

geschüttelt. Die gebildeten weißen Flocken wurden abgesaugt, durch Auskochen mit CHCl_3 von Dibenzoylperoxyd befreit und das Polyacrylnitril aus Dimethylformamid mit Methanol umgefällt. (In homogener Lösung gelingt die Polymerisation weniger gut.)

Diphenyl-pikryl-hydrazyl in Wasser-Methanol 1:1. Unter diesen Bedingungen bewirkten weder Na_2HPO_4 (NaHCO_3) noch Perbenzoesäure allein eine Entfärbung.

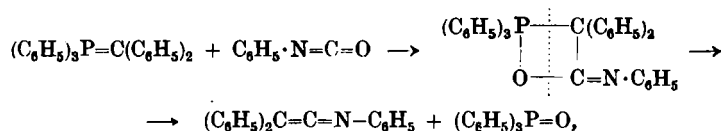
Kinetische Messungen: Verwendet wurde 0.2 *m* Borax-Kaliumdihydrogenphosphat-Puffer nach Kolthoff. Die Perbenzoesäure war durch Sublimation gereinigt und mindestens 98-prozentig. 5 ccm einer methanol. Lösung, die 20.0 ccm $n_{/10}$ Thiosulfat entsprachen, wurden mit 95 ccm Pufferlösung vermischt und jeweils 10 ccm mit $n_{/100}$ Thiosulfat titriert. Der p_{H} -Wert wurde mit Glaselektrode gegen gesätt. Kalomelektrode mit dem Metrohm-Titriskop gemessen (Genauigkeit $\pm 0.02 p_{\text{H}}$). Änderung während der Reaktion maximal $-0.05 p_{\text{H}}$. Alle Messungen im Thermostaten bei 25°.

Die Ermittlung des p_{K} -Wertes erfolgte unter Bedingungen, die den kinetischen Messungen entsprachen: 5.00 ccm 0.2 *m* Perbenzoesäure, 90.0 ccm Wasser, 5.00 ccm 0.1 *n* NaOH, sofort nach Vermischen gemessen: 7.26; 7.29.

122. Jules Meyer: Ergänzende Bemerkungen zur Arbeit von Georg Wittig und Ulrich Schöllkopf: Über Triphenylphosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien¹⁾

(Aus Basel eingegangen am 21. November 1955)

Die Lektüre dieser interessanten Arbeit über neue synthetische Möglichkeiten mit den Phosphin-methylen-Verbindungen erinnert mich an eine Reaktion, die ich während meiner Assistentenzeit bei Hrn. Prof. Staudinger in den Jahren 1918–19 entdeckte²⁾ und die sich nun als erster Repräsentant dieser Aufbaumethode erweist. Sie betrifft die Umsetzung des damals frisch entdeckten Triphenylphosphin-diphenylmethylen mit Phenylisocyanat



wobei ebenfalls eine Carbonylverbindung mit der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung unter intermediärer Vierringbildung und darauf folgender Spaltung zu einem Olefinaufbau, dem Diphenylketen-phenylimid, führt. Hier wird allerdings die CO-Verbindung in der Form des sehr reaktionsfähigen Phenylisocyanats verwendet (der Grund dafür lag in der damaligen Konstellation meiner Dissertationsarbeit), aber der Endeffekt ist derselbe. Ob bereits ein Keton oder Aldehyd mit dem Triphenylphosphin-diphenylmethylene reagiert, wurde damals nicht geprüft und mußte erst noch untersucht werden, denn nach Wittig und Schöllkopf reagiert das Triphenylphosphin-mono-phenylmethylene schon nicht mehr mit Benzophenon, sondern nur noch mit dem reaktionsfähigeren Benzaldehyd.

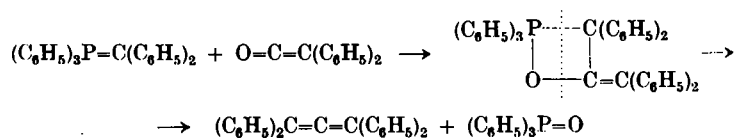
Hingegen konnte G. Lüscher³⁾ das Diphenylketen mit obigem Phosphinmethylen-derivat in Reaktion bringen. Bei 2stdg. Erhitzen der Komponenten auf 140° in Benzol-Lösung unter Druck tritt quantitative Umsetzung ein, und es bildet sich Triphenylphos-

¹⁾ Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

²⁾ J. Meyer, Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich 1919; H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 639 [1919]; Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 73 [1920].

³⁾ Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich 1922.

phinoxyd und Tetraphenylallen, also ebenfalls ein Olefinaufbau, wobei die C=C-Bindung auch hier ohne Verschiebung am Ort der ursprünglichen CO-Bindung ausgebildet wird.



Es dürfte vielleicht auch reizvoll sein, die Brauchbarkeit unseres Triphenylphosphin-diphenylmethylen zu weiteren Synthesen zu prüfen.