

GEORG WITTIG und WALTER BÖLL

Über Phosphin-alkylene als olefinbildende Reagenzien, VII¹⁾**Über die Zersetzungsreaktionen des Triphenylphosphin-butoxy-methylens und analoger Verbindungen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. April 1962)

Triphenylphosphin-butoxymethylen (II) zersetzt sich oberhalb von 0° zu einer Reihe von Verbindungen, deren Strukturen ermittelt wurden. Die Vorgänge lassen sich plausibel erklären, wenn man von dem allerdings nicht gesicherten Postulat ausgeht, daß II zunächst in Triphenylphosphin und Butoxycarben VII zerfällt. Über VII werden die nachgewiesenen Enoläther Dibutoxy-äthylen VIII und Butoxypenten IV formiert. Analog wären die Bildungsweisen von Di-tert.-butoxy-äthylen aus dem zerfallenden Triphenylphosphin-tert.-butoxymethylen und von Tetraphenoxyäthylen bei der Zersetzung des Triphenylphosphin-diphenoxymethylens zu deuten.

Wie in der VI. Mitteilung gezeigt, liefert *Triphenylphosphin-n-butoxymethylen* (II) bei seiner Umsetzung mit Carbonylverbindungen nur dann die zu erwartenden Vinyläther in zufriedenstellenden Ausbeuten, wenn man es unterhalb von 0° in Reaktion bringt. Die Ursache hierfür ist in der Zersetzlichkeit von II zu suchen, die erheblich größer als die des entsprechenden Methoxymethylen-Derivates ist²⁾.

Man stellte das Phosphylen II aus *n*-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (I) und äquimolarem Phenyllithium in Äther bei -40° her, wobei in kurzer Zeit eine tiefrote Lösung entstand. Ab etwa +10° erwärmte sich die Lösung in exothermer Reaktion, wurde dunkelviolet und schied einen Niederschlag ab. Nach 20stdg. Erwärmen auf 45° hatte der Inhalt des Schlenk-Rohres eine schwarze Färbung angenommen, die nur noch in geringer Schichtdicke durchscheinend violett war. Ähnliches wurde bei Umsetzung von I mit Butyllithium in *Tetrahydrofuran* bei -40° beobachtet. Dagegen mußte das mit Butyllithium in *Benzol* bei -10° bereitete Phosphylen II mehrere Stunden auf 50° erhitzt werden, um seine Zersetzung zu erzwingen.

Über die bei der Aufarbeitung erhaltenen Produkte und ihre Ausbeuten informiert die Tabelle auf S. 2527.

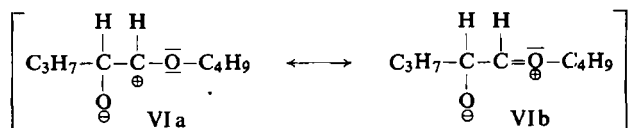
1,2-Di-n-butoxy-äthylen (VIII) wurde aus einer bei 85–100° (16 Torr) übergehenden Fraktion gaschromatographisch an der präparativen Säule vom *Di-n-butoxy-methan* (IX) abgetrennt, das laut Gaschromatogramm und IR-Spektrum mit einem Vergleichspräparat³⁾ identisch war. VIII erwies sich als ein Gemisch *cis-trans*-Isomerer

¹⁾ VI. Mitteil.: G. WITTIG, W. BÖLL und K.-H. KRÜCK, Chem. Ber. 95, 2514 [1962], vorstehend.

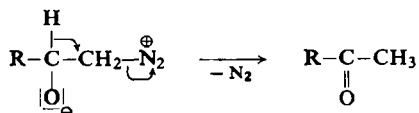
²⁾ M. SCHLOSSER, Dissertat. Univ. Heidelberg 1960.

³⁾ A. J. VOGEL, J. chem. Soc. [London] 1948, 622.

Triphenylphosphinoxyd. Der unerwartete Vorgang b wird durch eine Triphenylphosphin-Abspaltung ausgelöst, die auf Grund der Mesomerie:



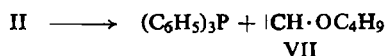
hier erleichtert ist. Das entstehende Carboniumion VIa stabilisiert sich analog der Diazomethan-Aldehyd-Reaktion⁵⁾:



unter Hydridwanderung zum Butoxypentanon V. Ein intermediäres Auftreten des zugehörigen Epoxyäthers ist wohl auszuschließen, da dieser im wasserfreien alkalischen Medium stabil wäre und hydrolytisch zum α -Hydroxy-aldehyd gespalten würde.

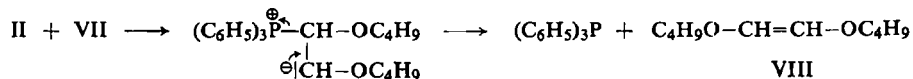
Um sich ein Bild von der Entstehungsweise der in der Tabelle S. 2527 aufgeführten Verbindungen machen zu können, muß man von der Voraussetzung ausgehen, daß bei Einwirkung von lithiumorganischen Agenzien auf I unter schonenden Bedingungen zu mindestens 80% das Phosphylen II gebildet wird. Seine nachfolgende Umsetzung mit Diäthylketon zu 73% 1-Butoxy-2-äthyl-buten-(1) und 74% Triphenylphosphinoxyd stützt diese Annahme hinreichend⁶⁾. Da die Herkunft des *n*-Butanols und Butylens-(1) noch unklar ist, soll hier lediglich die Bildungsweise des Dibutoxyäthylens VIII, Butoxypentens IV und Dibutoxymethans IX erörtert werden.

Eine in sich widerspruchsfreie Erklärungsbasis gewinnt man mit dem Postulat, daß II zunächst in Triphenylphosphin und *n*-Butoxy-carben (VII) zerfällt:



Bei N-Yliden ist die Aufspaltung in Amin und Carben bekannt⁷⁾, bei P-Ylenen umgekehrt ihre Bildung aus Triphenylphosphin und Carben⁸⁾.

VII, das durch Mesomerie mit den freien Elektronenpaaren des Äthersauerstoffs stabilisiert und daher von II bereitwilliger hergegeben wird, vereinigt sich im elektrophilen Angriff mit noch vorhandenem II zum Betain, das in Triphenylphosphin und *Di-n-butoxy-äthylen* (VIII) übergeht⁹⁾:



⁵⁾ B. EISERT, Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1944, S. 366; R. HUISGEN, Angew. Chem. 67, 446 [1955].

⁶⁾ Siehe l. c.¹⁾, S. 2517.

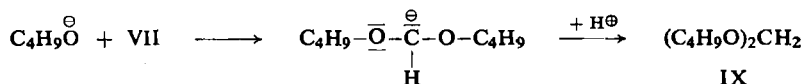
⁷⁾ V. FRANZEN und G. WITTIG, Angew. Chem. 72, 417 [1960]; V. FRANZEN, Chem. Ber. 93, 557 [1960].

⁸⁾ G. WITTIG und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 1376 [1961]; U. SCHÖLLKOPF und M. EISERT, Angew. Chem. 72, 349 [1960]; A. J. SPEZIALE, G. J. MARCO und K. W. RATTIS, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 [1960].

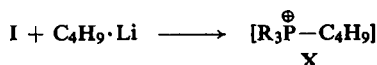
⁹⁾ Die Umsetzung von Phosphylenen mit Carbenen zu Triphenylphosphin und Olefinen wurde von G. WITTIG und M. SCHLOSSER (unveröffentlichte Arbeiten) nachgewiesen.

Ein Versuch, Butoxycarben VII beim Zerfallsprozeß mit Cyclohexen abzufangen¹⁰⁾, mißlang, da offenbar das weniger nucleophile Cyclohexen mit dem sehr reaktiven Phosphylen II nicht konkurrieren kann.

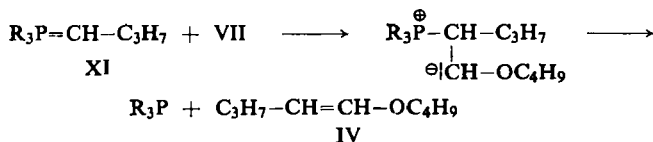
Das in Tetrahydrofuran als Solvens vorwiegend nachweisbare *Di-n-butoxy-methan* (IX) dürfte, der Tendenz der Carbene folgend, sich an Sauerstoff anzulagern¹¹⁾, durch Vereinigung von VII mit anwesendem Butylatanion entstanden sein:



Für den Vorgang des in Benzol hauptsächlich gebildeten *1-n-Butoxy-pentens-(1)* (IV) ist dem Befund Rechnung zu tragen, daß es nur bei den Umsetzungen von I mit *Butyllithium* zu isolieren war. Wahrscheinlich setzt die Stufenfolge mit einem nucleophilen Angriff des Butylanions auf noch vorhandenes I ein, wobei dahinsteht, ob ein Phenyl- oder Butoxymethylanion unter Bildung von X verdrängt wird¹²⁾:



X verwandelt sich bei Einwirkung von noch vorhandenem Butyllithium in das Phosphylen XI, das nun mit Butoxycarben VII — analog der Bildung von Dibutoxyäthylen — über das zugehörige Betain den Enoläther IV liefert:



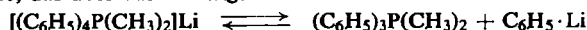
Da nach den erörterten Befunden und Überlegungen der Ersatz einer Methoxy- durch die Butoxy-Gruppe im Phosphoniumsalz zu einer erheblichen Stabilitäts-

¹⁰⁾ Vgl. W. v. E. DOERING und W. A. HENDERSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 [1958]; G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, Tetrahedron Letters [London] 1960, Nr. 10, S. 38.

¹¹⁾ J. HINE und K. TANABE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2654 [1957]; C. D. NENITZESCU und Mitarbb., Angew. Chem. **72**, 415, 416 [1960].

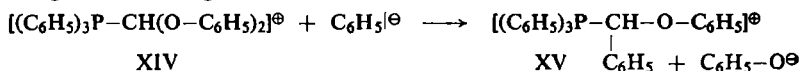
¹²⁾ Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei X um das $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}^\oplus-\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9]$ -Kation, da sich bei der nucleophilen Verdrängungsreaktion der anionisch stabilste Rest vom Phosphor zu lösen pflegt (vgl. M. GRAYSON und P. T. KEOUGH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3919 [1960]), hier also bevorzugt das Phenylanion. Daß dem so ist, zeigt die Umsetzung von I mit Natriumäthylat in Äthanol, bei der man neben Benzol *n-Butoxymethyl-diphenyl-phosphinoxid* isolieren konnte.

Fraglich dabei ist, ob derartige nucleophile Substitutionen *unmittelbar im Phosphonium-Kation* erfolgen, da die Liganden im Onium-Komplex erfahrungsgemäß *kationisch* gelockert sind. Die Bildung von Dimethyl-diphenyl-phosphoniumbromid aus Tetraphenyl-phosphoniumbromid bei Einwirkung von Methylolithium (G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. **580**, 47 [1953]) erfolgt wahrscheinlich über Methyltetraphenyl-phosphoran als Zwischenstufe, das über das Gleichgewicht:



(vgl. G. WITTIG und K. TORSELL, Acta chem. scand. **7**, 1296 [1953]) nach Hydrolyse der Reaktionsmischung zum Dimethyl-diphenyl-phosphoniumsalz hinführt. Die *anionische* Ligandenablösbarkeit in Stiboranen R_3Sb über ihre isolierbaren at-Komplexe $[\text{R}_3\text{Sb}]\text{Li}$ ist experimentell gesichert; G. WITTIG, Angew. Chem. **70**, 65 ff. [1958]; s. jedoch V. FRANZEN und CH. MERTZ, Liebigs Ann. Chem. **643**, 24 [1961]. Dieser Fragenkomplex von grundsätzlicher Bedeutung wird von uns studiert.

(XV) in Form seines Tetraphenylborates. Diese Verbindung beansprucht insofern Interesse, als ihre Entstehung auf dem Wege einer nucleophilen Verdrängung einer Phenoxygruppe in XIV oder im zugehörigen Phosphilen durch das Phenylanion des lithiumorganischen Reagenzes:



nahelegt, das Auftreten von *Butanol* bei der Zersetzung von Triphenylphosphin-butoxymethylen auf eine analoge Substitution zurückzuführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Reihe des Triphenylphosphin-*n*-butoxymethylens (II)

a) 100 mMol *n*-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (I) in 100 ccm absol. Äther wurden bei -40° mit 100 mMol Phenyllithium in 113 ccm Äther umgesetzt, wobei das tiefrote *Ylen II* entstand. Beim Auftauen auf etwa $+10^\circ$ begann die Lösung violettstichig und trübe zu werden. Nach 3 Stdn., innerhalb derer sich die Mischung über Raumtemperatur erwärmte, hatte sie eine dunkelviolette Suspension gebildet; diese wurde 20 Stdn. auf 45° erhitzt. Die jetzt fast schwarze Lösung (alle Operationen unter Stickstoff) wurde nach Öffnen des Schlenk-Rohres 2 Stdn. gekocht, wobei der austretende Stickstoff in vorgelegtes Brom in Chloroform geleitet wurde. Nach Behandeln mit Natronlauge wurde 1.2-Dibrom-butan gaschromatographisch abgetrennt, dessen IR-Spektrum mit einem authent. Präparat¹⁶⁾ übereinstimmte; Ausb. an *Butylen-(1)* 1.5% d. Th.

Die Ätherlösung wurde dekantiert, mit Wasser behandelt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat vom Solvens befreit. Anschließende Destillation über eine Vigreux-Kolonnen lieferte folgende Fraktionen:

a) Sdp. $35-45^\circ/30$ Torr, 0.91 g; b) Sdp. $85-100^\circ/16$ Torr, 1.85 g; c) Sdp. $150-162^\circ/0.4$ Torr, 16.4 g.

Frakt. a) war laut Gaschromatogramm und IR-Spektrum reines *n*-Butanol; Ausb. 12% d. Th. Aus Frakt. b) wurde gaschromatographisch *Di-n-butoxy-methan* abgetrennt, dessen IR-Spektrum sich als identisch mit einem Vergleichspräparat³⁾ erwies; Ausb. 2.4% d. Th. Die beiden anderen gaschromatographisch isolierten Bestandteile waren *cis-1.2-Di-n-butoxy-äthyl*en vom Sdp. $99^\circ/19$ Torr; n_D^{20} 1.4363.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.60 H 11.34

und *trans-1.2-Di-n-butoxy-äthyl*en vom Sdp. $105^\circ/19$ Torr; n_D^{20} 1.4308.

Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.71 H 11.56

Über die IR-spektrographische Zuordnung der *cis-trans*-Isomeren s. S. 2527; Gesamtausb. 16% d. Th.

Frakt. c) bestand aus *Triphenylphosphin* vom Schmp. 76° (Mischprobe); aus dem Destillationsrückstand zog man mit Petroläther ($40-60^\circ$) weiteres Triphenylphosphin aus, das über sein Jodmethylat abgetrennt wurde; Gesamtausb. 64% d. Th.

Aus dem Rückstand im Schlenk-Rohr erhielt man durch Extraktion mit Benzol und Salzsäure nur geringe Mengen eines öligen Produktes, in dem sich Triphenylphosphinoxid nicht nachweisen ließ.

b) Zu einer Suspension von 52 mMol *I* in 100 ccm Benzol gab man bei etwa -10° 50 mMol Butyllithium in 42 ccm Benzol und erhitzte die rotbraune Lösung 8 Stdn. auf 50° , wobei sie

¹⁶⁾ Dargestellt nach E. REBOUL, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 125 [1892].

sich dunkel färbte und einen Niederschlag abschied. Der dabei überstreichende Stickstoff perlte in eine Vorlage mit Brom in Methylenchlorid. Das entstandene 1.2-Dibrom-butan wurde gaschromatographisch identifiziert; Ausbeute entsprechend 3% *Buten-(1)*. Aus der Benzol-Lösung, die dekantiert war, erhielt man bei der Destillation drei Fraktionen: a) Sdp. 50–60°/15 Torr, 0.9 g; b) Sdp. 80–95°/15 Torr, 0.85 g; c) Sdp. 160–165°/0.5 Torr, 10.9 g. Der Destillationsrückstand enthielt 6% aus Cyclohexan umkristallisiertes *Triphenylphosphin-oxyd*.

Frakt. a) bestand laut Gaschromatogramm aus 95% *cis-* und *trans-1-n-Butoxy-penten-(1)* (1:1) vom Sdp. 61°/18 Torr; n_D^{20} 1.4242; Ausb. 24% d. Th. Das bei Verseifung in Gegenwart von phosphorsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin resultierende *Valeraldehyd-dinitrophenylhydrazon* schmolz allein und bei der Mischprobe mit dem unten erhaltenen Präparat bei 108°. Ein Teil des Stereoisomerengemisches wurde gaschromatographisch aufgetrennt:

cis-Isomeres: n_D^{20} 1.4234; Enolätherbande bei 1670/cm,
cis-Bande bei 735/cm;
trans-Isomeres: Enolätherbande bei 1670/cm,
trans-Bande bei 930/cm.

Frakt. b) enthielt laut Gaschromatogramm 80% *cis-trans-1.2-Di-n-butoxy-äthylen* (16% d. Th.) und unter 1% *Di-n-butoxy-methan*. Frakt. c) wurde als *Triphenylphosphin* vom Schmp. 78° identifiziert; Ausb. 80% d. Th.

Vergleichspräparate

1-n-Butoxy-penten-(1) (IV): Zu 50 mMol bei –40° in Äther bereitetem *Triphenylphosphin-n-butoxymethylen* (II) gab man bei –40° 50 mMol *Butyraldehyd* in absol. Äther, rührte die jetzt farblose Mischung 20 Stdn. bei Raumtemperatur und dekantierte vom Niederschlag. Dieser wurde nach Zusatz von verd. Salzsäure mit Benzol ausgezogen, das 1.4 g (10% d. Th.) an *Triphenylphosphin-oxyd* vom Schmp. 155° enthielt. Der in verd. Salzsäure und Benzol unlösliche Anteil (6.5 g *n-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumhalogenid*) wurde aus äthanol. Lösung über das *Tetraphenylborat* vom Schmp. 151° (Mischprobe mit Vergleichspräparat) identifiziert.

Aus der Ätherlösung erhielt man nach Behandlung mit Wasser folgende Fraktionen: a) Sdp. 61–64°/20 Torr, 1.05 g; b) Sdp. 87–91°/20 Torr, 2.2 g; c) Sdp. 175–184°/0.8 Torr, 5.7 g.

Frakt. a) bestand laut Gaschromatogramm zu 80% aus *1-n-Butoxy-penten-(1)* (*cis-trans*-Isomeren-Verhältnis 10:1), dessen Ausbeute sich zu 6 mMol berechnet. Das *cis*-Isomere wurde gaschromatographisch abgetrennt; n_D^{20} 1.4234. Sein IR-Spektrum war mit dem oben beobachteten identisch.

$C_9H_{18}O$ (142.2) Ber. C 76.00 H 12.76 Gef. C 75.85 H 12.77

Eine Probe des Enoläthers wurde in Äthanol mit phosphorsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin behandelt und das ausgefallene *Valeraldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon* aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 108°.

Frakt. b) siedete nach gaschromatographischer Reinigung bei 85°/15 Torr; n_D^{20} 1.4213; Ausb. an *1-n-Butoxy-pentanon-(2)* 26.5% d. Th.

$C_9H_{18}O_2$ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 67.93 H 11.37

Zur Charakterisierung des Ketons wurde sein *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* hergestellt, das nach Umkristallisation aus Methanol allein und in der Mischprobe mit dem unten beschriebenen Vergleichspräparat bei 88° schmolz.

$C_{15}H_{22}N_4O_5$ (338.4) Ber. C 53.25 H 6.55 N 16.56 Gef. C 53.41 H 6.71 N 16.55

Frakt. c) erwies sich als *Triphenylphosphin* vom Schmp. 70–72°. Aus dem in Äther aufgenommenen Destillationsrückstand fällt man weiteres *Triphenylphosphin* als *Jodmethylat* vom Schmp. 184° (aus Aceton/Äther). Gesamtausb. 49% d. Th.

1-n-Butoxy-pentanon-(2) (V): Zu einer aus 200 mMol *n*-Propylbromid und 5 g Magnesiumspänen hergestellten Lösung von *Propyl-magnesiumbromid* in 250 ccm Äther ließ man in 50 ccm Äther gelöstes *n-Butoxy-acetonitril* (180 mMol) zutropfen, das nach C. D. HURD und G. W. FOWLER¹⁷⁾ aus *n*-Butyl-chlormethyl-äther und Kupfer(I)-cyanid in 85-proz. Ausbeute erhalten worden war; Sdp. 65°/15 Torr; n_D^{20} 1.4078. Nach 5stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur zersetzte man die eisgekühlte Mischung mit 50 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser. Bei der fraktionierten Destillation des Ätherrückstandes erhielt man 36% V vom Sdp. 85–86°/15 Torr; n_D^{20} 1.4209. Sein *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* schmolz bei 88°.

Hydrierung von cis- und trans-1,2-Di-n-butoxy-äthylen: 5 mMol *1,2-Dibutoxy-äthylen* (*cis-trans*-Verhältnis angenähert 1:1) wurden in 8 ccm Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert, wobei im Laufe von 2 Stdn. 99% d. Th. an *Wasserstoff* aufgenommen wurden. Man erhielt 80.5% d. Th. an *Äthylenglykol-di-n-butyläther* vom Sdp. 87–88°/15 Torr; n_D^{20} 1.4140¹⁸⁾.

$C_{10}H_{22}O_2$ (174.3) Ber. C 68.91 H 12.72 Gef. C 68.85 H 12.66

n-Butoxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd: Zu einer Lösung von 10 mMol I in Wasser, das mit Benzol überschichtet war, fügte man etwa 10 mMol Kaliumhydroxyd und schüttelte die Mischung einige Minuten. Aus der Benzolphase isolierte man 64% d. Th. an *n-Butoxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd*, das nach Umkristallisation aus Petroläther (60–70°) bei 60–61° schmolz.

$C_{17}H_{21}O_2P$ (288.3) Ber. C 70.81 H 7.34 Gef. C 70.63 H 7.58

100 mMol *n-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* wurden mit 100 mMol Natriumäthylat in 70 ccm Äthanol 7 Stdn. auf 50° erhitzt. Der abgezogene Alkohol enthielt laut Gaschromatogramm *Benzol*, *n-Butanol* und *Äthoxy-n-butoxy-methan*, das nach seiner präparativen Abtrennung (n_D^{20} 1.3932) mit einem Vergleichspräparat¹⁹⁾ identifiziert wurde. — Der Destillationsrückstand wurde mit Äther und verd. Salzsäure ausgeschüttelt, und aus der Ätherphase wurden mit Methyljodid 39% d. Th. an *Triphenylphosphin* als quartäres Salz vom Schmp. 184° (Mischprobe) gefällt. Aus dem Filtrat isolierte man 34% *n-Butoxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd* vom Schmp. 57° (Mischprobe).

II. *Triphenylphosphin-tert.-butoxymethylen*

tert.-Butoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (XII)

Darstellung: Eine Lösung von 50 mMol *Triphenylphosphin*, 50 mMol *Methoxy-tert.-butoxy-methan*²⁰⁾ und 50 mMol *Benzoylchlorid* in 10 ccm Benzol erhitze man 5 Stdn. auf 80°. Das resultierende Phosphoniumsalz schmolz bei 145° (Zers.)²¹⁾; Ausb. 85% d. Th.

$C_{23}H_{26}ClOP$ (384.9) Ber. Cl 9.21 Gef. Cl 9.19

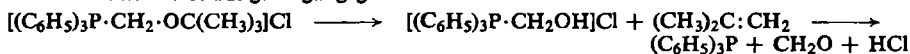
17) J. Amer. chem. Soc. **61**, 252 [1939].

18) Vgl. H. BAGANZ und C. VITZ, Chem. Ber. **86**, 400 [1953].

19) M. H. PALOMAA und K. K. KANTOLA, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1597 [1932].

20) R. LEIMU, Suomen Kemistilehti **19b**, 66 [1946]; C. A. **1947**, 5441; das gemischte Acetal wurde in 20-proz. Ausbeute erhalten und war nach mehrmaliger Destillation gaschromatographisch > 90-proz. rein.

21) Bei dem Zersetzungs Vorgang gemäß:



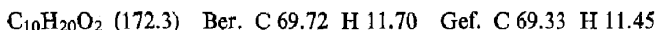
wurden *Isobutylene* über sein Dibromid, ferner *Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* und *Triphenylphosphin* durch Mischproben identifiziert.

Bei der Destillation des Benzolfiltrates erhielt man 82% d. Th. an *Benzoessäure-methylester* vom Sdp. 88–89°/17 Torr.

Zersetzung: Ließ man 50 mMol Phenyllithium in 45 ccm Äther zu einer auf –40° gekühlten Suspension von 51 mMol *XII* in 75 ccm absol. Äther tropfen, so bildete sich eine dunkelrote Lösung (Gilman-Test nach 20 Min. schwach positiv). Man rührte sie jetzt bei Raumtemperatur 9 Stdn., wobei der passierte Stickstoff in bromhaltiges Methylenchlorid eingeleitet wurde; in der Vorlage wurden durch gaschromatographischen Vergleich 4% *Isobutylbromid* nachgewiesen.

Die dunkelgefärbte Lösung wurde vom braunen Niederschlag dekantiert, aus dem man 0.8 g *Triphenylphosphin* vom Schmp. 79° isolierte. Die mit Wasser behandelte Ätherlösung lieferte die folgenden Fraktionen: a) Sdp. 50–80°, 2.5 g; b) Sdp. 60–70°/17 Torr, 0.65 g; c) Sdp. 160–168°/0.2 Torr, 9.1 g.

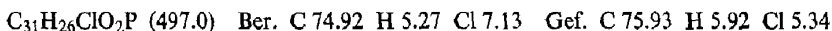
Frakt. a) enthielt laut Gaschromatogramm überwiegend Äther, Benzol und etwa 5% *tert.-Butanol*. Frakt. b) bestand zu 95% aus *cis-trans*-isomerem *1,2-Di-tert.-butoxy-äthylen* (2.5:1), dessen Ausbeute sich zu 14% errechnete; Sdp. 66°/17 Torr; n_D^{20} 1.4278 (zersetzlich) nach gaschromatographischer Reinigung.



Frakt. c) war nahezu reines *Triphenylphosphin* vom Schmp. 75–76°; Ausbeute zusammen mit dem oben und aus dem Destillationsrückstand isolierten *Triphenylphosphin* 79% d. Th.

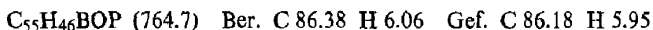
III. *Triphenylphosphin-diphenoxymethylen*

Darstellung: Eine benzolische Lösung von 25 mMol *Diphenoxy-chlormethan*¹⁶⁾ ließ man zu 27 mMol *Triphenylphosphin* in 25 ccm Benzol zutropfen, wobei sich sofort ein kristalliner Niederschlag bildete, den man nach 8stdg. Rühren absaugte und mit Methylenchlorid/Äther umfällte. Ausb. an dem bei 130–134° (Zers.) schmelzenden *Phosphoniumsalz XIV* 82% d. Th.



Der zu hohe CH- und der zu tiefe Cl-Wert erklärt sich mit der Zersetzlichkeit des Phosphoniumsalzes, das beim Trocknen HCl verlor; nach einigen Tagen reagierte es sauer.

Zersetzung: Zu einer Suspension von 7 mMol frisch bereitetem *XIV* in 10 ccm absol. Äther fügte man bei –40° 7 mMol Phenyllithium in 7 ccm Äther, wobei sich eine rote Mischung bildete, die nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur entfärbt war. Nach 8 Stdn. saugte man den Niederschlag ab und nahm ihn in Wasser und Methylenchlorid auf. Aus der Methylenchlorid-Lösung fielen nach Einengen und Versetzen mit Petroläther (40–60°) 0.25 g [*α-Phenoxy-benzyl*]-*triphenyl-phosphoniumhalogenid* aus, das aus äthanol. Lösung als *Tetraphenylborat* vom Schmp. 167° (aus Methylenchlorid/Äther) ausgeschieden wurde; Ausb. 5% d. Th.



Aus der Mutterlauge isolierte man 0.6 g *Triphenylphosphin*.

Die Ätherlösung wurde nach Behandlung mit Wasser stark eingeeengt und mit Äthanol versetzt, wonach 0.14 g (10%) *Tetraphenoxy-äthylen* vom Schmp. 168° (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁵⁾) auskristallisierten. Aus der Mutterlauge isolierte man nach Verjagen der Solventien und Zugabe von Äther und Methyljodid 0.64 g Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid; Gesamtausb. an *Triphenylphosphin* 53% d. Th.