

GEORG WITTIG und MANFRED SCHLOSSER

**Über die Herstellung von Vinyläthern, Vinylthioäthern und Vinylhalogeniden auf der Phosphylen-Basis;
IV. Mitteil. über Phosphin-alkylene als olefinbildende Reagenzien¹⁾**

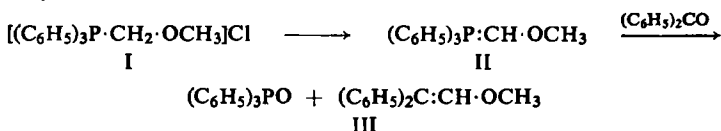
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Triphenylphosphin-methylene $(C_6H_5)_3P:CH \cdot X$ mit heterofunktionellen Substituenten X wurden auf ihre Reaktionsweise gegenüber Carbonylderivaten untersucht, um neue präparative Anwendungsmöglichkeiten der Phosphylen-Methode zu erschließen. Über die Resultate der Methoxy-, Methylmercapto- und Halogen-methylenierungen wird nachstehend berichtet.

Nachdem sich herausgestellt hat, daß Phosphylyene mit drei Phenylresten als stationären Liganden am Phosphor besonders geeignet für die Olefinierung von Carbonylverbindungen sind¹⁾, sollten weitere Untersuchungen das Verhalten von Triphenylphosphin-methylen-Derivaten mit heterofunktionellen Substituenten im Methylenrest gegenüber Aldehyden und Ketonen prüfen. Im folgenden sei über die bislang erzielten Resultate der Methoxy-, Methylmercapto- und Halogen-methylenierung berichtet.

Das aus Chlordimethyläther und Triphenylphosphin leicht erhältliche Phosphoniumsalz I bildete mit ätherischem Phyllithium das aus dunkelroter Lösung sich teilweise abscheidende, orangefarbene Phosphylen II; bei der anschließenden Umsetzung mit *Benzophenon* reagierte es exotherm zu β -*Diphenyl-vinyläther* III und Triphenylphosphinoxyd²⁾:



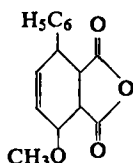
Die in 82-proz. Ausbeute isolierte Verbindung III ließ sich nur schwierig zum *Diphenylacetaldehyd* hydrolysieren, der über sein 2.4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wurde.

Mit *Benzaldehyd* lieferte II in Äther das zu erwartende β -*Methoxy-styrol* in 40% nicht überschreitenden Ausbeuten. Tetrahydrofuran erwies sich als Lösungsmittel dem Äther überlegen; der Vinyläther ließ sich nach kurzem Stehenlassen bei Raumtemperatur zu 61% isolieren. Bei 5stündigem Erwärmen von I und Benzaldehyd mit Natriumäthylat in Äthanol auf 65° stiegen die Ausbeuten an Methoxy-styrol auf 62%.

¹⁾ III. Mitteil.: G. WITTIG, H.-D. WEIGMANN und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 676 [1961].

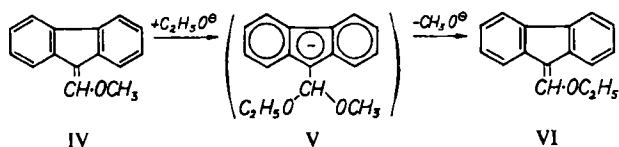
²⁾ G. WITTIG und E. KNAUSS, Angew. Chem. 71, 127 [1959].

Zum Konstitutionsbeweis wurde dieses³⁾ mit verd. Schwefelsäure zum Phenylacetaldehyd verseift, den man über sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifizierte.



Mittels der Alkoholatmethode ließ sich *Zimtaldehyd* bei Einwirkung von I mit 50-proz. Ausbeute in das noch unbekannte *1-Methoxy-4-phenyl-butadien* umwandeln. Zur Charakterisierung des Diens wurde es mit Maleinsäureanhydrid verschmolzen, wobei nach vorübergehender Rotfärbung in wenigen Minuten *6-Methoxy-3-phenyl-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure-anhydrid* gebildet wurde.

Fluoren lieferte mit I beim Erwärmen in natriummethylat-haltigem Methanol 60% des Vinyläthers IV, dagegen beim Behandeln mit Natriumäthylat in Äthanol 66% des Äthoxyderivates VI, wie die orangefarbenen Trinitrobenzol-Addukte zeigten. Zu IV und VI gelangte man auch durch *O*-Alkylierung von 9-Formyl-fluoren mit Dimethylsulfat⁴⁾ bzw. Diäthylsulfat:



Daß sich unter den angewandten Bedingungen IV nachträglich in VI umwandelt, bestätigte ein Kontrollansatz. Der Reaktionsweg passiert ein Zwischenprodukt V, dessen Energieniveau wegen der ausgeprägten Neigung des Fluorenkernes zur Übernahme einer negativen Ladung hinreichend tief liegt. Das Methylatanion wird im Basengleichgewicht durch den großen Überschuß an Äthanol verdrängt⁵⁾.

Die Umsetzung von I mit *Phthaldialdehyd* mittels des Alkoholatverfahrens führte in 55-proz. Ausbeute zum destillierbaren *o*-Bis-[β -methoxy-vinyl]-benzol.

Die beschriebenen *Methoxy-methylenierungen*⁶⁾ erscheinen insofern von präparativem Interesse, als man durch saure Verseifung der gebildeten Vinyläther die Ausgangscarbonylverbindungen in ihre um ein Kohlenstoffatom reicheren Aldehyde verwandeln kann. Dagegen stießen Versuche, die Vinyläther unter der Einwirkung metallorganischer Agenzien in die zugehörigen Acetylen-Derivate überzuführen, bereits beim β -Methoxy-styrol auf Schwierigkeiten, während analoge Reaktionen bei Vinylhalogeniden glatt verlaufen⁷⁾.

Wir bezogen *Methylmercapto-methylenierungen* von Carbonylverbindungen in die Untersuchungen ein. Aus Triphenylphosphin und Methyl-chlormethylsulfid wurde das entspr. Phosphoniumsalz (I, SCH₃ statt OCH₃) bereitet, aus dem bei Einwirkung von ätherischem Phenyllithium das schwerlösliche, zitronengelbe *Triphenylphosphin-*

³⁾ Laut Gaschromatogramm und IR-Spektrum handelte es sich um eine Mischung von *cis*- und *trans*-Vinyläther, während das nach CH. MOUREU (Bull. Soc. chim. France 31, 527 [1904]) hergestellte Präparat reiner *trans*-Äther ist.

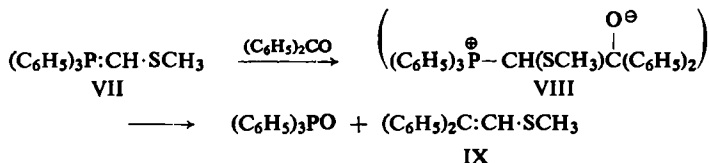
⁴⁾ W. G. BROWN und B. A. BLUESTEIN, J. Amer. chem. Soc. 65, 1082 [1943].

⁵⁾ Über andere nucleophile Verdrängungen am α -C-Atom von Vinyläthern s. N. KREUTZKAMP und H. SCHINDLER, Chem. Ber. 92, 1696 [1959].

⁶⁾ *Triphenylphosphin-aryloxymethylen* lieferte die zu erwartenden Aryloxy-vinyl-Derivate in besseren Ausbeuten um 80–90%, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

⁷⁾ G. WITTIG und H. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 [1941]; G. WITTIG und G. HARBORTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 306 [1944]; 77, 315 [1944].

methylmercaptomethylen (VII) entstand. Dieses lieferte mit *Benzophenon* über das nicht isolierbare Betain VIII 84% *Methyl-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-sulfid* (IX) und 92% Triphenylphosphinoxyd:



Bei einer analogen Umsetzung mit *Benzaldehyd* in Tetrahydrofuran blieb das zugehörige Betain, das in Äther ausfällt, in Lösung und zerfiel bei 60 stdg. Erwärmen auf 55° in β -*Methylmercapto-styrol* (70%) und Triphenylphosphinoxyd (69%). Der Thioäther war ein Stereoisomerenmischung, dessen *cis-trans*-Olefinverhältnis laut Gaschromatogramm auf 4:5 geschätzt wurde⁸⁾. Bei Oxydation mit Perhydrol entstanden die *cis-trans*-isomeren *Methyl-styryl-sulfone*; die kristalline *cis*-Verbindung⁸⁾ wurde isoliert.

Die Vinylthioäther sind wesentlich stabiler gegen hydrolytische Einflüsse als ihre Sauerstoffanalogen. Während III beim Kochen in schwefelsäurehaltiger Essigsäure 31% Diphenylacetaldehyd bildete, erhielt man unter gleichen Bedingungen aus IX nur 5% desselben Aldehyds, der über sein Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wurde.

Bei Umsetzung von Phenyllithium mit *cis-\beta*-*Methylmercapto-styrol* in Äther bildete sich laut Gaschromatogramm die *cis-trans*-Isomerenmischung, ohne daß Phenylacetylen nachzuweisen war. Günstiger für Eliminierungsreaktionen erschien das zugehörige *Dimethyl-styryl-sulfoniumsalz*, das der Einwirkung von Phenyllithium unterworfen werden sollte. Die Alkylierung des *cis-\beta*-*Methylmercapto-styrols* mit Methyljodid oder dem wirksameren Dimethylsulfat lieferte je nach den angewandten Bedingungen in Ausbeuten von 11–61% *Trimethyl-sulfoniumsalz*⁹⁾. Erst mit Trimethyloxonium-fluoroborat ließ sich *Dimethyl-styryl-sulfonium-tetrafluoroborat* (73%) gewinnen. Bei seiner Umsetzung mit ätherischem Phenyllithium bildete sich zu 11% *Phenylacetylen* neben Dimethylsulfid, *cis*- und *trans*-*Methylmercapto-styrol* und *trans*-Stilben, die gaschromatographisch nachgewiesen wurden¹⁰⁾.

Im Hinblick auf den wenig befriedigenden Ausgang der zu Phenylacetylen führenden Eliminierungsreaktionen wurden schließlich *Halogenmethylenierungen* von Carbonylderivaten auf der Phosphylenbasis untersucht, da die zu erwartenden Vinylhalogenide der Umwandlung in Acetylene zugänglicher sind⁷⁾.

Das aus Triphenylphosphin und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure leicht herstellbare *Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*¹¹⁾ tauschte bei der Ein-

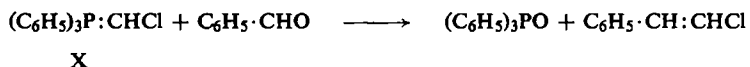
⁸⁾ W. E. TRUCE und J. A. SIMMS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2756 [1956], erhielten durch basenkatalysierte Addition von Methylmercaptan an Phenylacetylen das reine *cis-\beta*-*Methylmercapto-styrol*, das sie mit Perhydrol zum Sulfon oxydierten.

⁹⁾ Vgl. G. B. BUTLER und G. D. PRICE, J. org. Chemistry **24**, 1092 [1959].

¹⁰⁾ *Dimethyl-styryl-sulfonium-tetraphenylborat* lieferte bei Einwirkung von Phenyllithium 46% *Phenylacetylen*.

¹¹⁾ G. WITTIG und H. BURGER, unveröffentlicht; H. HOFFMANN, Angew. Chem. **72**, 77 [1960]; vgl. J. DE GIRARD, Ann. Chimie [6] **2**, 11 [1884]; J. MESSINGER und C. ENGELS, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 326, 2919 [1888].

wirkung von Thionylchlorid sein Hydroxyl glatt gegen Chlor aus und lieferte das Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumsalz. Das hieraus mit Butyllithium in Äther präparierte Phosphylen X lieferte mit Benzaldehyd ein *cis-trans*-Isomerengemisch von β -Chlor-styrol in Ausbeuten bis 67%:



Die Chlormethylenierung des Benzophenons erfolgte bereits unterhalb von 0° und führte zu β - β -Diphenyl-vinylchlorid in 68-proz. Ausbeute.

Einen unmittelbaren Zugang zu X fanden wir schließlich mit der Anlagerung des Chlorcarbens an Triphenylphosphin¹²⁾:



In Anlehnung an eine Vorschrift von G. L. CLOSS und L. E. CLOSS¹³⁾ wurde bei -55° aus Methylenchlorid und ätherischem Butyllithium das Carben bereitet, das bei Gegenwart von Triphenylphosphin in das erwartete Phosphylen X überging. Dieses reagierte mit Benzophenon zum β - β -Diphenyl-vinylchlorid (20%) und Triphenylphosphinoxyd (20%).

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Methoxy-methylenierungen¹⁴⁾

Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (I): 0.19 Mol *Triphenylphosphin* und 0.20 Mol *Chlordimethyläther*¹⁵⁾ in 120 ccm absol. Benzol wurden 60 Stdn. auf 50° erwärmt. Das abgessaugte Phosphoniumchlorid schmolz nach Umkristallisation aus Chloroform/Essigester bei 201 bis 202° (Zers.); Ausb. 86% d. Th.

C₂₀H₂₀ClOP (342.8) Ber. C 70.06 H 5.88 Cl 10.34 Gef. C 69.73 H 5.65 Cl 10.31

Das aus dem Phosphoniumsalz mit Kalignost in Äthanol bereitete *Methoxymethyl-triphenyl-phosphonium-tetraphenylborat* schmolz nach Umkristallisation aus Aceton/Äthanol bei 198 bis 199°.

C₄₄H₄₀BOP (626.6) Ber. C 84.35 H 6.44 Gef. C 84.18 H 6.26

Triphenylphosphin-methoxymethylen und Benzophenon: Zu einer Suspension von 20 mMol *Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* (I) in 65 ccm absol. Äther fügte man 20 mMol *Phenyllithium* in 20 ccm Äther, wobei unter leichter Erwärmung eine dunkelrote Lösung entstand, aus der sich das gebildete Phosphylen z. T. orangefarben abschied (Gilman-Test negativ). Nach einigen Minuten¹⁶⁾ ließ man eine Lösung von 20 mMol *Benzophenon* in 40 ccm

12) G. WITTIG und M. SCHLOSSER, *Angew. Chem.* **72**, 324 [1960].

13) *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4996 [1959].

14) Mitbearbeitet von Dr. E. KNAUSS.

15) *Org. Syntheses, Coll. Vol. I*, S. 377 [1956].

16) Das Phosphylen ist zersetzlich, wie ein Kontrollansatz zeigte, der ohne Zugabe von Benzophenon 16 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Nach der Behandlung mit 2 n HCl isolierte man neben Ausgangssalz 45% *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. 151–154° und 6% *Triphenylphosphin*, das über sein Jodmethylat charakterisiert wurde.

absol. Äther unter Rühren zutropfen; unter Aufsieden hellte sich die Mischung zu Orange gelb auf und schied einen nahezu farblosen Niederschlag aus. Nach 2 Stdn. saugte man den Niederschlag ab, wusch ihn mit Äther und behandelte ihn mit verd. Salzsäure und Benzol. Aus dem benzol. Extrakt isolierte man nach dem Einengen und Versetzen mit Petroläther 63% d. Th. an *Triphenylphosphinoxid* vom Schmp. 153–154° (Mischprobe). Die wäbr. Phase wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, aus dem nach Einengen und Zugabe von Essigester 7% des unveränderten Phosphoniumsalzes zurückerhalten wurden.

Die Ätherlösung wurde mit Wasser durchgeschüttelt und eingedampft. Bei der Hochvakuumdestillation gingen 3.45 g *Methyl-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-äther* (III) vom Sdp. 102–105° über, der nach Filtration über neutralem Aluminiumoxyd in Petroläther erstarrte und nach Umkristallisation aus Methanol bei 38–39° schmolz. Ausb. 82% d. Th.

$C_{15}H_{14}O$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.84 H 6.53

Aus dem braunen Destillationsrückstand erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol 1.4% d. Th. an *Triphenylphosphin* vom Schmp. 78–79° (Mischprobe).

Verseifung des Methyl-diphenylvinyl-äthers: 5 mMol III wurden in 200 ccm Eisessig und 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure 20 Stdn. lang gekocht. Nach Neutralisation wurde das Reaktionsgut in Äther aufgenommen und aus der äther. Schicht mit Natriumhydrogensulfid-Lösung der entstandene *Diphenylacetaldehyd* entfernt, der über sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 149–150° (aus Äthanol)¹⁷⁾ identifiziert wurde; Ausb. 31% d. Th. Aus der Ätherphase ließen sich 45% unveränderter Vinyläther zurückgewinnen.

Triphenylphosphin-methoxymethylen und Benzaldehyd

a) Zu einer Suspension von 100 mMol I in 180 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man 100 mMol *Phenyllithium* in 92 ccm Äther und anschließend zu der tiefroten Lösung 70 mMol *Benzaldehyd* in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran. Nach Absaugen vom Niederschlag, der, mit 2n HCl behandelt, 14% des ursprünglichen Phosphoniumsalzes zurücklieferte, zersetzte man das Filtrat mit gesätt. Ammoniumchloridlösung und engte die getrocknete organische Phase auf ein kleines Vol. ein. Das auskristallisierte *Triphenylphosphinoxid* (8.9 g) schmolz bei 149–152°. Aus der Mutterlauge isolierte man durch Fraktionieren über eine Vigreux-Kolonne β -*Methoxy-styrol* vom Sdp.₁₅ 91–96°; Ausb. 61%, bez. auf Benzaldehyd.

$C_9H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 OCH_3 23.13 Gef. C 80.24 H 7.62 OCH_3 22.84

Der Destillationsrückstand lieferte bei Hochvakuumdestillation und Umkristallisation aus Äthanol 5.2 g *Triphenylphosphin* vom Schmp. 75–77°.

b) Zu einer gerührten Suspension von 120 mMol I in 50 ccm absol. Äther gab man bei –50° 120 mMol *Butyllithium* in 94 ccm Äther; nach 2 Stdn. war die Ylenbildung vollendet (Gilman-Test negativ). Nach Zusatz von 100 mMol *Benzaldehyd* ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auftauen, wobei die rote Färbung bei etwa –15° verschwand und der bislang schmierige Niederschlag feinkörnig wurde. Nach 2stdg. Rühren hydrolysierte man, schüttelte die Ätherphase mit 40-proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung, Natriumcarbonat-Lösung und schließlich Wasser durch. Die getrocknete äther. Lösung, aus der sich etwas *Triphenylphosphinoxid* ausschied, wurde vom Solvens befreit und der Rückstand bei 14 Torr destilliert. Die bei 90–99° übergangende Flüssigkeit enthielt laut Gaschromatogramm 23% *cis-* und *trans-* β -*Methoxy-styrol*, 11% *1-Phenyl-penten-(1)*, 0.5% *Benzaldehyd* und eine Spur Benzylalkohol (alle Ausbeuten auf den eingesetzten Benzaldehyd bezogen).

trans-1-Phenyl-penten-(1),

$C_{11}H_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.04 H 9.82,

¹⁷⁾ Vgl. R. STOERMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2293 [1906].

wurde gaschromatographisch-präparativ abgetrennt und war identisch mit einer authent. Vergleichssubstanz¹⁸⁾.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

c) In eine Lösung von 33 mMol *Natriumäthylat* in 70 ccm absol. Äthanol wurden 33 mMol *I* eingetragen, wobei das Salz in Lösung ging und Natriumchlorid abgeschieden wurde. Nach Zugabe von 30 mMol *Benzaldehyd* erwärmte man die Mischung 5 Stdn. auf 65°, zog den Alkohol i. Vak. zum größten Teil ab und nahm den Rückstand in Äther auf, aus dem bei längerem Belassen im Kühlschränk *Triphenylphosphinoxid* auskristallisierte; Ausb. zusammen mit dem geringen Anteil, der aus dem Rückstand der nachstehenden Destillation gewonnen wurde, 21 mMol (71%).

Die Mutterlauge lieferte bei der Fraktionierung 18.7 mMol bei 91–96°/14 Torr siedendes β -*Methoxy-styrol*, dessen Reinausb. colorimetrisch zu 62% ermittelt wurde. Zu diesem Zweck hatte man einen aliquoten Teil der äther. Lösung mit einer eingestellten äthanol. Lösung von Trinitrobenzol versetzt und aus der maximalen Extinktion der gelben Lösung bei 420 m μ an Hand einer Eichkurve den Gehalt an β -Methoxy-styrol ermittelt. — Der Destillationsrückstand schied bei Einwirkung von Methyljodid in Äther *Methyl-triphenylphosphoniumjodid* entsprechend 2% *Triphenylphosphin* aus. Eine Probe des β -*Methoxy-styrols* wurde mit 5-proz. Schwefelsäure zum *Phenylacetaldehyd*¹⁹⁾ verseift, der als *2,4-Dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 120–121° identifiziert wurde.

Triphenylphosphin-methoxymethylen und Zimtaldehyd: 105 mMol *I* wurden mit 67 mMol *Zimtaldehyd* und 100 mMol *Natriumäthylat* in 200 ccm absol. Äthanol 24 Stdn. auf 50° erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Man isolierte außer 61 mMol *Triphenylphosphinoxid* vom Schmp. 152–154° (aus Benzol/Cyclohexan) *1-Methoxy-4-phenyl-butadien* vom Sdp._{0,1} 74–75° (Fraktionierung über Lithiumaluminiumhydrid); n_D^{20} 1.6313; Ausb. 50%, bez. auf *Zimtaldehyd*. Da das erhaltene Butadienderivat nicht haltbar war und polymerisierte, wurde es zur weiteren Charakterisierung mit *Maleinsäureanhydrid* umgesetzt. 9 mMol davon lösten sich bei gelindem Erwärmen in 6 mMol *1-Methoxy-4-phenyl-butadien* mit tieferer Färbung, die nach wenigen Minuten verschwand. Der entstandene Kristallkuchen wurde mit Benzol extrahiert und aus dem gleichen Solvens umkristallisiert. Das isolierte *6-Methoxy-3-phenyl- Δ^4 -tetrahydrophthal säure-anhydrid* schmolz bei 166–167°.

$C_{15}H_{14}O_4$ (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46 Gef. C 69.46 H 5.35

Triphenylphosphin-methoxymethylen und Fluorenon: 55 mMol *I* wurden mit 33 mMol *Fluorenon* und 50 mMol *Natriummethylat* in 60 ccm absol. Methanol 53 Stdn. auf 50° gehalten. Nach Filtration des ausgefallenen Natriumchlorids zog man das Solvens i. Vak. zum größten Teil ab, fügte Wasser und Äther hinzu und saugte aus der eingeengten äther. Phase *Triphenylphosphinoxid* vom Schmp. 151–154° (18.5 mMol) ab. Zu der Mutterlauge (80 ccm) gab man 100 ccm Methanol, engte die Lösung auf etwa 80 ccm ein, wonach beim Abkühlen *9-Methoxymethylen-fluoren* (IV) vom Schmp. 108–108.5° auskristallisierte, das mit einem Vergleichspräparat⁴⁾ bei der Mischprobe ohne Depression schmolz; Ausb. 47%, bez. auf *Fluorenon*.

Eine Probe des Vinyläthers in Äther wurde mit der äquiv. Menge *Trinitrobenzol* in warmem Äthanol versetzt, wobei das *1:1-Addukt* auskristallisierte, das nach einmaligem Umlösen aus Äthanol bei 198–199° schmolz.

$C_{15}H_{12}O \cdot C_6H_3N_3O_6$ (421.4) Ber. C 59.86 H 3.59 Gef. C 60.03 H 3.67

¹⁸⁾ M. G. VORONKOV und B. L. GOLSHEIN, C. A. 45, 1577c [1951].

¹⁹⁾ CH. MOUREU, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 138, 288 [1904].

Über das leicht zu reinigende Addukt ließen sich aus der äther. Mutterlauge des *9-Methoxymethylen-fluorens* weitere Anteile dieses Vinyläthers isolieren, dessen Gesamtausbeute 60% (bez. auf Fluorenon) betrug.

Der analoge Ansatz des Phosphoniumsalzes mit Fluorenon und *Natriumäthylat* in Äthanol lieferte nach 70stdg. Erwärmen auf 50° *9-Äthoxymethylen-fluoren* (VI), das über sein 1:1-Addukt mit Trinitrobenzol in 66-proz. Ausbeute (bez. auf Fluorenon) isoliert wurde; Schmp. 166–167°.

$C_{16}H_{14}O \cdot C_6H_3N_3O_6$ (435.4) Ber. C 60.69 H 3.94 N 9.65 Gef. C 60.46 H 3.90 N 9.31

Zum identischen *9-Äthoxymethylen-fluoren-Trinitrobenzol-Addukt* gelangte man, als 10 mMol *9-Methoxymethylen-fluoren* mit 20 mMol *Natriumäthylat* in 70 ccm Äthanol 15 Stdn. lang auf 55° erwärmt wurden. Das bei Zugabe von überschüss. *Trinitrobenzol* in Äthanol auskristallisierende 1:1-Addukt schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 166–167°.

Triphenylphosphin-methoxymethylen und Phthaldialdehyd

94 mMol *I* wurden mit 33 mMol *Phthaldialdehyd* und 88 mMol *Natriumäthylat* in 150 ccm absol. Äthanol 60 Stdn. auf 50° erwärmt. Bei der üblichen Aufarbeitung isolierte man *Triphenylphosphinoxid* vom Schmp. 149–152° (um 80%) und eine geringe Menge *Methoxymethyl-diphenyl-phosphinoxid* vom Schmp. 113.5–114° (aus Cyclohexan und Essigester).

$C_{14}H_{15}O_2P$ (246.2) Ber. C 68.29 H 6.14 P 12.58 Gef. C 68.86 H 6.14 P 12.71

Die äther. Phase wurde zur Entfernung der Aldehydkomponenten mit Natriumhydrogensulfidlösung geschüttelt, mit Natriumcarbonatlösung und Wasser behandelt und schließlich vom Solvens befreit. Die bei der anschließenden Hochvakuumdestillation des Rückstandes zwischen 96 und 110° übergehende Hauptfraktion wurde erneut über Lithiumaluminiumhydrid rektifiziert. Das erhaltene *o-Bis-[\beta-methoxy-vinyl]-benzol* zeigte den Sdp._{0.1} 102–103°; Ausbeute 55%, bez. auf Phthaldialdehyd.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.36 H 7.53

B. Methylmercapto-methylenierungen

Methylmercaptomethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: Eine Lösung von 0.17 Mol *Triphenylphosphin* und 0.2 Mol *Methyl-chlormethyl-sulfid*²⁰⁾ in 80 ccm absol. Benzol wurde 30 Stdn. auf 80° erhitzt. Das abgesaugte Phosphoniumsalz schmolz nach Waschen mit Aceton und nach Umkristallisation aus Chloroform/Essigester bei 220–222°. Ausbeute 77%, bez. auf *Triphenylphosphin*.

$C_{20}H_{20}ClPS$ (358.8) Ber. Cl 9.88 Gef. Cl 9.42

Eine Probe wurde in Äthanol mit Natrium-tetraphenylborat versetzt und das sich abscheidende *Methylmercaptomethyl-triphenyl-phosphonium-tetraphenylborat* aus Aceton/Äthanol umkristallisiert; Schmp. 210.5–211°.

$C_{44}H_{40}BPS$ (642.7) Ber. C 82.28 H 6.28 Gef. C 82.51 H 6.40

Triphenylphosphin-methylmercaptomethylen und Benzophenon: Eine Suspension von 50 mMol *Methylmercaptomethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 100 ccm absol. Äther wurde im Laufe von 15 Min. unter Turbinieren mit 50 mMol *Phenyllithium* in 46 ccm Äther versetzt, wobei das Ausgangssalz unter schwachem Sieden in Lösung ging und das zitronengelbe Phosphylen feinkörnig ausfiel (Gilman-Test negativ). Nach Zusatz von 50 mMol *Benzophenon* schüttelte

²⁰⁾ Dargestellt nach H. BÖHME, H. FISCHER und R. FRANK, *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 54 [1949].

man das Reaktionsgut 40 Stdn., verdünnte darauf mit Äther und gab gesättigte wäbr. Ammoniumchloridlösung hinzu. Nach Filtration vom abgeschiedenen Triphenylphosphinoxid isolierte man aus der äther. Mutterlauge 84% d. Th. an *Methyl-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-sulfid*, das nach Umkristallisieren aus wenig Äthanol bei 74–74.5° schmolz.

$C_{15}H_{14}S$ (226.35) Ber. C 79.60 H 6.24 Gef. C 79.74 H 6.23

Aus den Mutterlaugen ließ sich weiteres *Triphenylphosphinoxid* herauspräparieren, dessen Gesamtausbe. 92% d. Th. betrug.

Verseifung des Methyl-diphenylvinyl-sulfides: 5 mMol des Thioäthers wurden in 20 ccm Eisessig und 20 ccm 10-proz. wäbr. Schwefelsäure 20 Stdn. lang gekocht. Nach Neutralisation ätherte man aus und verjagte den Äther. Bei Kristallisation des Extraktes aus wenig Äthanol fielen 63% des unveränderten Thioäthers aus; nach Zugabe von 2.4-Dinitrophenylhydrazin zur Mutterlauge erhielt man 5% (bez. auf den eingesetzten Thioäther) *Diphenylacetaldehyd-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 148.5–149.5° (aus Äthanol).

Triphenylphosphin-methylmercaptomethylen und Benzaldehyd: Zu 75 mMol *Methylmercaptomethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren 74 mMol *Phenyllithium* in 70 ccm Äther tropfen, wobei das Ausgangssalz exotherm in Lösung ging; nach 15 Min. war der Gilman-Test negativ. Bei Zugabe von 67 mMol *Benzaldehyd* kam die Lösung ins Sieden und wurde 60 Stdn. auf 55° gehalten. Anschließend filtrierte man, zog das Solvens i. Vak. ab, nahm den Rückstand in Äther auf und wusch ihn mit Wasser. Nach Verjagen des Äthers und nach Zufügen von Petroläther schieden sich bei 0° 46 mMol unreines *Triphenylphosphinoxid* ab. Aus dem Filtrat isolierte man durch fraktionierte Destillation bei 12 Torr 70% (bez. auf Benzaldehyd) an β -*Methylmercapto-styrol* vom Sdp. 126–127°; n_D^{20} 1.6334.

10 mMol β -*Methylmercapto-styrol* (*cis-trans*-Gemisch) wurden in 13 ccm Eisessig mit 3.5 ccm *Perhydrol* 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Öl nahm man in Äther auf, wusch es mit Natriumhydrogencarbonatlösung und entfernte das Solvens. Das verbleibende *Methyl-styryl-sulfon* (78%) bildete eine halb feste Masse, die nach mehrmaliger Umkristallisation aus Petroläther noch unscharf um 50° schmolz (*cis-trans*-Mischung).

$C_9H_{10}O_2S$ (182.25) Ber. C 59.31 H 5.53 Gef. C 59.46 H 5.68

Durch fraktionierte Kristallisation der *cis-trans*-Isomerenmischung aus Chloroform wurden einige Kristalle des *cis-Methyl-styryl-sulfons* vom Schmp. 64.5–65.5° isoliert, die mit dem authent. Präparat⁸⁾ ohne Depression schmolzen.

β -*Methylmercapto-styrol* und *Dimethylsulfat*: Eine Mischung von 21 mMol *cis-\beta-Methylmercapto-styrol* und 21 mMol frisch dest. *Dimethylsulfat* ließ man 60 Stdn. stehen, löste das Reaktionsgut in Äthanol und fügte dazu eine warme äthanol. Lösung von 25 mMol Natriumtetraphenylborat. Das ausfallende *Trimethyl-sulfonium-tetraphenylborat* schmolz nach Umkristallisation aus Aceton/Äthanol bei 328–330° (Zers.), Mischprobe mit Vergleichspräparat²¹⁾. Ausb. 61% d. Th.

β -*Methylmercapto-styrol* und *Trimethyloxonium-fluoroborat*: Zu 78 mMol *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat*²²⁾ in 60 ccm Methylenchlorid gab man unter Umschütteln bei –70° 80 mMol *cis-\beta-Methylmercapto-styrol* in 10 ccm trockenem Methylenchlorid. Das in 73-proz. Rohausb. entstandene *Dimethyl-styryl-sulfonium-tetrafluoroborat* schmolz nach

²¹⁾ Dargestellt über Trimethyl-sulfoniumjodid nach H. J. EMELÉUS und H. G. HEAL, J. chem. Soc. [London] 1946, 1128.

²²⁾ H. MEERWEIN und Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] 154, 143 [1940].

Umfällen aus Methylenechlorid/Äther bei 92–94°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äthanol umkristallisiert; farblose Spieße vom Schmp. 103–104°.

$C_{10}H_{13}BF_4S$ (252.1) Ber. C 47.64 H 5.20 Gef. C 47.78 H 5.35

In eine Suspension von 25 mMol *Dimethyl-styryl-sulfonium-tetrafluorborat* vom Schmp. 92–94° in 50 ccm absol. Äther wurden 50 mMol *Phenyllithium* in 47 ccm Äther eingerührt, wobei die Mischung ins Sieden geriet. Nach Stehenlassen über Nacht (Gilman-Test negativ) dekantierte man von unlöslichen Anteilen, wusch die äther. Lösung mit Wasser und füllte sie nach Trocknung auf 100 ccm auf. 15 ccm davon wurden mit Äthanol verdünnt und mit 20 ccm ILOSVAY-Reagenz²³⁾ versetzt. Das abgeschiedene Acetylenid, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot Cu$ wurde im Filtertiegel abgesaugt und wog nach Waschen mit Wasser, Äthanol und schließlich Äther getrocknet 0.066 g, woraus sich für den Gesamtumsatz 11% an *Phenylacetylen* berechnen.

Nach Eindampfen der restlichen Ätherlösung destillierte man das verbleibende Öl bei 760 Torr; in der bei 34–90° übergehenden Fraktion wies man gaschromatographisch *Dimethylsulfid* und in der bei 90–115° übergehenden Fraktion *Phenylacetylen* und β -*Methylmercapto-styrol* nach. Aus dem Rückstand isolierte man durch Auskochen mit Cyclohexan und Umkristallisieren aus Petroläther geringe Mengen an unreinem *trans-Stilben* vom Schmp. 106–110° (Mischprobe).

C. Halogenmethylenierungen

*Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluorborat*²⁴⁾: 1 Mol *Triphenylphosphin* und 1 Mol *Paraformaldehyd* in 1 l Äther wurden mit 500 ccm 33-proz. *Fluorborwasserstoffsäure* 10 Stdn. gerührt. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wurde abgesaugt, mit Wasser, Tetrahydrofuran und Äther gewaschen und mehrmals aus Methylenechlorid/Essigester umkristallisiert. Ausb. an der bei 128–130° schmelzenden Verbindung 64% d. Th.

$C_{19}H_{18}BF_4OP$ (380.1) Ber. C 60.03 H 4.77 Gef. C 60.44 H 4.57

Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: In eine Lösung von 2 Mol *Triphenylphosphin* und 2 Mol *Paraformaldehyd* in 1 l Äther leitete man 3 Stdn. lang *Chlorwasserstoff*, saugte das entstandene *Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* ab und wusch es mit Äther. Eine Probe davon schmolz nach dem Umfällen aus Methylenechlorid mit Äther bei 194–198° (Zers.).

$C_{19}H_{18}ClOP$ (328.8) Ber. Cl 10.78 Gef. Cl 10.68 (Volhard)

Die Hauptmenge des rohen Phosphoniumsalzes wurde in 1.2 l Methylenechlorid gelöst und mit 3 Mol *Thionylchlorid* 30 Min. gekocht. Nach Verjagen der flüchtigen Anteile, zuletzt i. Vak., löste man den Rückstand in warmem Methylenechlorid und fällte mit heißem Essigester *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* aus, das nach erneutem Umfällen aus Methylenechlorid/Essigester bei 260–261° (Zers.) schmolz. Ausb. 440 g (63% d. Th.).

$C_{19}H_{17}Cl_2P$ (347.2) Ber. Cl 10.21 Gef. Cl 10.11

Eine Probe des Salzes wurde mit einer äquiv. Menge an Natrium-tetraphenylborat in Äthanol in das *Chlormethyl-triphenyl-phosphonium-tetraphenylborat* übergeführt, das nach Umkristallisation aus Aceton bei 222–223.8° schmolz.

$C_{43}H_{37}BClIP$ (631.0) Ber. C 81.85 H 5.91 Gef. C 81.80 H 5.88

Triphenylphosphin-chlormethylen und Benzaldehyd

a) 115 mMol *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* wurden mit 110 mMol *Natrium-methylat* in 200 ccm absol. Methanol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt und innerhalb von

²³⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, S. 315, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.

²⁴⁾ G. WITTIG und H. BURGER, unveröffentlicht.

15 Min. mit 100 mMol *Benzaldehyd* in 50 ccm absol. Methanol versetzt. Nach weiterem 15 Min. langem Kochen neutralisierte man die Mischung mit 5 g Ammoniumchlorid und destillierte das Solvens ab. Der Rückstand wurde einige Stunden mit Petroläther ausgekocht. Die vereinigten Extrakte wurden nach dem Einengen an Aluminiumoxyd chromatographiert, dem zum besseren Zurückhalten von Triphenylphosphinoxyd etwas Lithiumbromid beigemischt war. Nach dem Eluieren mit 1 l Petroläther isolierte man 5.7 g (41%) β -Chlorstyrol vom Sdp.₁₄ 80–83°. Fraktionierte Destillation lieferte hier wie bei den nachstehend beschriebenen Versuchen β -Chlorstyrol vom Sdp.₁₃ 81.5–82.5°; n_D^{20} 1.5734. Im Gaschromatogramm zeigten die beiden Gipfel des *cis-trans*-Isomere ngemisches die gleichen Retentionszeiten wie jene des authent. Präparates²⁵.

b) Einer Suspension von 115 mMol des Phosphoniumsalzes in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man bei –70° unter Rühren 120 mMol *Butyllithium* in Tetrahydrofuran²⁶) zutropfen, wobei sich sofort das tiefrote Phosphylen bildete (Gilman-Test negativ). Bei anschließender Zugabe von 100 mMol *Benzaldehyd* bei –70° hellte sich die Farbe auf. Man ließ die Mischung nun auf 20° kommen und rührte noch 15 Stdn. bei 20°. Nach Abziehen des Solvens arbeitete man wie oben auf und erhielt 4.8 g (35%) an β -Chlorstyrol.

c) Einer Suspension von 115 mMol des Phosphoniumsalzes in 400 ccm absol. Äthylenglykol-dimethyläther ließ man bei –70° unter Rühren 110 mMol *Butyllithium* in 95 ccm Äther und anschließend 100 mMol *Benzaldehyd* in 25 ccm Glykoldimethyläther zutropfen. Dabei verschwand die orangerote Färbung des Ylens sofort.

Die übliche Aufarbeitung führte zu 9.3 g β -Chlorstyrol (67%) sowie einer geringen Menge an Styrol (etwa 1%), welches gaschromatographisch identifiziert wurde. Beim Abdestillieren des von der Säule eluierten Chlorstyrols verblieben als Rückstand 1.1 g *trans-Stilben* (6%), welches nach Sublimation oder Chromatographie mit Tetrachlorkohlenstoff über Aluminiumoxyd bei 123–124° schmolz (Mischprobe).

d) Bei gleichartigen Ansätzen in 200 ccm absol. Äther isolierte man bis zu 39% β -Chlorstyrol, daneben jedoch stets auch *trans-Stilben* (maximal 6%) und weitere Nebenprodukte. Der Anteil dieser Begleitsubstanzen wuchs auf Kosten der Ausbeute an Chlorstyrol dann, wenn die Ylen-Bildung und die Vereinigung mit Benzaldehyd nicht bei tiefen Temperaturen, sondern bei Raumtemperatur (20°) vollzogen wurde. Es handelte sich u. a. um *trans-1-Phenyl-penten-(1)* neben einer geringen Menge *cis-1-Phenyl-penten-(1)* (IR-Spektren). Sie wurden gaschromatographisch abgetrennt. Das *trans*-Isomere vom Sdp.₁₂ 109–109.5 und n_D^{20} 1.5294 konnte analysenrein erhalten werden.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.15 H 9.96

Triphenylphosphin-chlormethylen und Benzophenon

a) 115 mMol in 50 ccm absol. Äther suspendiertes Phosphoniumsalz wurden mit 115 mMol *Butyllithium* in 90 ccm Äther bei –30° in wenigen Minuten in das Phosphylen übergeführt (Gilman-Test negativ) und bei 0° mit 100 mMol *Benzophenon* umgesetzt, wobei die Olefinierung ebenfalls rasch zu Ende ging. Die Aufarbeitung erfolgte in der beim Benzaldehyd-ansatz oben unter a) beschriebenen Weise. Bei anschließender Vakuumdestillation (14 Torr) des Eluats der Säulenchromatographie gingen bei 165–195° 17.9 g noch unreines β,β -Diphenylvinylchlorid über, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 42–43° (Mischprobe) schmolz. Ausb. 14.3 g (67% d. Th.).

b) Einer Lösung von 35 mMol *Triphenylphosphin* in 45 ccm absol. Methylenchlorid ließ man unter lebhaftem Rühren bei –60° 40 mMol *Butyllithium* in 22 ccm Äther im Laufe von

²⁵) Ein nach H. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. 296, 266 [1897], hergestelltes Präparat zeigt eine Isomerenverteilung von angenähert 1:1.

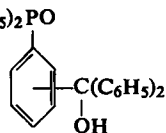
²⁶) H. GILMAN und B. J. GAY, J. org. Chemistry 22, 1168 [1957].

40 Min. zutropfen. Kurz darauf fügte man bei -50° 28 mMol *Benzophenon* hinzu, und nach 3 Tagen zersetzte man das Reaktionsgut nach Zusatz von Äther mit Wasser. Aus der Ätherphase fällte man mit Methyljodid unverändertes Triphenylphosphin (60%) als *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* aus und engte die Mutterlauge stark ein. Dabei kristallisierten 3.8 mMol einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{31}H_{25}PO_2$ und dem Schmp. $179-181^{\circ}$ (aus Äthanol) aus.

$C_{31}H_{25}PO_2$ (460.5) Ber. C 80.85 H 5.48 P 6.72 Gef. C 81.08 H 5.45 P 6.57

Nach seinen Eigenschaften und nach dem IR-Spektrum könnte es sich um *Diphenyl-[hydroxy-benzhydryl-phenyl]-phosphinoxid* handeln.

Nach Zusatz von Petroläther isolierte man ferner 0.93 g *unreines Triphenylphosphinoxid*. Die zugehörige Mutterlauge wurde über Aluminiumoxyd (neutral) chromatographiert, und mit Petroläther wurden 1.88 g eines farblosen Öles eluiert. Es erstarrte bei Raumtemperatur bereits größtenteils und lieferte nach Umkristallisation aus wenig eisgekühltem Äthanol β,β -*Diphenyl-vinylchlorid*²⁷⁾ vom Schmp. $41-42^{\circ}$ (Mischprobe); Reinausb. 20%.



Durch Eluieren der Säule mit Benzol und Chloroform wurden anschließend 2.5 g *Benzophenon* (49%) zurückgewonnen. Aus dem bei der Hydrolyse sich abscheidenden Harz ließen sich nach dem Aufnehmen in Äthanol, Kochen mit Aktivkohle und nach dem fraktionierten Kristallisieren noch 0.17 g der Substanz $C_{31}H_{25}PO_2$ (insgesamt 12%) sowie 0.61 g *Triphenylphosphinoxid* (Gesamtausb. 20%) isolieren.

²⁷⁾ W. P. BUTTENBERG, Liebigs Ann. Chem. **279**, 325 [1894].

MARGOT BECKE-GOEHRING, ARNO DEBO, EKKEHARD FLUCK und WALTER GOETZE

Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, XI¹⁾

Zur Kenntnis des Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorids und der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstoff- tetroxyd

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Die Verbindung $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$, die aus Phosphorsäureamiden und PCl_5 sowie aus Hydroxylammoniumsalzen und PCl_5 sowie PCl_3 erhalten werden kann, entsteht bei der Reaktion zwischen PCl_3 und N_2O_4 . Die in der Literatur als Tetraphosphoryldekachlorid, $P_4O_4Cl_{10}$, bezeichnete Substanz ist in Wirklichkeit die Verbindung P_2NOCl_5 .

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnten wir die Herstellung der Verbindung I aus den Amidn der Phosphorsäure und PCl_5 beschreiben. Das gleiche Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorid entsteht bei der Umsetzung zwischen Hydroxylammoni-

¹⁾ X. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING, TH. MANN und H.-D. EULER, Chem. Ber. **94**, 193 [1961].