

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>

## ÜBER EINIGE REAKTIONEN DER DIALKYL BENZYLPHOSPHINIMIDE

Ulrich Wannagat<sup>a</sup>; Rainer Münstedt<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Braunschweig, West-Germany

**To cite this Article** Wannagat, Ulrich and Münstedt, Rainer(1987) 'ÜBER EINIGE REAKTIONEN DER DIALKYL BENZYLPHOSPHINIMIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 29: 2, 233 — 237

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708080507

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080507>

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.

## ÜBER EINIGE REAKTIONEN DER DIALKYL BENZYLPHOSPHINIMIDE

ULRICH WANNAGAT\* und RAINER MÜNSTEDT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen  
Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig  
(West-Germany)*

(Received July 7, 1986)

Dialkylbenzylphosphine imides  $C_6H_5CH_2-PRR'=NR''$  ( $R, R' = CH_3, C_2H_5$ ;  $R'' = H, CH_3, Si(CH_3)_3$ ) react with aliphatic and aromatic aldehydes in benzene solution on heating to  $80^\circ C$  directly and in high yields according to a Horner-Wittig-reaction with formation of an olefine whereas ketones like benzophenone and acetophenone only perform an  $O/NR''$  exchange ( $R'' = H$ ).

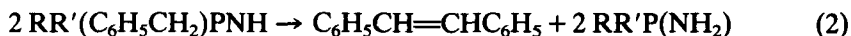
Dialkylbenzylphosphinimide  $C_6H_5CH_2-PRR'=NR''$  mit  $R, R' = CH_3, C_2H_5$  und  $R'' = H, CH_3, Si(CH_3)_3$  reagieren mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden in benzolischer Lösung beim Erwärmen auf  $80^\circ C$  direkt und mit hohen Ausbeuten im Sinne einer Horner-Wittig-Reaktion unter Olefinbildung, während sich mit Ketonen wie Benzophenon oder Acetophenon nur ein  $O/NR''$ -Austausch ( $R'' = H$ ) vollzieht.

Dialkylbenzylphosphinimide  $C_6H_5CH_2-PRR'=NH$  (A) besitzen im Gegensatz zu den Theorien von Amoores<sup>1,2</sup> völlig andere Duftqualitäten als die isosteren Silanole  $C_6H_5CH_2-SiRR'-OH$ .<sup>3</sup> Sie überraschten uns auch durch einige bei Phosphinimiden zuvor nicht beobachtete Reaktionen:

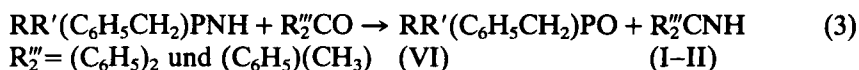
(a) mit Deuteriochloroform werden bei  $20^\circ C$  innerhalb 30 Minuten drei der Protonen quantitativ ausgetauscht:



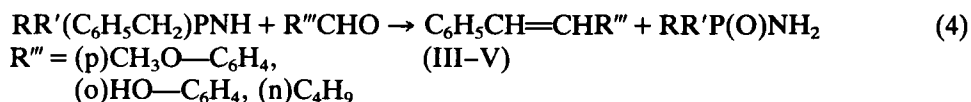
(b) beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ C$  bildet sich in hoher Ausbeute Stilben:



(c) Ketone ergeben unter  $O/NH$ -Austausch wie bei Appel<sup>4</sup> Ketimine:

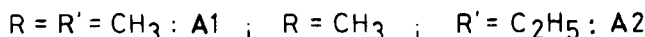
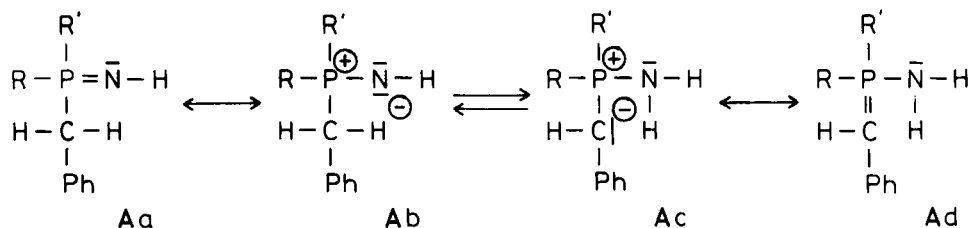


(d) Aldehyde dagegen reagieren direkt und ohne Zusatz einer Base in siedendem Benzol im Sinne einer Horner-Wittig-Reaktion<sup>5</sup> zu Olefinen:



Die Ergebnisse lassen sich am besten über ein mesomer-tautomeres Gleichgewicht innerhalb der Dialkylbenzylphosphinimide mit den Grenzformeln Aa bis

Ad deuten:



Die Horner–Wittig-Reaktionen mit Aldehyden können auch auf N-substituierte Dialkylbenzylphosphinimide  $\text{RR}'(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{P}=\text{NR}''$  mit  $\text{R}'' = \text{CH}_3$  und  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  übertragen werden. Diese zeigen jedoch weder den H/D-Austausch noch die Stilbenbildung der unsubstituierten A. H/D-Austausch, Stilbenbildung und Horner–Wittig-Reaktion wurden bei den zu A analogen Phosphinoxiden  $\text{RR}'(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{P}=\text{O}$  nicht beobachtet, ebenso nicht bei den Phosphinsulfiden  $\text{RR}'(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{P}=\text{S}$  ein H/D-Austausch.<sup>6</sup>

Ein abweichendes Verhalten der an P gebundenen Benzylgruppe wurde bereits von ROSS<sup>7</sup> bei der Ammonolyse des Tribenzylphosphinimids  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{NH}$  mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak mitgeteilt. Sie führte bei 100–120°C unter Druck zu  $\text{K}_4[(\text{HN})_3\text{PN}]$  und 3  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , bei 0°C jedoch zu  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  anstelle des Toluols.

Die Stilbenbildung bei der Thermolyse von A (Rk. 2) verläuft im Prinzip ähnlich wie die Abspaltung von 2-Methylpropen aus Tris(tert-butyl)phosphinimid mit Kaliumamid in flüss.  $\text{NH}_3$  bei 120°C:<sup>8</sup>  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{R}_2\text{P}=\text{N}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{R}_2\text{P}-\text{NH}^-$ , doch ist dabei die Deprotonierung des Phosphinimids durch  $\text{KNH}_2$  nicht nötig.

## EXPERIMENTELLER TEIL<sup>9</sup>

### Dialkylbenzylphosphinimide

**Dimethyl-(A1).** Es werden auf 12.0 g (50 mmol) Amino-benzyl-dimethylphosphoniumchlorid<sup>3</sup> ca. 100 ml flüss.  $\text{NH}_3$  kondensiert und in die auf –50°C gehaltene und stark gerührte Lösung im Stickstoffgegenstrom portionsweise 2.0 g (51,3 mmol) Natriumamid vorsichtig zugegeben. Nach Verdampfen des  $\text{NH}_3$ , Aufnehmen mit 100 ml Benzol, Filtrieren sowie Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das verbleibende Rohprodukt aus *n*-Pentan/Benzol(5:1) umkristallisiert. Ausbeute 7.1 g (85%) A1.

Schmp. 85–87°C.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NP}$ : Ber./Gef. Molmasse 167.19/180 (kryoskopisch in Benzol), %C 64.66/64.1; H 8.44/8.4; N 8.38/8.4; P 18.53/18.5. –  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ /TMS):  $\delta$  1.20 (d, 6H,  $\text{PCH}_3$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  12.50 Hz), 2.86 (d, 2H,  $\text{PCH}_2\text{C}$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  14.1 Hz), 6.8–7.3 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol):  $\delta$  = 17.7 (s,  $^1\text{H}$ -entkoppelt; m,  $^1\text{H}$ -unentkoppelt). – IR (Benzol): 3375 w  $\nu\text{NH}$ , 1305 s  $\nu\text{P}=\text{N}[\text{cm}^{-1}]$ . – MS (Einlaßtemperatur 35°C):  $m/e$  = 168 (26)  $\text{M} + \text{H}$ , 167 (30)  $\text{M}^+$ , 166 (9)  $\text{M} - \text{H}$ , 152 (2)  $\text{M} - \text{CH}_3$ , 91 (100)  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 76 (69)  $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7$ , 65 (34)  $91 - \text{C}_2\text{H}_2$ . Übergangionen bei 34, 59\* (167 → 76) und 46, 43\* (91 → 65).

Erhitzt man ca. 2 mmol A1 (bzw. A2) 4 h auf 150°C in einem Kolben mit Steigrohr, so bewegt sich ein Flüssigkeitsfilm an den Glaswandungen in kühlere Zonen und erstarrt dort. Hierbei handelt es sich um trans-Stilben. Zurück bleibt eine schmutzig-ölige Substanz, die sich nicht weiter reinigen läßt und die höherkondensierte Zersetzungsprodukte des primär zu erwartenden Aminodimethylphosphins enthält (Rk. 2).

Ausbeute an trans-Stilben: >0.8 mmol 80%. Schmp. 119–121°C (Lit.<sup>10</sup> 122–124°C),  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ /TMS) mit  $\delta$  7.12 (s, 2H, CH), 7.1–7.7 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) identisch mit;<sup>11</sup> MS mit  $m/e$  = 180 (100, 179 (75), 178 (51), 165 (63), 77 (18), 51 (15) und Übergangion bei \*151, 15 identisch mit.<sup>12</sup>

**A<sub>1</sub>-imid-d<sub>3</sub>.** Durch Versetzen von ca. 1 mmol A1 mit 0,5 ml CDCl<sub>3</sub>, Abdestillieren des Lösungsmittels nach 0,5 h, mehrmaliges Dekantieren mit je 5 ml *n*-Pentan und Trocknen im Feinvakuum (Rk. 1). Leicht gelblich gefärbte, kristalline Masse. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.20 (d, 6H, PCH<sub>3</sub>), 6.8–7.3 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS (Einlaßtemperatur 40°C): m/e = 172 (18) M + D, 170 (23) M<sup>+</sup>, 168 (6) M – D, 93 (100) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 91 (10) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> in Übereinstimmung mit C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>D<sub>3</sub>NP (170, 19).

**Ethyl-methyl-(A2).** Darstellung analog A1 mit 11.4 g Amino-benzyl-ethyl-methylphosphoniumchlorid,<sup>3</sup> 2.1 g NaNH<sub>2</sub>, 120 ml Benzol sowie *n*-Pentan/Benzol(3:1) als Umkristallisierungsmittel. Ausbeute 7.3 g (77%) A2.

Schmp. 41–43°C. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NP: Ber./Gef. Molmasse 181.22/195 (kryosk. in Benzol), %C 66.28/66.4; H 8.90/8.8; N 7.73/7.7; P 17.09/16.8. – <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-d<sub>6</sub>/TMS): δ 0.92 (d von t, 3H, CCH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 7.0, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> 16.8 Hz), 1.13 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 10.2 Hz), 1.0–1.8 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>), 2.85 (d, 2H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 14.4 Hz), 6.8–7.1 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (Benzol): δ 23.0 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). – IR (Benzol): 3380 w νNH, 1300 (1290) s νP=N [cm<sup>-1</sup>]. – MS (Einlaßtemp. 35°C): 182 (12) M + H, 181 (28) M<sup>+</sup>, 180 (3) M – H, 166 (10) M – CH<sub>3</sub>, 152 (2) M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 90 (72) M – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 65 (39) 91 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Übergangionen bei 152, 24\* (181 → 166), 46, 43\* (91 → 65) und 44, 75\* (181 → 90).

**A2-imid-d<sub>3</sub>.** Darstellung analog . . imid-d<sub>3</sub> von A1. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.92 (d von t, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.13 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>), 1–1.8 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>), 6.8–7.1 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS (Einlaßtemp. 40°C): 186 (14) M + D, 184 (18) M<sup>+</sup>, 182 (4) M – D, 93 (100) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 91 (6) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> in Übereinstimmung mit C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>D<sub>3</sub>NP (184, 22).

**Diphenyl-ketimin-hydrochlorid (I).** (Rk. 3a) Durch Rühren von 1,9 g (11.4 mmol) A1 mit 2.1 g (11.5 mmol) Benzophenon in 30 ml Benzol (2 Tage; Rückfluß), Einengen auf die Hälfte, Versetzen mit 2 ml *n*-Pentan, Filtrieren (von Phosphinoxid VI), Verdünnen mit 2,0 ml Benzol und Einleiten von HCl. I fällt in nadelförmigen Kristallen aus. 1.7 g (69%). Schmp. 269–271°C (Lit.<sup>13</sup> 272°C).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.0–7.9 (m, C<sub>ar</sub>H), NH<sub>2</sub> nicht zu erkennen. – MS (M<sup>+</sup> von IV wird nicht beobachtet; das Spektrum entspricht dem des Diphenylketimins): m/e = 181 (43) M – HCl, 180 (4) 181 – H, 104 (100) 181 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Bei hoher Aussteuerung m/e = 256 in geringer Intensität; offensichtlich Verunreinigung durch Triphenylethylen, das sich in einer Horner-Wittig-Reaktion analog Rk. 4 gebildet haben könnte.

**Methyl-phenyl-ketimin (II).** (Rk. 3b) Analog Rk. 3a aus 1.4 g (8.4 mmol) A1 mit 1.1 g (9.2 mmol) Acetophenon in 25 ml Benzol, jedoch Aufarbeitung nach Abfiltrieren des Phosphinoxids VI durch frakt. Destillation über eine Vigreuxkolonne. 0.6 g (60%) II (Aufarbeitungsverluste).

Sdp. 72–73°C/2 Torr (Lit.<sup>14</sup> 105°C/15 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.0–8.0 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + NH). – MS: m/e = 119 (69) M<sup>+</sup>, 118 (6) M – H, 104 (100) M – CH<sub>3</sub>, 77 (27) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.

***p*-Methoxystilben (III).** (Rk. 4a) Man rührt 1.3 g (7.8 mmol) A1 mit 1.1 g (8.1 mmol) frisch dest. *p*-Methoxybenzaldehyd in 25 ml absol. Benzol einen Tag unter Rückflußsieden, filtriert vom ausgefallenen Phosphinsäureamid ab und fügt zum Filtrat 15 ml *n*-Pentan hinzu, wobei III ausfällt. 1.2 g (73%) nach Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Pentan(1:3).

(Rk. 4b): Analog (4a) mit 1.4 g A1, wobei sich allerdings das Phosphinsäureamid als zähflüssiges Öl abtrennt. 1.9 g (83%) III.

(Rk. 4c): Analog (4a) mit 2.3 g (11.8 mmol) P-Benzylethylmethyl-N-methyl-phosphinimid<sup>6</sup> und 1.7 g (12.5 mmol) *p*-Methoxybenzaldehyd in 30 ml Benzol in 2 Tagen und Einengen der Lösung auf etwa die Hälfte vor Filtration des Phosphinsäureamids. 1.8 g (73%) III.

(Rk. 4d): Analog (4c) mit 3.1 g P-Benzylethylmethyl-N-trimethylsilyl-phosphinimid.<sup>6</sup> 2.1 g (82%) III.

Schmp. 135–136°C (Lit.<sup>15</sup> 136–138°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 3.71 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.4–7.8 (m, 11H, C<sub>ar</sub>H + C<sub>oi</sub>H<sup>16</sup>). – MS: m/e = 210 (100) M<sup>+</sup>, 195 (18) M – CH<sub>3</sub>, 179 (9) M – OCH<sub>3</sub>, 77 (46) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. – C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O (210, 28): Ber./Gef. %C 85.68/85.4 H 6.71/6.7.

***o*-Hydroxystilben (IV).** (Rk. 4e) Analog (4a) aus 2.1 g (12.6 mmol) A1 mit 1.6 g (13.1 mmol) Salicylaldehyd in 40 ml Benzol, 2 Tage Rückflußsieden. Danach Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C/10 Torr, Aufnahme des Rückstandes in 20 ml Chloroform, Filtration vom unlöslichen Phosphinsäureamid bei 0°C, Abziehen des Chloroforms und Umkristallisation des Rückstands aus Ethanol (96%). 1.9 g (77%) IV.

Schmp. 145°C (Lit.<sup>17</sup> 146–148°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.9–7.8 (m, 12H, C<sub>ar</sub>H + C<sub>oi</sub>H + OH). – MS: m/e = 196 (100) M<sup>+</sup>, 179 (8) M – OH, 119 (36) M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 77 (20) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.

1-Phenyl-hexen – (1) (V); (Rk. 4f) Analog (4e) aus 2.3 g (13.8 mmol) A1 mit 1.2 g (13.9 mmol) n-Pentanal; Destillation des Rückstands. 1.3 g (59%) V (Verluste infolge destillativer Reinigung). Sdp. 92–94°C/7 Torr (Lit.<sup>18</sup> 101–105°C/12 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR identisch mit.<sup>19</sup> – MS: m/e = 160 (100) M<sup>+</sup>, 159 (7) M – H, 145 (12) M – CH<sub>3</sub>, 131 (3) M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 117 (2) M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 103 (22) M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 77 (48) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 57 (32) C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>.

Benzyl-dimethylphosphinoxid (VI). Das in den Reaktionsansätzen 3a, b angefallene Rohprodukt wurde durch Sublimation bei 90°C/0.1 Torr gereinigt. Ausbeute nach 3a 1.6 g (84%), nach 3b 1.0 g (71%).

Alle analytischen und physikalischen Daten sind mit den in<sup>6</sup> angegebenen identisch.

### Dialkylphosphinsäuren VII

Es gelang in keinem Fall, die nach Rkk. 4a–f anfallenden Phosphinsäureamide in reiner Form zu isolieren. Sie schienen ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit wegen bei der Umsetzung und nachfolgenden Aufarbeitung bereits teilweise in die entsprechenden Dialkylphosphinsäuren VII übergegangen zu sein. Die roh angefallenen Amide wurden daher erschöpfend zu VII hydrolysiert.<sup>9</sup>

Dimethyl-(VIIa). Bildung über die Reaktionsansätze (4e) mit 51% und (4f) mit 70% Ausbeute nach Hydrolyse. Schmp. 86–87°C (Lit.<sup>20</sup> 87.5–88.5°C). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 1.17 (d, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 12.8 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (H<sub>2</sub>O): δ = 50.1 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; Lit.<sup>21</sup>: δ = 48.6). – MS: m/e = 95 (40) M + H, 94 (36) M<sup>+</sup>, 79 (100) M – CH<sub>3</sub>, 47 (52) P = O<sup>+</sup>.

Ethyl-methyl-(VII b). Bildung über die Reaktionsansätze (4c) mit 47% und (4d) mit 38% Ausbeute nach Hydrolyse. Sdp. 90–92°C/0.1 Torr (Lit.<sup>22</sup> 170–172°C/11 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 1.04 (d von t, 3H, CCH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> 17.5 Hz), 1.22 (D, 3H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 12.1 Hz), . . . – 2.40 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>C). – <sup>31</sup>P-NMR (H<sub>2</sub>O): δ = 54.2 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt). – MS: m/e = 109 (20) M + H, 108 (42) M<sup>+</sup>, 93 (100) M – CH<sub>3</sub>, 79 (18) M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 47 (48) P = O<sup>+</sup>.

### DANK

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, sowie der Bayer AG, Leverkusen, für Unterstützung mit Sachmitteln.

### REFERENCES AND NOTES

1. J. E. Amoore: Molecular Basis of Odor. Charles C. Thomas, Publisher. Springfield, Illinois (USA). 1970.
2. U. Wannagat, *Nachr. Chem. Tech. Labor.* **32**, 717 (1984).
3. U. Wannagat und R. Münstedt, Abhandl. Braunschweig. Wiss. Gesellschaft **36**, 15 (1984).
4. R. Appel und A. Hauss, *Chem. Ber.* **93**, 405 (1960).
5. L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wipperl, *Chem. Ber.* **91**, 61 (1958); L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel und V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **95**, 581 (1962).
6. R. Münstedt und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **116**, 7 (1985).
7. B. Ross und K. P. Reetz, *Chem. Ber.* **107**, 2720 (1974).
8. B. Ross und K. P. Reetz, *Chem. Ber.* **112**, 1756 (1979).
9. Experimentelle Einzelheiten siehe Dissertation R. Münstedt, Technische Universität Braunschweig 1984.
10. Beilsteins Handbuch der Organ. *Chemie* **5** (2), 537.
11. NMR Spectra Catalogue. Varian Associates, Palo Alto (Calif.). National Press. 1962/1963.
12. Atlas of Mass Spectroscopical Data, Vol. 2. Interscience Publishers. New York 1969.
13. Beilstein **7** (3), 2062.
14. P. Mignonac, *Ann. Chim. [Paris]* (11) **2**, 225, 258 (1934).
15. Beilstein **6**, 693.
16. Das Multiplett setzt sich aus einem AB-Teil für die beiden olefinischen Protonen, einem AA'BB'-Teil für die vier Protonen des methoxysubstituierten sowie einem Multiplett für die fünf Protonen des zweiten Aromaten zusammen.
17. Beilstein **6** (3), 3494.
18. G. Wittig und G. Harborth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **77/79**, 315, 319 (1944/1946).

19. W. M. Moore und D. G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 139 (1975).
20. P. C. Crofts und G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3379 (1953).
21. K. Moedritzer, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4381 (1961).
22. P. C. Crofts und I. S. Fox, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2995.