

GEORG WITTIG und ARMIN HAAG

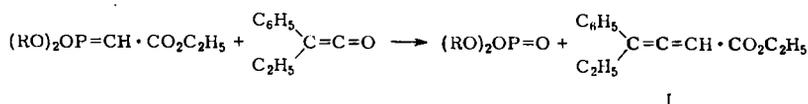
Über Phosphin-alkylene als olefinbildende Reagenzien, VIII¹⁾ Allenderivate aus Ketenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 5. Januar 1963)

Die aus Ketenen und Triphenylphosphin-isopropyliden erhaltenen Betaine III und IX zerfielen beim Erhitzen zu Triphenylphosphinoxid und den zu erwartenden Allenen. Die thermischen Zersetzungen analog präparierter Phosphoniumbetaine X und XI hingegen verliefen unübersichtlich. Unstimmigkeiten früherer Literaturangaben werden berichtigt.

Nach Abschluß der hier zu berichtenden Untersuchungen²⁾ erschien eine Arbeit von W. S. WADSWORTH und W. D. EMMONS³⁾, wonach mit Hilfe von Phosphonsäureester-Carbanionen Allene aus Ketenen zu gewinnen sind. So ließ sich gemäß:



I in 32-proz. Ausbeute präparieren. Allerdings scheint die Methodik auf Substituenten mit stark polaren Gruppen wie COOR oder CN am Ylid-Kohlenstoff begrenzt zu sein.

Im Zuge unseres Studiums der Olefinierungsreaktionen wurde geprüft, ob sich Allene aus Ketenen auf der Triphenylphosphin-alkylen-Basis herstellen lassen. Bereits G. LÜSCHER⁴⁾ gelang es, das *Triphenylphosphin-diphenylmethylen* durch Erhitzen mit Diphenylketen zum *Tetraphenylallen* umzusetzen. Da das zuerst von H. STAUDINGER und J. MEYER⁵⁾ synthetisierte Phosphylen infolge der Phenylhäufung am Ylid-Kohlenstoff weitgehend mesomeriestabilisiert ist, bestand Aussicht über andere reaktionsfähigere Phosphin-methylene analog Ketene in Allene zu verwandeln. Zur Untersuchung gelangten *Triphenylphosphin-isopropyliden* (II), das mit Diphenylketen und Phenyl-mesityl-keten nach dem Kondensationsschema:



in Reaktion gebracht wurde; ferner *Triphenylphosphin-äthyliden* und *-methyliden*.

¹⁾ VII. Mitteil.: G. WITTIG und W. BÖLL, Chem. Ber. 95, 2526 [1962].

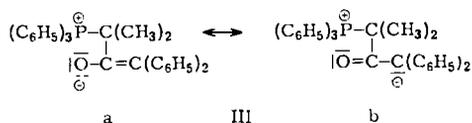
²⁾ ARMIN HAAG, Dissertat. Univ. Heidelberg 1962.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 [1961].

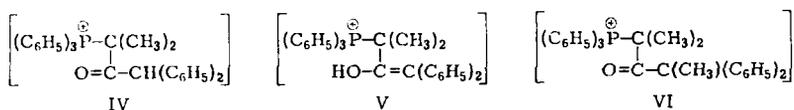
⁴⁾ Dissertat. Univ. Zürich 1922; J. MEYER, Chem. Ber. 89, 842 [1956].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 2, 619 [1919].

Bei Vereinigung von II mit *Diphenylketen* in Äther fiel sofort das erwartete Betain III aus, das nach Umkristallisation aus Äthanol schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 139–140° (Zers.) bildete.



Bemerkenswert ist die Beständigkeit dieses in 83-proz. Ausbeute erhaltenen Phosphoniumbetains; die sonst bei Olefinierungsreaktionen erhaltenen Primäraddukte ließen sich nur in Form ihrer Hydrobromide isolieren⁶). Einwirkung von Bromwasserstoffsäure lieferte das zugehörige Phosphoniumsalz, das gemäß IV und nicht V zu formulieren ist, da laut IR-Spektrum eine Carbonylgruppe (Bande bei 5.88 μ) vorliegt, dagegen eine Hydroxylgruppe fehlt.



Analog führte die Umsetzung von III mit Methyljodid zum Phosphoniumjodid VI (Carbonylbande bei 5.88 μ) und nicht zu V (CH₃O statt HO), worauf auch der negative Ausgang der Methoxyl-Bestimmung hinwies⁷).

Das in seinen Eigenschaften sich abhebende Addukt III, das sich aus seinem Hydrobromid IV mit Natronlauge glatt regenerieren ließ⁸), stellte uns vor die Frage, ob die Vierringformel VII eine Erklärung bietet.



Dagegen sprach das Fehlen einer Carbonylbande im IR-Spektrum bei 5 bis 6 μ . Aber auch die Struktur VIII dürfte ausscheiden, da nach unseren Erfahrungen⁹) der Ringschluß zu VIII den synchron erfolgenden Zerfall zu Triphenylphosphinoxyd und Olefin zur Folge haben müßte. Das in benzolischer Lösung ermittelte Dipolmoment mit 4.34 D¹⁰) entspricht dem des Triphenylphosphinoxyds mit 4.31 D¹¹) und erscheint für die postulierte Betainform III erstaunlich niedrig, zumal Triphenyl-

⁶) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

⁷) Vgl. dazu F. RAMIREZ und S. DERSHOWITZ, J. org. Chemistry 22, 41 [1957].

⁸) Bei Einwirkung von *Phenyllithium* auf IV isolierte man neben Triphenylphosphin *Triphenylphosphinoxyd* und *2-Methyl-4,4-diphenyl-butanon-(3)*, das sich als identisch mit einem nach D. TIFFENEAU und A. ORECHOW, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 210 [1923], bereiteten Präparat erwies. Seine Bildungsweise ist noch ungeklärt.

⁹) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; G. WITTIG, H. D. WEIGMANN und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 676 [1961]. Die von A. MICHAELIS und E. KÖHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1566 [1899], bereiteten, aber als Vierringe formulierten Triphenylphosphin-acylmethylene wurden von F. RAMIREZ und S. DERSHOWITZ⁷) im Sinne der Struktur R₃P=CH·COR berichtigt.

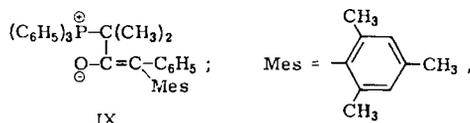
¹⁰) Die Durchführung der Momentbestimmungen verdanken wir Prof. MECKE, Freiburg.

¹¹) K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 250, 268 [1943].

phosphin-cyclopentadienylen und -fluorenylen¹²) Dipolmomente um 7 D zeigen. Zur Entscheidung zwischen III und VIII wurde daher von der fraglichen Verbindung das Kernresonanzspektrum in CHCl_3 aufgenommen, das das vorhandene ^{31}P -Isotop ermöglichte¹³).

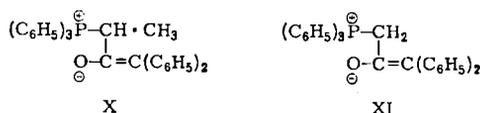
Das Spektrum enthält in dem aufgenommenen Bereich ein einziges Signal bei $\delta = +36$ (bezogen auf 85-proz. H_3PO_4). Die Werte der chemischen Verschiebung für Tetraphenylphosphonium-halogenide liegen bei $\delta = -20$ bis -22 und die vom Verbindungstyp R_3PO zwischen $\delta = -18$ und -23 . Der entscheidende Vergleich mit Pentaphenylphosphor, dessen pentavalente Struktur gesichert ist, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit in den verwendbaren Solventien. Solange eine Klärung zwischen den Strukturen III und VIII nicht herbeigeführt ist, werden wir im folgenden mit der üblichen Formulierung des Phosphoniumbetains operieren¹⁴).

Analog der zum Betain III führenden Umsetzung von Triphenylphosphin-isopropyliden mit Diphenylketen entstand bei Einwirkung von *Phenyl-mesityl-keten* auf das Phosphylen das bei $145-146^\circ$ (Zers.) schmelzende gelbliche Betain IX:



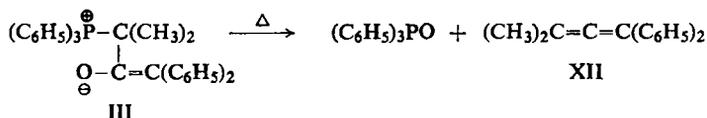
das mit Bromwasserstoffsäure das wohldefinierte Phosphoniumsalz lieferte.

Auch die abgewandelten Phosphylderivate, *Triphenylphosphin-äthyliden* und *-methyliden* bildeten bei ihrer Vereinigung mit Diphenylketen rasch die zugehörigen Addukte X (45%) und XI (12%):



Beide reagierten mit Bromwasserstoffsäure oder Methyljodid zu den zu erwartenden Phosphoniumhalogeniden.

Die Zersetzung der beschriebenen Phosphoniumbetaine erfolgte erst bei höheren Temperaturen. Als man III i. Hochvak. auf etwa 150° erhitzte, ließ sich gemäß:



außer Triphenylphosphinoxid (96%) *1.1-Dimethyl-3.3-diphenyl-allen* in 64-proz. Ausbeute isolieren. Der bei $59-61^\circ$ schmelzende Kohlenwasserstoff XII, der im

¹²) A. W. JOHNSON, J. org. Chemistry **24**, 282 [1959].

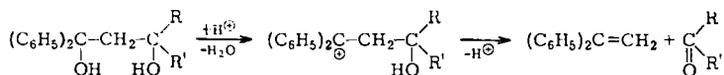
¹³) Herrn Dr. F. CALLIS, Monsanto Chemical Company, der das NMR-Spektrum mit dem Spektrographen, Modell V-4300 B der Varian Associates aufgenommen und ausgewertet hat, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

¹⁴) Vgl. dazu die Umsetzungen von *Phenylisocyanat* mit Phosphin-alkylenen, S. TRIPPETT und D. M. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3874.

IR-Spektrum bei 1960/cm eine für Allene charakteristische scharfe Bande zeigte, nahm bei der katalytischen Hydrierung 2 Moll. Wasserstoff auf; das hierbei entstandene 1.1-Dimethyl-3.3-diphenyl-propan war mit einem nach P. SABATIER und M. MURAT¹⁵⁾ hergestellten Präparat identisch.

Da M. I. BERBERIANU¹⁶⁾ das Allen XII als leicht bewegliche Flüssigkeit beschreibt, das entsprechend seiner Konstitution bei der Chromsäureoxydation Benzophenon und Aceton lieferte, wurden die abweichenden Angaben nachgeprüft. Seinem Syntheseweg folgend wurde 1.1-Dimethyl-3.3-diphenyl-propandiol-(1.3) zur Dehydratisierung mit konz. Ameisensäure gekocht, wobei — wie beim Autor beschrieben — ein bei 15 Torr überggehendes Öl vom Sdp. 146—147° erhalten wurde. Die Flüssigkeit (n_D^{20} 1.6074), die bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff aufnahm, erwies sich aber als 1.1-Diphenyl-äthylen, wie u. a. der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat bewies.

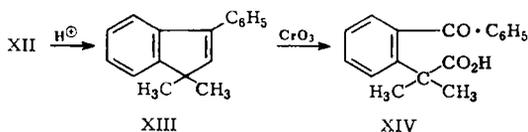
Für dessen Bildungsweise unter den genannten Bedingungen gibt die Literatur eine hinreichende Erklärung. F. V. BRUTCHER JR. und J. ENGLISH JR.¹⁷⁾ untersuchten die säurekatalysierte Spaltung von ditertiären 1.3-Diolen, wobei nach dem von F. C. WHITMORE und E. E. STAHLV¹⁸⁾ angegebenen Chemismus:



R und R' = Alkyl

aromatisch substituierte Olefine und Alkylketone entstehen. Die nachgewiesene Diphenyl-äthylen-Bildung würde analog zu formulieren sein.

Die Oxydation des Allens XII mit wäßrig alkalischem Kaliumpermanganat lieferte neben Benzophenon gaschromatographisch nachgewiesenes Aceton. Seine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig hingegen führte zur [*o*-Benzoyl-phenyl]-dimethyl-essigsäure (XIV), die mit der von C. F. KOELSCH und C. D. LE CLAIRE¹⁹⁾ bei Oxydation von 1.1-Dimethyl-3-phenyl-inden (XIII) gewonnenen Carbonsäure identisch war. Daraus ist zu folgern, daß sich XII im stark sauren Medium zum Inden XIII isomerisiert hatte, das erst dann der Oxydation anheimfiel:



In der Tat konnte XII bei mehrstündigem Kochen in HCl-haltigem Eisessig in das 1.1-Dimethyl-3-phenyl-inden übergeführt werden.

Bei der thermischen Zersetzung des Phosphoniumbetains IX erhielt man außer Triphenylphosphinoxid in 50-proz. Ausbeute das zugehörige 1.1-Dimethyl-3-phenyl-3-mesityl-allen, das je nach den Kristallisationsbedingungen in dimorphen Formen

¹⁵⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1952 [1913].

¹⁶⁾ Bul. Soc. Ştiinţe Bucureşti 22, 11 [1913]; C. 1913 II, 766.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 4279 [1952].

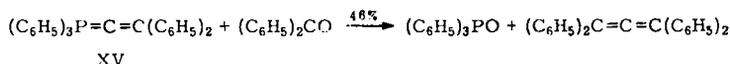
¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 2158 [1945].

¹⁹⁾ J. org. Chemistry 6, 522 [1941].

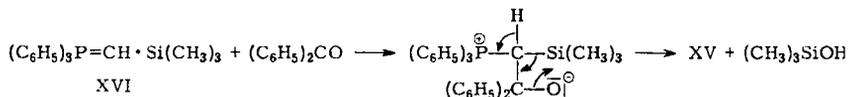
vom Schmp. 82–84° und 92–94° auftrat; die tieferschmelzende Form ließ sich beim Umlösen aus Eisessig oder Anreiben der Schmelze in die höherschmelzende Form überführen. Ihre IR-Spektren mit der Allenbande bei 1960/cm waren identisch. Während die Hydrierungen in starker Abhängigkeit vom angewandten Katalysator unübersichtlich verliefen, waren die Oxydation mit acetonischem Kaliumpermanganat zu *Phenyl-mesityl-ke-ton* einerseits sowie das Kernresonanzspektrum²⁰⁾ andererseits beweisend für die angenommene Allenstruktur.

Die thermische Zersetzung des Phosphoniumbetains X lieferte neben Triphenylphosphinoxid (96%) eine intensiv gelbgrün fluoreszierende Verbindung, deren hoher Schmelzpunkt (169.5–171°) und Passivität gegenüber Brom sowie acetonischem Kaliumpermanganat die Struktur des erwarteten 1-Methyl-3.3-diphenyl-allens ausschließen. Das nach der Molekulargewichtsbestimmung anzunehmende Dimerisationsprodukt des Allens konnte nicht aufgeklärt werden.

Wieweit die hier besprochenen Allen-Synthesen in ihrer Methodik begrenzt sind, müssen weitere Untersuchungen lehren. Kürzlich haben H. GILMAN und R. A. TOMASI²¹⁾ *Tetra-phenyl-allen* nach dem folgenden Kondensationsprinzip herstellen können:



Dasselbe Nebenprodukt XV ist als Träger der Tetraphenylallen-Bildung anzunehmen, als die Autoren das durch Vereinigung von Triphenylphosphin-methylen mit Trimethylsilylchlorid erhaltene Addukt mit Phenyllithium zu XVI abwandeln und dieses mit Benzophenon umsetzen:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Reihe des Triphenylphosphin-isopropylidens

1. Umsetzung mit Diphenylketen

Phosphoniumbetain III: Eine Suspension von 13.0 g (0.038 Mol) *Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid* in absol. Äther wurde unter Stickstoff mit einer äther. Lösung von 0.037 Mol *Butyllithium* 2 Tage geschüttelt²²⁾. Die tiefrote Lösung des entstandenen *Phosphylens* versetzte man mit 0.031 Mol unter Stickstoff frisch dest. *Diphenylketen* vom Sdp. 126–130°/0.2 Torr²³⁾, wobei sofort unter Entfärbung ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der sich nach einigen Stunden in hellgelbe Kristalle umwandelte.

²⁰⁾ Das Spektrum in CS₂ zeigt folgende Signale:

$\tau = 2.94$ Benzol-H der Phenylgruppe, $\tau = 3.20$ Benzol-H der Mesitylgruppe

$\tau = 7.75$ *p*-CH₃ der Mesitylgruppe, $\tau = 7.89$ *o*-CH₃ der Mesitylgruppe

$\tau = 8.20$ Allen-CH₃.

Herrn Dr. A. MANNSCHECK, Heidelberg, sind wir für die Aufnahme des NMR-Spektrums und für seine Interpretation zu Dank verpflichtet.

²¹⁾ J. org. Chemistry 27, 3647 [1962].

²²⁾ Vgl. U. H. M. FAGERLUND und D. R. IDLER, J. Amer. chem. Soc. 79, 6475 [1957].

²³⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 356, J. Wiley & Sons Inc., New York 1955.

Nach dreitägigem Aufbewahren saugte man das *Betain III* ab, wusch es mit Äther und zog es mit 100 ccm heißem Benzol aus, wobei 5.1 g unumgesetztes Ausgangssalz zurückblieben (Schmp. 238—239° aus Chloroform/Äther, Mischprobe). Das Rohprodukt (9.2 g) schmolz nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Äthanol bei 139—140°. Ausb., bez. auf das umgesetzte Phosphoniumsalz, 83% d. Th.

$C_{35}H_{31}OP$ (498.6) Ber. C 84.31 H 6.27 P 6.21 Gef. C 84.32 H 6.07 P 6.15

Mol.-Gew. (mit Osmometer in Benzol bestimmt) 473

Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure: Eine Suspension von 3.4 g des *Betains III* in 40 ccm 5-proz. Bromwasserstoffsäure wurde 5 Min. gekocht, das farblose *Phosphoniumbromid IV* nach 2 Stdn. abgesaugt und aus Methanol/Äther umgefällt; Schmp. 259—261°. Ausb. 3.6 g (91% d. Th.).

$C_{35}H_{32}BrOP$ (579.5) Ber. C 72.54 H 5.57 Br 13.79 Gef. C 72.21 H 5.82 Br 14.10

Umsetzung mit Methyljodid: 1.0 g *Betain III* wurde in überschüssigem Methyljodid (10 ccm) 14 Stdn. gekocht. Den nach Abziehen des Solvens verbleibenden Rückstand zog man mit heißem Benzol aus, wobei unumgesetztes Betain in Lösung ging. Das entstandene *Phosphoniumjodid VI* löste man in Chloroform/Methanol und fällte es mit Essigester aus; Schmp. 273—274° (Zers.). Ausb. 64% d. Th.

$C_{36}H_{34}JOP$ (640.6) Ber. J 19.83 Gef. J 20.02

Hydrobromid IV und Phenyllithium: Eine Suspension von 3 mMol des *Phosphoniumbromids IV* in 15 ccm absol. Äther wurde nach Zusatz von 3 mMol äther. *Phenyllithium* 18 Stdn. auf 70° erhitzt, wonach noch unumgesetztes Phosphoniumsalz vorhanden war (Gilman-Test noch positiv). Nach Zersetzung mit 5-proz. HBr saugte man vom unveränderten Phosphoniumbromid IV (31%) ab (Mischprobe). Nach Verjagen des Äthers chromatographierte man an neutralem Aluminiumoxyd (Brockmann) und eluierte mit Benzol, wobei man 28% d. Th. an 2-Methyl-4,4-diphenyl-butanon-(3) vom Schmp. 74—76° (aus Petroläther, Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁴⁾) erhielt. Beim Eluieren mit Methanol resultierte ein Öl, das nach Behandlung mit Cyclohexan 0.47 g *Triphenylphosphinoxyd* vom Schmp. 156 bis 158° (Mischprobe) lieferte. — Eine Probe des ursprünglichen Ätherrückstandes bildete mit *Methyljodid* in Äther auskristallisierendes *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 184—186° (aus Äthanol/Äther, Mischprobe).

Thermische Spaltung des Phosphoniumbetains III: 2 mMol davon wurden im Sublimiergerät 30 Min. i. Hochvak. (0.2 Torr) auf 145—160° (Badtemp.) erhitzt. Unter Aufschäumen ab 140° schieden sich am Sublimierfinger Kristalle ab, die mit heißem Petroläther (40/60°) ausgezogen wurden. Das ungelöst gebliebene *Triphenylphosphinoxyd* schmolz nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 156—157° (Mischprobe); Ausb. an dem bei 151—154° schmelzenden Rohprodukt 96% d. Th.

Das nach Abziehen des Petroläthers resultierende *1,1-Dimethyl-3,3-diphenyl-allen* schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 59—61°; Ausb. 64% d. Th. Zur Analyse mußte das auch beim Hochvakuumtrocknen anhaftende Methanol durch Sublimation des Präparates i. Hochvak. beseitigt werden.

$C_{17}H_{16}$ (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.94 H 7.20

Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 226

²⁴⁾ D. TIFFENEAU und A. ORECHOW, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 210 [1923].

Verhalten des 1.1-Dimethyl-3.3-diphenyl-allens

Hydrierung: Eine Lösung von 1.7 mMol des *Allens* in 15 ccm Essigester nahm in Gegenwart von 100 mg Pd/Tierkohle in 6 Stdn. 81.0 ccm (auf Normalbedingungen umgerechnet) Wasserstoff auf. Das vom Solvens befreite *1.1-Dimethyl-3.3-diphenyl-propan* (250 mg) siedete bei 170–172°/13 Torr; n_D^{20} 1.5518. Das vergleichsweise nach SABATIER und MURAT¹⁵⁾ bereitete Präparat zeigte das identische IR-Spektrum.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 1.0 g des *Allens* wurde in alkalischer wäßriger Suspension mit überschüssigem Kaliumpermanganat 20 Stdn. gekocht. Die ausgeätherte Lösung wurde fraktioniert und gaschromatographiert, wobei sich in allen Fraktionen *Aceton* und im Destillerrückstand *Benzophenon* (31% d. Th.) nachweisen ließen. — Bei der Kaliumpermanganat-Oxydation in *Aceton* ließen sich 68% d. Th. an *Benzophenon* vom Schmp. 49–51° (Mischprobe) isolieren.

Oxydation mit Chromsäure: 0.9 mMol des *Allens* wurden mit 0.7 g *Chromtrioxyd* in 7 ccm Eisessig 3–4 Stdn. gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Verjagen des Solvens wurde der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Die bei 196–198° schmelzende [*o-Benzoyl-phenyl*]-*dimethyl-essigsäure* zeigte in der Mischprobe mit dem durch Chromsäure-Oxydation des *1.1-Dimethyl-3-phenyl-indens* gewonnenen Vergleichspräparat¹⁹⁾ keine Schmelzpunktsdepression.

Isomerisierung: 2.1 mMol des *Allens* wurden in 5 ccm Eisessig unter Zusatz von wenigen Tropfen konz. Salzsäure 3 Stdn. gekocht. Das nach Entfernen des Solvens verbliebene *1.1-Dimethyl-3-phenyl-inden* schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 50–51° (221 mg). Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat¹⁹⁾ schmolz ohne Depression.

2. Umsetzung mit Phenyl-mesityl-keten

Phosphoniumbetain IX: Zu der tiefrot gefärbten Lösung des Ylids, das aus 35 mMol *Isopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und 33 mMol *Butyllithium* in Äther bereitet war, fügte man langsam eine äther. Lösung von 34 mMol frisch dest. *Phenyl-mesityl-keten* vom Sdp._{0.5} 118–123°²⁵⁾. Das sofort ausfallende *Phosphoniumbetain IX* wurde nach zweitägigem Schütteln abgesaugt, mit Äther gewaschen und zur Abtrennung des unumgesetzten Phosphoniumbromids mit heißem Essigester ausgezogen. Das in gelben Nadeln auskristallisierende *Betain IX* schmolz nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Methanol bei 145–146°. Ausb., bez. auf das umgesetzte Phosphoniumsalz, 7.6 g (57%).

Das Präparat war sehr lichtempfindlich und färbte sich unter Zersetzung violett. Daher ergab die CH-Bestimmung keine befriedigenden Werte.

Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure: 0.87 g *Betain IX* wurden in 5 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure 10 Min. gekocht; das entstandene Phosphoniumsalz wurde mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Äther umgefällt. Ausb. an der bei 207–209° (Zers.) schmelzenden Verbindung 62% d. Th.

$C_{38}H_{38}BrOP$ (621.6) Ber. Br 12.86 Gef. Br 12.57

Thermische Spaltung des Phosphoniumbetains IX: 0.88 g *Betain IX* wurden wie oben bei 0.2 Torr 30 Min. auf 160° erhitzt und die Reaktionsprodukte mit heißem Petroläther in *Triphenylphosphinoxyd* (0.37 g) und *1.1-Dimethyl-3-phenyl-3-mesityl-allen* zerlegt, das nach Verjagen des Solvens und Umkristallisation aus wenig Methanol Prismen vom Schmp. 82–84° bildete; Ausb. 50% d. Th.

$C_{20}H_{22}$ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.65 H 8.21

²⁵⁾ W. E. HANFORD und J. C. SAUER, *Org. Reactions III*, S. 139, J. Wiley & Sons Inc., New York 1949.

Bei einigen thermischen Zersetzungen resultierte nach Umkristallisation ein bei 92–94° schmelzendes Produkt.

$C_{20}H_{22}$ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.53 H 8.35
Mol.-Gew. (nach RAST in Phenanthren) 256

Die bei 82–84° schmelzende Modifikation ging beim Umkristallisieren aus Eisessig oder beim Anreiben ihrer Schmelze mit einem Draht in die bei 92–94° schmelzende Form über.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: Nach 7stdg. Kochen des *Dimethyl-phenyl-mesityl-allens* mit überschüssigem Kaliumpermanganat in Aceton, nach Filtration und Verjagen des Solvens wurde das verbliebene Öl an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert, wonach das entstandene *Phenyl-mesityl-ke-ton* aus Petroläther umkristallisiert wurde. Ausb. an der bei 34–35° schmelzenden Verbindung (Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁶⁾ 50% d. Th.

Hydrierung: a) 2.37 mMol des *Allens* wurden in 20 ccm Eisessig mit Pd/Tierkohle hydriert, wobei erst nach 12 Stdn. die Wasserstoffaufnahme beendet war (111 ccm H₂, auf Normalbedingungen reduziert; ber. für zwei C=C-Bindungen 103 ccm). Sdp._{0.01} 120–122°, n_D^{20} 1.5542; Ausb. 0.45 g.

$C_{20}H_{26}$ (266.4) Ber. C 90.16 H 9.84 Gef. C 90.46 H 9.58

b) 2.62 mMol des *Allens* wurden in 60 ccm Eisessig in Gegenwart von 0.25 g PtO₂ hydriert. Nach Reduktion des Katalysators wurden in 8 Stdn. 297 ccm H₂ (Normalbedingungen) aufgenommen (berechnet für fünf C=C-Bindungen 285 ccm H₂). Das Hydrierungsprodukt zeigte nach Fraktionierung bei 1.5 Torr den Sdp. 150–152°, n_D^{20} 1.5240.

$C_{20}H_{32}$ (272.5) Ber. C 88.17 H 11.83 Gef. C 88.46 H 11.52

B. Reihe des Triphenylphosphin-äthylidens

Phosphoniumbetain X: Zu einer aus 36 mMol *Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid*²⁷⁾ und 36 mMol *n-Butyllithium* in 30 ccm Äther bereiteten Lösung des Ylens fügte man 31 mMol *Diphenylketen* in absol. Äther, wobei das *Betain X* unter Entfärbung der tieforangefarbenen Lösung sofort absfiel. Nach zweitägigem Schütteln saugte man ab und kristallisierte aus Essigester/Petroläther um. Ausb. der bei 182–184° schmelzenden blaßgelben Verbindung 7.8 g (45% d. Th.). Außerdem wurden 3.2 g des Ausgangsphosphoniumsalzes zurückgewonnen.

$C_{34}H_{29}OP$ (484.6) Ber. C 84.28 H 6.03 P 6.39 Gef. C 83.95 H 5.67 P 6.47

Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure: 0.60 g des *Betains X* wurden in 5-proz. Bromwasserstoffsäure 5 Min. gekocht, das entstandene *Phosphoniumbromid* wurde mit siedendem Benzol behandelt und aus Chloroform/Essigester umkristallisiert; Schmp. 233–235° (Zers.); Ausb. 77% d. Th.

$C_{34}H_{30}BrOP$ (565.5) Ber. P 14.19 Gef. P 14.00

Umsetzung mit Methyljodid: Nach 4stdg. Kochen von 0.64 g *Betain X* in überschüssigem Methyljodid entfernte man das Solvens und kristallisierte das *Phosphoniumjodid* aus Chloroform/Essigester um; Schmp. 256–258° (Zers.); Ausb. 64% d. Th.

$C_{35}H_{32}JOP$ (626.5) Ber. J 20.26 Gef. J 20.51

Thermische Zersetzung des Phosphoniumbetains X: 1.6 g X wurden, wie oben beschrieben, unter Stickstoff 3 Stdn. auf 180° (Badtemp.) erhitzt. Chromatographieren des öligen Reaktions-

²⁶⁾ M. P. J. MONTAGNE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **27**, 355 [1908].

²⁷⁾ G. WITTIG und D. WITTENBERG, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 16 [1957].

produktes über neutralem Aluminiumoxyd und Eluieren mit Petroläther (50–70°) lieferte 0.42 g einer gelben Substanz, die nach verlustreichem Umkristallisieren aus Äthanol bei 164 bis 169° und nach Hochvakuumsublimation bei 169.5–171.5° schmolz.

$C_{32}H_{28}$ (412.6) Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 93.50 H 6.71

$C_{32}H_{26}$ (410.6) Ber. C 93.62 H 6.38

Mol.-Gew. (nach RAST) 392

Eluierung der Säule mit Methanol lieferte anschließend 0.90 g (96% d. Th.) an *Triphenylphosphinoxyd*, das aus Cyclohexan gereinigt und durch Mischprobe identifiziert wurde.

C. Reihe des Triphenylphosphin-methylen

Phosphoniumbetain XI: Zu der orangefarbenen Lösung von *Triphenylphosphin-methylen*, das aus 31 mMol *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und 30 mMol *Butyllithium* in 125 ccm Äther bereitet war, ließ man 28 mMol *Diphenylketen* in absol. Äther zutropfen, wobei sich sofort ein braunschwarzer Niederschlag abschied. Nach zweitägigem Schütteln zersetzte man den Rohrinhalt mit Wasser und zog das Solvens der Ätherphase ab. Das verbleibende Harz wurde nach wiederholtem Verreiben mit eiskaltem Äther körnig und schmolz nach Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan bei 175.5–177°; Ausb. an *Betain XI* 12% d. Th.

$C_{33}H_{27}OP$ (470.6) Ber. C 84.24 H 5.78 P 6.58 Gef. C 84.79 H 5.60 P 6.66

Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure: 0.40 g des *Betains XI* wurden in 10 ccm 5-proz. Bromwasserstoffsäure 5 Min. gekocht. Das abgesaugte *Phosphoniumbromid* wurde aus Essigester/Methylenchlorid umgefällt; Ausb. an der bei 190.5–192.5° (Zers.) schmelzenden Verbindung 85% d. Th.

$C_{33}H_{28}BrOP$ (551.5) Ber. Br 14.49 Gef. Br 14.20

Umsetzung mit Methyljodid: 0.30 g des *Betains XI* wurden in 10 ccm Methyljodid 7 Stdn. gekocht. Nach Verjagen des überschüssigen Methyljodids wurde das Phosphoniumjodid mit heißem Benzol ausgezogen und aus Essigester/Methylenchlorid umkristallisiert; Ausb. an der bei 219–221° schmelzenden Verbindung 74% d. Th.

$C_{34}H_{30}JOP$ (612.5) Ber. J 20.72 Gef. J 20.35