	94	1	2.6	5 Tage	42	97/0.4
Pyrogalloltri- n-propylether	98	1	3.6	1 Tag	71	116–118/0.08
Pyrogalloltri- isopropylether	99	1	3.6	3 Tage	57	134/16

C, 75.63; H, 9.97; Gef. C, 75.90; H, 10.11. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4 (s, 18H; t-C₄H₉), 5.0 (s, 2H; —OH), 6.2, 7.4 (s, 2H; Aromaten-H).

Ortho-bromarylverbindungen, die zur Synthese der Triarylphosphine **105–110** und *3,4-Dialkoxybrombenzole*, die zur Synthese der Triarylphosphine **111–114** eingesetzt wurden: 2-Ethylbrombenzol,³⁸ 2-Bromnaphthalin,³⁹ 1-Brom-3,4-dimethoxybenzol.⁴⁰ Durch direkte Bromierung⁴¹ der entsprechenden Dialkoxybenzole wurden erhalten: 1-Brom-3,4-diethoxybenzol, Ausb. 68%, Sdp. 145–150°C/14 mm; 1-Brom-3,4-di-n-propoxybenzol, Ausb. 67%, Sdp. 90–100°C/0.2 mm.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die gewährte finanzielle Förderung. Der Hoechst AG, der Bayer AG, der Firma Dragoco und der Chemischen Fabrik Kalk GmbH, danken wir für Chemikalienspenden.

LITERATUR

100. Mitteilung, L. Horner und H. Lindel, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 259 (1982).
- V. Čaplar, G. Comisso und V. Šunjić, *Synthesis*, 85 (1981).
- L. Horner, H. Siegel und H. Bütke, *Angew. Chem.*, **80**, 1034 (1968).
- W. S. Knowles und M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1445 (1968).
- W. S. Knowles, M. J. Sabacky und B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 10 (1972).
- B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann und D. J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5946 (1977).
- L. Horner und B. Schlotthauer, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 155 (1978).
- H. Gilman, W. Langham und A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 106 (1939).

9. G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 1903 (1938).
10. E. Müller und T. Toepel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 273 (1939).
11. G. Wittig, *Angew. Chem.*, **53**, 241 (1940).
12. D. Braun und E. Seelig, *Chem. Ber.*, **97**, 3098 (1964).
13. H. Gilman und J. W. Morton in *Organic Reactions*, Vol. 8, S. 258, John Wiley & Sons, Inc. New York (1954).
14. J. M. Mallan und R. L. Bebb, *Chemical Reviews*, 693 (1969).
15. B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, New York, 1974.
16. H. W. Gschwend und H. R. Rodriguez in *Organic Reactions*, Vol. 26 S. 1–361, John Wiley & Sons, Inc. New York (1979).
17. K. Ziegler und H. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.*, **567**, 185 (1950).
18. U. Schöllkopf in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 19, Thieme, Stuttgart 1970.
19. G. G. Eberhardt und W. A. Butte, *J. Org. Chem.*, **29**, 2928 (1964).
20. D. J. Peterson, *J. Org. Chem.*, **32**, 1717 (1967).
21. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 314 (1977).
22. F. Mitterhofer und H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.*, **98**, 206 (1967).
23. J. Pinette, *Liebigs Ann. Chem.*, **243**, 35 (1888).
24. R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 717 (1934).
25. R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3718 (1933).
26. O. Wisinger, *Monatsh. Chem.*, **21**, 1008 (1900).
27. K. H. Slotta und W. Franke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 678 (1930).
28. *Organikum* S. 224, 12. Aufl. Leipzig 1973.
29. H. H. Hodgeson und H. Clay, *J. Chem. Soc.*, 872 (1932).
30. J. H. Gardner und J. S. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3086 (1947).
31. D. Vorländer und K. Ost, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 1688 (1938).
32. A. Lüttringhaus, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, 206 (1937).
33. K. H. Slotta und H. Heller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 3040 (1930).
34. K. H. Slotta und G. Szyszka, *J. Prakt. Chem.* (2), **137**, 349 (1933).
35. E. Hardegger, K. Steiner, E. Widmer, H. Corrodi, Th. Schmidt, H. P. Knoepfel, W. Rieder, H. J. Meyer, F. Kugler und H. Gemler, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1996 (1964).
36. W. Gruber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **75**, 29 (1942).
37. H. H. Hodgeson und H. Clay, *J. Chem. Soc.*, 1872 (1930).
38. C. Hansch und C. F. Geiger, *J. Org. Chem.*, **24**, 1025 (1959).
39. *Organic Synthesis, Coll. Vol. V*, S. 142 (1973).
40. K. Freudenberg, H. Fikentscher und M. Harder, *Liebigs Ann. Chem.*, **441**, 178 (1925).
41. A. Roedig in *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben-Weyl-Müller), 4. Auflage, Bd. V/4, S. 269, Verlag Thieme, Stuttgart 1960.
42. H. Fritsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.*, **97**, 1988 (1964).