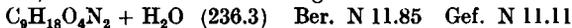


Oxyleucyl-alanin (V): Aus 2.3 g Carbobenzoxy- β -oxy-leucin und den ber. Mengen der anderen Substanzen, wie oben, wurde die Verbindung als weißes Pulver vom Schmp. 269° (Zers.) mit einer Ausbeute von 1 g erhalten.



Die beiden Dipeptide zeigen in mehreren Lösungsmitteln bei der Papierchromatographie dieselben R_F -Werte. In einer Mischung aus 75 ccm sek. Butanol, 15 ccm 90-proz. Ameisensäure und 10 ccm Wasser, die wir bei nahezu allen Analysen verwandten, ist ihr R_F -Wert 0.35. Glycylalanin, das bei der Einwirkung von heißem Barytwasser auf V entsteht, hat hier R_F 0.18. Die im Papierchromatogramm einheitlichen Dipeptide zeigten nach saurer Hydrolyse im selben Analysenverfahren die beiden Bausteine im Verhältnis 1:1.

Spaltungsversuche

Zur Untersuchung der Einwirkung von Alkali wurden etwa 20 mg der Substanzen mit 1 ccm kaltgesätt. Barytwasser in kleinen Reagensgläsern eingeschmolzen und 12–14 Stdn. auf 120° erhitzt. Darnach neutralisierte man mit 2n H_2SO_4 , zentrifugierte vom Bariumsulfat ab, dunstete in Exsiccator ein und brachte die Proben zur papierchromatographischen Analyse im oben erwähnten Lösungsmittelgemisch auf Papier 2043 b (Schleicher & Schüll). In Tafel 1 sind die bei der Spaltung verschiedener Substanzen aufgefundenen Produkte zusammengestellt. Außer unverändertem Ausgangsmaterial fand man Glycin (Gly), Alanin (Ala), Leucin (Leu), Oxyleucin (Oleu) und Glycylalanin (GA). + bedeutet mäßige, ++ mittlere Konzentration.

Tafel 1. Spaltung von β -Oxy-aminosäuren

β -Oxy-valin	Gly (++)
β -Oxy-leucin	Gly (++) Leu (+)
Alanyl-oxyleucin	Gly (++) Ala (++) Oleu (++) Leu (+)
Oxyleucyl-alanin	Gly (++) Ala (++) Oleu (++) Leu (+) GA (++)

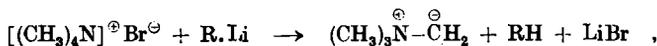
211. Georg Wittig und Ulrich Schöllkopf: Über Triphenyl-phosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien (I. Mittel.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 10. Juli 1954)

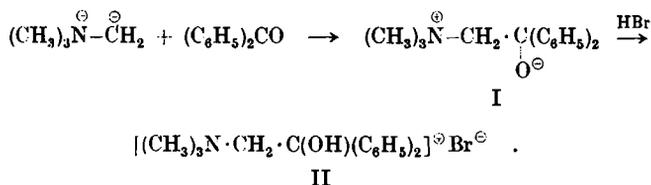
Bei der Umsetzung von Triphenyl-phosphin-methylen und seinen in der Methylengruppe substituierten Derivaten mit Aldehyden und Ketonen wird der doppelt gebundene Sauerstoff gegen die Methylene Reste ausgetauscht, wobei Triphenyl-phosphinoxid und die entsprechenden ungesättigten Verbindungen entstehen. Der mit dieser neuen Methode sich abzeichnende präparative Fortschritt liegt darin, daß die C=C-Bindung ohne Verschiebung am Ort der ursprünglichen C=O-Bindung ausgebildet wird.

Bei der Einwirkung lithiumorganischer Verbindungen auf Tetramethylammoniumbromid bildet sich Trimethylammoniummethylid:

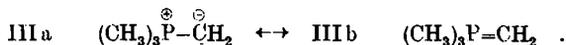


das mit Benzophenon in das Addukt I und bei der nachfolgenden Behand-

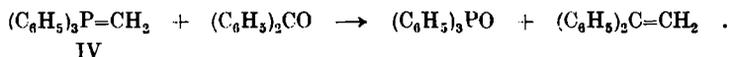
lung mit Bromwasserstoff in das wohlcharakterisierte [β -Oxy- β , β -diphenyl]-äthyl-trimethyl-ammoniumbromid (II) übergeht¹⁾:



Tetramethyl-phosphonium-bromid liefert mit lithiumorganischen Reagenzien das entsprechende Trimethyl-phosphonium-methylid²⁾ (III), das im Hinblick auf die Fähigkeit des Zentralatoms, fünf Liganden homöopolar zu binden (Pentaphenyl-phosphor³⁾), zutreffender als Trimethyl-phosphin-methylen zu bezeichnen ist⁴⁾. Offenbar handelt es sich hier um eine Mesomerie zwischen der Ylid- und Ylen-Form, von denen IIIa die reaktive ist, obwohl der Schwerpunkt der Resonanz näher beim Ylen IIIb liegt:



Während nun III mit Benzophenon das I analoge Betain (P statt N) bildet, verhält sich Triphenyl-phosphin-methylen (IV) ganz anders gegenüber dem Keton. Wie bereits G. Wittig und G. Geißler⁵⁾ gezeigt haben, setzt sich IV, das aus Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid und Phenyllithium in hellgelben Kristallen zu gewinnen ist⁶⁾, in ätherischer Lösung (unter Stickstoff) zu Triphenyl-phosphinoxyd und 1.1-Diphenyl-äthylen um:



Nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ist ein Addukt von Lithiumbromid an Triphenyl-phosphinoxyd zu 85% ausgefallen, während im Äther der ungesättigte Kohlenwasserstoff verbleibt, der daraus in 84-proz. Ausbeute zu gewinnen ist.

Dieser Vorgang ist insofern erstaunlich, als bei der Olefinbildung aus dem Keton in einem Reaktionsgang doppelt gebundener Sauerstoff gegen die Methylengruppe ausgetauscht wird⁷⁾. Der Chemismus ist so zu interpretieren, daß sich zunächst IV in seiner Ylidform mit Benzophenon zum Betain V vereinigt. Da nun Phosphor zum Unterschied vom Stickstoff dazu befähigt ist,

¹⁾ G. Wittig u. M. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 193 [1947].

²⁾ G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 [1949].

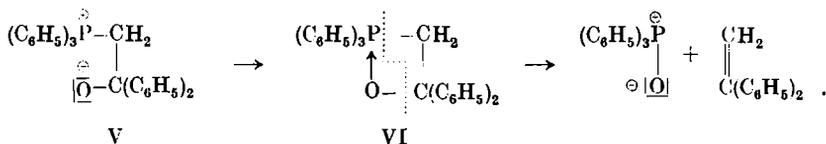
³⁾ G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 [1949].

⁴⁾ Wir folgen damit der Nomenklatur von H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 638 [1919], die Triphenyl-phosphin-diphenylmethylen – allerdings auf ganz anderem Wege – synthetisiert haben. ⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953].

⁶⁾ Vergl. D. D. Coffman u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 51, 3498 [1929].

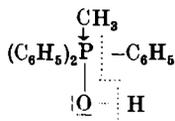
⁷⁾ H. Staudinger u. W. Braunholtz, Helv. chim. Acta 4, 897 [1921], haben diese Reaktion mit derselben Zielsetzung am Triphenyl-phosphin-diphenylmethylen studiert: vgl. auch H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1355 [1908].

seine äußere Elektronenschale zu einem Dezett auszuweiten, wird im weiteren Verlauf der Reaktion ein Elektronenpaar des Sauerstoffs mit dem Zentralatom anteilig werden, wobei das Vierringgebilde VI entsteht. In diesem Stadium erfolgt der Zerfall zu Triphenyl-phosphinoxyd und Diphenyl-äthylen, wobei die bindenden Dublette im Sinne der gestrichelten Linie von den Haftatomen abgelöst werden:



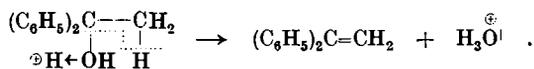
Daß das Addukt von Benzophenon an Tri methyl-phosphin-methylen (I; P statt N) nicht zu Trimethyl-phosphinoxyd und Diphenyl-äthylen aufgespalten wird, dürfte der elektronen-abstoßenden Wirkung (Hyperkonjugation) der drei Methylene am Phosphor zuzuschreiben sein, der dadurch weniger aufnahmebereit für ein weiteres Dublett des Sauerstoffs wird. Gewisse Resonanzstrukturen der drei Phenyle am Phosphor (IV) wirken zwar im gleichen Sinne, andere hingegen führen zu einer Elektronen-Verarmung am Zentralatom.

Im Lichte dieser Überlegungen ist auch der Zerfall des Methyl-triphenyl-phosphonium-bromids in alkalischem Milieu zu Methyl-diphenyl-phosphinoxyd und Benzol zu erklären. Aus dem nichtdissoziierten Anteil des Hydroxydes:



spaltet sich Benzol und nicht Methan ab, da das hyperkonjugierende Methyl fester als das Phenyl am Phosphor haftet.

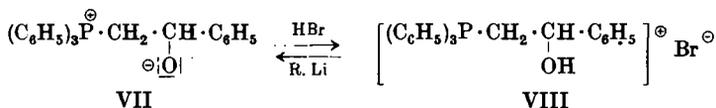
Die treibende Kraft bei der zur Diskussion stehenden Austauschreaktion (V \rightarrow VI) wird die energiespendende Resonanzstabilisierung des Diphenyl-äthylens sein, die entsprechend die Dehydratisierung von Diphenyl-äthanol unter der Einwirkung von Säuren erleichtert:



Da nun 1-Phenyl-äthanol-(1) schwieriger Wasser – unter Bildung von Styrol – abspaltet, steht zu erwarten, daß die Umsetzung von Benzaldehyd mit IV dem Platzwechsel des Sauerstoffs gegen die Methylengruppe einen gewissen Widerstand entgegengesetzt. Das ist auch der Fall.

Bei der Vereinigung beider Komponenten schied sich das Betain VII aus, das bei Raumtemperatur beständig war und mit Bromwasserstoff in das kristallisierte Phosphoniumsalz VIII überging.

Das Bromid VIII ließ sich mit lithiumorganischen Verbindungen in das Betain VII zurückverwandeln, das -- auf dem einen oder anderen Wege erhalten -- erst bei mehrstündigem Erwärmen der ätherischen Suspension auf

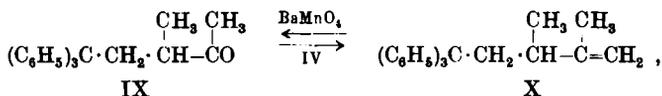


65° in Triphenyl-phosphinoxyd (91 %) und Styrol zerfiel. Die Ausbeute an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff betrug 67 % d.Th. Der Reaktionsverlauf bestätigte also die Erwartungen und zeigte fernerhin auf, daß der erste Schritt zur Olefinbildung – im Sinne der oben entwickelten Interpretation – die Addition des Phosphin-methylens an die Carbonylgruppe ist.

Auch aromatische Ketone, die am Benzol mesomer negativierende oder positiverende Substituenten (Dimethylamino- oder Nitro-Gruppe) tragen, sind der Austauschreaktion zugänglich. So lieferte IV mit Michlers Keton das bei 121–122° schmelzende *asymmm.* Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen (66 %) und *p*-Nitro-benzophenon neben Triphenyl-phosphinoxyd das noch unbekannte *p*-Nitro-diphenyl-äthylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, vom Schmp. 66 bis 66.5° in einer Ausbeute von 62 % d.Theorie. Die letztere Verbindung wurde zum Konstitutionsbeweis mit acetonischem Kaliumpermanganat zum Ausgangsketon zurückoxydiert. Bei der hier vollzogenen Austauschreaktion bleibt also die Nitrogruppe intakt, während sie bei Grignard-Reaktionen erfahrungsgemäß angegriffen wird. Hieraus folgt, daß sich IV schonender verhält, da seine Phosphin-methylen-Gruppe im Sinne der Mesomerie IIIa ↔ IIIb durch eine partielle Doppelbindung charakterisiert ist.

Daß die neue Reaktion nicht auf rein aromatische Ketone beschränkt ist, zeigt das Verhalten des Acetophenons gegenüber IV, das nach 4stdg. Erwärmen des primär entstehenden Betains auf etwa 60° in α -Methylstyrol (74 %) überging.

Dieses Resultat lud dazu ein, Verbindungen mit rein aliphatischen Carbonylgruppen in den Kreis der Untersuchungen miteinzubeziehen. So lieferte 3-Methyl-1.1.1-triphenyl-pentan-4(IX), das durch Oxydation von 3.4-Dimethyl-1.1.1-triphenyl-penten-4(8) (X) mit acetonischem Bariumpermanganat hergestellt war, bei seiner Umsetzung mit IV in 71-proz. Ausbeute den ungesättigten Kohlenwasserstoff X zurück:

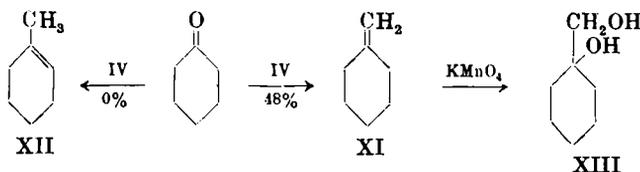


wie die Mischprobe beider bei 99–100° schmelzenden Präparate bewies. Dieser Befund erscheint insofern von grundsätzlicher Bedeutung zu sein, als bei der

⁸⁾ X wurde durch Addition von Trityl-natrium an 2.3-Dimethyl-butadien in Gegenwart von Triphenyl-bor gewonnen; G. Wittig u. H. Schloeder, noch unveröffentlicht.

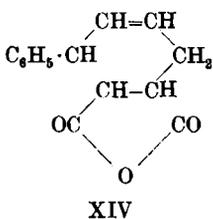
Anlagerung von Methyl-magnesiumhalogenid an IX und bei der nachfolgenden Dehydratisierung des gebildeten Carbinols mit Sicherheit zu erwarten ist, daß vorzugsweise der zu X isomere Kohlenwasserstoff mit der C=C-Bindung an den Atomen 3 und 4 entsteht.

Da also mit unsrem Verfahren die Saytzeff-Regel durchbrochen wird, die sonst weitgehend für die Olefinbildung zutrifft, wurde zur Überprüfung der Verhältnisse Cyclohexanon mit IV umgesetzt. Nach 3stdg. Erwärmen des zunächst wieder entstandenen Betains auf 65° isolierte man das Methylencyclohexan XI, das auf Grund vergleichender Untersuchungen der Ultrarotspektren⁹⁾ frei von dem isomeren Methyl-cyclohexen XII war. Während das gleichzeitig gebildete Triphenyl-phosphinoxyd zu 82% erhalten wurde, sank die Ausbeute an XI auf 48% bei der fraktionierten Abtrennung vom Benzol, das bei der Herstellung von IV miteingeschleppt wird. Die Konstitution von XI wurde durch seine Oxydation zu dem bereits bekannten Glykol XIII¹⁰⁾ vom Schmp. 75.5–76° bestätigt.



Bemerkenswerterweise entsteht also aus Cyclohexanon ausschließlich der Kohlenwasserstoff mit der semicyclischen Doppelbindung, während bei der üblichen Addition von Methyl-magnesiumbromid und bei der nachfolgenden Dehydratisierung überwiegend Methyl-cyclohexen gebildet wird¹¹⁾.

Die Beobachtung, daß bei unseren Austauschreaktionen die C=C-Bindung immer dort ausgebildet wird, wo ursprünglich die Carbonylgruppe saß, fand ihre Bestätigung bei der Umsetzung von IV mit Zimtaldehyd. Hierbei wurde 1-Phenyl-butadien in einer Ausbeute von 69% isoliert. Daß die Reaktion im Sinne einer 1.2-Addition an das ungesättigte System abgerollt war, beweist die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an den ungesättigten Kohlenwasserstoff, der in guter Ausbeute in das bei 118–119° schmelzende 3-Phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid¹²⁾ (XIV) überging. Der bei +2° schmelzende



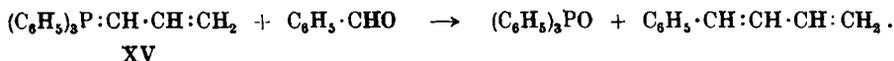
Kohlenwasserstoff hat im UV-Spektrum sein Hauptmaximum bei 280 m μ (Abbild. 1), was mit dem von O. Grummit und F. J. Christoph¹²⁾ ermittelten auch im übrigen Kurvenverlauf hinreichend übereinstimmt. Danach handelt es sich bei der vorliegenden Verbindung um das reine *trans*-Isomere, was verständlich ist, da im Aldehyd die *trans*-Konfiguration bereits vorgebildet ist.

⁹⁾ Wir sind Hrn. Dr. U. Schiedt am Max-Planck-Institut in Tübingen für seine Messungen zu Dank verpflichtet. ¹⁰⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 359, 298 [1908].

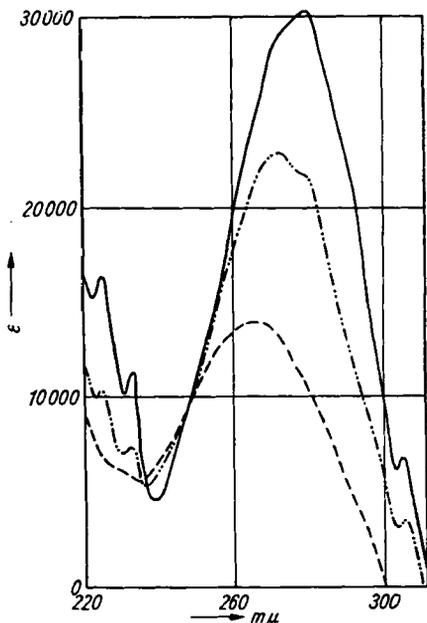
¹¹⁾ K. Auwers u. Ph. Ellinger, Liebigs Ann. Chem. 387, 219 [1912]; S. Nametkin u. A. Jarzef, Chem. Ber. 56, 1803 [1923]. ¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 3479 [1951].

In weiteren Untersuchungen wurde die Frage geprüft, ob auch Triphenylphosphin-methylene mit Substituenten in der Methylengruppe zu analogen Austauschreaktionen befähigt sind. Die ersten Studien nach dieser Richtung hin bejahten diese Frage.

Bei der Einwirkung von ätherischem Phenyl-lithium auf Allyl-triphenylphosphoniumbromid entstand das Triphenylphosphin-vinylmethylene (XV), das sich in orangeroten Kristallen aus der roten Lösung absetzte. Mit Benzaldehyd bildete sich sofort – wie stets unter Entfärbung der Reaktionsmischung – das zu erwartende Betain, das nach 2stdg. Erwärmen auf 65° neben Triphenylphosphinoxyd (92 %) 1-Phenyl-butadien in einer Ausbeute von 58 % lieferte:



Wie das Verhalten gegenüber Maleinsäure-anhydrid zeigte, bestand der Kohlenwasserstoff aus einem Gemisch von angenähert 50 % *cis*- und 50 % *trans*-1-Phenyl-butadien. Das vom Addukt XIV abgetrennte *cis*-Phenyl-butadien, das im Gegensatz zum *trans*-Isomeren träger mit Maleinsäure-anhydrid reagiert¹³⁾, hatte in seinem UV-Spektrum (Abbild. 1) bei 266 m μ ein Absorp-



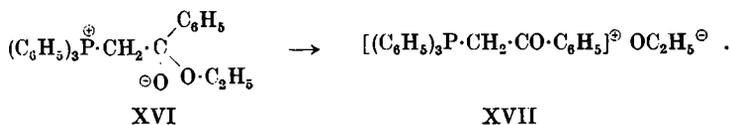
Abbild. 1. UV-Spektren der stereoisomeren 1-Phenyl-1,3-butadiene in methanol. Lösung
 ——— *trans*-1-Phenyl-butadien-(1.3) - - - - *cis*-1-Phenyl-butadien-(1.3)
 - - - - - Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindung

¹³⁾ Vergl. K. Alder u. M. Schumacher, „Fortschritte d. Chemie org. Naturstoffe“, Bd. 10, S. 14 (Springer, Wien 1953).

tionsmaximum in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von O. Grummit und F. J. Christoph¹²⁾. Aus der Lage der Maxima und aus den Extinktionen der beiden Stereoisomeren einerseits sowie aus den Meßdaten des bei der Austauschreaktion anfallenden Stereoisomerengemisches andererseits wurde dessen Zusammensetzung zu angenähert 55 % *trans*- und 45 % *cis*-Phenyl-butadien errechnet, was mit dem bei der Maleinsäureanhydrid-Addition erzielten Ergebnis befriedigend übereinstimmt.

Entsprechend lieferte Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid mit ätherischem Phenyl-lithium das aus roter Lösung ausfallende orangefarbene Triphenyl-phosphin-benzyliden. Während diese Verbindung mit Benzophenon nicht reagierte, entstand bei der Vereinigung mit Benzaldehyd das zugehörige Betain, das wie alle erwähnten Addukte farblos und in Äther kaum löslich ist. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur war es zu Triphenyl-phosphinoxid (86 %) und Stilben zerfallen, das in 82-proz. Ausbeute isoliert wurde. Auch hier lag ein Stereoisomerengemisch vor, das zu rund 70 % aus *trans*- und zu 30 % aus *cis*-Stilben bestand. Wahrscheinlich ist die *cis-trans*-Isomerie bereits in den Vierringen vorgebildet, die als Durchgangsstadien bei der Addition des Aldehyds an die beiden letztgenannten substituierten Triphenyl-phosphin-methylene auftreten. Dagegen dürfte die nachfolgende Abspaltung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ohne Änderung der Konfiguration vor sich gehen, da sich Triphenyl-phosphinoxid nach dem S. 1320 gebrachten Schema aus dem Vierring VI mit beiden Haftatomen nur „diesseitig“ – und gleichzeitig – vom Atomgerüst des Kohlenwasserstoffs ablösen kann. Dieser Vorgang eröffnet insofern interessante Perspektiven, als Dehydratisierungen der Alkohole zu Olefinen unter der Einwirkung von Säuren normalerweise zwischen *trans*-ständigen Oxygruppen und Wasserstoff erfolgen.

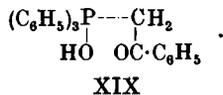
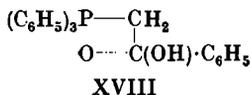
Schließlich wurde Triphenyl-phosphin-methylen (IV) auf sein Verhalten gegenüber Benzoesäure-äthylester geprüft. Der sofort entstehende farblose Niederschlag zerfiel aber nicht – auch nach tagelangem Erwärmen auf 65° – in Triphenyl-phosphinoxid und 1-Äthoxy-1-phenyl-äthylen, sondern blieb unverändert. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Bromwasserstoff ging er in das bereits bekannte Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid¹⁴⁾ über, das sich als identisch mit dem aus Triphenyl-phosphin und ω -Brom-acetophenon bereiteten Präparat erwies. Offenbar spaltet das primär entstehende Betain XVI ein Äthoxyl-Anion ab unter Bildung des resistenten Phosphonium-äthylates XVII:



Wie bereits A. Michaelis und E. Köhler¹⁴⁾ beobachteten, verwandelt sich das Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid in kochender alkalischer

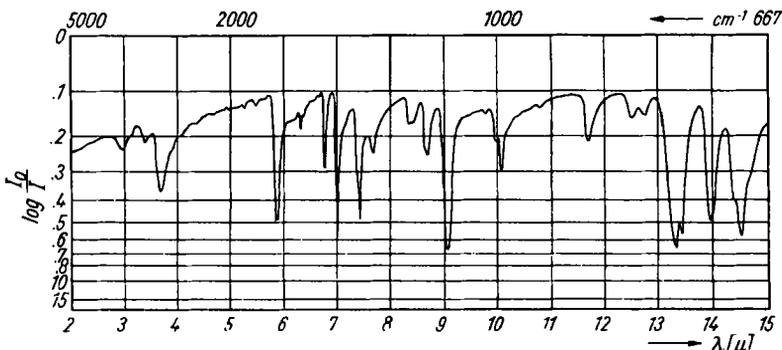
¹⁴⁾ Chem. Ber. 32. 1566 [1899].

Lösung in eine wasserunlösliche, aber aus Benzol umkristallisierbare Verbindung vom Schmp. 180°, der die Autoren die Struktur XVIII zuerteilen:

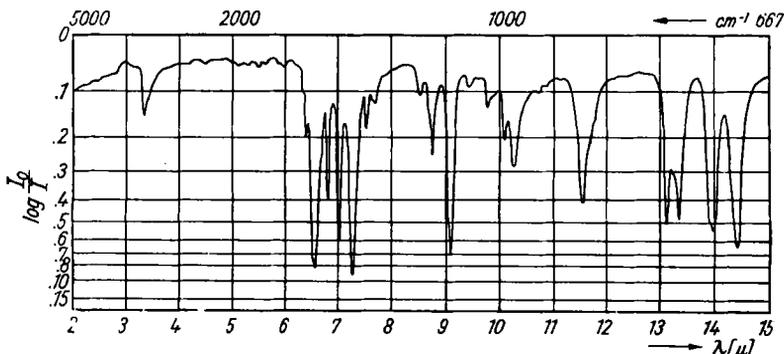


Entsprechend formulierten sie das aus Triphenyl-acetonyl-phosphoniumchlorid in Natronlauge entstehende „Betain“ vom Schmp. 200° (XVIII, CH₃ statt C₆H₅ am C). Sein Zerfall zu Triphenyl-phosphinoxyd und Aceton in siedendem Wasser legt nahe, daß zunächst das undissoziierte Hydroxyd (XIX, CH₃ statt C₆H₅ am C) gebildet wird, das sich – wie beim Methyl-triphenyl-phosphoniumhydroxyd, S. 1320, beschrieben – aufspaltet. Seine im übrigen relative Beständigkeit läßt sich aber nur mit einer Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen den beiden Sauerstoff-Atomen erklären, die auch zu der nicht-ionogenen Fixierung der Oxygruppe am Phosphor beiträgt.

Hierfür sprechen auch die Ultrarotspektren⁹⁾ des Triphenyl-acetonyl-phosphoniumchlorids und seines „Betains“. Beim Phosphoniumsalz (Abbild. 2) ist die C:O-Frequenz bei 5.88 μ zu erkennen. Auch beim Betain (Abbild. 3)



Abbild. 2. UR-Spektrum von Triphenyl-acetonyl-phosphoniumchlorid (in Kaliumbromid)



Abbild. 3. UR-Spektrum vom „Betain“ vom Schmp. 200° (in Kaliumbromid)

ist die C:O-Frequenz noch vorhanden, aber ins Langwellige (bei 6.55μ) verschoben, während die OH-Valenzschwingung bei 3μ und die Bande bei 3.7μ fehlen. Der Befund, daß weder eine freie COH-Gruppe noch eine freie POH-Gruppe vorhanden ist, zusammen mit der Rotverschiebung der C:O-Frequenz ist - in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von R. S. Rasmussen und Mitarbb.¹⁵⁾ -- mit der angenommenen Chelatisierung von XIX zu vereinbaren.

Die Untersuchungen werden namentlich im Hinblick auf die Synthesen komplizierter gebauter ungesättigter Verbindungen fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

A) Reihe des Triphenyl-phosphin-methylens

Herstellung von Triphenyl-phosphin-methylen (IV)⁵⁾: Zur Darstellung des verwendeten Methyl-triphenyl-phosphoniumbromids vereinigte man 100 g (0.38 Mol) Triphenyl-phosphin¹⁶⁾ in Benzol mit 50 g (0.53 Mol) Methylbromid bei -10° in einer Druckflasche und ließ die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Das ausgeschiedene Phosphoniumsalz wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausb. 101 g (74.8% d. Th., bez. auf Triphenyl-phosphin). Das bei $227-229^{\circ}$ schmelzende Präparat war für die weitere Verwendung hinreichend rein.

$C_{18}H_{18}PBr$ (357.2) Ber. Br 22.37 Gef. Br 22.18

Zu einer Lösung von 40 mMol Phenyl-lithium, das aus Diphenyl-quecksilber und Lithium bereitet war, in 150 ccm absol. Äther fügte man unter Stickstoff (bei magnetischer Rührung im Schlenk-Rohr) 14.3 g (40 mMol) getrocknetes und staubfein zermahlene Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid und schüttelte das Reaktionsgut 3 Stdn. lang. Nur geringe Mengen des Salzes blieben ungelöst am Boden, während das Triphenyl-phosphinmethylen mit orangefarbener Farbe in Lösung war. In einigen Ansätzen schied sich die Verbindung in blaßgelben Kristallen ab.

Eine Lösung von 8 mMol Methyl-triphenyl-phosphoniumhydroxyd, die aus dem Bromid mit Silberoxyd in 50 ccm Wasser bereitet war, wurde eingedampft. Beim Erhitzen des Rückstandes auf 140° gingen die Reste des Wassers und außerdem Benzol über. Im Kolben verblieb Methyl-diphenyl-phosphinoxyd, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei $107-110^{\circ}$ schmolz. Ausbeute 67% d. Th. Eine Mischprobe mit dem nach A. Michaelis und H. v. Soden¹⁷⁾ hergestellten Vergleichspräparat ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Umsetzung mit *p,p'*-Dimethylamino-benzophenon: Zu einer Lösung von 5 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in 40 ccm absol. Äther fügte man 4.9 mMol Michlers Keton vom Schmp. $172-173^{\circ}$ hinzu, schüttelte die entstandene Suspension zur Homogenisierung 1 Stde. und erwärmte das abgeschmolzene Rohr 3 Stdn. auf 65° , wobei der ursprünglich voluminöse Niederschlag zu einem körnig-kristallinen Pulver zusammengefallen war.

Hierauf wurde der Niederschlag von der rötlichen Ätherschicht abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen; die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, das sich blau färbte. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers kristallisierte man das verbliebene 1.1-Bis-*[p*-dimethyl-amino-phenyl]-äthylen aus Äthanol um; Schmp. $121-122^{\circ}$. Ausbeute 66.1%, bezogen auf das eingesetzte Keton. Das in Anlehnung an eine Vorschrift von P. Pfeiffer und R. Wizinger¹⁸⁾ aus Michlers Keton und Methyl-

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 [1949].

¹⁶⁾ Der Badischen Anilin- & Sodafabrik sei für die Überlassung des Präparates gedankt. ¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 229, 316 [1885].

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 461, 152 [1928].

lithium dargestellte Vergleichspräparat vom Schmp. 120–121° zeigte bei der Mischprobe keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Umsetzung mit *p*-Nitro-benzophenon: Zu einer Suspension von 10 mMol *p*-Nitro-benzophenon vom Schmp. 136–137° in 30 ccm Äther gab man unter Eiskühlung im Laufe 1 Stde. eine Lösung von 10 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in 120 ccm absol. Äther, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildete. Nach 3stdg. Erwärmen auf 65° wurde abgesaugt und das äther. Filtrat nach dem Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser vom Äther befreit. Das rohe *p*-Nitro-diphenyl-äthylen (Ausb. 70%) wurde in Petroläther aufgenommen, auf eine 15 cm hohe Aluminiumoxydsäule (neutral) gezogen und mit einer Mischung von 95% Petroläther + 5% Benzol eluiert. Anschließendes Umkristallisieren aus Methanol führte zu hellgelben Blättchen vom Schmp. 66 bis 66.5°; Ausb. 62.4% d. Theorie.

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225.2) Ber. C 74.65 H 4.92 Gef. C 74.25 H 5.27

Halochromie in konz. Schwefelsäure gelb.

Eine Lösung von 150 mg *p*-Nitro-diphenyl-äthylen und 375 mg Kaliumpermanganat in Aceton ließ man 3 Stdn. bei Raumtemperatur und 5 Stdn. bei 40° stehen. Nach der Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels mit Methanol wurde filtriert und das Aceton verjagt. Zurück blieben 105 mg *p*-Nitro-benzophenon, das nach dem Abpressen auf Ton bei 133–134° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol stieg der Schmp. auf 136° (Mischprobe).

Umsetzung mit Acetophenon: Eine Mischung von 15 mMol Triphenyl-phosphin-methylen und 14.1 mMol Acetophenon in 90 ccm absol. Äther erwärmte man 3 Stdn. auf 65°. Nach dem Abzentrifugieren des farblosen Niederschlags wurde die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit. Bei der Destillation über einem kurzen Vigreux-Aufsatz bei 740 Torr gingen 1.23 g (74.1%, bezogen auf Acetophenon) α -Methyl-styrol vom Sdp. 160–164° über. n_D^{20} 1.5360; nach Lit.¹⁹⁾ n_D^{20} 1.5384.

C_9H_{10} (118.17) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 90.98 H 8.45

Eine Lösung von Brom in Chloroform wird rasch entfärbt.

Umsetzung mit 3-Methyl-1.1.1-triphenyl-pentan-on-(4) (IX)²⁰⁾: Eine Lösung von 2.0 g 3.4-Dimethyl-1.1.1-triphenyl-pentan-(4) vom Schmp. 99–100° in 50 ccm Aceton wurde mit 6.9 g Bariumpermanganat in 400 ccm Aceton zunächst in der Kälte, dann im Sieden bis zum Verbrauch des Oxydationsmittels umgesetzt. Man filtrierte vom Braunstein ab, verjagte das Aceton und nahm den Rückstand in Äther auf, der mit Natronlauge und Wasser gewaschen wurde. Der Ätherrückstand schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 126.5–127°. Ausbeute an 3-Methyl-1.1.1-triphenyl-pentan-on-(4) 54.7% d.Th.

$C_{24}H_{24}O$ (328.4) Ber. C 87.76 H 7.37 Gef. C 87.50 H 7.20

Eine Lösung von 0.76 mMol Triphenyl-phosphin-methylen und 0.52 mMol des Ketons IX in 20 ccm absol. Äther wurde 8 Stdn. auf 60° erwärmt. Die jetzt hellgelbe Mischung wurde mit Wasser zersetzt und die äther. Schicht vom Lösungsmittel befreit. Das verbleibende Öl nahm man in Äthanol + Petroläther (9:1) auf. Die sich abscheidenden Kristalle schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 99–100° und zeigten bei der Mischprobe mit 3.4-Dimethyl-1.1.1-triphenyl-pentan-(4) (X) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ausb. 71%, bez. auf das eingesetzte Keton.

$C_{28}H_{28}$ (326.5) Ber. C 91.97 H 8.03 Gef. C 92.14 H 7.91

Umsetzung mit Cyclohexanon: Bei Zugabe von 9.8 g (100 mMol) Cyclohexanon vom Sdp. 153–155° (740 Torr) zu einer Lösung von 100 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in 200 ccm absol. Äther unter Eiskühlung bildete sich sofort ein blütenweißer Niederschlag. Nach 3stdg. Erwärmen auf 65° zentrifugierte man vom Niederschlag ab, der aus der Molekülverbindung von Triphenyl-phosphinoxid und Lithiumbromid besteht, und wusch ihn zweimal mit je 60 ccm Äther aus. Nach dem Waschen

¹⁹⁾ K. Auwers und Mitarbb., J. prakt. Chem. 82, 89 [1910].

²⁰⁾ Dissertat. von H. Schloeder, Tübingen, 1954.

der Ätherschicht mit Wasser und nach dem Verjagen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl über einer 30 cm hohen Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Dabei erhielt man 3.0 g Benzol vom Sdp.₇₄₀ 80–82° und 4.6 g Methylen-cyclohexan (XI) vom Sdp.₇₄₀ 100–103°; Lit.²¹⁾ 102–103°/760 Torr. n_D^{20} 1.4531; nach Lit.¹⁰⁾ n_D^{20} 1.4516. Ausb. 48% d. Theorie.

Bei einem weiteren Ansatz, bei dem das Triphenyl-phosphin-methylen durch Umsetzung von Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid mit Butyl-lithium gewonnen war, stieg die Ausbeute an Methylen-cyclohexan auf 52% d. Theorie.

C_7H_{12} (96.2) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.71 H 12.40

In eine Suspension von 0.1 g Methylen-cyclohexan in 20 ccm Wasser rührte man im Laufe von 4 Stdn. eine Lösung von 0.9 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser ein. Nach der Filtration nahm man das entstandene 1-Oxymethyl-cyclohexanol-(I) (XIII) in Äther auf und kristallisierte es aus Cyclohexan um. Ausbeute an Glykol vom Schmp. 75.5–76° 35% d. Th.; nach Lit.¹⁰⁾ Schmp. 76–77°.

Umsetzung mit Benzaldehyd: Eine Lösung von 7.9 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in 60 ccm absol. Äther wurde mit 8.1 mMol frisch destillierten Benzaldehyds in 20 ccm Äther vereinigt, wobei unter leichter Erwärmung ein weißer Niederschlag entstand. Nach 1stdg. Schütteln erwärmte man das Gemisch über Nacht auf 65°. Das abgeschiedene Triphenyl-phosphinoxyd wurde durch Zersetzung mit Wasser vom gebundenen Lithiumbromid befreit. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 152–153°. Ausb. 91% d. Theorie. – Die Ätherphase wurde mit 40-proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung zur Entfernung des noch vorhandenen Aldehyds geschüttelt, mit Wasser gewaschen und vom Solvens befreit. Bei der Destillation des Rückstandes gingen 0.55 g (67% d. Th.) Styrol bei 148–151°/750 Torr über.

Eine Probe davon bildete mit Brom in Chloroform das Styrol-dibromid, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 71–71.5° schmolz. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Das bei der Addition von 15 mMol Benzaldehyd an 15 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in einem weiteren Ansatz erhaltene Betain VII wurde im Schlenk-Rohr mit einer Mischung von 8 ccm 2*n*HBr und 2 g Kaliumbromid in 30 ccm Wasser 10 Stdn. geschüttelt, wobei das zunächst farblose Öl zu Kristallen erstarrte, die abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wurden. Das entstandene Triphenyl-[β -oxyphenäthyl]-phosphoniumbromid (VIII) bildete nach dem Umlösen aus Methanol und Essigester glänzende Blättchen vom Schmp. 190–192°. Ausb. 20.7% d. Theorie.

$C_{26}H_{24}OBr$ (463.4) Ber. C 67.39 H 5.22 Br 17.25 Gef. C 67.00 H 5.07 Br 16.91 Beim Kochen von VIII in 2*n*NaOH tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Zu einer Aufschwemmung von 2.6 mMol Triphenyl-[β -oxyphenäthyl]-phosphoniumbromid in 25 ccm absol. Äther ließ man 2 ccm 1.3 *n* Phenyl-lithium-Lösung (ätherisch) zuffießen und schüttelte das Reaktionsgemisch 1 Stde. lang bei Raumtemperatur, wobei der überstehende Äther eine rötliche Färbung annahm. Nach 10stdg. Erwärmen auf 65° arbeitete man in der oben beschriebenen Weise auf und erhielt 35% Triphenyl-phosphinoxyd vom Schmp. 150–153° und 59% Styrol, das über sein Dibromid vom Schmp. 71° isoliert wurde.

Umsetzung mit Zimtaldehyd: Zu einer Lösung von 35 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in 145 ccm absol. Äther gab man allmählich unter Umschütteln 33.4 mMol frisch destillierten Zimtaldehyd vom Sdp.₁₂ 120–122°. Nach 1stdg. Schütteln bei Raumtemperatur wurde die farblose Mischung 5 Stdn. auf 65° gehalten. Nach dem Absaugen vom Triphenylphosphinoxyd-Lithiumbromid wurde die äther. Lösung mit 40-proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers über einer kleinen Kolonne destillierte man das verbleibende 1-Phenyl-butadien unter Zugabe einer Spur Hydrochinon bei 11 Torr; Ausbeute des bei 82–85° übergelenden Öls 69.1%, bez. auf den eingesetzten Aldehyd. Sdp.₁₁ nach Lit.¹²⁾ 83°. Das Öl erstarrte in Eiswasser zu farblosen Kristallen vom Schmp. +2° und ist danach das *trans*-1-Phenyl-butadien.

²¹⁾ A. Faworski u. I. Borgmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4865 [1907].

1.8 g 1-Phenyl-butadien wurden im siedenden Wasserbad mit 1.4 g Maleinsäureanhydrid erwärmt, wobei zunächst eine gelbe Lösung entstand, deren Farbe bei Eintritt der Addition schlagartig verschwand. Nach dem Abklingen der Reaktion erwärmte man noch 10 Min., fügte wenig Benzol hinzu und saugte das 3-Phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid²²⁾ ab. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Bonalin bei 118–119°. Ausbeute 2.45 g = 77.9%, bezogen auf Phenyl-butadien. – Ein Vergleichspräparat, das aus dem nach C. v. d. Heide²³⁾ dargestellten Phenyl-butadien und Maleinsäureanhydrid gewonnen war, ergab bei der Mischprobe keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Umsetzung mit Benzoesäure-äthylester: Zu einer Lösung von 10 mMol Triphenyl-phosphin-methylen in 60 ccm Äther fügte man 10 mMol frisch destillierten Benzoesäure-äthylester, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entstand. Nach 5tägigem Erwärmen auf 65° trennte man die ätherische Lösung vom Niederschlag, der in verd. Bromwasserstoffsäure aufgenommen wurde. Das entstandene Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 265–268°; Mischprobe mit dem nach A. Michaelis und E. Köhler¹⁴⁾ hergestellten Vergleichspräparat ohne Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ausb. 53.3% d.Th. – Aus der äther. Lösung wurden 0.2 g Benzoesäure-äthylester vom Sdp.₇₄₀ 207–210° zurückerhalten.

Bei Zugabe von 2*n* NaOH zu einer Lösung von wenig Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid in Wasser schied sich sofort das „Phosphoniumbetain“ ab, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther bei 181° schmolz.

Das nach A. Michaelis und E. Köhler¹⁴⁾ aus Triphenyl-acetonyl-phosphoniumchlorid und Natronlauge bereitete „Betain“ vom Schmp. 200° ging in siedendem Wasser in ein Öl über, das nach dem Erkalten erstarrte. Das entstandene Triphenyl-phosphinoxid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther bei 153 bis 154° und zeigte bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

B) Reihe des Triphenyl-phosphin-vinylmethylens²⁴⁾

Herstellung: Das benötigte Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid wurde durch Vereinigung von 52 g (0.20 Mol) Triphenyl-phosphin und 30 g (0.25 Mol) Allylbromid vom Sdp. 69–71° in 60 ccm Benzol bereitet, wobei man die Lösung zunächst über Nacht sich selbst überließ und dann noch 1 Stde. zum Sieden erhitzte. Das ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen. Schmp. 209–214°; Ausb. 70 g (92% d.Th.). – Zur weiteren Verwendung wurde es i. Hochvak. über Diphosphorpentoxid getrocknet und in der Kugelmühle staubfein gemahlen.

C₂₁H₂₀BrP (383.27) Ber. Br 20.85 Gef. Br 20.74

Eine Suspension von 7.7 g (20 mMol) Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid in 120 ccm absol. Äther wurde mit 16.5 ccm einer 1.23 *n*-Phenyl-lithium-Lösung (21 mMol), die aus Diphenyl-quecksilber und Lithium bereitet war, versetzt, wobei sofort eine tiefrote Farbe auftrat und das Salz zusehends verschwand. Nach mehrstündigem Schütteln war das rote Triphenyl-phosphin-vinylmethylen (XV) aus noch tieferer Lösung auskristallisiert (Gilman-Test negativ).

Umsetzung mit Benzaldehyd: Zu der Suspension von 20 mMol Triphenyl-phosphin-vinylmethylen in 136 ccm Äther fügte man 2.2 g (20 mMol) frisch destillierten Benzaldehyd, wobei der Äther ins Sieden geriet und die tiefrote Färbung in kurzer Zeit verschwand. Der entstandene dicke Brei wurde noch 2 Stdn. geschüttelt und 2 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Das gebildete Triphenyl-phosphinoxid-Lithiumbromid wurde abzentrifugiert und mit Wasser zersetzt. Schmp. 150–154° aus Bonalin; Ausb. 5.2 g (92% d.Th.).

Die äther. Lösung wurde in 100 ccm 2*n* HCl gegossen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Öl wurde nach Zusatz einer

²²⁾ O. Diels u. K. Alder, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2081 [1929].

²³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2103 [1904].

²⁴⁾ Bearbeitet von Dipl.-Chem. Hans Sommer.

Spur Pyrogallol bei 11 Torr destilliert, wobei 1.5 g (58% d.Th.) 1-Phenyl-butadien vom Sdp. 73–78° übergingen.

8 mMol 1-Phenyl-butadien wurden mit 8.1 mMol Maleinsäureanhydrid 10 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt, und das nach Zusatz von 2 ccm Benzol auskristallisierende 3-Phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XIV) wurde abgesaugt und aus Bonalin umkristallisiert. Ausb. an dem bei 118–120° schmelzenden Addukt 25% d.Th. – Das Filtrat wurde nach dem Verjagen des Benzols bei 12 Torr destilliert. Dabei gingen zwischen 66–75° 35% d.Th. an *cis*-1-Phenyl-butadien über, während sich im Kühler 51% d.Th. an Maleinsäureanhydrid vom Schmp. 50–53° absetzten. Das im Kolben verbliebene Öl erstarrte und zeigte den Schmp. 112–118°, der nach dem Umkristallisieren des Adduktes auf 118–119° stieg. Gesamtausbeute des Maleinsäure-Adduktes 48% d.Th. (Mischproben).

Die UV-Spektren des nach den beschriebenen Verfahren erhaltenen *cis*- und *trans*-1-Phenyl-butadiens sowie des anfallenden Gemisches an *cis*- und *trans*-Isomeren wurden in methanol. Lösung mit einem Zeiß-Opton-Spektralphotometer aufgenommen.

C) Reihe des Triphenyl-phosphin-benzylens²⁵⁾

Herstellung: Zu 100 mMol Phenyl-lithium, das aus Diphenyl-quecksilber und Lithium bereitet war, in 100 ccm absol. Äther fügte man unter magnetischem Rühren im Schlenk-Rohr im Laufe von 30 Min. 38.9 g (100 mMol) scharf getrocknetes und feinst gepulvertes Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid¹⁷⁾. Es bildete sich unter Erwärmung des Äthers sofort das aus roter Lösung orangerot auskristallisierende Triphenyl-phosphin-benzylen (Gilman-Test nach einigen Stunden negativ).

Umsetzung mit Benzaldehyd: Zu der erhaltenen Suspension des Triphenyl-phosphin-benzylens gab man 10.6 g (100 mMol) frisch i.Vak. destillierten Benzaldehyd, wobei eine lebhafte Reaktion einsetzte, die durch Kühlung gemäßigt wurde. Die jetzt farblose Suspension überließ man 2 Tage sich selbst und saugte darauf den Niederschlag ab, der in Wasser aufgenommen wurde. Der unlösliche Anteil wurde wiederum abgesaugt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Bei Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure zu dem wäbr. Filtrat schied sich Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid ab, das nach Umkristallisation aus Wasser bei 279–281° schmolz; nach Lit.²⁶⁾ Schmp. 274–275°. Ausb. 4.9 g (11.3% d.Th.).

$C_{22}H_{22}BrP$ (433.3) Ber. Br 18.44 Gef. Br 18.17

Der in Wasser ungelöste Anteil wurde nach dem Trocknen mit Benzol extrahiert, wobei der Rückstand beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure weitere 3.1 g (7.1%) Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid lieferte. Zurückerhalten also insgesamt 18.4% Ausgangssalz als Bromid, das bei den unten angeführten Ausbeuten in Rechnung gesetzt wurde.

Beim Abdestillieren des Benzols verblieben 19.9 g Triphenyl-phosphinoxyd vom Schmp. 152.5–154° (Mischprobe). Ausb. 86.4%, bez. auf das umgesetzte Phosphoniumsalz.

Die ätherische Lösung wurde mit 40-proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen vom Solvens befreit. Der Rückstand war ein mit Kristallen durchsetztes Öl, das abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen wurde. Die fraktionierte Destillation bei 10.5 Torr lieferte 3.0 g *cis*-Stilben vom Sdp. 139–139.5°; Ausb. 20.4%, bez. auf das umgesetzte Phosphoniumsalz.

$C_{14}H_{12}$ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.38 H 6.90

Der Refraktion nach (n_D^{25} 1.6195; nach Lit.²⁶⁾ n_D^{20} 1.6083) enthielt das Destillat noch Anteile an *trans*-Stilben. – Zur Identifizierung wurde eine Probe des Öles in Eisessig unter Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure 2 Stdn. gekocht und das ausgeschiedene *trans*-Stilben aus Methanol einmal umkristallisiert. Das bei 123–123.5° schmelzende Stilben gab in der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. – Das vom *cis*-Isomeren abgesaugte *trans*-Stilben schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 122–123°. Ausb. 9.1 g = 62.0%, bez. auf das umgesetzte Phosphoniumsalz (Mischprobe).

²⁵⁾ Bearbeitet von cand. chem. Werner Haag.

²⁶⁾ K. N. Campbell u. M. J. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2900 [1939].