

Den Herren Prof. L. F. HOHNSTEDT^{*)} und Dr. D. T. HAWORTH^{**)}, St. Louis University, St. Louis, Missouri, sind wir für private Mitteilungen bezüglich dieser Reaktion zum Dank verpflichtet.

Die Analysen der vorstehenden Arbeit wurden vom SCHWARZKOPF MICROANALYTICAL LABORATORY, Woodside 77, N. Y. ausgeführt. Molekulargewichte wurden von den frisch destillierten Substanzen nach der kryoskopischen Methode in benzolischer Lösung in Stickstoffatmosphäre, Schmelzpunkte im Mel-Temp. Block in geschlossenen Kapillaren bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, aufgenommen.

^{*)} Neue Anschrift: Department of Chemistry, Brooklyn Polytechnic Institute, Brooklyn, N. Y.

^{**)} Neue Anschrift: Research Laboratories, Allis-Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wisc.

GEORG WITTIG, HANS-DIETRICH WEIGMANN
und MANFRED SCHLOSSER

Abwandlung der Phosphylen-Methodik; zugleich III. Mittel. ¹⁾ über Phosphin-alkylene als olefinbildende Reagenzien

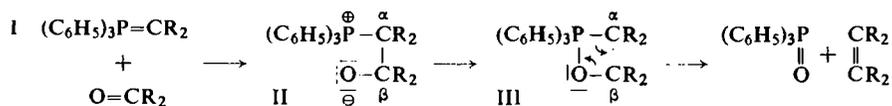
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 28. September 1960)

*Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs, Leipzig, zum 70. Geburtstag
in kollegialer Verbundenheit*

Um in den Chemismus der Carbonyl-Olefinierung mit Triphenyl-phosphylenen einzudringen und gegebenenfalls die Methodik zu verbessern, wurden die stationären Liganden am Phosphor variiert. Die Befunde führten zu dem Resultat, daß bei Ersatz der Phenyle durch *p*-Tolyl-, *p*-Methoxyphenyl-, Piperidino- und Morpholino-Reste die Betainbildung mit Carbonylderivaten zwar begünstigt, aber die Zerfallsreaktion über den Vierring hinweg deutlich erschwert wird. Die hierbei maßgeblichen Substituenteneffekte werden im Hinblick auf die nur scheinbare Diskrepanz bei Phosphin-fluorenyliden-Verbindungen diskutiert.

Wie an einem umfassenden Versuchsmaterial gezeigt wurde ²⁾, vermögen *Triphenyl-phosphin-alkylene* (I) mit Carbonylderivaten gemäß dem Schema:



¹⁾ II. Mittel.: G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955].

²⁾ Vgl. den zusammenfassenden Artikel von U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959]; J. LEVISALLES, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1021.

unter Betainbildung (II) über die zugehörigen Vierringe (III) als Übergangsverbindungen zu Triphenylphosphinoxyd und den entsprechenden Olefinen zu reagieren.

Zum näheren Studium der Vorgänge und im Hinblick auf eine mögliche Verbesserung der Methodik sind seit mehreren Jahren Untersuchungen im Gange, die sich mit der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den drei stationären Resten am Phosphor befassen. Über die bislang erzielten Resultate sei hier berichtet.

Als Ausgangsverbindungen wählte man zunächst am Benzolkern substituierte Triarylphosphine, und zwar *Tri-p-tolyl-*, *Tris-o-* und *Tris-p-methoxyphenyl-phosphin*, die mit Methylbromid in die zugehörigen Phosphoniumsalze übergeführt wurden. Da sich *Tris-o-methoxyphenyl-phosphin-methylen* (IV) in seiner olefinierenden Tendenz stark von den übrigen Phosphilylen abhob, sollen die hiermit im Zusammenhang stehenden Prozesse vorweggenommen werden.

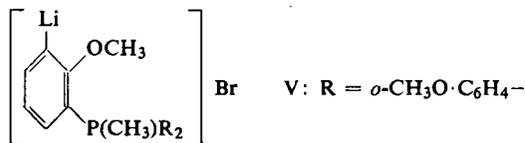
IV wurde durch Umsetzung von *Methyl-tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid* mit ätherischem Phenyllithium bereitet, wobei ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus nur schwach orange gefärbter Lösung ausfiel. Obwohl das metallierende Reagenz verbraucht war, wie der negative Gilman-Test anzeigte, blieb das Phosphilylen auf *Benzophenon* auch nach 40stdg. Schütteln ohne Einwirkung und lieferte erst bei 16stdg. Erhitzen auf 65° neben 10% *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphinoxyd* rund 10% *1.1-Diphenyl-äthylen*; ferner ließen sich bei saurer Hydrolyse außer *Benzenphenon* 81% des Ausgangssalzes zurückgewinnen:



IV

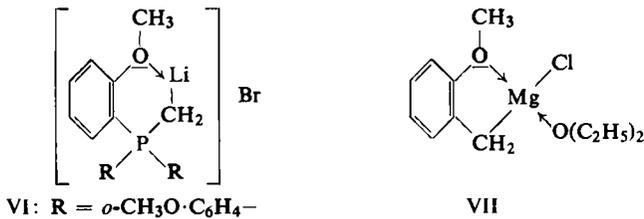
Mit Benzaldehyd reagierte IV auch unter forcierten Bedingungen nicht.

Das anomale Verhalten des *o*-Methoxy-phenyl-Derivates warf die Frage auf, ob bei der Einwirkung von Phenyllithium auf das Phosphoniumsalz statt der Protonabspaltung im Methyl am Phosphor eine Orthometallierung einer Methoxyphenylgruppe erfolgt war. Zur Klärung behandelte man die Reaktionsmischung mit Methyljodid und erhielt ein homologes Phosphoniumsalz, das mit dem aus *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin* und Äthyljodid bereiteten Salz vom Schmp. 227–229° keine Schmelzpunktsdepression und außerdem das gleiche IR-Spektrum zeigte. Hieraus folgt, daß dem ursprünglichen Metallierungsprodukt nicht die Struktur V zukommen kann:



Die nur schwach ausgeprägte Tendenz von IV, Olefinierungsreaktionen einzugehen, könnte mit einer Blockierung der Methylengruppe durch die drei orthoständigen Methoxyle gedeutet werden. Die Beobachtung, daß bei der Zersetzung des kaum löslichen Metallierungsproduktes mit Salzsäure das Phosphoniumbromid in 95-proz. Ausbeute zurückgewonnen wird, weist auf eine komplexe Bindung von

Lithiumbromid an IV hin. Das Strukturbild VI, das der von G. A. HOLMBERG³⁾ erörterten Konstitution des *o*-Methoxybenzyl-magnesiumchlorides VII entspricht, läßt verstehen, daß die Anlagerung von Carbonylverbindungen zum Betain erschwert und daher die Olefinierung zurückgedrängt wird⁴⁾:



Demgegenüber bildeten die aus *Methyl-tri-p-tolyl-* und *Methyl-tris-[p-methoxyphenyl]-phosphoniumbromid* hergestellten Phosphylene mit Benzophenon bzw. Benzaldehyd glatt die zu erwartenden Betaine, wie bereits die Entfärbung der intensiv orangeroten Ylenlösungen aufzeigte. Die nachfolgenden Zerfallsreaktionen zu Triarylphosphinoxid und Olefin jedoch verlaufen erheblich langsamer als die des vom Triphenylphosphin-methylen sich ableitenden Betains II (Tabelle).

Ergebnisse der Umsetzung von Triaryl-phosphylenen mit Carbonylderivaten

Phosphylen	mit Benzophenon		mit Benzaldehyd	
	Schütteln	Ausb. in %	Erhitzen auf 65°	Ausb. in %
Triphenyl-phosphin-methylen	10 Stdn.	P-Oxyd 89	7 Stdn.	P-Oxyd 54
		Olefin 84		Olefin 43
Tri- <i>p</i> -tolyl-phosphin-methylen	10 Stdn.	P-Oxyd 81	7 Stdn.	P-Oxyd 12
		Olefin 69		Olefin 6
	16 Stdn.	P-Oxyd 88	Betain 63	
		Olefin 79	Olefin 6	
Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phosphin-methylen	10 Stdn.	P-Oxyd 43	7 Stdn.	P-Oxyd —
		Olefin 39		Olefin —
	40 Stdn.	P-Oxyd 51	Betain 69	
10 Stdn. bei 65°	10 Stdn. bei 65°	P-Oxyd 52	16 Stdn.	P-Oxyd —
		Olefin 49		Olefin —
				Betain 68

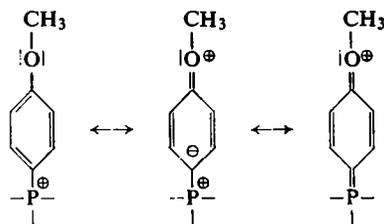
Besonders deutlich tritt die Verzögerung der Olefinierungsreaktionen bei den Umsetzungen der Phosphylene mit *Benzaldehyd* in Erscheinung. Der unverändert ge-

³⁾ Acta chem. scand. 9, 555 [1955].

⁴⁾ Die weitere Möglichkeit, daß Methyl-tris-[*o*-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid mit Phenyllithium das vom pentavalenten Phosphor sich ableitende *Methyl-phenyl-tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphoran* gebildet hat, scheidet mit diesen Befunden und Überlegungen ebenfalls aus.

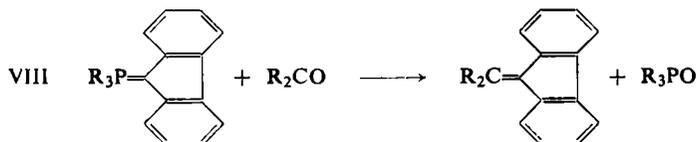
bliebene Anteil an Betain ließ sich bei den Benzaldehyd-Addukten so bestimmen, daß diese mit Bromwasserstoffsäure in die zugehörigen Phosphoniumbromide übergeführt wurden, die man in Form der schwerlöslichen und scharf schmelzenden *Tetraphenylborate* auswog und charakterisierte.

Während sich die Addition der Phosphylene an die Carbonylverbindungen innerhalb von wenigen Minuten vollzieht, erfordern die anschließenden Zerfallsreaktionen der entstandenen Betaine zu Phosphinoxyd und Olefin längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur oder mehrstündiges Erhitzen auf etwa 70°; der letztere Vorgang ist daher der geschwindigkeitsbestimmende. Daß, wie beim Tris-*p*-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen-Addukt mit Benzaldehyd besonders deutlich wird, der Zerfallsprozeß über den Vierring hinweg erschwert wird, ist dem Einfluß der paraständigen Methoxyle zuzuschreiben, die auf Grund der Mesomerie:



der P—C-Bindung einen partiellen Doppelbindungscharakter erteilen. Der ursprünglich vierbindige Phosphor wird quasi fünfbindig und steht daher für die Aufnahme des anionischen Betainsauerstoffes nicht in dem Maße wie bei II zur Verfügung. Der analoge Effekt paraständiger Methylgruppen, der mit ihrer Hyperkonjugation in Zusammenhang gebracht werden kann, wirkt sich dem Experiment zufolge im gleichen Sinne, aber schwächer auf die Zerfallsreaktion über den Vierring hinweg aus. Er tritt stärker hervor, wenn die Methylene unmittelbar am Phosphor sitzen; denn das aus *Trimethylphosphin-methylen* mit Benzophenon erhaltliche *Betain* hat sich nach 10 stdg. Schütteln bei Raumtemperatur nicht verändert⁵⁾; auch nicht bei einem in Tetrahydrofuran wiederholten Ansatz im Laufe von einigen Tagen. Erst bei 15 stdg. Erwärmen des Betains in Tetrahydrofuran auf 60° isolierte man neben 40% unverändertem Betain 35% 1.1-Diphenyl-äthylen.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Befunden, daß diejenigen stationären Gruppen am Phosphor, die seine Elektronendichte erhöhen, die vom Betain startende Zerfallsreaktion erschweren. Hiermit im Widerspruch scheint das von A. W. JOHNSON und R. B. LACOUNT⁶⁾ erarbeitete Resultat zu stehen, wonach sich bei Olefinierungen mit Hilfe von *Phosphin-fluorenyliden-Derivaten VIII*:

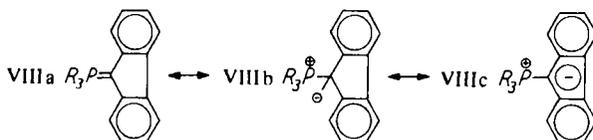


⁵⁾ G. WITTIG und M. RIEBER, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 180 [1949].

⁶⁾ *Tetrahedron* [London] **9**, 130 [1960].

Alkyle als stationäre Liganden am Phosphor gegenüber Phenylgruppen deutlich überlegen erwiesen. Aber diese Diskrepanz läßt sich auf Grund der folgenden Überlegungen lösen.

In dem eingangs gebrachten Schema: I \rightarrow II \rightarrow III ist mit einer reversiblen Zerfallsreaktion I \rightleftharpoons II namentlich dann zu rechnen, wenn Substituenten wie Phenylgruppen am α -Kohlenstoffatom die Betainbildung erschweren. Das trifft in besonderem Maße für VIII zu, bei dem es nicht gelang, Addukte mit Carbonylderivaten zu isolieren. Die Ursache ist in der Mesomerie des Systems zu suchen:



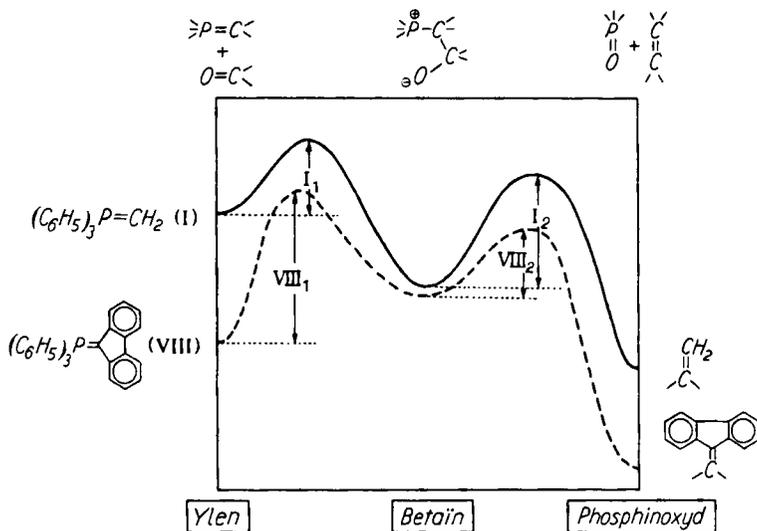
das der Ylidform VIIIb nur ein geringes Gewicht zukommen läßt, da das am 9-Kohlenstoff verfügbare Elektronenpaar stark von der Fluorenresonanz (VIIIc) beansprucht wird.

Damit aber wird für das energiearme VIII die *Betainbildung* gegenüber dem unverhältnismäßig rascher folgenden Vierringzerfall die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsstufe. Wenn also Alkyle am Phosphor gegenüber Phenylen als stationären Liganden den Gesamtverlauf der Olefinierung begünstigen, dann nur deshalb, weil die Trialkyl-phosphylene VIII leichter als die analogen Triphenyl-phosphylene ihre Betaine formieren. Offenbar kommt die größere Elektronendichte am Phosphor dieser Betaine zugute, da bei Anwesenheit von Alkylen am Zentralatom die Ylidform VIIIb ein größeres Gewicht in der Mesomerie VIIIa \leftrightarrow VIIIb \leftrightarrow VIIIc erhält. Ob das analoge auch für I zutrifft, läßt sich angesichts der raschen Betainbildung noch nicht sicher entscheiden. Das gegenüber dem farblosen *Trimethyl-phosphin-methylen* (I, CH₃ statt C₆H₅) orangefarbene Triphenyl-phosphin-methylen I weist auf eine über die Ylid-Ylen-Formen bis in die Phenylkerne hineinreichende Mesomerie hin, die vermuten läßt, daß auch hier das Triphenyl-phosphylene I als energieärmeres System eine Betainbildung verzögert.

In diesem Zusammenhang wurde am Beispiel der Umsetzung von I mit Benzaldehyd zum Triphenylphosphinoxyd und Styrol geprüft, ob das sofort sich bildende Betain II tatsächlich die Zwischenstufe der Olefinierungsreaktion darstellt oder ob dieses beim anschließenden Erhitzen auf 65° reversibel zu I und Benzaldehyd zerfällt, und diese beiden Partner unter Umgehung von II unmittelbar in einer Vierzentrenreaktion die Endprodukte bilden. Wir haben zu diesem Zweck das bei der Vereinigung von I mit Benzaldehyd aus dem Äther sich abscheidende Betain II unter Zusatz der äquivalenten Menge *Benzophenon* 16 Stdn. auf 65° erwärmt — in der Erwartung, daß im Falle eines reversiblen Zerfalles das anwesende Keton, das erfahrungsgemäß schneller als der Aldehyd mit I die Olefinierung eingeht, den Benzaldehyd „übrerrundet“ und 1.1-Diphenyl-äthylen liefert. Das ist aber nicht der Fall. Man konnte nach beendeter Reaktion das eingesetzte *Benzophenon* nahezu quantitativ zurückgewinnen und neben Styrol nur Spuren an 1.1-Diphenyl-äthylen nachweisen. Damit entfällt die Möglichkeit einer Vierzentrenreaktion — jedenfalls für den untersuchten Prozeß.

Da aber bei allen Phosphin-methylen-Derivaten vom Typus I die der Betainbildung nachfolgende Vierringbildung der langsamere und daher geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist, werden hier aus den obengenannten Gründen Alkyle am Phosphor den Gesamt Ablauf der Olefinierung hemmen, während bei den Phosphin-fluorenyliden vom Typus VIII Alkyle am Phosphor die Olefinierung begünstigen, da hier die *Betainbildung* als der gegenüber der Cyclisierung langsamere Prozeß erleichtert wird.

Die konträren Verhältnisse bei I und VIII lassen sich anschaulicher an den entsprechenden Energiediagrammen demonstrieren (Abbild.).



Energiediagramme der vom Triphenyl-phosphin-methylen und -fluorenyliden startenden Olefinierungsreaktionen; speziell mit Benzaldehyd

Dem kleineren, die *Betainbildung* begünstigenden Energiehub I_1 folgt in der zweiten Reaktionstufe der größere I_2 zum Vierring hin und über ihn hinweg zu den Zerfallsprodukten, während für VIII umgekehrt $VIII_1 > VIII_2$ ist, da hier die über den Vierring ablaufende *Zerfallsreaktion* gegenüber der *Betainbildung* energetisch begünstigt ist.

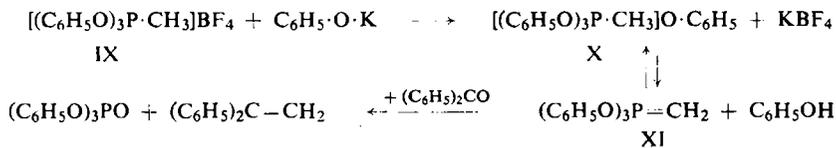
Fernerhin wird der von den Ausgangspositionen aus zu überwindende Energieberg $VIII_1$ höher als I_1 sein, wie aus der für VIII erschwerten *Betainbildung* hervorgeht. Ob andererseits $VIII_2 < I_2$ ist, wie das im Diagramm zum Ausdruck gebracht ist, muß dahingestellt bleiben, da der Einfluß der am α -Kohlenstoffatom sitzenden Liganden (vgl. Formel II) noch nicht abzuschätzen ist.

Für den Fall, daß als stationäre Liganden am Phosphor *Methyle* oder andere *Alkylgruppen* statt Phenylene haften, steht auf Grund der oben angestellten Überlegungen zu erwarten, daß die Aktivierungsenergien I_1 und $VIII_1$ kleiner und umgekehrt I_2 und $VIII_2$ größer werden, ohne die Ungleichheitsbeziehungen $I_1 < I_2$ und $VIII_1 > VIII_2$ im Grundsätzlichen zu ändern.

Es ist schließlich anzunehmen, daß die Energiegipfel der zweiten Stufe eine Einbuchtung aufweisen, da die intermediären Vierringe mit pentavalentem Phosphor als energieärmere „Zwischenverbindungen“ fungieren sollten. Über das genauere Profil dieser Energiemulden läßt sich noch nichts aussagen, da die „allround-Effekte“ der am Phosphor, ferner am α - und β -Kohlenstoffatom (vgl. III) befindlichen Substituenten antagonistisch einerseits die Phosphinoxydbildung erschweren, andererseits die Lösung des α -Kohlenstoffes vom Zentralatom zum Olefin hin erleichtern werden und vice versa. Außerdem dürften auch sterische Momente im Spiel sein; insgesamt ein Knäuel von Faktoren, das sich vielleicht mit Hilfe von reaktionskinetischen Messungen entwirren läßt.

Ganz in der Linie der Vorstellungen über den Olefinierungsverlauf liegen die Resultate bei Phosphylenen mit anderen stationären Resten, über die abschließend berichtet wird. Da bei der üblichen Olefinierung mittels der Triphenyl-phosphin-alkylene das unrationell abwandbare Triphenyl-phosphinoxyd als Ballast anfällt, gingen unsere weiteren Bemühungen dahin, leicht zugängliche Ausgangsverbindungen zu wählen, deren Phosphinoxyde besser verwertbar waren. Hierfür geeignet erschienen *Triphenoxy-*, *Tripiperidino-* und *Trimorpholino-phosphin*.

Triphenoxy-phosphin addierte Methyl- und Äthyljodid — zweckmäßig in Nitromethan bei höheren Temperaturen — zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen. Unter milden Bedingungen erfolgte die Bildung des quartären Salzes mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat⁷⁾. Bei anschließender Umsetzung von IX (J statt BF₄) mit Tritylnatrium und dann Benzophenon erhielt man nach längerem Erhitzen nur 2% des erwarteten 1.1-Diphenyl-äthylens. Die Ausbeuten ließen sich auf 20% steigern, als man IX mit Kaliumphenolat und Benzophenon in Tetrahydrofuran behandelte, das Solvens abzog und nun den Rückstand im Vakuum destillierte. In dem Maße, wie das freiwerdende Phenol abdestillierte, wirkte das sich verschiebende Gleichgewicht $X \rightleftharpoons XI$ als Ylenlieferant⁸⁾:



Die unbefriedigenden Resultate sind darauf zurückzuführen, daß der von den stationären Phenoxygruppen ausgehende nur geringfügige Elektronendruck, der auch die Bildung des Phosphoniumsalzes erschwerte, XI nur wenig aufnahmebereit für das Keton macht und daher die Betainbildung hintanhält. Außerdem dürften hier, wie man sich am Kalottenmodell vergewissern kann, sterische Effekte der Phenoxygruppen mit im Spiele sein.

Aussichtsreicher erschienen analoge Versuche am *Tripiperidino-phosphin*, dessen mit Methyljodid bereitetes Phosphoniumsalz bei der Umsetzung mit Phenyllithium — Lithiumpiperidid blieb ohne Einwirkung — das zu erwartende Ylen lieferte. Das mit

⁷⁾ M. SCHLOSSER, Diplomarb. Univ. Heidelberg, 1959; vgl. K. DIMROTH und A. NÜRENBACH, Chem. Ber. 93, 1649 [1960].

⁸⁾ Mitbearbeitet von R. POLSTER (1957).

Benzophenon leicht erhältliche Betain XII, das zu seiner Charakterisierung mit HJ in das zugehörige Phosphoniumjodid verwandelt wurde, war bei Raumtemperatur beständig und zerfiel erst bei längerem Erhitzen in Tetrahydrofuran zu *Diphenyl-äthylen* (53 %) und Tripiperidino-phosphinoxyd, das nicht isoliert wurde.

Das Betain bildete sich hier rasch, da die zwitterionischen Strukturen XII b wegen der Bereitwilligkeit des Stickstoffes, die positive Ladung zu übernehmen, stark am Grundzustand des Ylens beteiligt sind:



Andererseits erschwert die erhöhte Elektronendichte am Betainphosphor die Vereinigung mit dem Sauerstoff zum Vierring; daher ist längeres Erwärmen notwendig, um die Zerfallsreaktion einzuleiten.

Ähnlich XII verhielt sich das vom *Trimorpholino-phosphin* abzuleitende Phosphylen, das ebenfalls farblos ist. Das bei der Umsetzung mit Benzophenon intermediär entstehende Betain zerfiel beim Erhitzen in Tetrahydrofuran⁹⁾ in *Diphenyläthylen* (72 %) und *Trimorpholino-phosphinoxyd* vom Schmp. 186–188°, das mit dem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Bei einem analogen Ansatz in Glykoldimethyläther erhöhte sich die Ausbeute an Diphenyläthylen auf 80 %.

Auch hier sind die für die Abwandlung des Ketons zum ungesättigten Kohlenwasserstoff günstigen Verhältnisse den stationären Gruppen zuzuschreiben, zumal der induktive Effekt des Morpholin-Sauerstoffes den Elektronendruck zum Phosphor hin – verglichen mit dem im System XII – mindert und somit die über den Vierring abrollende Zerfallsreaktion erleichtert.

Trimorpholino-phosphin-methylen bildete mit Benzaldehyd das isolierbare Betain, das über sein Hydrojodid in das *Tetraphenylborat* übergeführt und als solches identifiziert wurde. Aber längeres Erwärmen in Tetrahydrofuran oder Glykoldimethyläther veränderte das Betain nicht, und selbst beim Erhitzen auf 180° ließen sich im Destillat nur Spuren des zu erwartenden *Styrols* nachweisen.

Da die Olefinierungsreaktionen auch bei Umsetzung mit Zimtaldehyd und anderen Carbonylderivaten auf Schwierigkeiten stießen, konnte das Ziel, mit den abgewandelten Phosphinen als Ausgangsverbindungen bessere Bedingungen für den Vorgang zu schaffen, noch nicht erreicht werden. Da der günstige Einfluß von Alkylen am Phosphor bei Phosphin-fluorenyliden-Derivaten nur für einen relativ engen Anwendungsbereich präparatives Interesse besitzt, erscheint für die übliche Methodik immer noch *Triphenylphosphin* die geeignete Ausgangsbasis zu sein. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Überlagerungsmöglichkeiten des induktiven und der gegensinnigen mesomeren Effekte im Benzolkern „je nach Bedarf“ den Olefinzerfall über alle Stufen hinweg begünstigen. An dem Vierringzerfall sind maßgeblich die Substituenteneinflüsse am α - und β -Kohlenstoffatom (vgl. II und III) beteiligt.

⁹⁾ Beim Erhitzen des Betains in Äther blieb es unverändert; zu der die Olefinierungsreaktion begünstigenden Wirkung des Tetrahydrofurans als Solvens s. G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, *Liebigs Ann. Chem.* 619, 15, Anm. 12 [1958].

Die Entdeckung des neuen Reaktionstypus ist dem glücklichen Umstand zu verdanken, daß das Verbindungspaar Triphenyl-phosphin-methylen und Benzophenon besonders leicht reagiert, da die Häufung von Phenylen am β -Kohlenstoff im Vierring III die anionische Ablösung des Sauerstoffes zum Phosphor hin erleichtert. Im Trimorpholino-phosphin-methylen-Benzaldehyd-Addukt reicht *eine* β -ständige Phenylgruppe nicht mehr hin, den Vierringzerfall im gewünschten Sinne zu ermöglichen.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh., sind wir für die Förderung unserer Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Triaryl-phosphin-methylene und ihre Abwandlung¹⁰⁾

1. Tris-[*o*-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen

Methyl-tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid: 20 g *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin* vom Schmp. 204–206°¹¹⁾ in 200 ccm Äther wurden mit überschüss. (20 g) *Methylbromid* 24 Std. sich überlassen. Das ausgeschiedene Phosphoniumsalz wurde mit Benzol ausgekocht und aus Wasser umkristallisiert; Schmp. 234–236°; Ausb. 24 g (94.5% bez. auf das Phosphin).

$C_{22}H_{24}O_3PBr$ (447.3) Ber. Br 17.87 Gef. Br 17.71

Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen und Benzophenon: Zu 10 mMol *Phenyllithium* in 60 ccm Äther gab man unter Rühren 10 mMol scharf getrocknetes *Methyl-tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid*. Nach 5 stdg. Schütteln (Gilman-Test negativ) fügte man eine Lösung von 10 mMol *Benzophenon* in wenig absol. Äther hinzu, schüttelte die Reaktionsmischung 15 Std. und erhitze sie 16 Std. auf 65°. Der ungelöste Anteil wurde abgesaugt, mit Benzol extrahiert und mit 1 *n* HCl behandelt, wobei das Ausgangsphosphoniumbromid zurückerhalten wurde, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 234–235° schmolz (Mischprobe); Ausb. 81% d. Th.

Der benzolische Auszug wurde eingengt und mit Petroläther *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphinoxid* ausgefällt, das nach Umkristallisation aus Wasser bei 215–217° (Sublimation ab 175°) schmolz; Ausb. 10% d. Th. — Zur Herstellung des Vergleichspräparates wurden 0.5 g *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin* in 20 ccm Eisessig tropfenweise mit einem Überschuß von 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach kurzem Kochen resultierte das Phosphinoxid, das nach Umkristallisation aus Wasser unter teilweiser Sublimation bei 217–218° schmolz (Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat). Zur Analyse wurde bei 110° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{21}H_{21}O_4P$ (368.4) Ber. C 68.47 H 5.75 P 8.41 Gef. C 68.92 H 5.42 P 8.05

Die oben erhaltene, vom Rückstand befreite Ätherlösung wurde mit verd. Salzsäure behandelt und das nach Verjagen des Solvens verbleibende Öl in Petroläther über Aluminiumoxyd chromatographiert. Das zunächst eluierte *1,1-Diphenyl-äthyl*en vom Sdp.₁₆ 150–160° zeigte den berechneten Bromverbrauch; Ausb. 11%. Anschließend ließen sich 58% *Benzophenon* eluieren, das durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen und Methyljodid: Aus 5 mMol *Phosphoniumsalz* mit 5 mMol *Phenyllithium* wie oben bereitetes *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen* wurde nach Waschen mit absol. Äther im gleichen Solvens aufgeschlämmt und mit überschüssigem *Methyljodid* (50 mMol) 14 Tage stengelassen. Nach saurer Hydrolyse kristalli-

¹⁰⁾ Bearbeitet von H. D. WEIGMANN, Diplomarb. Univ. Heidelberg 1958.

sierte man das entstandene *Äthyl-tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphoniumjodid* aus Äthanol/Äther um; Schmp. 225–227° (Zers.); Ausb. 69.5%, bezogen auf das eingesetzte Phosphoniumbromid.

$C_{23}H_{26}O_3PJ$ (508.3) Ber. C 54.34 H 5.16 P 6.09 Gef. C 53.94 H 4.92 P 5.93

Zur Darstellung des Vergleichspräparates wurde 0.1 g *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin* mit 1.5 g *Äthyljodid* in 30 ccm Äther 20 Stdn. auf 85° erhitzt. Das abgeschiedene Phosphoniumjodid schmolz nach Umkristallisation aus Wasser bei 227–229° und in Mischung mit dem oben erhaltenen Salz ohne Depression. Ausb. 86%, bezogen auf das eingesetzte Phosphin.

2. *Tri-p-tolyl-phosphin-methylen*

Tri-p-tolyl-phosphin: Da die Umsetzung von Phosphortrichlorid mit *p*-Tolylmagnesiumbromid unbefriedigend verlief¹¹⁾, variierte man die Herstellung. Zu einer vorgelegten *p*-Tolyl-lithium-Lösung (0.08 Mol in 100 ccm Äther), die aus *p*-Brom-toluol und Lithium bereitet war, ließ man im Verlauf von 30 Min. unter Rühren 0.02 Mol *Phosphortrichlorid* in 50 ccm absol. Äther zutropfen. Nach 24 Stdn. zersetzte man das Reaktionsgut unter Kühlen mit Ammoniumchloridlösung und isolierte *Tri-p-tolyl-phosphin*, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 145–146° schmolz; Ausb. 82%, bezogen auf Phosphortrichlorid.

Methyl-tri-p-tolyl-phosphoniumbromid: Eine Lösung von 18 g *Tri-p-tolyl-phosphin* und 40 g *Methylbromid* in 200 ccm Benzol schied in 24 Stdn. das Phosphoniumsalz aus, das, aus Butanol/Äther umkristallisiert, bei 220.5–222° schmolz. Ausb. 96.5%, bezogen auf Tritolylphosphin.

$C_{22}H_{24}PBr$ (399.3) Ber. Br 20.01 Gef. Br 19.80

Tri-p-tolyl-phosphin-methylen und *Benzophenon*: 10 mMol feingepulvertes *Methyl-tri-p-tolyl-phosphoniumbromid* und 10 mMol *Phenyllithium* in 60 ccm Äther wurden 3 Stdn. geschüttelt, wobei das Salz verschwand. Zu der orangefarbenen Lösung fügte man eine äther. Lösung von 10 mMol *Benzophenon* und schüttelte die entstandene farblose Suspension 10 Stdn. lang. Nach Zersetzung mit 10 ccm 1 *n* HCl saugte man das *Tri-p-tolyl-phosphinoxid* ab, das nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther bei 144–145° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹²⁾). Ausb. 81% d. Th. — Aus der Ätherphase isolierte man nach Filtration des Rückstandes in Petroläther über Aluminiumoxyd (Woelm-neutral) 69% d. Th. an *1.1-Diphenyl-äthylen*.

Tri-p-tolyl-phosphin-methylen und *Benzaldehyd*:

a) Eine Lösung von 5 mMol *Tri-p-tolyl-phosphin-methylen*, die wie oben bereitet wurde, versetzte man mit 5 mMol frisch destilliertem *Benzaldehyd* in 20 ccm absol. Äther, schüttelte das Reaktionsgut 30 Min. und zersetzte es mit verd. Bromwasserstoffsäure. Das sich abscheidende ölige Phosphoniumbromid wurde in Äthanol aufgenommen und mit äthanol. Natrium-tetraphenylborat-Lösung als *Tetraphenylborat* gefällt. Es schmolz nach Umkristallisation aus Aceton/Äther bei 170–171° (Zers.). Ausb. 92% d. Th.

$C_{53}H_{50}BOP$ (744.7) Ber. C 85.47 H 6.77 P 4.16 Gef. C 85.70 H 6.52 P 3.93

b) Das aus 10 mMol *Tri-p-tolyl-phosphin-methylen* und 10 mMol *Benzaldehyd* in der beschriebenen Weise hergestellte *Betain* wurde in der Reaktionsmischung 7 Stdn. auf 65° erwärmt, der unlösliche Anteil abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und mit verd. Salzsäure zersetzt. Aus dem verbliebenen Öl zog man mit heißem Benzol *Tri-p-tolyl-phosphinoxid* aus, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 143–144° schmolz (Mischprobe). Ausb. 12% d. Th. Der ölige Rückstand lieferte mit Kalignost in Äthanol 61% d. Th. an

¹¹⁾ F. G. MANN und E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. [London] 1937, 527.

¹²⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 315, 80 [1901].

[β -Hydroxy- β -phenyl-äthyl]-tri-*p*-tolyl-phosphonium-tetraphenylborat vom Schmp. 170 bis 171°. — Die äther. Lösung des abgesaugten Betains wurde mit verd. Salzsäure behandelt und zur Entfernung des noch vorhandenen Benzaldehydes mit Natriumhydrogensulfidlösung geschüttelt. Nach Zugabe einer Spur Hydrochinon verjagte man den Äther und chromatographierte in Petroläther an Aluminiumoxyd, wonach das eluierte *Styrol* als Dibromid identifiziert wurde. Ausb. 6% d. Th.

3. Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen

Methyl-tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid: Eine Lösung von 17 g *Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphin* vom Schmp. 131–132°¹¹⁾ und 20 g *Methylbromid* in 200 ccm Äther schied in 24 Stdn. das Phosphoniumsalz aus, das nach Umkristallisation aus Äthanol/Äther bei 214–216° schmolz; Ausb. 91% d. Th.

C₂₂H₂₄O₃PBr (447.3) Ber. Br 17.87 Gef. Br 17.68

Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen und Benzophenon: 10 mMol des *Phosphoniumbromides* wurden mit 10 mMol *Phenyllithium* in 60 ccm Äther 20 Stdn. geschüttelt, wonach der Gilman-Test der leicht orangefarbenen Lösung negativ war. Nach Zusatz von 10 mMol *Benzophenon* in absol. Äther schüttelte man 40 Stdn., wobei sich der farblose, voluminöse Niederschlag des Betains offensichtlich veränderte. Der ungelöste Anteil wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Das dabei anfallende *Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphinoxid* schmolz nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther bei 146–146.5° und gab mit dem wie oben aus *Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphin* und Wasserstoffperoxyd bereiteten Vergleichspräparat vom Schmp. 146–147° keine Schmelzpunktsdepression.

C₂₁H₂₁O₄P (368.4) Ber. C 68.47 H 5.75 P 8.41 Gef. C 68.68 H 5.52 P 8.53

Die mit dem Waschäther vereinigte Ätherlösung zersetzte man mit 1 *n* HCl, verjagte den Äther und nahm das verbleibende Öl in Petroläther auf, wobei *Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphinoxid* ungelöst blieb (Gesamtausb. 51% d. Th.). Der Petroläther-Auszug lieferte beim Chromatographieren über Aluminiumoxyd 45% d. Th. an 1,1-Diphenyl-äthylen (Mischprobe). — Die salzsauren Phasen wurden neutralisiert und mit Kaliumjodid versetzt, wobei 15% d. Th. an *Methyl-tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphoniumjodid* vom Schmp. 218–220° (aus Wasser umkristallisiert und Mischprobe) erhalten wurden.

Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphin-methylen und Benzaldehyd: Das zugehörige *Betain*, das, wie unter 2.a) beschrieben, hergestellt und weiterverarbeitet wurde, lieferte in 72-proz. Ausbeute [β -Hydroxy- β -phenyl-äthyl]-tri-*p*-methoxy-phenyl]-phosphonium-tetraphenylborat vom Schmp. 211–213° (Zers.) (aus Butanol).

C₅₃H₅₀BO₄P (792.7) Ber. C 80.29 H 6.36 P 3.91 Gef. C 80.32 H 6.10 P 4.40

Ein weiterer Ansatz des aus 10 mMol *Methyl-tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid* und 10 mMol *Benzaldehyd* entstandenen *Betains* wurde 16 Stdn. auf 65° erwärmt, der Rückstand abgesaugt, mit Salzsäure behandelt und das resultierende Öl mit heißem Benzol ausgezogen, aus dem beim Anspritzen mit Petroläther kein Phosphinoxid zu erhalten war. Das ungelöst gebliebene Öl wurde in Äthanol in das [β -Hydroxy- β -phenyl-äthyl]-tri-*p*-methoxy-phenyl]-phosphonium-tetraphenylborat übergeführt, das nach Umkristallisation aus Butanol bei 210–212° schmolz. Ausb. 68% d. Th.

B. Triphenoxy-phosphin-methylen

Methyl-triphenoxy-phosphoniumjodid: 10 mMol *Triphenyl-phosphit* vom Sdp._{0.2} 168–169°¹³⁾ und 12 mMol *Methyljodid* wurden in 5 ccm getrocknetem Nitromethan 3 Stdn. im verschlos-

¹³⁾ E. NOACK, Liebigs Ann. Chem. **218**, 99 [1883].

senen Rohr auf 110–120° erhitzt. Das entstandene Phosphoniumjodid wurde mit absol. Äther ausgefällt und gewaschen; Schmp. im verschlossenen Röhrchen 114–119°¹⁴⁾.

Triphenoxy-phosphin-methylen und Benzophenon: Einer Suspension von 6 mMol *Methyl-triphenoxy-phosphoniumjodid* in 10 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren 6 mMol *Tritylnatrium* in 58 ccm Äther zutropfen, wobei sich unter Entfärbung der metallorganischen Lösung das Phosphoniumsalz in einen feinkristallinen Niederschlag (NaCl) umwandelte. Nachdem man weitere 30 Min. gerührt hatte, fügte man 6 mMol *Benzophenon* hinzu, ließ die Mischung 2 Tage stehen und erhitzte sie 8 Stdn. auf 110°. Anschließend wurde die alkalisch extrahierte Ätherphase vom Solvens befreit und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Die bei 130–170°/14 Torr übergelende Fraktion (0.94 g) lieferte nach Chromatographieren und Eluieren mit Petroläther/Cyclohexan 1.8% d. Th. an *1.1-Diphenyl-äthylen* (Mischprobe des um 0° schmelzenden Präparates).

Methyl-triphenoxy-phosphonium-tetrafluoroborat: 28 mMol *Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat*¹⁵⁾ wurden unter Stickstoff mit 28 mMol *Triphenyl-phosphit* 5 Stdn. bei 65° gerührt, wobei die Partner vollständig zum Phosphoniumsalz durchreagierten. Die nach dem Waschen mit absol. Äther erhaltenen Kristalle, die im verschlossenen Röhrchen bei 69° schmolzen, wurden sofort für die nachstehende Umsetzung verwendet.

Triphenoxy-phosphin-methylen und Benzophenon: 28 mMol *Methyl-triphenoxy-phosphonium-tetrafluoroborat* wurden unter Stickstoff mit 28 mMol feingepulvertem *Kaliumphenolat* und 28 mMol *Benzophenon* in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran 30 Min. geschüttelt und die farblose Lösung, in der jetzt feinkristallines Kaliumfluoroborat suspendiert war, 18 Stdn. auf 140° erhitzt, ohne daß äußerlich eine Veränderung wahrzunehmen war.

Nach der Filtration wurde das Tetrahydrofuran entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf mit 1.95 g *Phenol* vom Sdp. 65 107–117° erhielt man ein Destillat (3.5 g) vom Sdp. 135–155°/14 Torr und 135–145°/0.5 Torr, aus dem mit verd. Natronlauge weitere 0.35 g *Phenol* ausgeschüttelt wurden. Der Rückstand wurde über Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert, wobei man 1.0 g (20%) *1.1-Diphenyl-äthylen* und 2.5 g (49%) *Benzophenon* isolierte. Während der Destillation war man genötigt, diese zu unterbrechen und das sich abscheidende Kaliumtetrafluoroborat mit Benzol und Äther abzutrennen. Zusammen mit dem oben abfiltrierten Salz betrug die Ausbeute 3.5 g (97% d. Th.).

C. Tripiperidino-phosphin-methylen

1. 10 mMol *Methyl-tripiperidino-phosphoniumjodid* vom Schmp. 254–255° (Zers.)¹⁶⁾ wurden mit 10 mMol *Phenyllithium* in 32 ccm Äther 2 Tage lang geschüttelt, wonach das Phosphoniumsalz in klarer, hellbrauner Lösung verschwunden war. Nach der Zersetzung mit 150 ccm 0.1 n HJ neutralisierte man die wäßrige Phase und erhielt beim Eindampfen 3.1 g des Ausgangsalzes vom Schmp. 254–255° (Zers.) zurück.

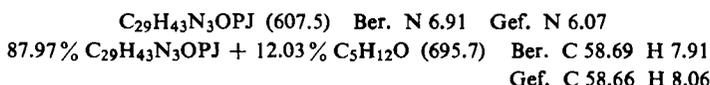
Zu 10 mMol der wie oben bereiteten äther. Lösung von *Tripiperidino-phosphin-methylen* fügte man 10 mMol *Benzophenon* in wenig absol. Äther, schüttelte die Mischung 2 Tage lang und dekantierte den überstehenden Äther vom farblos-körnigen Niederschlag. Aus der Lösung ließen sich beim Chromatographieren über Aluminiumoxyd 0.2 Mol *Benzophenon*, aber kein *1.1-Diphenyl-äthylen* isolieren. Das ungelöst gebliebene *Betain* wurde mit 0.3 n Jodwasserstoffsäure verrieben und das entstandene [β -Hydroxy- β , β -diphenyl-äthyl]-*tripiperidino-phosphoniumjodid* aus Isoamylalkohol umkristallisiert.

¹⁴⁾ Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte schwanken zwischen 75 und 146°.

¹⁵⁾ H. MEERWEIN und Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] 147, 271 [1937].

¹⁶⁾ A. MICHAELIS und K. LUXEMBOURG, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2205 [1895].

Da das Kristallsolvens weder durch Waschen mit Äther noch i. Vak. zu entfernen war, wurde zunächst durch Stickstoffanalyse die anhaftende Menge Isoamylalkohol zu 12.03% ermittelt; durch Eliminieren dieses Fehlbetrages erhielt man zutreffende C- und H-Werte.



Eine Probe des *Phosphoniumjodides* wurde bei 70–80°/0.05 Torr zerlegt, wobei *Benzophenon* abgespalten wurde und *Methyl-tripiperidino-phosphoniumjodid* (Mischprobe) zurückblieb¹⁷⁾.

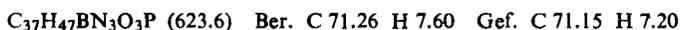
2. Eine Suspension von 15 mMol *Methyl-tripiperidino-phosphoniumbromid* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde mit 15 mMol *Phenyllithium* in 16 ccm Äther 12 Stdn. geschüttelt und die klare, hellbraune Lösung mit 15 mMol *Benzophenon* versetzt. Man erhitzte die Mischung 36 Stdn. auf 110°, filtrierte vom entstandenen Bodensatz ab und entfernte das Tetrahydrofuran. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und durch Behandeln mit verd. Salzsäure von basischen Anteilen befreit. Nach Verjagen des Äthers und Chromatographieren über Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) eluierten Petroläther 53% d. Th. an 1.1-Diphenyläthylen und Benzol 3% *Benzophenon*.

D. Trimorpholino-phosphin-methylen¹⁸⁾

Methyl-trimorpholino-phosphoniumjodid: Einer Lösung von 0.29 Mol *Trimorpholino-phosphin*¹⁹⁾, das dreimal aus Essigester umkristallisiert war und bei 152–156° schmolz, in 700 ccm Methylenchlorid/Benzol (1 : 1) ließ man bei 0° 0.38 Mol *Methyljodid* zutropfen. Nach 10 Stdn. bei Raumtemperatur hatte sich das Phosphoniumjodid abgeschieden, das aus verd. Äthanol umkristallisiert wurde. Ausbeute an dem bei 328–330° u. Zers. schmelzenden Präparat 45%, bezogen auf Trimorpholinophosphin.



Bei Umsetzung mit Kalignost in heißem Methanol fiel sofort das *Methyl-trimorpholino-phosphonium-tetraphenylborat* aus, das nach Umkristallisation aus Aceton/Äthanol bei 239–240° schmolz.



Trimorpholino-phosphin-methylen: 12 mMol *Methyl-trimorpholino-phosphoniumjodid* wurden mit 12 mMol salzfreiem *Phenyllithium* (dargestellt aus Diphenyl-quecksilber und Lithium) in 50 ccm Äther 4 Tage geschüttelt (Gilman-Test dann negativ). Das entstandene *Trimorpholino-phosphin-methylen*, das als farbloser, voluminöser Niederschlag vorlag, wurde mit verd. Jodwasserstoffsäure umgesetzt, die wäßrig saure Phase i. Vak. eingeeengt und durch Zusatz von heißem Äthanol das ursprüngliche *Phosphoniumjodid* zur Auskristallisation gebracht; Ausb. 75% d. Th. Es wurde durch Mischprobe seines Tetraphenylborates identifiziert.

Trimorpholino-phosphin-methylen und *Benzophenon*: Das wie oben in Äther präparierte *Phosphin* wurde mit der äquivalenten Menge *Benzophenon* 41 Stdn. auf 70° erhitzt, wonach 88% *Benzophenon*, aber kein 1.1-Diphenyläthylen nachzuweisen waren.

36 mMol *Methyl-trimorpholino-phosphoniumjodid* wurden in eine Lösung von 36 mMol salzfreiem *Phenyllithium* in 90 ccm *Tetrahydrofuran* eingerührt, wobei das Salz zum größten

¹⁷⁾ Vgl. G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. 562, 181 [1949].

¹⁸⁾ Mitbearbeitet von Dipl.-Chem. ARNIM HAAG.

¹⁹⁾ Das von den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, bezogene Rohprodukt besaß einen unterschiedlichen Reinheitsgrad.

Teil in Lösung ging; nach 10 Min. war der Gilman-Test negativ. Es bildete sich langsam ein voluminöser Niederschlag in farbloser Lösung, zu der man 36 mMol *Benzophenon* hinzufügte. Das Reaktionsgut wurde 18 Stdn. auf 75° erhitzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert, der noch 15% Ausgangssalz und Lithiumjodid enthielt. Das Filtrat wurde weitgehend vom Solvens befreit und nach Zugabe von Äther mit Wasser versetzt. Aus der äther. Phase gewann man durch Chromatographieren über neutralem Aluminiumoxyd mit Petroläther 72% d. Th. an *1.1-Diphenyl-äthylen* vom Sdp.₁₄ 132–136° (Mischprobe) und mit Benzol 12% *Benzophenon* zurück (Mischprobe).

Bei Wiederholung des Ansatzes in absol. *Glykol-dimethyläther* löste sich das Phosphoniumsalz bei Vereinigung mit Phenyllithium fast ganz auf, und nach Zusatz der äquivalenten Menge *Benzophenon* gewann man nach 38stdg. Erhitzen auf 60° 80% d. Th. an *Diphenyläthylen* und 8% *Benzophenon* zurück. Der zuvor abfiltrierte Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst und mit Chloroform durchgeschüttelt. Nach Verjagen des Solvens löste man den Rückstand in heißem Benzol und saugte das bei Zugabe von Cyclohexan auskristallisierende *Trimorpholino-phosphinoxyd* ab, das nach der Umkristallisation aus Cyclohexan bei 186–188° und, mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. 187–188° gemischt, ohne Depression schmolz. Ausb. 33% d. Th.

$C_{12}H_{24}N_3O_4P$ (305.3) Ber. C 47.20 H 7.92 P 10.18 Gef. C 47.38 H 7.84 P 10.18

Trimorpholino-phosphin-methylen und Benzaldehyd: Zu dem wie oben in *Glykol-dimethyläther* bereiteten *Phosphylen* fügte man die äquivalente Menge *Benzaldehyd*, wobei sich ein voluminöser Niederschlag bildete, der sich auch nach 20stdg. Erhitzen auf 65° anscheinend nicht veränderte. Der abgesaugte unlösliche Anteil wurde mit Wasser behandelt, wobei geringe Mengen nicht umgesetzten Ausgangssalzes in Lösung gingen. Der Rest war in siedendem Wasser löslich, aus dem [*β-Hydroxy-β-phenyl-äthyl*]-*trimorpholino-phosphoniumjodid* beim Erkalten auskristallisierte. Es schmolz nach wiederholter Umkristallisation aus Methanol/Äthanol bei 268–270°; Ausb. 49% d. Th.

$C_{20}H_{33}N_3O_4PJ$ (537.4) Ber. J 23.62 Gef. J 23.86

Das Hydrojodid des Betains ist gegen kurzes Kochen in verd. Natronlauge beständig und auch aus verd. Jodwasserstoffsäure umkristallisierbar.

Zur weiteren Charakterisierung wurde aus seiner Lösung in heißem Methanol mit Kalignost das *Tetraphenylborat* ausgefällt, das bei 272–274° schmolz.