

# GEORG WITTIG, WALTER BÖLL und KARL-HEINRICH KRÜCK

## Über Phosphin-alkylene als olefinbildende Reagenzien, VI<sup>1)</sup>

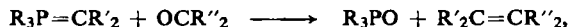
### Zur Synthese von Alkyl- und Aryl-vinyläthern auf der Phosphylen-Basis

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. April 1962)

Da die Methoxymethylenierung von Carbonylverbindungen auf der Phosphylen-Basis für die Synthese homologer Aldehyde bedeutungsvoll erscheint, wurde sie eingehender untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß die Versuchsbedingungen auch bei Einbeziehung der Butoxymethylenierung jeweilig auf die Carbonylpartner abgestimmt werden müssen. Dagegen liefern die entsprechenden Triphenylphosphin-aryloxymethylene (IV) in durchweg hohen Ausbeuten die zugehörigen Arylvinyläther, die sich zweckmäßig mit ätherischer Perchlorsäure in die gewünschten Aldehyde überführen lassen.

Das Kondensationsprinzip:



das den Olefinierungsvorgang bei Carbonylverbindungen pauschal umschreibt, hat ein weites Anwendungsfeld gefunden.

„Die treibende Kraft zum Kondensationsprozeß liegt in der Fähigkeit des Phosphors eingeschlossen, ein Elektronendezett zu bilden und Sauerstoff energisch an sich zu ketten. Da dieses dem Zentralatom eigentümliche Vermögen in den Phosphylenen durch die Phenylgruppen begünstigt wird, erwächst die neue — in Angriff genommene — Aufgabe, den Effekt durch Variation der drei Liganden zu modifizieren“<sup>2)</sup>. In diese sich aufdrängenden Untersuchungen haben sich inzwischen L. HORNER und Mitarbb.<sup>3)</sup> eingeschaltet, bevor wir unser Vorhaben, vom Triarylphosphit<sup>4)</sup> zu den Trialkylphosphiten und Analogen<sup>5)</sup> überzugehen, realisieren konnten.

Die Olefinierung von Carbonylverbindungen mit den zur Unabhängigkeit und Eigenständigkeit deklarierten Varianten ist weder methodisch noch in ihrem Chemismus neuartig, dürfte aber praktisch-präparativ in bestimmten Fällen eine willkommene Ergänzung der von uns zuvor publizierten Arbeitstechnik darstellen. Da bei den von W. STILZ und H. POMMER<sup>6)</sup> sowie von W. S. WARDSWORTH JR. und W. D. EMMONS<sup>6a)</sup>

1) V. Mitteil.: G. WITTIG und M. SCHLOSSER, *Tetrahedron* [London], im Druck.

2) G. WITTIG in der Festschrift Prof. Dr. ARTHUR STOLL, S. 58 (Birkhäuser, Basel 1957).

3) L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, *Chem. Ber.* **91**, 61 [1958]; L. HORNER, H. HOFFMANN, W. KLINK, H. ERTEL und V. G. TOSCANO, *Chem. Ber.* **95**, 581 [1962].

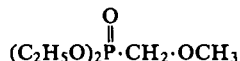
4) Vgl. H. POMMER, *Angew. Chem.* **72**, 819, 911 [1960].

5) Daß auch das in diesem Zusammenhang interessierende *Trimethylaminoxid* einer Metallierung zugänglich ist, wurde von G. WITTIG und R. POLSTER, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 7 [1956], gezeigt.

6) Dtsch. Bundes-Pat. 1 092 472, 1 108 208 und 1 109 671.

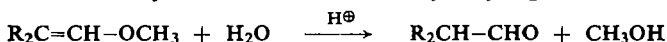
6a) *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1733 [1961].

untersuchten Phosphonsäureester-Umsetzungen überwiegend elektronenanziehende Gruppen wie CN oder COOR den Kondensationsvorgang erleichtern, erschien es notwendig, auch Phosphylene mit Resten R des entgegengesetzten mesomeren Effektes auf ihre Eignung zu Olefinierungen zu untersuchen. Aber orientierende Umsetzungen, z. B. des Methoxymethyl-phosphonsäureesters



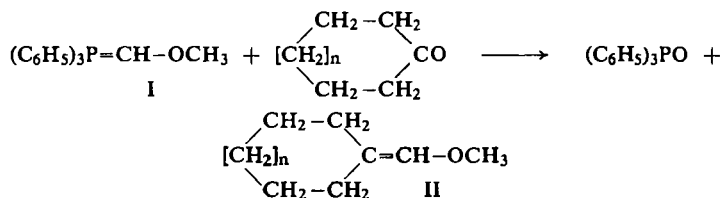
mit Protonenacceptoren in Gegenwart von Benzaldehyd oder Ketonen wie Benzophenon und Cyclohexanon, lieferten stets Gemische vielfältiger Reaktionsprodukte, unter denen die gesuchten Vinyläther nicht oder nur in geringer Menge entstanden waren. Als basische Medien wurden dabei Lithiumpiperidid in Äther, Natriumhydrid oder Kalium-tert.-butanolat in Glykoldimethyläther eingesetzt<sup>7)</sup>. Demgegenüber bildete I unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen die gut isolierbaren Methoxymethylenierungsderivate.

Da die erhaltenen Vinyläther bei ihrer sauren Hydrolyse gemäß:



in Aldehyde übergehen, die gegenüber den Ausgangscarbonylderivaten um eine  $CH_2$ -Gruppe reicher sind, erschien es löhrend, dieses präparative Verfahren nach mehreren Richtungen hin abzuwandeln.

Zunächst wurde das aus Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid bei Einwirkung von Protonenacceptoren erhältliche *Triphenylphosphin-methoxymethylen* (I) mit cyclischen Ketonen umgesetzt:



Reaktionspartner waren *Cyclopentanon*, *Cyclohexanon* und *Cyclooctanon*; als Basen wurden Phenyllithium in Äther und Natriumäthylat in Äthanol verwendet. Über die resultierenden Ausbeuten informiert Tab. 1.

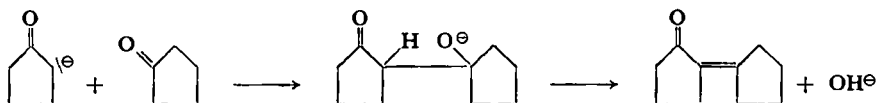
Tab. 1. Umsetzung von Triphenylphosphin-methoxymethylen mit cyclischen Ketonen

Keton	Protonenacceptor	Temperatur	Zeit (Std.)	Ausb. an II
Cyclopentanon	Phenyllithium	50°	15	14%
	Phenyllithium	-40°, 20° (!)	30	14%
	Na-Äthylat	50°	6	—
Cyclohexanon	Phenyllithium	50°	15	31%
	Phenyllithium	-30°, 20° (!)	15	71%
	Na-Äthylat	50°	6	35%
Cyclooctanon	Phenyllithium	50°	17	40%
	Phenyllithium	-45°, 20° (!)	30	47%
	Na-Äthylat	50°	15	62%

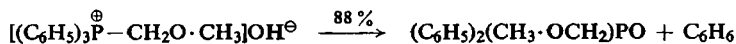
<sup>7)</sup> Bearbeitet von M. SCHLOSSER.

Bei den mit (!) markierten Ansätzen wurde das Keton jeweilig zu dem tiefgekühlten Phosphylen hinzugefügt und die Mischung anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Die Reaktionen der cyclischen Ketone mit äquimolarem I zeigen, daß sich für die optimalen Umsätze keine verallgemeinernden Regeln aufstellen lassen. Die Höchstaussbeuten an *Methoxymethylen-cyclohexan* erzielte man, als man I bei  $-30^\circ$  mit Cyclohexanon vereinigte und dann bei Raumtemperatur sich überließ<sup>8)</sup>. Cyclooctanon ließ sich am besten mittels Natriumäthylats in Äthanol in *Methoxymethylen-cyclooctan* überführen; ein Verfahren, das bei Darstellung des *Methoxymethylen-cyclopentans* versagte, da sich unter diesen Bedingungen Cyclopentanon zum *1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2)* kondensierte:

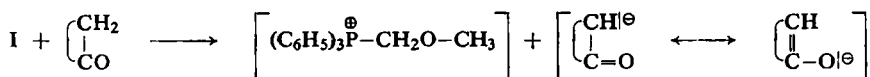


Die hierbei freiwerdenden Hydroxylionen zersetzten das eingesetzte Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid zum *Methoxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd*<sup>9)</sup>:



Entsprechend verhinderte die Selbstkondensation des *Diäthylketons* seine Methoxymethylenierung in Gegenwart von Natriumäthylat, wie die Isolierung von 83% *Methoxymethyldiphenyl-phosphinoxyd* aufzeigte. Das gewünschte *1-Methoxy-2-äthylbuten-(1)* erhielt man in 57-proz. Ausbeute bei Umsetzung von *Diäthylketon* mit I, das mit äther. Phenyllithium hergestellt war<sup>10)</sup>.

Die vom Cyclooctanon über Cyclohexanon zum Cyclopentanon abfallenden Ausbeuten an *Methoxymethylenierungsprodukt* bei Anwendung der Alkoholat-Methode sind also auf die mit sinkender Ringgliederzahl zunehmende Selbstkondensation der cyclischen Ketone zurückzuführen<sup>11)</sup>. Bei Umsetzung von *metallorganisch* bereitetem I mit den in Äther gelösten Ketonen bei  $50^\circ$  fungiert als Protonenacceptor I, das nach:



in das zugehörige Phosphonium-Kation übergeht. Das gleichzeitig gebildete Cycloanion kondensierte sich mit Cyclopentanon relativ rasch zum nachgewiesenen *Cyclopentyliden-cyclopentanon*, wobei außerdem 45% des eingesetzten Phosphoniumsalzes zurückgewonnen wurden, während die träger reagierenden Carbanionen der homologen Ketone diese spätestens bei der Hydrolyse unverändert zurücklieferten.

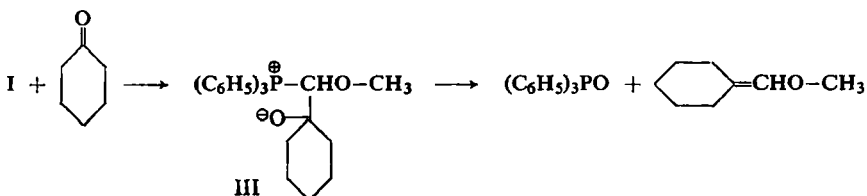
<sup>8)</sup> Das im Siedepunkt, Brechungsindex und IR-Spektrum identische Präparat erhielt man durch Umsetzung von *Triphenylphosphin-cyclohexylen* mit *Ameisensäure-methylester*; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK (Erf. H. POMMER und G. WITTIG), D. A. S. 1 047 763 [1955]; C. 1959, 13578.

<sup>9)</sup> G. WITTIG und E. KNAUSS, unveröffentlicht.

<sup>10)</sup> Die Verseifung mit 70-proz. äther. wäbr. Perchlorsäure lieferte 73% *Diäthylacetaldehyd*, den man über sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon abfing und identifizierte.

<sup>11)</sup> Vgl. K. KUNZE, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2085 [1926].

Daß die Ausbeuten an Methoxymethylenierungsprodukt bei den Tieftemperaturansätzen höher liegen, wie es besonders deutlich bei der Olefinierung des Cyclohexanons hervortritt, läßt sich im Einklang mit den Beobachtungen so erklären. Bei Zugabe von Cyclohexanon zum Phosphylen I in Äther bei  $-30^{\circ}$  hellte sich die ursprünglich orangerote Suspension zu einem voluminöser werdenden Niederschlag auf, der bei Erwärmung auf Raumtemperatur kristallin wurde. Offenbar war gemäß:



zunächst das farblose Betain III entstanden, das schon unter den hier waltenden milden Bedingungen zu Methoxymethylen-cyclohexan und schwerlöslichem Triphenylphosphinoxid (65%) zerfiel. Der gleiche Vorgang wurde auch bei analogen Umsetzungen mit Cyclooctanon und Diäthylketon beobachtet. Es gelang in keinem Falle, die normalerweise bei Raumtemperatur stabilen Betaine zu fassen. Offenbar verschiebt sich bei tieferen Temperaturen das Geschwindigkeitsverhältnis der zum Betain hinführenden Addition von I an das Keton zur konkurrierenden Enolisierung des Ketons mit ihren Folgereaktionen bei abnehmender Temperatur zugunsten des ersten Vorganges. Der Grund hierfür ist in der mit sinkender Temperatur zurückgehenden Reaktivität des Ylens I zu suchen, das als nucleophiles Agens nun in stärkerer Selektion dem Angriff auf das positivierte Carbonyl-kohlenstoffatom den Vorzug vor dem „abartigen“  $\alpha$ -Protonenzug beim Keton erteilt.

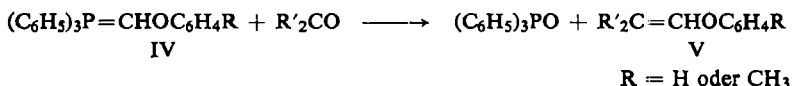
Da die Siedepunkte der anfallenden Enoläther nur wenig von denen der beigemengten Ausgangsketone differierten und daher zur Ausbeute- und Reinheitsbestimmung die Gaschromatographie benötigt wurde, sollte der Ersatz der Methoxy- durch die gewichtigere *n*-Butoxy-Gruppe diesen Nachteil beseitigen. Daher wurde auch *n*-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid auf seine Eignung zur Synthese von Vinyläthern geprüft.

Bei Einwirkung von äquimolarem Phenyllithium auf das Phosphoniumsalz bildete sich rasch die tiefrot gefärbte Lösung des *Triphenylphosphin-butoxymethylens*, die sich nach wenigen Minuten einzutrüben begann. Bei sofortigem Zusatz von äquivalentem *Diäthylketon* entstand unter Aufsieden des Äthers eine schwach violette Suspension, die nach 15 Stdn. 40% *1-n-Butoxy-2-äthyl-buten-(1)*<sup>12)</sup> und 45% Triphenylphosphinoxid lieferte. Im Hinblick auf die Zersetzlichkeit des Phosphylens, über die in der nachfolgenden Mitteilung noch zu berichten ist, wurde es bei  $-40^{\circ}$  bereitet und mit Diäthylketon vereinigt, wobei sich die Ylen-Lösung sofort entfärbte. Nach 4 Stdn. isolierte man neben 74% Triphenylphosphinoxid 73% *1-Butoxy-2-äthyl-buten-(1)*, das nach einmaliger Destillation rein war. Analog bildeten die oben genannten cyclischen Ketone *Butoxymethylen-cyclopentan* (40%), *-cyclohexan* (74%) und *-cyclooctan* (35%).

<sup>12)</sup> Bei seiner sauren Hydrolyse gewann man 70% *Diäthylacetaldehyd* als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Die Alkoholatmethode führte ebenfalls nur dann zu brauchbaren Resultaten, wenn man Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid mit äquivalentem Natrium-äthylat in Äthanol bei tiefer Temperatur zur Reaktion brachte. So erhielt man bei Umsetzung mit Cyclohexanon nach 7 Stdn. bei  $-30^\circ$  und anschließend nach 16 Stdn. bei Raumtemperatur 46% *n*-Butoxymethylen-cyclohexan, während die Ausbeute beim Operieren bei Raumtemperatur auf 11% sank.

Da die modifizierte Methodik bei den cyclischen Ketonen (mit Ausnahme des Cyclopentanons) keine Verbesserung brachte und zudem die gaschromatographische Reinigung nicht zu umgehen war, wurde schließlich das Verhalten der Aryloxy-phosphylene gegenüber Carbonylverbindungen untersucht. Zum Einsatz gelangten das Phenoxy-methyl- und [*p*-Methyl-phenoxy-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid, die entweder mit Phenyllithium in die zugehörigen Phosphylene IV vor ihrer Vereinigung mit Carbonylverbindungen übergeführt oder unmittelbar mit diesen in Anwesenheit von Alkoholaten als Protonacceptoren in Reaktion gebracht wurden:



Über die Ausbeuten an Vinyläthern (R=CH<sub>3</sub>) unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen gibt Tab. 2 Auskunft. (Die eingeklammerten Ausbeuten beziehen sich auf analog durchgeführte Ansätze mit Phenoxy-methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid, das die zugehörigen Phenyl-vinyläther [R=H] bildet.)

Tab. 2. Umsetzung von Triphenylphosphin-[*p*-methyl-phenoxy]-methylen mit Carbonylverbindungen

Carbonylverbindung	Base	Solvens	Reaktionsbedingungen	Vinyläther
Benzophenon	PhLi	Äther	20°, 20 min	67% (65%)
	K-tert.-butylat	t-Butanol	65°, 8 h	61%
Benzaldehyd	PhLi	Äther	20°, 20 min	75% (56%)
	K-tert.-butylat	t-Butanol	25°, 15 h	64%
<i>o</i> -Phthaldialdehyd	PhLi	Äther	20°, 4 h	62%
Diäthylketon	PhLi	Äther	20°, 12 h	72%
Cyclohexanon	PhLi	Äther	20°, 2 h	82%
			(20°, 20 min)	(68%)
	K-tert.-butylat	t-Butanol	20°, 12 h	58%
$\alpha$ -Jonon	PhLi	Äther	20°, 2 h	75%
$\beta$ -Jonon	PhLi	Äther	20°, 2 h	73%

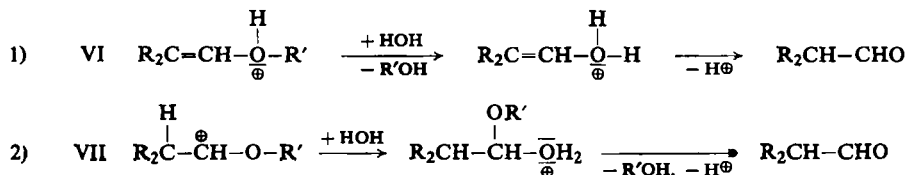
Daß die angegebenen Umsetzungen unter den beschriebenen Bedingungen praktisch vollständig abgelaufen waren, zeigen die durchweg hohen Ausbeuten an Triphenylphosphinoxyd, die sich um 95% d. Th. bewegten. Das gilt ebenso für die Reaktionen mit Phenoxy-methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid, wenn auch hier die Vinyläther-Ausbeuten gegenüber denen an *p*-Tolyl-vinyläthern zurückstanden.

Ein Vergleich mit Tab. 1 und mit analog durchgeführten Umsetzungen<sup>13)</sup> lehrt, daß die Aryloxyvinyl-Verbindungen in besseren Ausbeuten als die Alkoxyvinyl-Derivate zugänglich sind. Die Ursache hierfür ist in der größeren Stabilität der Phosphylene IV zu suchen, die schärfere Versuchsbedingungen vertragen.

<sup>13)</sup> G. WITTIG und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 1373 [1961].

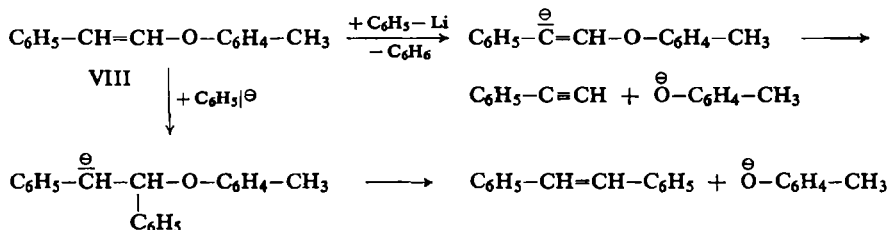
Die saure Hydrolyse der erhaltenen Aryl-vinyläther V zu den entsprechenden Aldehyden ließ sich vorteilhaft mit 70-proz. ätherischer Perchlorsäure nach S. G. LEVINE<sup>14)</sup> durchführen. [ $\beta,\beta$ -Diäthyl-vinyl]-*p*-tolyläther lieferte nach 10 Min. langem Kochen 80% Diäthyl-acetaldehyd, der über sein Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde, und z. B. [*p*-Methyl-phenoxy]-styrol den zu erwartenden Phenyl-acetaldehyd in 73-proz. Ausbeute.

Über den Chemismus der Aldehydbildung läßt sich noch nichts Sicheres aussagen. Es bleibe dahingestellt, ob der Protonangriff über das Oxoniumion VI<sup>15)</sup> oder Carbeniumion VII die Folgereaktionen einleitet:



Die relativ leichte Verseifbarkeit, insbesondere der Vinyläther mit aliphatischen Resten (z. B. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wird mit der zweiten Formulierungsweise eher verständlich.

In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten von VIII gegenüber Phenyllithium untersucht, da hier analog wie bei den früher studierten Vinylhalogeniden<sup>16)</sup> mit einer  $\beta$ -Eliminierung zum Phenylacetylen zu rechnen war. Bei Vereinigung der Partner im Molverhältnis 1:2 färbte sich die Lösung tiefrot, und nach 6 Tagen isolierte man außer 90% *p*-Kresol 39% Phenylacetylen und 26% *trans*-Stilben:



Während also die Bildung von Phenylacetylen durch eine Abspaltung eines zum Sauerstoff  $\beta$ -ständigen Protons ausgelöst wird, setzt die Entstehung von *trans*-Stilben eine  $\alpha$ -Addition des Phenylanions voraus, der die Eliminierung des Kresolat-Anions folgt. Da das umgesetzte VIII eine Mischung *cis-trans*-Isomerer war, scheint es lohnend, die Abspaltungsreaktionen an den gaschromatographisch getrennten Stereoisomeren näher zu untersuchen, zumal eine zum Carben führende  $\alpha$ -Protonabspaltung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist.

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 6150 [1958].

<sup>15)</sup> Vgl. R. L. BURWELL, Chem. Reviews **54**, 615 [1954]; E. R. ALEXANDER, „Principles of Ionic Organic Reactions“, S. 217, Verlag John Wiley & Sons, New York 1953.

<sup>16)</sup> G. WITTIG und H. WITR, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1474 [1941]; G. WITTIG und G. HARBORTH, ebenda **77**, 306, 315 [1944]; D. Y. CURTIN und E. E. HARRIS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4519 [1951].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## I. Reihe des Triphenylphosphin-methoxymethylens

*Methoxymethylen-cyclopentan*: In eine Suspension von 60 mMol *Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*<sup>17)</sup> in 200 ccm absol. Äther (alle Operationen unter Stickstoff) wurden bei Raumtemperatur 60 mMol Phenyllithium in 67 ccm Äther eingerührt, wobei unter leichter Erwärmung eine tiefrote Lösung entstand, aus der i. z. T. als orangegelber Niederschlag ausfiel. Nach 10 Min. langem Rühren (GILMAN-Test negativ) kühlte man die Mischung auf  $-40^{\circ}$  ab, fügte 60 mMol *Cyclopentan* in 10 ccm absol. Äther hinzu und rührte den langsam sich entfärbenden Niederschlag 30 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Absaugen und Auswaschen mit Äther wurde er in verd. Salzsäure aufgenommen und das ungelöst gebliebene *Triphenylphosphinoxid* (19% d. Th.) vom Schmp.  $150-153^{\circ}$  aus Cyclohexan umkristallisiert (Mischprobe). Eindampfen der salzsauren Lösung lieferte einen Rückstand, der nach Umfällen aus Chloroform/Äther eine Mischung von *Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und -chlorid darstellte (11.3 g); Schmp.  $175-179^{\circ}$ . Die Identifizierung erfolgte über das Tetraphenylborat vom Schmp.  $196^{\circ}$  (Mischprobe)<sup>17)</sup>.

Bei der fraktionierten Destillation der äther. Lösung erhielt man 14.5% d. Th. an *Methoxymethylen-cyclopentan* (II,  $n = 0$ ) vom Sdp.  $138-140^{\circ}$ , das nach gaschromatographischer Reinigung (43 Torr) bei  $61^{\circ}$  siedete;  $n_D^{20}$  1.4650.

$C_7H_{12}O$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.95 H 10.67

Die nachfolgende Fraktion vom Sdp.  $119-121^{\circ}/16$  Torr enthielt laut Gaschromatogramm neben geringen Mengen an Biphenyl 98% *1-Cyclopentyliden-cyclopentanon*-(2) (1.5 g), das durch Mischprobe seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons vom Schmp.  $226^{\circ}$  (aus Essigester) mit einem Vergleichspräparat<sup>18)</sup> charakterisiert wurde. Aus dem Destillationsrückstand fällt man mit Methyljodid 1.6 g Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid vom Schmp.  $183-184^{\circ}$ , entsprechend 6.5% d. Th. an *Triphenylphosphin*.

*Methoxymethylen-cyclohexan*: Zu 60 mMol der wie oben bereiteten Suspension von *Triphenylphosphin-methoxymethylen* (I) in Äther gab man bei  $-30^{\circ}$  tropfenweise 60 mMol *Cyclohexanon* in 10 ccm absol. Äther, wobei sich die orangegelbe Suspension langsam aufhellte. Der zunächst käsige Niederschlag wurde beim Auftauen auf  $0^{\circ}$  flockig und leicht beweglich. Nach 15stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur saugte man ihn ab, suspendierte ihn in verd. Salzsäure und erhielt nach Extraktion mit Benzol 65% d. Th. an *Triphenylphosphinoxid* vom Schmp.  $154-155^{\circ}$  (Mischprobe). Die äther. Lösung lieferte bei Fraktionierung über eine kleine Vigreux-Kolonnen eine bei  $79-84^{\circ}$  (55 Torr) siedende Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm aus 95% *Methoxymethylen-cyclohexan* (II,  $n = 1$ ) bestand; Ausb. 71% d. Th.

Um das Verhältnis des gebildeten Enoläthers zum unumgesetzten Cyclohexanon bestimmen zu können, wurden aus beiden Verbindungen hergestellte Mischungen gaschromatographisch untersucht und im Diagramm auf der Abszisse der prozentuale Anteil an Enoläther sowie auf der Ordinate der prozentual ermittelte Anteil des Enoläthers an der Gesamtfläche aufgetragen. Das Resultat, daß die experimentell erhaltenen Werte nahe einer Geraden liegen, bestätigte die Zuverlässigkeit der oben bestimmten Ausbeute an Enoläther hier und in anderen Fällen<sup>19)</sup>.

Eine gaschromatographisch gereinigte Probe vom Sdp.  $74^{\circ}$  (48 Torr),  $n_D^{20}$  1.4707, wurde analysiert.

$C_8H_{14}O$  (126.2) Ber. C 76.13 H 11.18 Gef. C 76.21 H 10.78

<sup>17)</sup> Dargestellt nach G. WITTIG und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. **94**, 1373 [1961].

<sup>18)</sup> Nach R. MAYER, Chem. Ber. **89**, 1443 [1956].

<sup>19)</sup> Nähere Angaben bei WALTER BÖLL, Dissertat. Univ. Heidelberg 1961, S. 61/62.

Der Destillationsrückstand wurde mit Petroläther (40–60°) ausgezogen und der Extrakt nach Filtration geringer Mengen an Triphenylphosphinoxyd mit Methyljodid versetzt. Man erhielt Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid (2.2 g) vom Schmp. 181°, entspr. 9% d. Th. an *Triphenylphosphin*.

*Verseifung*<sup>7)</sup>: Eine Probe des *Methoxymethylen-cyclohexans* wurde in Äther mit 70-proz. Perchlorsäure gekocht und der entstandene *Cyclohexyl-acetaldehyd* als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 168–169° charakterisiert; Ausb. 84% d. Th.

$C_{13}H_{16}N_4O_4$  (292.3) Ber. C 53.42 H 5.52 Gef. C 53.58 H 5.35

*Methoxymethylen-cyclooctan*: Zu 62 mMol *Natriumäthylat* in 80 ccm Äthanol fügte man 62 mMol *Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* und 60 mMol *Cyclooctanon* und erhitzte die Mischung 15 Stdn. auf 50°. Nach Dekantieren und Ausziehen des Rückstandes mit Äthanol wurden die vereinigten Lösungen destilliert. Die bei 85–87°/16 Torr übergehende Fraktion bestand laut Gaschromatogramm aus 10% Cyclooctanon und 90% *Methoxymethylen-cyclooctan* (II, n = 3); Ausb. 62% d. Th. Eine Probe wurde gaschromatographisch gereinigt; Sdp.<sub>15</sub> 84–85°;  $n_D^{20}$  1.4820.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.74 H 11.61

Aus dem Destillationsrückstand isolierte man 68% *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. 150–152°.

*1-Methoxy-2-äthyl-buten-(1)*: Zu 30 mMol wie oben bereiteter *I* in Äther ließ man langsam 30 mMol *Diäthylketon* in 20 ccm absol. Äther zutropfen, wobei sich das Solvens erwärmte und die Suspension hellbraun wurde. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemperatur erhitzte man die Mischung 15 Stdn. auf 50°. Aus dem Niederschlag isolierte man 58% *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. 152–153°. Bei Destillation der Ätherlösung erhielt man zwei Fraktionen vom Sdp. 90–108° (2.8 g) und 108–110° (0.7 g), von denen laut Gaschromatogramm die erste 50% und die zweite 80% an *1-Methoxy-2-äthyl-buten-(1)* enthielten; der Rest bestand aus *Diäthylketon*; Ausbeute an Enoläther 57% d. Th. Nach der gaschromatographischen Reinigung siedete er bei 109–110°/760 Torr.

$C_7H_{14}O$  (114.2) Ber. C 73.63 H 12.36 Gef. C 73.85 H 12.51

*Verseifung*: Zur homogenen Mischung von 3 ccm 40-proz. wäßriger Perchlorsäure und 15 ccm Äther fügte man anteilweise 10 mMol des erhaltenen Vinyläthers, kochte die Mischung 20 Min. und versetzte sie mit Äther und Wasser. Nach Verjagen des Solvens aus der Ätherphase versetzte man den Rückstand in 20 ccm Äthanol mit 18 ccm einer phosphorsäuren 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung (12 mMol), saugte das sofort ausfallende *Dinitrophenylhydrazon des Diäthylacetaldehyds* vom Schmp. 132–133° (73% d. Th.) ab und kristallisierte es aus Äthanol um; Schmp. 137–138°<sup>20)</sup>.

$C_{12}H_{16}N_4O_4$  (280.3) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.41 H 5.51 N 19.72

## II. Reihe des *Triphenylphosphin-butoxymethylens*

*n-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*: Eine Lösung von 210 mMol *Triphenylphosphin* und 200 mMol *n-Butyl-chlormethyl-äther*<sup>21)</sup> in 100 ccm Benzol wurde 15 Stdn. gekocht und das auskristallisierte *Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* abgesaugt. Dieses wurde in wenig warmem Chloroform gelöst und mit Äther wieder ausgefällt; Schmp. 185 bis 188° (Zers.); Ausb. 76% d. Th.

$C_{23}H_{26}ClOP$  (384.9) Ber. Cl 9.21 P 8.05 Gef. Cl 9.23 P 8.05

<sup>20)</sup> In der Literatur findet man folgende Schmelzpunkte: 94.5–95° nach H. BRUNNER und E. H. FARMER, J. chem. Soc. [London] 1937, 1046; 129–130° nach L. R. DRAKE und C. S. MARVEL, J. org. Chemistry 2, 396 [1937]; 133–134° nach M. S. NEWMAN und A. KUTNER, J. Amer. chem. Soc. 73, 4203 [1951].

<sup>21)</sup> C. WEYGAND, R. GABLER und N. BIRCAN, J. prakt. Chem. 158, 270 [1941].



Das aus einer äthanol. Lösung des Phosphoniumsalzes mit Natrium-tetraphenylborat gefällte *Butoxymethyl-triphenyl-phosphonium-tetraphenylborat* schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 154–156°.

*1-n-Butoxy-2-äthyl-buten-(1)*: 62 mMol *Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 120 ccm absol. Äther wurden unter Rühren bei –40° mit 60 mMol Phenyllithium in 68 ccm Äther umgesetzt; nach 10 Min. war der Gilman-Test negativ. Beim Zutropfen von 60 mMol *Diäthylketon* in absol. Äther zu der dunkelrot gefärbten Ylenlösung entfärbte sich diese unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages, der beim Auftauen auf Raumtemperatur flockig wurde. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur dekantierte man die Ätherlösung ab und erhielt durch zweimalige Destillation des Rückstandes 73% d. Th. an *1-n-Butoxy-2-äthyl-buten-(1)* vom Sdp.<sub>18</sub> 70°;  $n_D^{20}$  1.4315.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.87 H 12.62

Aus dem Rückstand im Schlenk-Rohr und der Destillation isolierte man 74% d. Th. an *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. 152°, aus dem Destillationsrückstand zusätzlich 7% d. Th. *Triphenylphosphin* als Jodmethylat vom Schmp. 180–183°.

Die *Verseifung* des Enoläthers mit Perchlorsäure wie oben lieferte bei nachfolgender Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Diäthylacetaldehyds* vom Schmp. 132–134° (Mischprobe mit obigem Präparat) in 70-proz. Ausbeute.

*n-Butoxymethylen-cyclopentan*: Zu dem bei –30° wie oben hergestellten *Triphenylphosphin-butoxymethylen* (60 mMol) tropfte man die äther. Lösung von 60 mMol *Cyclopentanon*, wobei sich ein dicker Niederschlag bildete, der kaum noch zu rühren war und beim Erwärmen auf Raumtemperatur leicht beweglich und kristallin wurde. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemperatur erhielt man aus der Ätherlösung 40% d. Th. an *n-Butoxymethylen-cyclopentan* vom Sdp.<sub>18</sub> 86–88°; Sdp.<sub>17</sub> 85–86° nach nochmaliger Destillation;  $n_D^{20}$  1.4594.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.88 H 11.64

Aus dem Niederschlag und Destillationsrückstand isolierte man 34% d. Th. an *Triphenylphosphinoxyd* und aus dem Destillationsrückstand zusätzlich 10% d. Th. an *Triphenylphosphin*.

#### *n-Butoxymethylen-cyclohexan*

a) Ein analog durchgeführter Ansatz mit *Cyclohexanon* lieferte neben 56% d. Th. an *Triphenylphosphinoxyd* 74% d. Th. an *n-Butoxymethylen-cyclohexan* vom Sdp. 95–97°/15 Torr; Sdp.<sub>18</sub> 99–100° nach nochmaliger Fraktionierung;  $n_D^{20}$  1.4651.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.68 H 11.38

b) 22) Zu 62 mMol Natriumäthylat in 80 ccm Äthanol fügte man bei –45° 62 mMol *Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* und 60 mMol *Cyclohexanon* und rührte die Mischung 7 Stdn. bei –30° sowie 16 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Abzentrifugieren vom Rückstand isolierte man aus der äthanol. Lösung 4.9 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 91–94°, die laut Gaschromatogramm zu 95% aus *n-Butoxymethylen-cyclohexan* bestand; Ausb. 46%. Der Destillationsrückstand lieferte 40% *Triphenylphosphinoxyd* und 16% *Triphenylphosphin*.

*n-Butoxymethylen-cyclooctan*: Ein wie oben unter a) mit *Cyclooctanon* durchgeführter Ansatz lieferte neben 34% *Triphenylphosphinoxyd* eine bei 115–123°/15 Torr siedende Fraktion (1.5 g), die laut Gaschromatogramm Cyclooctanon und 90% *n-Butoxymethylen-cyclooctan* enthielt; Ausbeute an Enoläther also 35% d. Th. Nach gaschromatographischer Trennung siedete er bei 120–123° (15 Torr);  $n_D^{20}$  1.4755.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196.3) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.40 H 12.07

22) Weitere Einzelheiten s. W. BÖLL, Diplomarb. Univ. Heidelberg 1960.

In einer Variante wurde aus 62 mMol *n*-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid in 120 ccm absol. Benzol bei  $-10^{\circ}$  mit 60 mMol Butyllithium in 30 ccm Benzol das Triphenylphosphin-butoxymethylen bereitet (Gilman-Test nach 10 Min. negativ), zu dessen dunkelroter Lösung man 60 mMol Cyclooctanon in Benzol hinzufügte. Beim Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur hellte sie sich in wenigen Minuten zu einer nahezu farblosen Suspension auf. Nach 15 Stdn. zersetzte man sie mit Wasser, engte die benzolische Phase stark ein und fällte mit Petroläther ( $40-60^{\circ}$ ) Triphenylphosphinoxid vom Schmp.  $145-150^{\circ}$  aus; Ausbeute 34% d. Th. Das Filtrat lieferte 44% Cyclooctanon vom Sdp.  $34-40^{\circ}$  (0.25 Torr) und 39% *n*-Butoxymethylen-cyclooctan vom Sdp.  $65-67^{\circ}$  (0.25 Torr);  $n_D^{20}$  1.4757. — Aus dem Destillationsrückstand gewann man 8% Triphenylphosphin als Jodmethylat.

### III. Reihe des Triphenylphosphin-[*p*-methyl-phenoxy]-methylen

#### [*p*-Methyl-phenoxy-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid

*p*-Tolyl-chlormethyl-äther: 0.29 Mol getrocknetes [*p*-Methyl-phenoxy]-methansulfonsaures Natrium ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ ) wurden gemäß einer Vorschrift von H. J. BARBER und Mitarbb.<sup>23)</sup> mit 0.58 Mol Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid vermischt, wobei man Aufschäumen und Erwärmen beobachtete. Nach 15 Min. fügte man Äther und unter Rühren Eiswasser hinzu. Die Ätherphase wurde nach Waschen mit eiskalter 1 *n* NaOH und Eiswasser sowie nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Solvens befreit. Der verbleibende *p*-Tolyl-chlormethyl-äther ging bei  $69.5-70^{\circ}/1.5$  Torr über;  $n_D^{20}$  1.5300; Ausb. 77% d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}$  (156.6) Ber. C 61.35 H 5.79 Cl 22.64 Gef. C 61.32 H 5.87 Cl 22.51

[*p*-Methyl-phenoxy-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid: Eine Lösung von 173 mMol Triphenylphosphin und 153 mMol *p*-Tolyl-chlormethyl-äther in absol. Äther wurde unter Rühren solange gekocht, bis der größte Teil des Solvens abdestilliert war. Das gebildete Phosphoniumchlorid wurde mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umgefällt; Schmp.  $192-193^{\circ}$ ; Ausb. 62 g (96% d. Th.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClOP}$  (418.9) Ber. C 74.55 H 5.77 Cl 8.46 Gef. C 74.62 H 5.82 Cl 8.59

#### [ $\beta$ - $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-*p*-tolyl-äther

a) In eine Suspension von 15 mMol [*p*-Methyl-phenoxy-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid in 40 ccm absol. Äther rührte man 15 mMol Phenyllithium in 14 ccm Äther ein, wobei sich Triphenylphosphin-[*p*-methyl-phenoxy]-methylen (IV) unter Erwärmung und Rotfärbung abschied. Nach 20 Min. fügte man unter weiterem Rühren 15 mMol Benzophenon hinzu und filtrierte nach einigen Minuten den Niederschlag der inzwischen entfärbten Lösung ab; Ausbeute an Triphenylphosphinoxid vom Schmp.  $148^{\circ}$  (Mischprobe) 98% d. Th.

Aus der Ätherlösung erhielt man nach Durchschütteln mit Wasser bei Hochvakuumdestillation (Klebevakuum) 3% Benzophenon zurück und 67% d. Th. an [ $\beta$ - $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-*p*-tolyl-äther vom Sdp.  $160-161^{\circ}/10^{-3}$  Torr, der nach Umkristallisation aus Äthanol bei  $48-48.5^{\circ}$  schmolz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$  (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34 Gef. C 88.06 H 6.27

b) 20 mMol Kalium-tert.-butylat und 20 mMol des Phosphoniumsalzes in 40 ccm absol. tert.-Butanol wurden 2 Stdn. bei  $65^{\circ}$  gerührt und nach Zusatz von 20 mMol Benzophenon, wobei das Solvens aufsiedete, weitere 8 Stdn. bei  $65^{\circ}$ . Nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. extrahierte man den Rückstand mit Petroläther vom Triphenylphosphinoxid, das nach Um-

<sup>23)</sup> H. J. BARBER, H. J. COTTRELL, R. F. FULLER und M. B. GREEN, J. appl. Chem. 3, 253 [1953]; MAY & BAKER Ltd. (Erf.: H. J. BARBER), Engl. Pat. 647214, C. 1955, 9197; MAY & BAKER Ltd., Engl. Pat. 647215 [1950], C. 1954, 11050.

kristallisation aus Cyclohexan bei 150–155° schmolz; Ausb. 85% d. Th. Aus der Petrolätherlösung isolierte man durch fraktionierte Hochvakuumdestillation 61% d. Th. an [ $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-*p*-tolyl-äther vom Sdp. 159–160°/10<sup>-3</sup> Torr, der nach Umkristallisation aus Äthanol denselben Schmp. auch bei der Mischprobe mit obigem Präparat zeigte.

$\beta$ -[*p*-Methyl-phenoxy]-styrol (VIII): Die analog a) und b) durchgeführten Umsetzungen von IV mit Benzaldehyd lieferten außer Triphenylphosphinoxid (98% nach a) und b)) VIII vom Sdp. 109–109.5°/0.1 Torr (74.5% nach a) und 64% nach b)), das laut Gaschromatogramm und IR-Spektrum eine Mischung der *cis-trans*-Isomeren war.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 86.02 H 6.82

*Verseifung*: 20 mMol VIII wurden mit 70-proz. Perchlorsäure in 30 ccm Äther 90 Min. gekocht. Nach Zusatz von Äther und Wasser erhielt man 1.8 g nach Hyazinthen riechenden Phenylacetaldehyd vom Sdp. 85–86°/12 Torr, der über sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert wurde; Ausb. 73% d. Th.

*Umsetzung mit Phenyllithium*: Eine Mischung von 35 mMol VIII und 70 mMol Phenyllithium in 90 ccm Äther nahm im Laufe von 6 Tagen eine dunkelrote Farbe an und schied einen violetten Niederschlag ab. Nach Zersetzung mit Wasser wurde die wäbr. Phase angesäuert und das daraus ausgeätherte *p*-Kresol (Rohausbeute 90% d. Th.) durch Umsetzung mit Benzoylchlorid als Benzoessäure-*p*-tolylester charakterisiert. Aus der ersten Ätherphase erhielt man nach Einengen auf 100 ccm und Zusatz von 20 ccm Ilosvay-Reagens<sup>24)</sup> 0.5 g Kupfer-phenylacetylid, entsprechend 39% d. Th. an Phenylacetylen. Aus der ätherischen Mutterlauge isolierte man nach Verjagen des Solvens 26% d. Th. an *trans*-Stilben (Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat).

*o*-Bis-[*p*-methyl-phenoxyvinyl]-benzol: Die nach a) wie oben durchgeführte Umsetzung von IV mit *o*-Phthaldialdehyd lieferte neben 99% Triphenylphosphinoxid ein im Klebevakuum bei 150–160° übergeländes braungefärbtes Öl, das beim Chromatographieren über neutralem Aluminiumoxyd mit Petroläther 62% d. Th. an *o*-Bis-[*p*-methyl-phenoxyvinyl]-benzol ( $n_D^{20}$  1.6415) ergab.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (342.4) Ber. C 84.18 H 6.48 Gef. C 84.02 H 6.61

Das stark viskose hellgelbe Öl war dem IR-Spektrum zufolge eine Mischung *cis-trans*-Isomerer.

[ $\beta$ , $\beta$ -Diäthyl-vinyl]-*p*-tolyl-äther

Bei der nach a) durchgeführten Umsetzung mit Diäthylketon erhielt man neben 98% Triphenylphosphinoxid 72% d. Th. an Diäthylvinyl-*p*-tolyl-äther vom Sdp. 120–132°/17 Torr, der mit Petroläther über neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Die erste Fraktion (3.0 g),  $n_D^{20}$  1.5125, wurde analysiert.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (190.3) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 82.11 H 9.62

*Verseifung*: 15 mMol Diäthylvinyl-*p*-tolyl-äther wurden 10 Min. mit 11 ccm 70-proz. Perchlorsäure in 30 ccm Äther gekocht. Nach Wasserzusatz isolierte man aus der Ätherphase nach Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 80% d. Th. an Diäthylacetaldehyd-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 125–126°, das nach Umkristallisation aus Äthanol/Essigester bei 137–138° schmolz (Mischprobe).

[*p*-Methyl-phenoxy]-methylen-cyclohexan: Die Umsetzungen von IV mit Cyclohexanon nach a) und b) lieferten außer Triphenylphosphinoxid (99% nach a) und b)) [*p*-Methyl-phen-

<sup>24)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, S. 315, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

oxy]-methylen-cyclohexan vom Sdp. 154–154.5°/13 Torr und  $n_D^{20}$  1.5416; Ausb. nach a) 82% d. Th., nach b) 58% d. Th.

$C_{14}H_{18}O$  (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97 Gef. C 83.55 H 9.00

$\alpha$ - und  $\beta$ -Jonyliden-methyl-*p*-tolyl-äther: Beim Zutropfen von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Jonon zu der äquimolaren, nach a) bereiteten Lösung von IV siedete das äther. Solvens. Die Aufbereitung nach jeweilig 2stdg. Rühren lieferte neben Triphenylphosphinoxid (94% bzw. 98%) 75% d. Th. an  $\alpha$ -Jonyliden-methyl-*p*-tolyl-äther vom Sdp. 172–174°/0.7 Torr bzw. 73% d. Th. an  $\beta$ -Isomerem vom Sdp. 142–144°/0.2 Torr. Da sich beide Vinyläther bei der Destillation zum geringen Anteil zersetzten, wurden sie an neutralem Aluminiumoxyd mit Petroläther chromatographiert.

$\alpha$ -Jonyliden-methyl-*p*-tolyl-äther;  $n_D^{20}$  1.5574.

$C_{21}H_{28}O$  (296.4) Ber. C 85.08 H 9.52 Gef. C 85.01 H 9.35

$\beta$ -Jonyliden-methyl-*p*-tolyl-äther;  $n_D^{20}$  1.5640.

Ber. C 85.08 H 9.52 Gef. C 84.61 H 9.51

#### IV. Reihe des Triphenylphosphin-phenoxy-methylens

Phenoxy-methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: 195 mMol Phenyl-chlormethyl-äther, der analog dem *p*-Tolyl-chlormethyl-äther (S. 2523) bereitet war, und 213 mMol Triphenylphosphin wurden unter Rühren mit absol. Äther bis zur Lösung versetzt und anschließend wurde das Solvens entfernt. Ausbeute an Phenoxy-methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid 63 g (80%). Es schmolz nach Umfällen aus Aceton/Äther bei 214.5–216°.

$C_{25}H_{22}ClOP$  (404.9) Ber. C 74.16 H 5.48 Cl 8.76 Gef. C 74.14 H 5.41 Cl 8.80

#### Phenoxy-methylenierungen

Da die Umsetzungen und Aufbereitungen der Ansätze mit Benzophenon, Benzaldehyd und Cyclohexanon den oben unter a) beschriebenen entsprachen<sup>25)</sup>, seien hier lediglich die Eigenschaften und Analysen der erhaltenen Produkte aufgeführt. 65% d. Th. an [ $\beta$ , $\beta$ -Di-phenyl-vinyl]-phenyl-äther vom Schmp. 54–55°.

$C_{20}H_{16}O$  (272.3) Ber. C 88.20 H 5.92 Gef. C 87.68 H 5.97

56% d. Th. an  $\beta$ -Phenoxy-styrol vom Sdp. 113–114°/0.6 Torr;  $n_D^{20}$  1.6170.

$C_{14}H_{12}O$  (196.2) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 86.02 H 6.18

68% d. Th. an Phenoxy-methylen-cyclohexan vom Sdp. 87–88°/0.6 Torr;  $n_D^{20}$  1.5445.

$C_{13}H_{16}O$  (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 Gef. C 83.13 H 8.80

<sup>25)</sup> Einzelheiten s. K.-H. KRÜCK, Dissertat. Univ. Heidelberg 1961.