

## 2.15A

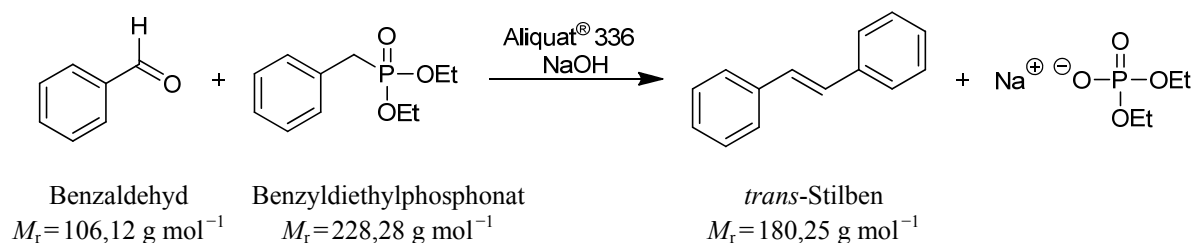
### Herstellung von *trans*-Stilben

#### Chemikalien

Benzaldehyd	R: 22 S: 24	$K_p = 177-179\text{ °C}$
Benzyl-diethylphosphonat	R: – S: –	
<i>n</i> -Hexan	R: 11, 20, 48 S: 9, 16, 24, 25, 29, 51	$K_p = 69\text{ °C}$
Ethanol	R: 11 S: 7, 16	$K_p = 78\text{ °C}$
MTBE	R: 11, 36, 37, 38 S: 9, 16, 26, 29, 33, 36	$K_p = 55\text{ °C}$
Alipuat <sup>®</sup>	R: 22, 36, 38 S: –	

- R 11: Leichtentzündlich  
 R 20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen  
 R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken  
 R 36: Reizt die Augen  
 R 37: Reizt die Atmungsorgane  
 R 38: Reizt die Haut
- S 7: Behälter dicht geschlossen halten  
 S 9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren  
 S 16: Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen  
 S 24: Berührung mit der Haut vermeiden  
 S 25: Berührung mit den Augen vermeiden  
 S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren  
 S 29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen  
 S 33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen  
 S 36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

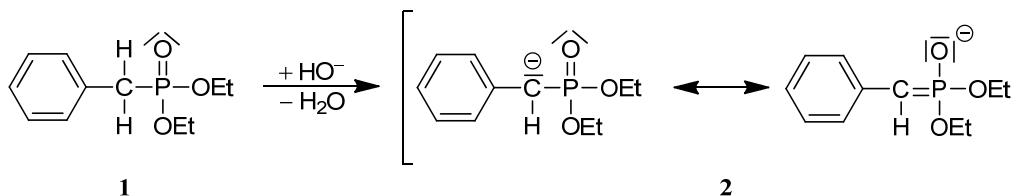
#### Reaktionsgleichung



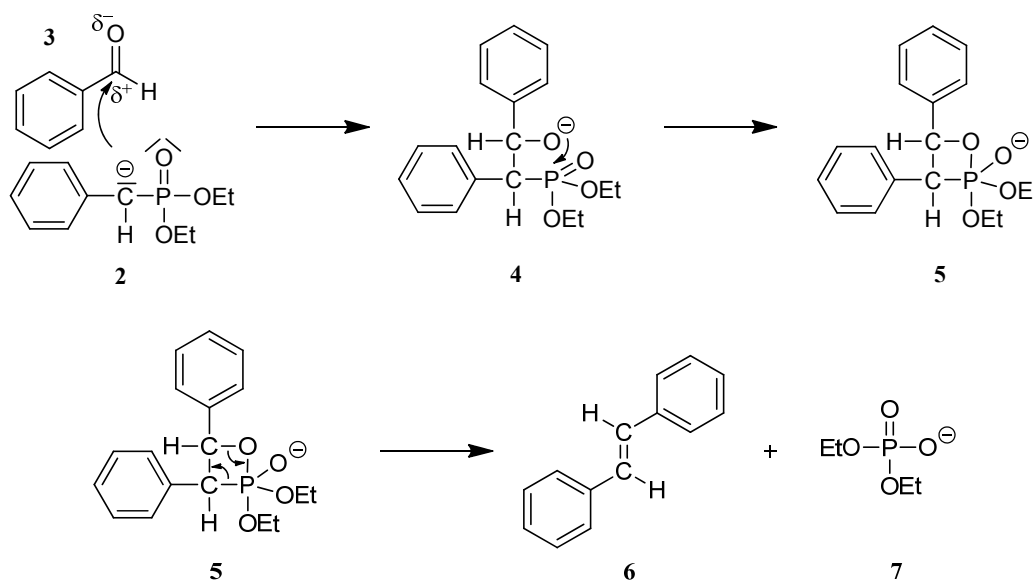
## Reaktionsmechanismus

Die stereoselektive Reaktion von Phosphonat-stabilisierten Carbanionen, zugänglich z. B. durch die ARBUSOW-Reaktion, mit Carbonylverbindungen unter Ausbildung von *E*-Alkenen wird als HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion bezeichnet; sie entspricht hauptsächlich der WITTIG-Reaktion.

Im basischen Milieu liegt das Benzyl-diethylphosphonat **1** als mesomeriestabilisiertes Anion **2** vor.



Das Carbanion **2** greift nucleophil den positiv polarisierten Kohlenstoff der Carbonyl-Gruppe des Benzaldehyds **3** unter Ausbildung eines Betains **4** an, welches zu einer cyclische Zwischenstufe **5** weiterreagiert. Diese Zwischenstufe zerfällt, wobei sich eine  $\pi$ -Bindung zwischen den Ringkohlenstoffatomen bildet, in das Olefin **6**, welches vollständig in der thermodynamisch stabileren *trans*-Konfiguration vorliegt, und den wasserlöslichen Phosphorsäureester **7**, der vom anwesenden Phasentransferkatalysator von der organischen in die wässrige Phase überführt wird, damit das Produkt leichter aus der organischen Phase zu isolieren ist.



## Durchführung

In einem 100 mL Kolben wurde eine Mischung aus 1,87 g Benzaldehyd, 3,81 g Benzyl-diethylphosphonat, 1,58 g Aliquat<sup>®</sup>, 36 ml *n*-Pentan und 14,4 g Natriumhydroxid in 36 mL Wasser eine Stunde bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen setzte Kristallbildung ein, es wurden sodann 40 mL MTBE zugegeben. Die organische Phase wurde zweimal mit etwas Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der sich bildende Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert; anschließend wurden die Kristalle abgesaugt, mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

## Auswertung

Einwaage an Benzyl-diethylphosphonat:	3,81 g (16,7 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	3,02 g
Literaturausbeute:	1,84 g (61% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	1,73 g (9,3 mmol; 57,3% der Theorie, 94,0% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt:	120 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	118-119 °C