

Organische Phosphorverbindungen, I

Synthese und reaktives Verhalten vinyloger Phosphorsäure-acylester

Gerhard W. Fischer* und Peter Schneider

Forschungsstelle für Chemische Toxikologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-705 Leipzig, Permoserstraße 15

Eingegangen am 17. August 1972

Aus Phosphorsäure-diäthylester-chlorid und 2-Hydroxyvinylketon-Natriumsalzen resultierende Phosphorsäure-(2-acylviny-lester) **6** unterliegen einer spontanen Disproportionierung zu Pyrophosphorsäure-tetraäthylester (TEPP) **7** und Bis(2-acylviny)äthern **8**. Ähnlich verhalten sich die in Substanz isolierbaren Phosphorsäure-diphenylester-(2-acylviny-lester) **12**. Verbindungen dieses Typs reagieren mit Nucleophilen im Sinne vinyloger Phosphorsäure-acylester: Primäre und sekundäre Amine führen zu (2-Acyloviny)aminen **18**, tertiäre Amine zu vinylogenen Carbonamidiums-salzen **19** und **20**, $\text{J}^\ominus$ liefert 2-Jodvinyketone **21**, $\text{S}^{2\ominus}$ Bis(2-acylviny)sulfide **22** und $\text{SCN}^\ominus$ 2-(Thiocyanato)vinyketone **23**. — Die spektroskopischen Daten der Produkte geben Aufschluß über den sterischen Verlauf der Reaktionen.

Organic Phosphorus Compounds, I**Synthesis and Reactive Behaviour of Vinylogous Acyl Phosphates**

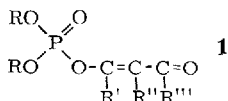
2-Acyloviny phosphates **6** obtained from diethyl phosphorochloridate and sodium salts of 2-hydroxyvinyl ketones undergo spontaneous disproportionation to tetraethyl pyrophosphate (TEPP) **7** and bis(2-acyloviny)ethers **8**. A similar behaviour show the related diphenyl 2-acyloviny phosphates **12**, which are isolable in substance. Compounds of this type react with nucleophiles as vinylogs of acyl phosphates: primary and secondary amines lead to 2-acyloviny amines **18**, tertiary amines to vinylogous carbonamidium salts **19** and **20**, $\text{J}^\ominus$ forms 2-jodoviny ketones **21**, $\text{S}^{2\ominus}$ bis(2-acyloviny)sulfides **22**, and $\text{SCN}^\ominus$ yields 2-(thiocyano)viny ketones **23**. — The spectral data of the products give information about the stereochemistry of the reactions.

Von enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen abgeleitete Phosphorsäure-viny-lester der Struktur **1** haben als wirksame Insektizide Bedeutung erlangt (Phosdrin[®]: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}''' = \text{OCH}_3$; Ciodrin[®]: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}''' = \text{OCHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$; Azodrin[®]: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}''' = \text{NHCH}_3$; Bidrin[®]: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}''' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$; Phosphamidon[®]: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{Cl}$, $\text{R}''' = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)¹⁾. Einschließlich der zahlreichen Vertreter, an denen durch systematische Substituentenvariation Beziehungen zwischen Konstitution, Toxizität und insektizider Wirkung untersucht wurden²⁾, handelt es sich ausnahmslos um Phosphorsäureester mit substituierter Vinylgruppe.

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: Ch. Fest und K.-J. Schmidt in: R. Wegler (Herausgeber), Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1, S. 248 bis 438, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

²⁾ Vgl. F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews **61**, 607 (1961).

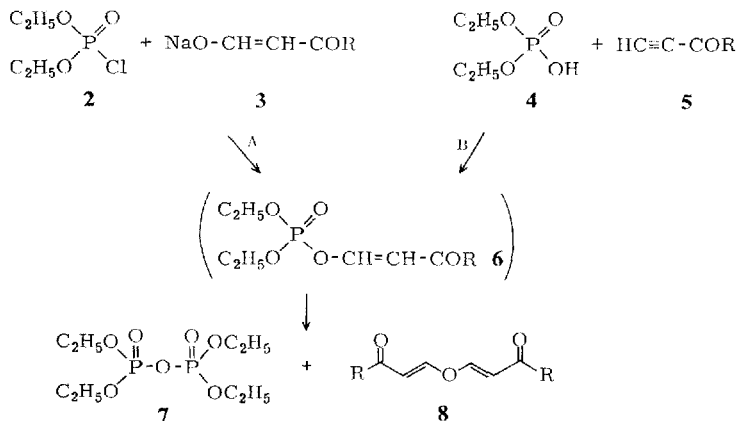
Im Rahmen chemisch-toxikologischer Untersuchungen interessierten Verbindungen der Struktur **1** mit unsubstituierter Vinylgruppe ($R' = R'' = H$), die im Falle $R''' = \text{Alkyl}$ bzw.



Aryl vinyloge Phosphorsäure-acylester repräsentieren. Die vorliegende Mitteilung beschreibt die Synthese und das Reaktionsverhalten dieses neuen Verbindungstyps.

I. Synthese und Disproportionierung vinyloger Phosphorsäure-acylester

Ein geläufiges Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäureestern der Struktur **1** geht von Phosphorsäure-diester-halogeniden und Alkalisalzen entsprechender 1,3-Dicarbonylverbindungen aus³⁾. Setzt man nach diesem Prinzip Phosphorsäurediäthylester-chlorid (**2**) in inerten Lösungsmitteln mit den Natriumsalzen **3** von 2-Hydroxyvinylketonen (β -Ketoaldehyden) um (Weg A), dann unterliegen die primär entstehenden Phosphorsäure-(2-acylvinylolester) **6** — wie sich dünnschichtchromatographisch gut verfolgen läßt — bereits in Lösung einer Disproportionierung zu Pyrophosphorsäure-tetraäthylester (TEPP) (**7**) und Bis(2-acylvinyl)äthern **8**. Letztere können nach Abziehen des Lösungsmittels kristallin isoliert werden und



	R		R
8a	CH ₃	8h	4-Br-C ₆ H ₄
b	C ₆ H ₅	i	4-I-C ₆ H ₄
c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	j	3, 4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
d	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	k	3, 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃
e	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	l	3, 4-Cl ₂ C ₆ H ₃
f	4-F-C ₆ H ₄	m	Thienyl-(2)
g	4-Cl-C ₆ H ₄		

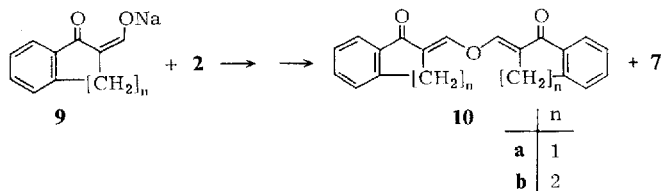
³⁾ Vgl. K. Sasse in: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 12/2, S. 332, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

erweisen sich als identisch mit kürzlich auf unabhängigem Wege⁴⁾ erhaltenen Verbindungen. Das in jeweils gleicher Ausbeute wie **8** anfallende TEPP **7** wird vorteilhaft titrimetrisch⁵⁾ erfaßt.

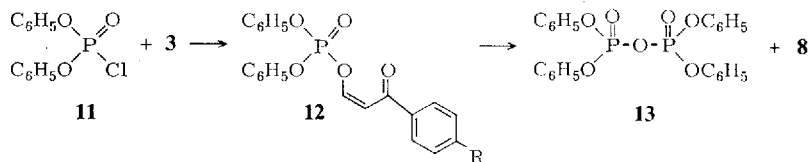
Zu den gleichen Endprodukten wie Weg A führt auch die Umsetzung von Phosphorsäure-diäthylester (**4**) mit Äthynylketonen **5** gemäß Weg B: So bildet sich z. B. beim Erhitzen von **4** mit Äthynylphenylketon (**5**, R = C₆H₅) neben **7** der Bis(2-benzoylvinyl)äther (**8b**).

Im Falle der Reaktion **2** + **3** läßt sich die Struktur des instabilen Primärproduktes **6** NMR-spektroskopisch belegen: Die durch ¹H-³¹P-Kopplung bedingte Aufspaltung der Vinylprotonensignale (*J*_{POCH} = 7 Hz, *J*_{POCCH} = 3 Hz) kennzeichnet die P—O—CH=CH-Gruppierung, aus den Kopplungskonstanten *J*_{HC—CH} = 7 Hz geht die *cis*-Anordnung der Vinylprotonen hervor.

Ein den Vinylestern **6** analoges Verhalten zeigen die sich aus **2** und den Natriumsalzen **9** cyclischer Hydroxymethylenketone bildenden Verbindungen, deren Disproportionierung zu den Äthern **10** führt:



Etwas stabiler als **6** sind die aus **3** und Phosphorsäure-diphenylester-chlorid (**11**) in 87–98proz. Ausbeute resultierenden Vinylester **12a–i**, die kristallin isoliert und daher eingehender untersucht werden konnten. Bei Raumtemperatur unterliegen sie in Abhängigkeit vom Kernsubstituenten einer mehr oder weniger langsamen Disproportionierung zu **8** und Pyrophosphorsäure-tetraphenylester (**13**) (nach 3 Tagen z. B.: **12e** 9%, **12f** 12%, **12g** 22% und **12h** 26% Disproportionierung).



12	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ O	F	Cl	Br	I	C ₆ H ₅

In Tab. 1 sind charakteristische spektroskopische Daten der Phosphorsäureester **12a–i** zusammengestellt. Das Massenspektrum zeigt neben M⁺, dem intensiven Bruchstück [M – C₆H₅O]⁺ und weiteren Fragmenten bei fast allen Verbindungen den Molekülpeak (*m/e* 482) des Pyroesters **13** sowie dessen Spaltstück [M – C₆H₅O]⁺.

⁴⁾ G. W. Fischer, Chem. Ber. **104**, 210 (1971).

⁵⁾ S. A. Hall, J. Assoc. off. agric. Chemists **32**, 377 (1949).

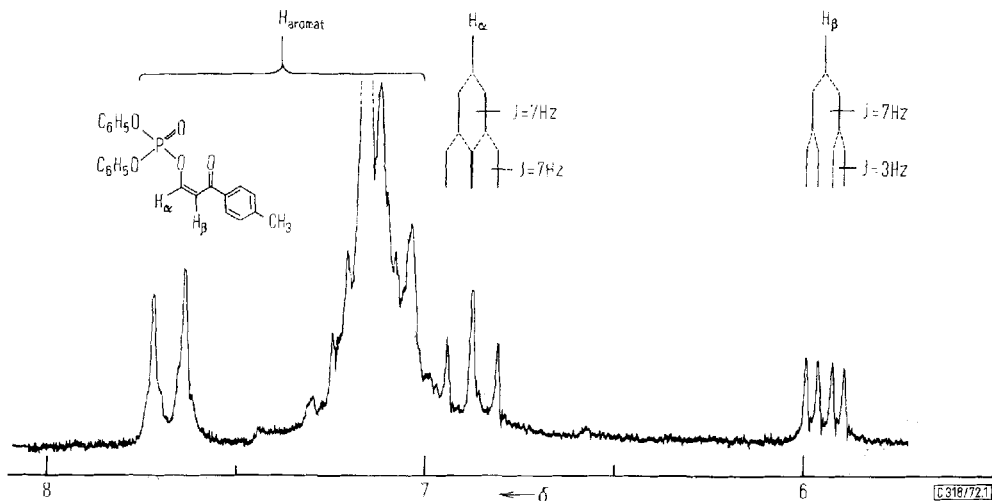
Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten der Phosphorsäure-diphenylester-(2-acyl-vinylester) **12a-i**

Verb.	Massenspektrum ^{a)} [<i>m/e</i>]	NMR ^{b)} [δ]		IR ^{c)} [cm ⁻¹]			UV ^{d)} [nm] λ _{max} (log ε)
		H _α	H _β	νP=O	νC=C	νC-O	
12a	380 M ⁺ (4%) 287 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 105 C ₆ H ₅ CO ⁺ (3%) 77 C ₆ H ₅ ⁺ (8%)	6.91	5.95	1306 1314	1623	1683	257 (4.21)
12b	394 M ⁺ (10%) 301 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 119 CH ₃ C ₆ H ₄ CO ⁺ (42%) 91 CH ₃ C ₆ H ₄ ⁺ (64%)	6.88	5.94	1312	1622	1682	267 (4.17)
12c	408 M ⁺ (5%) 379 [M - C ₂ H ₅] ⁺ (0.5%) 315 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%)	6.87	5.95	1306 1316	1625	1682	268 (4.26)
12d	410 M ⁺ (0.5%) 317 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 135 CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ⁺ (38%) 107 CH ₃ OC ₆ H ₄ ⁺ (9%)	6.86	5.90	1306 1315	1620	1678	226 (4.15) 292 (4.38)
12e	398 M ⁺ (0.7%) 305 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 123 FC ₆ H ₄ CO ⁺ (23%) 95 FC ₆ H ₄ ⁺ (20%)	6.95	5.92	1302 1317	1622	1684	259 (4.19)
12f	414 M ⁺ (0.7%) 321 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 139 ClC ₆ H ₄ CO ⁺ (12%) 111 ClC ₆ H ₄ ⁺ (9%)	6.94	5.90	1304 1318	1624	1683	265 (4.26)
12g	458/460 M ⁺ (39%) 365/367 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 183/185 BrC ₆ H ₄ CO ⁺ (86%) 155/157 BrC ₆ H ₄ ⁺ (45%)	6.93	5.90	1304 1318	1624	1682	266 (4.37)
12h	506 M ⁺ (0.4%) 413 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%) 231 JC ₆ H ₄ CO ⁺ (59%) 203 JC ₆ H ₄ ⁺ (35%)	6.92	5.88	1303 1316	1621	1680	280 (4.28)
12i	456 M ⁺ (1%) 363 [M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (100%)	6.93	5.99	1306 1313	1623	1680	222 (4.11) sh 297 (4.34)

a) Varian-CH6, 70 eV.

b) Varian-HA-100 (100 MHz),[†] in CCl₄; die Kopplungskonstanten betragen durchweg: *J*_{POCH} = 7 Hz, *J*_{POCH} = 3 Hz, *J*_{H₂C=CH} = 7 Hz.c) Beckman-IR9, in CCl₄, Schichtdicke 0.1 mm; νP=O erscheint mit Ausnahme von **12b** als aufgespaltene Bande.

d) PYE Unicam SP 8000, in Dioxan.

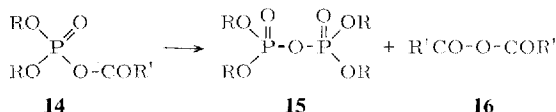
Abb. NMR-Teilspektrum des Phosphorsäure-diphenylester-[2-(*p*-toluoyl)vinylester] (**12b**) in CCl₄ (100 MHz)

NMR-Spektroskopisch geben sich **12a–i** analog den entsprechenden Diäthylestern **6** als *cis*-konfigurierte Verbindungen zu erkennen ($J_{\text{HC}=\text{CH}} = 7 \text{ Hz}$). Wie das als Beispiel aufgeführte Teilspektrum von **12b** (s. Abb.) zeigt, erscheinen die infolge ^1H - ^{31}P -Kopplung resultierenden Doppeldubletts der Vinylprotonen im Falle von H_α ($J_{\text{POCH}} = J_{\text{HC}=\text{CH}} = 7 \text{ Hz}$) in Form eines Triplets.

Auf die Lage charakteristischer IR-Banden ($\nu\text{P}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{O}$) bleibt der Kernsubstituent in **12b–i** ohne signifikanten Einfluß, während sich im UV-Bereich naturgemäß eine etwas größere Differenzierung der langwelligen Absorption ergibt.

Die *cis*-Konfiguration von **6** und **12** entspricht bisherigen Erfahrungen, wonach Salze von β -Ketosäureestern mit Phosphorsäure-diester-halogeniden unter Erhalt ihrer chelatbedingten *cis*-Anordnung⁶⁾ reagieren^{9,10)}. Enolate ohne diesen *cis*-fixierenden Effekt, wie die aus Ketonen vom Typ $\text{RCOCH}_2\text{R}'$ (z. B. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5) mittels Triphenylmethylkalium resultierenden Anionen $^-\text{OCR}=\text{CHR}'$, bilden mit **2** ausschließlich *trans*-Verbindungen¹¹⁾. Nach der Perkow-Reaktion hergestellte Enolphosphate der Struktur **1** bestehen hingegen meist aus einem Gemisch der beiden geometrischen Isomeren¹²⁾.

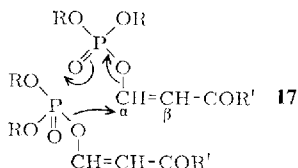
Die Disproportionierung von Estern des Typs **6** bzw. **12** findet eine direkte Parallele in der bekannten Instabilität von Phosphorsäure-acylestern **14**, die z. T. leicht zu Pyrophosphorsäureestern **15** und Carbonsäureanhydriden **16** disproportionieren^{13–16)}:



Da **6** bzw. **12** Vinyloge von **14** und die Bis(2-acylvinyl)äther **8** Vinyloge von **16** repräsentieren, kann der Zerfall von **6** und **12** als Vinylanalogon einer derartigen Acylphosphat-Disproportionierung aufgefaßt werden.

Die Bildung der jeweils symmetrischen Anhydride aus **6** bzw. **12** wird durch Annahme des cyclischen Übergangszustandes **17** verständlich:

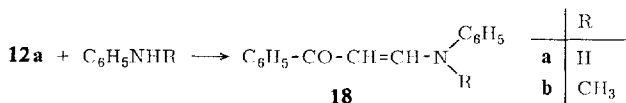
- ⁶⁾ Die Konfigurationsbezeichnung folgt der auf den Sequenzregeln von *Cahn, Ingold* und *Prelog*⁷⁾ basierenden *E/Z*-Nomenklatur⁸⁾; abweichend hiervon werden in l. c.^{9,10)} Verbindungen dieses Typs als Abkömmlinge der *trans*-Croton- und *trans*-Zimtsäure betrachtet.
- ⁷⁾ *R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 385 (1966).
- ⁸⁾ *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 509 (1968).
- ⁹⁾ *A. R. Stiles, C. A. Reilly, G. E. Pollard, C. H. Tiemann, L. L. Ward jr., D. D. Phillips, S. B. Soloway und R. R. Whetstone*, *J. org. Chemistry* **26**, 3960 (1961).
- ¹⁰⁾ *J. F. Marecek und D. L. Griffith*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 917 (1970).
- ¹¹⁾ *I. J. Borowitz, S. Firstenberg, E. W. R. Casper und R. K. Crouch*, *J. org. Chemistry* **36**, 3283 (1971).
- ¹²⁾ *J. E. Casida*, *J. econ. Entomol.* **52**, 270 (1959); vgl. hierzu l. c.^{9,11)}.
- ¹³⁾ *J. C. Sheehan und V. S. Frank*, *Amer. chem. Soc.* **72**, 1312 (1950).
- ¹⁴⁾ *Union Carbide and Carbon Corp.* (Erf. *W. M. Lanham und P. L. Smith*) *Amer. Pat.* 2718524, C. A. **50**, 8718 (1956).
- ¹⁵⁾ *K. A. Petrov und A. A. Nejmysheva*, *J. allg. Chem. (russ.)* **29**, 1822 (1959), C. A. **54**, 8600 (1960).
- ¹⁶⁾ *J. Michalski und T. Modro*, *Chem. Ber.* **95**, 1629 (1962).



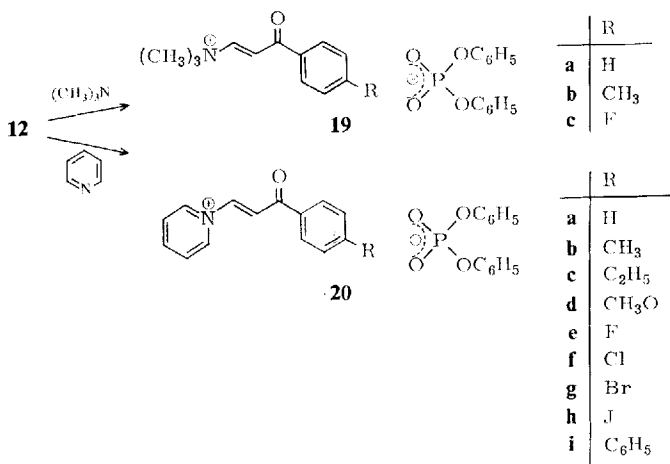
In Einklang hiermit steht die Tatsache, daß Phosphorsäureester vom Typ **1** — offenbar auf Grund ihrer blockierten α -Stellung — einer Disproportionierung nicht zugänglich sind. Den bisher bekannten Phosphorsäure-vinylestern mit unbesetzter α -Position²⁾ fehlt hingegen die notwendige Polarisierung des α -Vinyl-C-Atoms durch geeignete mesomerieaktive Gruppen in β -Stellung.

II. Reaktives Verhalten vinyloger Phosphorsäure-acylester

Die gleichartige Disproportionierung der Phosphorsäure-acylester **14** und ihrer Vinylogen **6** bzw. **12** läßt Parallelen auch im reaktiven Verhalten Nucleophilen gegenüber erwarten. Amine werden durch **14** nicht phosphoryliert, sondern zu Carbonsäureamiden acyliert^{16, 17)}. Dieser Reaktionsweise entspricht die Umsetzung von **12** mit primären und sekundären Aminen zu vinylogenen Carbonsäureamiden: Aus **12a** bilden sich z. B. mit Anilin und *N*-Methylanilin in exothermer Reaktion *N*-(2-Benzoylvinyl)anilin (**18a**) und dessen *N*-Methyl-Derivat **18b**.



Tertiäre Amine wie Trimethylamin und Pyridin überführen **12** in vinyloge Carbonamidiums Salze **19** und **20**, die sich zu gut kristallisierenden Perchloraten und Pikraten abwandeln lassen. Die Identität der letzteren mit auf unabhängigen Wegen^{4, 18, 19)} erhaltenen *trans*-Verbindungen belegt den *cis* $\rightarrow$ *trans*-Verlauf dieser Reaktion.



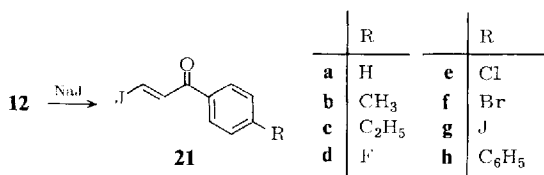
¹⁷⁾ F. Cramer und M. Winter, Chem. Ber. **94**, 989 (1961).

¹⁸⁾ W. R. Benson und A. E. Pohland, J. org. Chemistry **29**, 385 (1964).

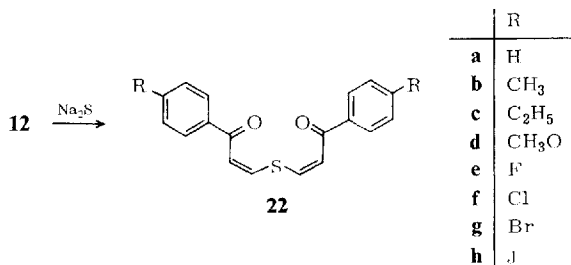
¹⁹⁾ G. W. Fischer, Chem. Ber. **103**, 3470 (1970).

Systeme vom Typ **12** stellen auf Grund ihrer räumlich ausgedehnten Abgangsgruppe höhere sterische Anforderungen an den nucleophilen Reaktionspartner als etwa vergleichbare 2-Halogenvinylketone. So versagt bei ersteren schon die Reaktion mit Triäthylamin, während letztere unter gleichen Bedingungen selbst mit höheren Trialkylaminen noch glatt zu entsprechenden (2-Acylvinyl)trialkylammoniumsalzen reagieren²⁰⁾.

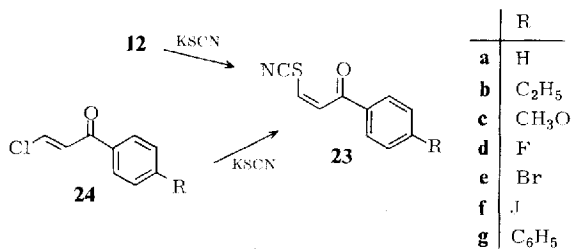
Beim Erhitzen von **12** mit Natriumjodid in siedendem Aceton resultieren **21b–h** als neue 2-Jodvinylketone. Ihre NMR-Spektren ($J_{\text{HC}=\text{CH}} = 14.5$ Hz) sowie die Identität von **21a** mit einem authentischen *trans*-Präparat²¹⁾ weisen auch für diese Reaktion einen *cis* $\rightarrow$ *trans*-Wechsel aus.



Unter Konfigurationserhalt verläuft dagegen die Umsetzung von **12** mit Natriumsulfid zu den Bis(*cis*-2-acylvinyl)sulfiden **22a–h**, die sich spektroskopisch (NMR: $J_{\text{HC}=\text{CH}} = 10$ Hz; IR: keine Absorption im Bereich um 950–960 cm⁻¹) charakteristisch von den auf anderem Wege¹⁹⁾ zugänglichen *trans,trans*-Isomeren (NMR: $J_{\text{HC}=\text{CH}} = 15$ Hz; IR: intensive *trans*-Waggingbanden bei 950–960 cm⁻¹) unterscheiden.



Ebenso muß den bei der Reaktion von **12** mit Kaliumthiocyanat entstehenden 2-Thiocyanatovinylketonen **23** auf Grund ihrer Kopplungskonstanten $J_{\text{HC}=\text{CH}} =$

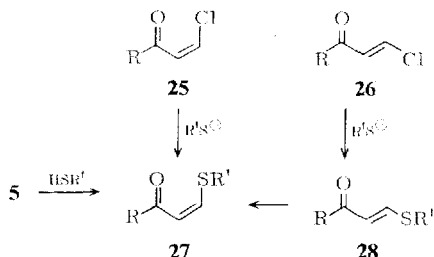


²⁰⁾ G. W. Fischer, Z. Chem. **8**, 269 (1968).

²¹⁾ J. Terpinski, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. **19**, 391 (1971), C. A. **75**, 139930 (1971).

8.5–8.9 Hz *cis*-Konfiguration zugesprochen werden. Da sich die gleichen Verbindungen auch aus *trans*-2-Chlorvinylketonen **24** bilden, fehlt hier allerdings ein direkter Vergleich mit den korrespondierenden *trans*-Isomeren.

Ungeachtet einer Kopplungskonstante $J_{\text{HC}-\text{CH}} = 8.5$ Hz vermuten *Benson* und *Pohland*¹⁸⁾ in einer analog aus (*trans*-2-Chlorvinyl)methylketon und Kaliumthiocyanat erhaltenen Verbindung das *trans*-Isomere, während andere Autoren^{22–24)} über den sterischen Verlauf dieser Reaktion keine Angaben machen. Die Bildung der *cis*-konfigurierten Thioverbindungen **22** und **23** entspricht indes voll und ganz Befunden von *Cavalchi*, *Landini* und *Montanari*²⁵⁾,



wonach sowohl *cis*- (**25**) als auch *trans*-2-Chlorvinylketone **26** mit Thiophenolat unter Konfigurationserhalt reagieren; die nur bei sorgfältiger Reaktionsführung isolierbaren *trans*-Sulfide **28** wandeln sich allerdings leicht in die *cis*-Isomeren **27** um²⁶⁾. Auf die größere thermodynamische Stabilität der letzteren verwiesen schon *Truce* und *Heine*²⁷⁾, die mit der ausschließlichen Bildung von **27** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) aus Äthynylphenylketon (**5**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und 4-Mercaptotoluol eine Ausnahme von der bei katalysierten nucleophilen Additionen an Acetylene²⁸⁾ geltenden „*trans*-Regel“ konstatierten.

Experimenteller Teil

Zur Schmelzpunktsbestimmung diente ein Mikroheiztisch nach Boetius. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian-HA-100 und Tesla BS 487C gegen Hexamethyldisiloxan als inneren Standard, IR-Spektren mit dem Gerät Beckman-IR9 und UV-Spektren mit dem Spektralphotometer Unicam SP 8000 aufgenommen.

A. Disproportionierung von Phosphorsäure-diäthylester-(2-acylvinylestern) **6**

Weg A (allgemeine Arbeitsweise): Eine Suspension von 25 mmol des betreffenden 2-Hydroxyvinylketon-Natriumsalzes **3**²⁹⁾ in 50 ml absol. Benzol wird mit 4.30 g (25 mmol) Phosphorsäure-diäthylester-chlorid (**2**) versetzt und nach 2 stdg. Schütteln mit 25 ml Wasser gewaschen.

²²⁾ *L. Panizzi*, Gazz. chim. ital. **77**, 549 (1947), C. A. **42**, 5878 (1948).

²³⁾ *N. K. Kochetkov*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **82**, 593 (1952), C. A. **47**, 2691 (1953).

²⁴⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *F. Reicheneder*, *H. Suter*, *K. Dury* und *H. Adolph*) Dtsch. Bundes-Pat. 1 082 903, C. A. **55**, 16487 (1961).

²⁵⁾ *B. Cavalchi*, *D. Landini* und *F. Montanari*, J. chem. Soc. [London] **C** **1969**, 1204.

²⁶⁾ Eine ähnliche Beobachtung an Verbindungen vom Typ $\text{RCOCH}=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ machte *E.-M. Werner*, Dissertation Univ. Leipzig 1971.

²⁷⁾ *W. E. Truce* und *R. F. Heine*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5311 (1957).

²⁸⁾ Vgl. *E. Winterfeld*, Angew. Chem. **79**, 389 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 423 (1967).

²⁹⁾ Die Natriumsalze **3** wurden durch Claisen-Kondensation entsprechender Methylketone mit Ameisensäure-äthylester gewonnen; vgl. l. c.³²⁾ sowie *E. Benary*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2252 (1928).

Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die organische Phase bei 50° i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, wobei sich verschiedene Bis(2-acylvinyl)äther **8** bereits kristallin abzuschcheiden beginnen. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten Ausbeuten. **8b–i** sind identisch mit den in l. c.⁴⁾ beschriebenen Verbindungen. — Der im Filtrat befindliche Pyrophosphorsäure-tetraäthylester (**7**) kann dünnschichtchromatographisch identifiziert (Kieselgel D, n-Hexan/Aceton 1:1, R_F 0.45; Detektion mittels 0.2proz. äthanolischer Fluoresceinlösung und nachfolgender UV-Bestrahlung), destillativ isoliert (Sdp. 135°/1 Torr, n_D^{20} 1.4182) oder zweckmäßig titrimetrisch⁵⁾ erfaßt werden.

Tab. 2. Durch Disproportionierung von **6** erhaltene Bis(2-acylvinyl)äther

-äther	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
Bis(2-acetylvinyl)- (8a) ^{a)}	17	115–116° Blättchen (CCl ₄)	C ₈ H ₁₀ O ₃ (154.2)	Ber. 62.33 6.54 Gef. 61.80 6.69
Bis(2-benzoylvinyl)- (8b)	45	157–158° Nadeln (Benzol)	C ₁₈ H ₁₄ O ₃ (278.3)	Ber. 77.68 5.07 Gef. 77.81 5.15
Bis[2-(<i>p</i> -toluoyl)vinyl]- (8c)	50	165–166° Blättchen (Benzol)	C ₂₀ H ₁₈ O ₃ (306.4)	Ber. 78.41 5.92 Gef. 78.60 6.13
Bis[2-(4-äthyl- benzoyl)vinyl]- (8d)	50	135–136° Blättchen (Benzol)	C ₂₂ H ₂₂ O ₃ (334.4)	Ber. 79.01 6.63 Gef. 78.83 6.78
Bis[2-(4-methoxy- benzoyl)vinyl]- (8e)	33	157–158° Nadeln (Benzol)	C ₂₀ H ₁₈ O ₅ (338.4)	Ber. 71.00 5.36 Gef. 71.28 5.50
Bis[2-(4-fluor- benzoyl)vinyl]- (8f)	54	181–182.5° Nadeln (Dioxan)	C ₁₈ H ₁₂ F ₂ O ₃ (314.3)	Ber. 68.79 3.85 Gef. 69.00 4.07
Bis[2-(4-chlor- benzoyl)vinyl]- (8g)	52	183–184° Nadeln (Dioxan)	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ O ₃ (347.2)	Ber. 62.27 3.48 Gef. 62.30 3.48
Bis[2-(4-brom- benzoyl)vinyl]- (8h)	63	186–187° Nadeln (Dioxan)	C ₁₈ H ₁₂ Br ₂ O ₃ (436.1)	Ber. 49.57 2.77 Gef. 49.60 2.88
Bis[2-(4-jod- benzoyl)vinyl]- (8i)	53	198–199.5° Nadeln (Dioxan)	C ₁₈ H ₁₂ J ₂ O ₃ (530.1)	Ber. 40.78 2.28 Gef. 41.10 2.42
Bis[2-(3,4-dimethyl- benzoyl)vinyl]- (8j) ^{b)}	48	178–179° Nadeln (Benzol)	C ₂₂ H ₂₂ O ₃ (334.4)	Ber. 79.01 6.63 Gef. 79.20 6.68
Bis[2-(3,4-dimethoxy- benzoyl)vinyl]- (8k) ^{c)}	18	194–196° Nadeln (Benzol/ Cyclohexan)	C ₂₂ H ₂₂ O ₇ (398.4)	Ber. 66.34 5.57 Gef. 66.62 5.57
Bis[2-(3,4-dichlor- benzoyl)vinyl]- (8l) ^{d)}	53	194–195° Nadeln (Dioxan)	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₄ O ₃ (416.1)	Ber. 51.96 2.42 Gef. 51.82 2.40
Bis[2-(2-thenoyl)vinyl]- (8m) ^{e)}	19	148–149° Würfel (Benzol/Cyclo- hexan)	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ S (290.4)	Ber. 57.91 3.45 Gef. 58.20 3.77

^{a)} NMR (100 MHz, in CCl₄): CH₃ δ 2.41 (s), H_X 8.15 (d, J = 13 Hz), H_β 6.10 (d, J = 13 Hz). UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 268 nm (4.52).

^{b)} UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 301 nm (4.61).

^{c)} UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 234 (4.66), 280 (4.26), 322 nm (4.32).

^{d)} UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 270 (4.35), 307 nm (4.59).

^{e)} UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 319 nm (4.91).

Weg B (Beispiel): Eine Mischung von 0.77 g (5 mmol) Phosphorsäure-diäthylester (**4**) und 0.55 g (5 mmol) Äthynylphenylketon (**5**, R = C₆H₅)³⁰⁾ wird 5 min auf 130–140° erhitzt.

³⁰⁾ K. Bowden, I. M. Heilbronn, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 39.

Nach dem Abkühlen scheiden sich 0.28 g (41 %) Bis(2-benzoylvinyl)äther (**8b**) ab, identisch mit der nach Weg A erhaltenen Verbindung. Der neben **8b** gebildete Pyroester **7** läßt sich dünnschichtchromatographisch (s.o.) nachweisen.

Nach Weg A wurden ferner erhalten:

ω,ω' -Oxy-bis(2-methylen-1-indanon) (**10a**): 40% Ausb. Nach Umkristallisation aus Dioxan farblose Kristalle vom Schmp. 224–225° (Lit.⁴⁾: 225–226°).

ω,ω' -Oxy-bis(2-methylen-1-tetralon) (**10b**): 15% Ausb. Farblose Blättchen (Dioxan) vom Schmp. 226–227°, identisch mit der in l. c.⁴⁾ beschriebenen Verbindung³¹⁾.

B. Synthese der Phosphorsäure-diphenylester-(2-acylvinylester) **12a–i**

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol **3** in 20 ml absol. Benzol werden mit 2.41 g (9 mmol) Phosphorsäure-diphenylester-chlorid (**11**) 3 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Waschen des Reaktionsgemisches mit 25 ml Wasser und Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die kristallisierenden Rückstände werden aus Äther umkristallisiert (Tab. 3). Im Falle weiterer Umsetzungen (Abschnitt C) entfällt diese Operation.

Tab. 3. Phosphorsäure-diphenylester-(2-acylvinylester) **12a–i**^{a)}

Phosphorsäure-diphenylester-	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse P
-(2-benzoylvinylester) (12a)	98	53–54° Nadeln	C ₂₁ H ₁₇ O ₅ P (380.3)	Ber. 8.14 Gef. 7.87
-[2-(<i>p</i> -toluoyl)-vinylester] (12b)	96	81–82° Nadeln	C ₂₂ H ₁₉ O ₅ P (394.4)	Ber. 7.85 Gef. 7.51
-[2-(4-äthylbenzoyl)-vinylester] (12c)	95	34–35.5° Nadeln	C ₂₃ H ₂₁ O ₅ P (408.4)	Ber. 7.58 Gef. 7.90
-[2-(4-methoxybenzoyl)-vinylester] (12d)	87	65–66° Nadeln	C ₂₂ H ₁₉ O ₆ P (410.4)	Ber. 7.55 Gef. 7.34
-[2-(4-fluorbenzoyl)-vinylester] (12e)	98	46–47° Nadeln	C ₂₁ H ₁₆ FO ₅ P (398.3)	Ber. 7.78 Gef. 7.61
-[2-(4-chlorbenzoyl)-vinylester] (12f)	89	55–56° Nadeln	C ₂₁ H ₁₆ ClO ₅ P (414.8)	Ber. 7.47 Gef. 7.70
-[2-(4-brombenzoyl)-vinylester] (12g)	94	74–75° Nadeln	C ₂₁ H ₁₆ BrO ₅ P (459.3)	Ber. 6.75 Gef. 6.49
-[2-(4-jodbenzoyl)-vinylester] (12h)	97	86–87° Nadeln	C ₂₁ H ₁₆ JO ₅ P (506.2)	Ber. 6.12 Gef. 5.85
-[2-(4-phenylbenzoyl)-vinylester] (12i)	99	99.5–100° Nadeln (Benzol/Äther)	C ₂₇ H ₂₁ O ₅ P (456.4)	Ber. 6.79 Gef. 6.88

^{a)} Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

C. Umsetzungen vinyloger Phosphorsäure-acylester

N-(2-Benzoylvinyl)anilin (**18a**): 1.57 g (4.12 mmol) **12a** in 5 ml Äthanol werden mit 0.76 g (8.25 mmol) Anilin versetzt, worauf sich unter Selbsterwärmung **18a** und das Aniliniumsalz des Phosphorsäure-diphenylesters abscheiden. Nach Auswaschen des letzteren mit kochendem

³¹⁾ Die in l. c.⁴⁾ irrtümlich vertauschten Schmp. von **17b** und **17c** müssen wie folgt berichtigt werden: **17b** 226–227°, **17c** 208–208.5°.

Wasser verbleiben 0.80 g (87%) **18a**, blaßgelbe Nadeln (Äthanol) vom Schmp. 138—139° (Lit.³²⁾; 140—141°).

N-(2-BenzoylvinyI)-*N*-methylanilin (**18b**): Analog **18a** aus **12a** und *N*-Methylanilin mit 85% Ausb. Aus Cyclohexan farblose Blättchen vom Schmp. 88°, identisch mit einem nach l. c.¹⁹⁾ erhaltenen Präparat.

(2-BenzoylvinyI)trimethylammonium-diphenylphosphat (**19a**): Zu 3.25 g (8.55 mmol) **12a** in 5 ml Toluol gibt man eine Lösung von 0.59 g (10 mmol) Trimethylamin in 10 ml Toluol und saugt nach 48 h das hygroskopische Quartärsalz ab. Ausb. 3.02 g (81%). Aus Aceton/Äther farblose Nadeln vom Schmp. 112—113°.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1635, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1681 cm^{-1} .

UV (H_2O): λ_{max} (log ϵ) 265 (3.94), 268 nm (3.94).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{P}]$ (439.4) Ber. C 65.60 H 5.96 P 7.05

Gef. C 65.32 H 6.10 P 7.28

Pikrat: Schmp. 183—184° (Lit.¹⁸⁾; 185.5—186.5°).

Analog werden dargestellt:

[2-(*p*-ToluoI)vinyl]trimethylammonium-diphenylphosphat (**19b**): Ausb. 63%. Aus Aceton/Äther farblose, hygroskopische Nadeln vom Schmp. 85—87°.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1629, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1678 cm^{-1} .

UV (H_2O): λ_{max} (log ϵ) 266 (3.82) sch, 273 (3.90) sch, 280 nm (3.94).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{P}]$ (453.5) Ber. C 66.22 H 6.22 P 6.83

Gef. C 65.95 H 6.13 P 6.76

Perchlorat: Farblose Blättchen (H_2O), Schmp. 242—243°.

[2-(4-FluorbenzoI)vinyl]trimethylammonium-diphenylphosphat (**19c**): Ausb. 80%. Aus Aceton/Äther farblose Blättchen vom Schmp. 102—103°.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1629, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1682 cm^{-1} .

UV (H_2O): λ_{max} (log ϵ) 265 (4.01) sch, 270 (4.03), 275 nm (4.01) sch.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FNO}[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{P}]$ (457.4) Ber. C 63.02 H 5.51 P 6.77

Gef. C 62.74 H 5.83 P 6.58

Perchlorat: Farblose Nadeln (Äthanol/ H_2O), Schmp. 164—165°.

Umsetzung von 12a—i mit Pyridin (allgemeine Arbeitsweise): Zu je 5 mmol **12** in 10 ml absol. Toluol gibt man 0.50 g (6.3 mmol) Pyridin und saugt nach 24 h die gebildeten Pyridiniumsalze **20a—i** ab. Zur Reinigung löst man in wenig Methanol, verdünnt mit Aceton und bringt durch anteilige Zugabe von Äther die Salze als farblose bis blaßgraue Kristalle zur Abscheidung. — Die Pikrate werden aus äthanolischer Lösung gefällt und aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 4).

Darstellung von 2-Jodvinylketonen **21**

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 10 mmol **12** und 1.49 g (10 mmol) Natriumjodid in 20 ml Methyläthylketon wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, tags darauf vom abgeschiedenen Natrium-diphenylphosphat befreit und i. Vak. eingedampft. Die in 75—80% Ausb. teils ölig, teils kristallin anfallenden Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 /Merck, Akt.-St. IV, Benzol) gereinigt und aus den in Tab. 5 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

³²⁾ L. Claisen und L. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1135 (1888).

Tab. 4. *N*-(2-Aroylvinyl)pyridinium-diphenylphosphate **20a**—**i**

-pyridinium- diphenylphosphat	% Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	UV (Wasser) λ_{max} [nm]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H P	Pikrat ^{a)} Schmp.
<i>N</i> -(2-Benzoylvinyl)- (20a)	78	142—143° Nadeln	1678	271 (4.31) 378 (3.43)	C ₁₄ H ₁₂ NO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (459.5)	Ber. 67.97 4.83 6.74 Gef. 68.10 5.11 7.00	159—160°
<i>N</i> -[2-(<i>p</i> -Toluoylvinyl)]- (20b)	78	121—122° Nadeln	1678	271 (4.28) 275 sh (4.27) 298 sh (4.12)	C ₁₅ H ₁₄ NO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (473.5)	Ber. 68.50 5.11 6.54 Gef. 68.40 5.13 6.70	170—171°
<i>N</i> -[2-(4-Äthyl- benzoylvinyl)]- (20c)	69	113—114° Nadeln	1677	271 (4.28) 298 (4.14)	C ₁₆ H ₁₆ NO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (487.5)	Ber. 68.99 5.38 6.35 Gef. 68.81 5.59 6.47	160—161°
<i>N</i> -[2-(4-Methoxy- benzoylvinyl)]- (20d)	76	123—124° Nadeln	1673	267 (4.32) 330 (4.08)	C ₁₅ H ₁₄ NO ₂ [C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (489.5)	Ber. 66.26 4.94 6.33 Gef. 66.09 5.04 6.40	187—188°
<i>N</i> -[2-(4-Fluor- benzoylvinyl)]- (20e)	79	141—141.5° Nadeln	1680	271 (4.36) 275 sh (4.31)	C ₁₄ H ₁₁ FNO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (477.4)	Ber. 65.41 4.43 6.49 Gef. 65.39 4.73 6.33	176—177.5°
<i>N</i> -[2-(4-Chlor- benzoylvinyl)]- (20f)	78	125—126° Nadeln	1681	271 (4.31) 276 (4.31)	C ₁₄ H ₁₁ ClNO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (493.9)	Ber. 63.23 4.29 6.27 Gef. 63.26 4.49 6.05	185—186°
<i>N</i> -[2-(4-Brombenzoyl)- vinyl]- (20g)	84	128—129° Nadeln	1673	272 (4.32) 276 (4.32)	C ₁₄ H ₁₁ BrNO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (538.4)	Ber. 58.10 3.93 5.75 Gef. 57.83 4.09 5.85	202—203°
<i>N</i> -[2-(4-Jod- benzoylvinyl)]- (20h)	68	132—133° Blättchen	1672	267 (4.33) 311 (4.15)	C ₁₄ H ₁₁ JNO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (585.4)	Ber. 53.35 3.62 5.29 Gef. 53.42 3.86 5.50	217—218°
<i>N</i> -[2-(4-Phenyl- benzoylvinyl)]- (20i)	67	171—172° Nadeln	1672	272 (4.55) 328 (4.40)	C ₂₀ H ₁₆ NO[C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P] (535.5)	Ber. 71.77 4.89 5.78 Gef. 71.33 5.05 5.47	203—204°

^{a)} Identisch mit den aus *trans*-*N*-(2-Aroylvinyl)pyridiniumchloriden¹⁹⁾ erhaltenen Pikraten.

Tab. 5. (*trans*-2-Iodvinyl)arylketone **21**

(<i>trans</i> -2-Iodvinyl)-	Schmp.	NMR a) δ H $_{\alpha}$ H $_{\beta}$	IR b) $[\text{cm}^{-1}]$ $\nu_{\text{HC}=\text{CH}}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $\nu_{\text{C}=\text{O}}$	UV (Dioxan) λ_{max} [nm] (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
-phenylketon (21a)	41–42° c) (Pentan)	7.38 7.58	946 1601 1675	267 (4.20) 284 (4.20)	C ₉ H ₇ JO (258.1)	Ber. 41.89 2.73 Gef. 42.13 2.65
-(<i>p</i> -tolyl)keton (21b)	65–66° Blättchen (Petroläther)	7.43 7.61	945 1612 1670	287 (4.30)	C ₁₀ H ₉ JO (272.1)	Ber. 44.14 3.33 Gef. 44.20 3.19
-(4-äthylphenyl)keton (21c)	34–35.5° Nadeln (Petroläther)	7.46 7.68	945 1610 1670	287 (4.32)	C ₁₁ H ₁₁ JO (286.1)	Ber. 46.18 3.88 Gef. 45.92 3.96
-(4-fluorphenyl)keton (21d)	76–77.5° Blättchen (Cyclohexan)	7.27 7.57	946 1605 1673	269 (4.17) 284 (4.20)	C ₉ H ₆ FJO (276.1)	Ber. 39.16 2.19 Gef. 39.34 2.38
-(4-chlorphenyl)keton (21e)	87–88° Nadeln (Cyclohexan)	7.23 7.57	945 1592 1673	274 (4.26) 287 (4.28)	C ₉ H ₆ ClJO (292.5)	Ber. 36.96 2.07 Gef. 37.11 2.23
-(4-bromphenyl)keton (21f)	101–102° ^a Nadeln (Cyclohexan)	7.23 7.55	945 1590 1673	287 (4.33)	C ₉ H ₆ BrJO (337.0)	Ber. 32.08 1.80 Gef. 32.30 1.98
-(4-iodphenyl)keton (21g)	122–123° Blättchen (Benzol)	7.23 7.55	944 1588 1673	296 (4.38)	C ₉ H ₆ I ₂ O (384.0)	Ber. 28.15 1.58 Gef. 27.97 1.60
-(4-biphenyl)keton (21h)	135–136° Nadeln (Benzol)	7.46 7.65	945 1609 1667	305 (4.42)	C ₁₅ H ₁₁ JO (334.2)	Ber. 53.91 3.32 Gef. 54.13 3.17

a) 100 MHz, in C₆D₆; Bezeichnung der Protonen: R–CO–CH₂–CH₂–I; die Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta}$ betragen durchweg 14.5 Hz.b) In CCl₄, Schichtdicke 0.1 mm.

c) Lit. 20; 42–43°.

Tab. 6. (*cis*-2-Thiocyanatovinyl)arylketone **23**

(<i>cis</i> -2-Thiocyanato- vinyl)-	% Ausb. a)	Schmp.	H_α	H_β	NMR ^{b)} H_α H_β	$[\delta]$ $J_{H_\alpha H_\beta}$ [Hz]	IR (KBr) [cm ⁻¹] $\nu C \equiv C$ $\nu C \equiv N$	UV (Dioxan) λ_{max} [nm] (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
-phenylketon (23a)	85	91–92 ^{c)} Nadeln (Cyclohexan)	6.35	6.49		8.8	1597 1638 2170	301 (4.26)	C ₁₀ H ₇ NOS (189.2)	Ber. 63.47 3.73 Gef. 63.19 3.80
-(4-äthylphenyl)- keton (23b)	88	78–78.5 ^{c)} Nadeln (Cyclohexan)	6.35	6.45		8.5	1608 1632 2162	306 (4.40)	C ₁₂ H ₁₁ NOS (217.3)	Ber. 66.33 5.10 Gef. 66.07 4.91
-(4-methoxyphenyl)- keton (23c)	98	121–122.5 ^{c)} Nadeln (Benzol)	6.31	6.46		8.9	1604 1632 2174	232 (3.88) 319 (4.46)	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S (219.3)	Ber. 60.25 4.14 Gef. 59.98 4.17
-(4-fluorphenyl)- keton (23d)	77	125–126.5 ^{c)} Blättchen (Benzol/ Cyclohexan)	6.15	6.53		8.5	1602 1637 2179	304 (4.31)	C ₁₀ H ₆ FNOS (207.2)	Ber. 57.96 2.92 Gef. 57.70 3.08
-(4-bromphenyl)- keton (23e)	86	154–155 ^{c)} Nadeln (Benzol)	6.07	6.41		8.9	1588 1639 2178	309 (4.40)	C ₁₀ H ₆ BrNOS (268.2)	Ber. 44.79 2.26 Gef. 44.93 2.31
-(4-jodphenyl)- keton (23f)	89	180–181 ^{c)} Blättchen (Benzol)	6.03	6.39		8.9	1585 1637 2182	314 (4.46)	C ₁₀ H ₆ JNOS (315.2)	Ber. 38.11 1.92 Gef. 37.87 1.66
-(4-biphenyl)- keton (23g)	98	161–162 ^{c)} (Benzol)	6.35	6.48		8.9	1602 1639 2169	232 (3.82) 324 (4.36)	C ₁₆ H ₁₁ ONS (265.3)	Ber. 72.43 4.18 Gef. 72.35 4.22

a) Bezogen auf Variante b).

b) 80 MHz (TESLA BS 487C), in C₆D₆; Bezeichnung der Protonen analog **21** (s. Tab. 5, Fußnote a)).c) Lit. 24¹⁾; 93²⁾.

Darstellung von Bis(2-arylvinyl)sulfiden 22

Allgemeine Vorschrift: Unter Kühlen mit Wasser bringt man 10 mmol **12** in 10 ml Aceton mit 1.20 g (5 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 2 ml Wasser zur Umsetzung und vervollständigt nach abgeklungener Reaktion die Abscheidung der Sulfide durch Wasserzusatz. Zur Reinigung wird aus Dioxan umkristallisiert (Tab. 7).

Tab. 7. Bis(*cis*-2-arylvinyl)sulfide 22

-sulfid	% Ausb.	Schmp.	IR (KBr)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
			$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm ⁻¹]		C	H
Bis(2-benzoyl- vinyl)- (22a) ^{a)}	94	202–203° Nadeln	1644	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (294.4)	Ber. 73.44 Gef. 73.12	4.79 4.61
Bis[2-(<i>p</i> -toluoyl)- vinyl]- (22b)	83	243–244° Blättchen	1637	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (322.4)	Ber. 74.50 Gef. 74.38	5.63 5.70
Bis[2-(4-äthyl- benzoyl)vinyl]- (22c)	85	227–228° Blättchen	1634	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (350.5)	Ber. 75.39 Gef. 75.53	6.33 6.18
Bis[2-(4-methoxy- benzoyl)vinyl]- (22d)	80	224–225° Nadeln	1631	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (354.4)	Ber. 67.78 Gef. 68.05	5.12 5.19
Bis[2-(4-fluor- benzoyl)vinyl]- (22e)	83	232–233° Nadeln	1640	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$ (330.4)	Ber. 65.44 Gef. 65.10	3.66 3.85
Bis[2-(4-chlor- benzoyl)vinyl]- (22f)	76	238–239.5° Blättchen	1640	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (363.3)	Ber. 59.51 Gef. 59.44	3.33 3.27
Bis[2-(4-brom- benzoyl)vinyl]- (22g)	84	228–229° Nadeln	1643	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ (452.2)	Ber. 47.81 Gef. 48.05	2.68 2.80
Bis[2-(4-jod- benzoyl)vinyl]- (22h)	80	247–248° Nadeln	1641	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_2\text{S}$ (546.2)	Ber. 39.58 Gef. 39.71	2.21 2.38

a) NMR (80 MHz, in $\text{DMSO}-d_6$): H_α δ 7.42 (d, $J = 10$ Hz), H_β 7.97 (d, $J = 10$ Hz).

Darstellung von 2-Thiocyanatovinylketonen 23

a) Aus Phosphorsäure-diphenylester-(2-arylvinylestern) **12**: 10 mmol **12** werden mit 0.97 g (10 mmol) Kaliumthiocyanat in 25 ml Aceton 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Abtrennung des ausgeschiedenen Kalium-diphenylphosphates dampft man i. Vak. ein, reinigt die verbleibenden Rückstände durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 /Merck, Akt.-St. IV, Benzol) und kristallisiert aus den in Tab. 6 angegebenen Lösungsmitteln um.

b) Aus *trans*-2-Chlorvinylketonen **24**: Eine Lösung von 10 mmol **24** und 0.97 g (10 mmol) Kaliumthiocyanat in 10 ml Aceton wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen bis zur vollständigen Abscheidung der Reaktionsprodukte mit Wasser versetzt. Die nach Umkristallisation resultierenden Verbindungen sind mit den nach a) erhaltenen identisch.