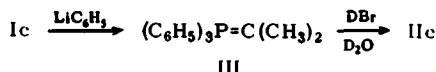


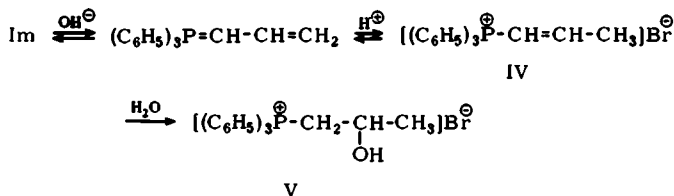
genügt jedoch schon eine 1 *n* Lösung von Natriumcarbonat in schwerem Wasser, um die α -ständigen Wasserstoffe in Ia, Ib und Ic (s. Tab. 1) glatt durch Deuterium zu ersetzen.

In Ic bleibt der Austausch wegen sterischer und induktiver Abschirmung unvollständig. IIc muß deshalb über das auf metallorganischem Wege gewonnene Isopropyliden-triphenyl-phosphoran (III) hergestellt werden.



Arylreste, Halogenatome und andere elektronenziehende Substituenten beschleunigen den Austausch. In einer 0.01 *n* Natriumhydrogencarbonat-Lösung werden die Verbindungen Id, If, Ig und Ih binnen weniger Stunden bei Raumtemperatur in α -Stellung restlos deuteriert. Unter diesen Bedingungen gelingt auch der Austausch bei den sehr alkaliempfindlichen⁴⁾ Salzen If–j. Die acetyl- und benzoylsubstituierten Salze Ik und Il sind selbst in schwächstem alkalischem Milieu nicht lange haltbar. IIk und III werden am besten in Abwesenheit jeglicher Base durch bloßes Auflösen in schwerem Wasser erhalten. Id und andere, in Wasser schwerlösliche Phosphoniumsalze lassen sich gut in einem Gemisch von D₂O und 1.2-Dimethoxy-äthan (2 : 3) auflösen, obgleich Phosphoniumsalze in sämtlichen reinen Äthern praktisch unlöslich sind.

In dem Allyl-Derivat Im wird der H/D-Austausch von der Wasseranlagerung zu [β -Hydroxy-*n*-propyl]-triphenyl-phosphoniumbromid (V) überflügelt. Zwischenstufe ist vermutlich das zu Im isomere, aber energiereichere Propenylphosphoniumsalz IV:



Es ist jedoch gelungen, das Allylphosphoniumsalz Im in neutralem Milieu in Gegenwart von Raney-Nickel, Palladium oder Platinoxid zu deuterieren⁵⁾. Unter diesen Bedingungen wird selbst der Wasserstoff des Tetraphenylphosphoniumjodids glatt durch Deuterium ersetzt. Dagegen findet im System Na₂CO₃/D₂O mit Sicherheit kein Austausch aromatischer Wasserstoffatome der Salze Ia–Im oder des Tetraphenylphosphoniumjodids statt. Auch die Methylene-H-Atome von Formaldehyd-triphenylphosphazin sind zu wenig acid, um mit NaHCO₃ in D₂O, CH₃CO₂D in D₂O oder Lithiumpiperidid in Piperidin-N-d gegen Deuterium ausgetauscht zu werden.

Die Rohausbeute an den Phosphoniumsalzen IIa–h ist quantitativ; dagegen werden bei der Darstellung der Salze IIi–III 10–30% der Substanz unter den gewählten Austauschbedingungen zersetzt. Infrarotspektroskopisch läßt sich bequem kontrollieren, ob und wie rasch Wasserstoffe in den Phosphoniumverbindungen durch Deuterium substituiert werden. Während die C–H-Streckschwingungen bei 2900–3000/cm

⁴⁾ M. SCHLOSSER, *Angew. Chem.* 74, 291 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 266 [1962].

⁵⁾ Die Untersuchungen über den durch Hydrierungskatalysatoren angeregten H/D-Austausch sind noch im Gange. Über die Ergebnisse soll später gesondert berichtet werden.

Tab. 1. Durch Austausch in D₂O α -deutierte Phosphoniumsalze (IIa - m).
Austauschkatalysatoren:

1 = 1 *n* Na₂CO₃, 2 = metallorganische Arbeitsweise, 3 = 0.1 *n* NaHCO₃, 4 = D₂O/Pyridin (1:12), 5 = ohne Katalysator

Nr.	R'	R	X	Bedgg.	% D _α (Methode)	$\nu(\text{C}-\text{D})$ [cm ⁻¹]	$\delta(\text{H}_\alpha)^*$ [ppm] (Solvens)	J(PH _α) [Hz]	Schmp. von II	Schmp. von I
a	D	D	Br	1	>92 (IR, NMR)	2015, 2115, 2200, 2280	3.26 (CHCl ₃)	13	230-231°	232-233°
b	D	n-C ₃ H ₇	Br	1	>92 (IR, NMR)	2085, 2160	3.75 (CHCl ₃)	**	240-241°	240-241°
c	CH ₃	CH ₃	Br	1, 2	>95 (IR)	2145	—	—	239-241°	239-240°
d	D	C ₆ H ₅	Cl	3	>92 (IR, NMR)	1990, 2105, 2175	5.43 (CHCl ₃)	14.5	326-330°	329-333°
e	D	OCH ₃	Cl	1	>92 (IR, NMR)	2025, 2150	5.86 (CHCl ₃)	4	194-197°	196-200°
f	D	SCH ₃	Cl	3	>92 (IR, NMR)	2030, 2090, 2165	5.34 (CHCl ₃)	8	225-226°	224-226°
g	D	Cl	Cl	3	>92 (IR, NMR)	2120, 2210	6.33 (CHCl ₃)	6	261-263°	260-261° ***
h	D	Br	Br	3	>92 (IR, NMR)	2050, 2120, 2200	5.83 (CHCl ₃)	6	237-239°	237-240°
i	D	J	J	4	>90 (IR)	2105, 2200	—	—	231-233°	231-233°
j	D	CO ₂ CH ₃	Br	3, 5	>90 (IR, NMR)	1980, 2065, 2125	5.53 (CHCl ₃)	14	156°	157°
k	D	COCH ₃	Cl	5	>85 (IR, NMR)	1980, 2040, 2105	6.18 (CHCl ₃)	12	237-240°	237-240°
l	D	COC ₆ H ₅	Cl	5	>85 (IR, NMR)	1925	6.37 (CHCl ₃)	12.5	267-271°	270-272°
m	D	CH=CH ₂	Br	3	< 5 (IR)	—	—	—	—	214-219°

* Bezogen auf 8 (Tetramethylsilan) = 0.

** Multipl.lett.

*** Ig und Hg treten in je einer zweiten Modifikation vom Schmp. 239-240° bzw. 241-243° auf.

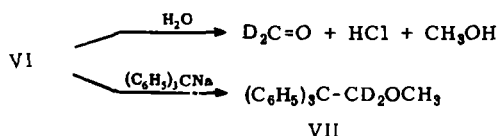
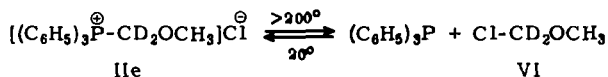
mehr und mehr an Intensität einbüßen, treten als neue Banden C—D-Frequenzen bei 2000—2300/cm auf (Tab. 1). Daß nur α -ständige und keine vom Phosphoratom entfernten Wasserstoffatome verdrängt werden, geht klar aus den Kernresonanzspektren hervor.

Weniger exakt läßt sich mit diesen spektroskopischen Analysenmethoden das Ausmaß der Deuterierung festlegen. Zwar wurden in keinem Beispiel auch nur Spuren von aliphatischem, α -ständigem Wasserstoff erkannt, und das Infrarotspektrum von Ia war nach einmaligem Behandeln mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{D}_2\text{O}$ identisch mit dem nach fünfmal wiederholtem Austausch gemessenen. Dennoch zeigten Testgemische, daß 5% und gelegentlich sogar mehr von der „leichten“ Verbindung I neben II unentdeckt bleiben können. Die Annahme scheint jedoch berechtigt, daß der Austausch bis zur Einstellung des Gleichgewichts abläuft. Berücksichtigt man die gewählten Austauschbedingungen und die Isotopenverteilung⁶⁾, dann sollten die Phosphoniumsalze II in α -Stellung zu 98—99% deuteriert sein.

DARSTELLUNG DEUTERierter KOHLENWASSERSTOFFE

Phosphoniumsalze lassen sich thermisch zerlegen. Im allgemeinen führt der *thermische Abbau* jedoch in unbefriedigenden Ausbeuten zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Alkylhalogeniden⁷⁾. IIa (J^\ominus statt Br^\ominus) liefert bei seiner Zersetzung oberhalb von 320° nur 8% perdeuteriertes Methyljodid D_3CJ .

α -Alkoxy-phosphoniumsalze werden wegen der Stabilität von Alkoxy-carbonium-Ionen leichter zersetzt⁸⁾. In Umkehrung ihrer Bildungsgleichung zerfallen sie bereits bei Temperaturen um 200° in Phosphin und α -Halogen-äther. Aus IIe gewinnt man so in 75-proz. Ausbeute α -Chlor-dimethyläther- α,α - d_2 (VI), der zu Formaldehyd- d_2 hydrolysiert und als Methyl-[tritylmethyl- d_2]-äther (VII) charakterisiert werden kann:



Bequem lassen sich deuterierte Kohlenwasserstoffe auch durch *alkalischen Abbau* von Phosphoniumsalzen gewinnen. Dabei liefert das Benzylphosphoniumsalz Id Toluol- d_3 (VIII); Benzhydryl- und Trityl-phosphoniumsalze führen zu Diphenylmethan- d_2 bzw. Triphenylmethan- d . Diese Methode ist auf Phosphoniumverbindun-

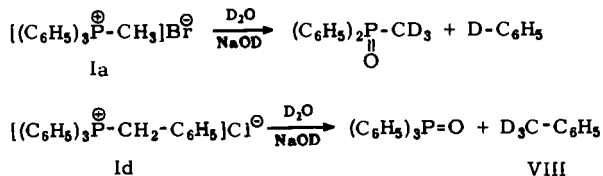
⁶⁾ H. HOYER, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 4/2, S. 888, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955. Vorläufigen Ergebnissen zufolge beträgt die Isotopenverteilung

$$\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{Phosphoniumsalz}} : \left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{Wasser}} \text{ etwa } 0.85.$$

⁷⁾ Vgl. J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT und W. SAMUEL, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 [1926]; G. F. FENTON, L. HEY und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1933**, 989; S. TRIPPELT, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 19.

⁸⁾ M. SCHLOSSER, Dissertat. Univ. Heidelberg 1960; G. WITTIG und W. BÖLL, Chem. Ber. **95**, 2526 [1962].

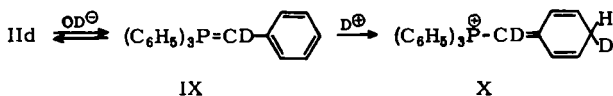
gen mit Allyl-, Benzyl-, Phenacyl- und anderen resonanzstabilisierten Resten beschränkt. Rein aliphatische Liganden, wie etwa in Ia, behaupten in der Konkurrenz mit Phenylresten ihren Platz am Phosphor. In homogener Lösung verläuft der H/D-Austausch so viel rascher als der Abbau zum Phosphinoxyd, daß man direkt Id einsetzen und auf seine vorherige Umwandlung zu IId verzichten kann.



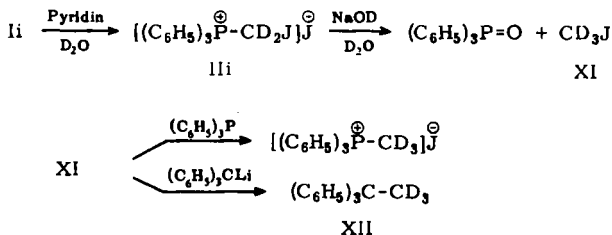
Die massenspektroskopische Untersuchung⁹⁾ schlüsselte das aus Id erhaltene Toluol in die folgenden, korrigierten Massen auf:

Masse	%	Masse	%
93 (C ₇ H ₇ D)	0.9	95 (C ₇ H ₅ D ₃)	92.3
94 (C ₇ H ₆ D ₂)	4.2	96 (C ₇ H ₄ D ₄)	2.6

Wie läßt sich das Auftreten der Masse 96 erklären? Einige Wahrscheinlichkeit dürfte der Annahme zukommen, daß das Ylen IX in geringem Maße in den *o*- und *p*-Stellungen des Phänylringes Deuteronen aufnimmt, z. B. zu X. Auf diesem Weg würde das mit IX im Gleichgewicht befindliche IId auch aromatische Wasserstoffe im Benzylrest allmählich gegen Deuterium austauschen. Diese Kerndeuterierung ist jedoch zu gering, um infrarot- oder kernresonanzspektroskopisch erfassbar zu sein.



Methyljodid-d₃ (XI) entsteht auf einfache Weise, wengleich nur in mäßiger Ausbeute (21 %), wenn man [Jodmethyl-d₂]-triphenyl-phosphoniumjodid (IIi) mit konzentrierter NaOD-Lösung behandelt. IIi, aus Triphenylphosphin und Dijodmethan leicht zugänglich¹⁰⁾, ist besonders schwer löslich. Die Umwandlung IIi → XI geschieht deshalb am besten mit einigen Millilitern D₂O in siedendem Pyridin, das zugleich als

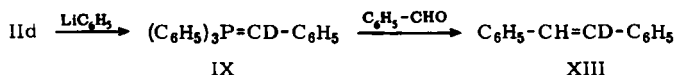


⁹⁾ Herrn Dr. J. BLOCK, Brüssel, bin ich für die Durchführung und Auswertung dieser Messung (Feldionen-Massenspektrometer, Platinspitzen) zu großem Dank verpflichtet.

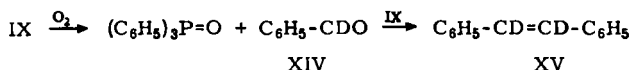
¹⁰⁾ H. HELLMANN und J. BADER, Tetrahedron Letters [London] 1961, 724.

Base wirkt. XI setzt sich mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz IIa (J^{\ominus} statt Br^{\ominus}) und mit Trityllithium zum 1.1.1-Triphenyl-äthan-2.2.2- d_3 (XII) um.

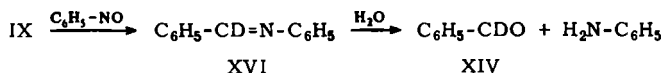
Eine besonders nützliche Abwandlung der deuterierten Phosphoniumsalze erlaubt die *Wittig-Reaktion*¹¹⁾. So reagiert das [Benzyliden- α - d]-phosphoran IX mit Benzaldehyd zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Stilben- α - d (XIII) (88 %):



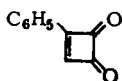
Leitet man trockene Luft durch die tiefrote, siedende Lösung von IX in 1.2-Dimethoxy-äthan, dann beobachtet man binnen kurzer Zeit völlige Entfärbung und isoliert anschließend *cis*- und *trans*-Stilben- α , α' - d_2 (XV) in zusammen 78-proz. Ausbeute. Nach den Untersuchungen von H. J. BESTMANN¹²⁾ treten im Verlauf solcher oxydativer Dimerisierungen Carbonylverbindungen als Zwischenprodukte auf, die von unverändertem Ylid abgefangen werden:



Der in diesem Fall intermediär gebildete Benzaldehyd- α - d (XIV) kann bequem präparativ dargestellt und isoliert werden, wenn man IX mit Nitrosobenzol zur Schiffischen Base XVI umsetzt und diese sauer hydrolysiert¹³⁾.



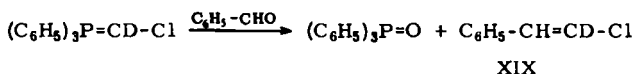
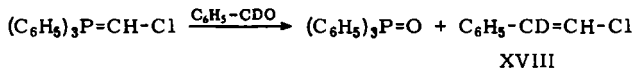
Benzaldehyd- α - d ist, wie sich zeigen ließ, auch glatt durch Einwirkung einer NaOD-Lösung auf 1-Phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3,4) (XVII) erhältlich¹⁴⁾.



XVII

Die Wittig-Reaktion von Benzaldehyd- α - d mit Chlormethylen-triphenyl-phosphoran¹⁵⁾ führt zu β -Chlor-styrol- α - d (XVIII, 73 %).

Das in β -Stellung isotopenmarkierte β -Chlor-styrol- β - d (XIX, 83 %) geht analog aus der Umsetzung von Benzaldehyd mit [Chlormethylen- d]-triphenyl-phosphoran hervor:



¹¹⁾ H. J. BESTMANN, O. KRATZER und H. SIMON (Chem. Ber. 95, 2750 [1962]) haben bereits früher mit Hilfe der Wittig-Reaktion tritiummarkierte Kohlenwasserstoffe gewonnen.

¹²⁾ H. J. BESTMANN und O. KRATZER, Chem. Ber. 96, 1899 [1963].

¹³⁾ Die gleiche Reaktionsfolge hatte U. SCHÖLLKOPF (Dissertat. Univ. Tübingen 1956, S. 93; vgl. Angew. Chem. 71, 270 [1959]) bereits früher mit Benzyliden-triphenyl-phosphoran ausgeführt.

¹⁴⁾ Vgl. L. SKATTEBÖL und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 80, 4085 [1958]. Ich danke Herrn Dr. L. SKATTEBÖL für sachdienliche Angaben.

¹⁵⁾ G. WITTIG und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 1373 [1961].

Tab. 2. Durch Abwandlung α -deuterierter Phosphoniumsalze hergestellte D-markierte Verbindungen

Nr.	Formel	% D (Methode)	$\nu(\text{C}-\text{D})$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{H}_\alpha)$ in H-Verb. *) (Solvens)	Schmp.	Schmp. der H-Verb.
VI	$\text{Cl}-\text{CD}_2\text{OCH}_3$	> 92 (Derivate)	—	—	—	—
VII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CD}_2\text{OCH}_3$	> 92 (IR, NMR)	2075, 2180	4.22 (CS_2)	135—137°	136—137°
VIII	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CD}_3$	98 (IR, NMR, Massensp.)	2060, 2130, 2220	2.34 (CCl_4)	—	—
XX	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CD}_2$	95 (IR, NMR)	2100, 2130, 2200	3.87 (CCl_4)	—	—
XXI	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CD}$	95 (IR, NMR)	2300	5.44 (CCl_4)	92.8—93.2°	92.5—93°
XI	CD_3J	> 92 (Derivate)	—	—	—	—
XII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CD}_3$	> 92 (IR)	2215	—	93.5—94°	93—93.5°
XIII	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CD}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (<i>trans</i>)	** (IR, NMR)	2225	6.99 (CCl_4)	123—125°	123—124°
XV	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CD}=\text{CD}-\text{C}_6\text{H}_5$ (<i>trans</i>)	** (IR, NMR)	2225	6.99 (CCl_4)	121.5—123°	123—124°
XIV	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CDO}$	> 98 (IR)	2050, 2105	—	—	—
XVI	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CD}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	** (IR)	2170	—	—	—
XVIII	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CD}=\text{CH}-\text{Cl}$	** (IR)	2245, 2270	—	—	—
XIX	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CD}-\text{Cl}$	** (IR)	2310	—	—	—
XXII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CD}_3$	> 90 (IR)	2050, 2110, 2220	—	—	—
XXIII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CD}_3$	> 90 (IR, NMR)	2025, 2125, 2230	1.87 ($J = 13$) (CCl_4)	113—114°	112.5—113°

*) Bezogen auf δ (Tetramethylsilan) = 0 ppm.

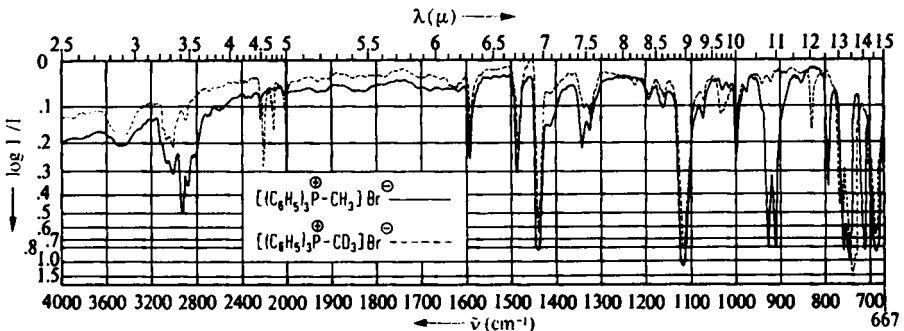
**) Noch keine genauen Angaben möglich.

Beide deuterierten β -Chlor-styrole fallen als Gemische von *cis*- und *trans*-Isomeren an. Sie können, ebenso wie die nichtdeuterierte Verbindung, präparativ-gaschromatographisch in die reinen Isomeren aufgetrennt werden. Die Strukturen lassen sich eindeutig an Hand der Infrarotspektren des deuteriumfreien Isomerenpaares zuordnen. Die *cis*-Verbindungen sind flüchtiger als die *trans*-Verbindungen.

Die Tab. 2 faßt die durch Abwandlung α -deuterierter Phosphoniumsalze hergestellten D-markierten Substanzen zusammen. Die Markierungsstelle ist durch den Syntheseweg eindeutig bestimmt. Die Isotopenreinheit der Verbindungen ließ sich an Hand von IR- und NMR-Spektren jedoch wiederum nur auf einige Prozent genau festlegen. Massenspektrometrische Untersuchungen sollen demnächst scharfe Werte liefern.

DIE INFRAROTSPEKTREN DEUTERierter PHOSPHORORGANISCHER VERBINDUNGEN

Die IR-Spektren α -deuterierter Phosphoniumsalze zeigen bis herab zu einer Wellenzahl von 950/cm das erwartete Aussehen. Die Frequenzen aliphatischer CH-Bindungen um 2950/cm werden im Massenverhältnis langwellig verschoben. Die Phenylfrequenzen und die aromatischen CH-Schwingungen erfahren nur minimale Verschiebungen. Starke Veränderungen der Absorptionsbanden hinsichtlich Lage, Zahl und Intensität werden jedoch zwischen 900 und 700/cm beobachtet¹⁶⁾. Nur die obligate, starke Bande bei 690/cm, die einer nichtebenen Schwingung des Phenylringerüsts zugeordnet wird¹⁷⁾, bleibt von der Deuterierung unbeeinflusst. Nachstehend sind zwei charakteristische Spektren einander gegenübergestellt (Abbild.).



Infrarotspektren (KBr) von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_3]\text{Br}^{\ominus}$ (—) und von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CD}_3]\text{Br}^{\ominus}$ (---)

¹⁶⁾ C. R. HAUSER und Mitarbb. (J. Amer. chem. Soc. **85**, 71, 3491 [1963]) verglichen kürzlich die IR-Spektren des Zimtsäure-äthylesters und zweier anderer α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit denen ihrer α -deuterierten Analogen. Die im langwelligen Gebiet aufgefundenen Abweichungen lassen jedoch nicht sicher erkennen, ob die Absorption der Phenylwasserstoffe verändert worden ist. Wie wir zeigen konnten, bleibt die charakteristische Absorption bei 765 und 690/cm erhalten, wenn im *trans*-Stilben ein Wasserstoff oder beide Wasserstoffe in α -Position durch Deuterium ersetzt werden.

¹⁷⁾ L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., S. 64ff., Methuen, London 1958.

Zur Deutung der Anomalien könnte man eine verschiedenartige Kopplung von Normalschwingungen in der deuterierten und der nichtdeuterierten Substanz diskutieren. Als Kopplungspartner kämen im Bereich unterhalb von 950/cm wohl vor allem eine Valenzschwingung der ganzen Seitenkette gegen das Phosphoratom oder eine Deformationsschwingung der Seitenkette in Frage. Da es sich beide Male nicht um Schwingungen des Wasserstoffatoms handelt, sollte jedoch die Deuterierung keine so starken Kopplungseffekte und damit auch keine so auffälligen Frequenzverschiebungen bewirken können.

Mit höherer Wahrscheinlichkeit lassen sich für die Abweichungen jene Bindungsverkürzungen¹⁸⁾ verantwortlich machen, die CH-Bindungen beim Übergang in CD-Bindungen erfahren. Zwei Beobachtungen aus dem gesamten untersuchten Material sind mit der Annahme eines solchen sterischen Effektes¹⁹⁾ im Einklang:

a) Je voluminöser der phosphorgebundene aliphatische Rest, desto geringer ist der Einfluß der α -Deuterierung auf die Spektren. Bei sekundärem aliphatischem Rest, wie etwa der Isopropylgruppe in IIc, decken sich die Spektren der H- und D-Verbindung oberhalb von 12.5 μ (800/cm).

b) Die Anomalie der Spektren im langwelligen Bereich erstreckt sich auf Derivate des tetraedrischen Phosphors. Außer an Phosphoniumsalzen wird sie an Phosphinoxyden, nicht jedoch an Phosphinen wahrgenommen. Die Spektren von Methyl-diphenyl-phosphin (XXIIa) und [Methyl-d₃]-diphenyl-phosphin (XXII)²⁰⁾ sind zwischen 680 und 850/cm gleich.



Auch die Infrarotaufnahmen tetraedrisch gebauter, phosphorfreier Verbindungen zeigen zwischen 700 und 800/cm keine Übereinstimmung, so diejenigen der zu Ia bzw. IIa isosteren 1.1.1-Triphenyl-äthane XIIa und XII.

Den Herren Direktoren Dr. R. H. GILLETTE und Dr. H. TOMPA, Brüssel, danke ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Großen Dank schulde ich ferner Herrn Prof. Dr. M. VERZELE, Gent, für seine Hilfe bei gaschromatographischen Problemen, Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE, Göttingen, und Herrn Dr. J. DALE, Brüssel, für wertvolle Diskussionen.

¹⁸⁾ A. R. UBBELOHDE, Trans. Faraday Soc. **32**, 525 [1936].

¹⁹⁾ W. LÜTTKE (Liebigs Ann. Chem. **668**, 184 [1963]) wies auf die Bedeutung sterischer Effekte („ortho-CH-Störung“) für die Spektren von *cis*-Äthylenen und *cis*-Azoverbindungen hin.

²⁰⁾ Dargestellt durch Reduktion von [Methyl-d₃]-diphenyl-phosphinoyd (XXIII) mit Lithiumaluminiumhydrid in Benzol.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von ANDRÉ GÉRONDAL)

Analysen wurden von Fräulein D. GRAF ausgeführt. Fluoreszenzspektren wurden von Dipl.-Chemiker F. J. HAFTKA, Massenspektren von Dr. J. BLOCK, Kernresonanzspektren von Dr. J. F. M. OTH, Dipl.-Chemiker R. G. MERÉNYI und Dr. A. MANN SCHRECK, Infrarot- und Ultraviolettspektren unter der Leitung von Dr. H. TSCHAMLER und Dr. G. KÖBRICH aufgenommen.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert. Die synthetisierten deuterierten Substanzen schmelzen in der Mischprobe mit den entsprechenden undeuterierten Verbindungen ohne Depression.

A. Herstellung α -deuterierter Phosphorverbindungen

1. Allgemeine Vorschrift (Austauschversuche)

10 mMol Phosphoniumsalz wurden mit 5 ccm 99.7-proz. D_2O übergossen und in einem gut verschlossenen Kölbchen 30 Min. lang gerührt. Von eventuell ungelöstem Material filtrierte man ab und setzte, im Falle der Verbindungen Ia, Ib und Ie, 0.53 g wasserfreies Na_2CO_3 zu. Für Id, If, Ig, Ih und Ij wurden statt dessen 0.08 g $NaHCO_3$, für Ij, Ik und Il wurde kein Katalysator verwendet. Nach der Zugabe von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ wurde 2 Stdn. gerührt, dann blieb die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur (22°) stehen. War eine Trübung aufgetreten, filtrierte man ab, säuerte mit 2*n* DCl, DBr oder D_3PO_4 (aus D_2O und Benzylchlorid, Benzylbromid bzw. P_2O_5) ganz schwach an, brachte am Rotationsverdampfer zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus Dichlormethan durch Zusatz von heißem Essigester um.

Nach dieser Vorschrift wurden z. B. aus 2.50 g Ig nach einmaliger Kristallisation 2.32 g (93%) IIg erhalten, die bei $260.5\text{--}261.5^\circ$ schmolzen und bei der Mischprobe mit Ig keine Depression ergaben.

$C_{19}H_{15}ClD_2PjCl$ (349.2) Ber. C 65.33 H 4.94 Gef. C 65.39 H 4.94

Struktur und Isotopenreinheit der Phosphoniumsalze II wurden durch Misch-Schmp. mit den zugehörigen I, durch IR- und NMR-Spektroskopie und in einigen Fällen durch C,H-Bestimmungen gesichert. Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen und einmal (Ig, IIg) auch von einer Lösung (CH_2Br_2) aufgenommen. Die protonenmagnetische Resonanz wurde mit einem Varian A 60-Gerät bei 60 MHz in $CHCl_3$ -, D_2O - oder H_2SO_4 -Lösung gemessen. Verglichen mit Chloroform verschoben D_2O und besonders stark H_2SO_4 die NMR-Signale nach höherem Feld. Außerdem wurde in konz. H_2SO_4 bei den Verbindungen IIk und III ein Rücktausch des D gegen H beobachtet. Bei C,H-Analysen deuteriumhaltiger Substanzen wurden die Prozentzahlen stets so berechnet, als würden die Proben ausschließlich zu H_2O , nicht auch zu HOD und D_2O , verbrannt.

2. [*Benzyl- α - d_2*]-triphenyl-phosphoniumchlorid (II*d*) (präparative Menge): 13.8 g (35 mMol) Id wurden durch kurzes Rückflußkochen in 25 ccm eines Gemisches (Volumverhältnis 40 : 60) von D_2O und frisch über $LiAlH_4$ dest. 1.2-Dimethoxy-äthan gelöst. Die Lösung wurde abgekühlt und 3 Stdn. bei 60° gehalten, nachdem man 0.13 g wasserfreies Natriumcarbonat in konz. D_2O -Lösung hinzugefügt hatte. Anschließend wurde mit DCl/ D_2O schwach angesäuert, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand am Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert. Beim Abkühlen der Dichlormethanlösung kristallisierte der größte Teil des Phosphoniumsalzes aus. Zusammen mit dem Anteil, der sich nach Versetzen der Mutterlauge mit heißem Essigester abschied, isolierte man 13.4 g (97%); Schmp. $333\text{--}335^\circ$ (Mischprobe).

Id (X = Br statt Cl) ist in wäßrigem Dimethoxyäthan erheblich weniger löslich als Id. Eine 1.7*m* Lösung von Id (X = Br statt Cl) (4.33 g; 10 mMol) in einer Mischung von je

30 ccm D₂O und 1.2-Dimethoxy-äthan wurde in einem thermostatisierten Wasserbad auf $33 \pm 1^\circ$ gehalten. Durch Zusatz von 0.05 g *Natriumhydrogencarbonat* (0.01 *n*, bez. auf die Gesamtlösung) wurde der H/D-Austausch gestartet. Es wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben herauspipettiert, wie oben behandelt und infrarotspektroskopisch untersucht. Die Halbwertszeit des Austauschs lag bei 15 Min.

In die Phenylkerne wurden keine merklichen Mengen Deuterium eingebaut. *Triphenylphosphinoxid*, aus II d (X = Br statt Cl) im Zuge einer Wittig-Reaktion gewonnen, enthielt laut IR-Spektrum kein Deuterium.

3. [*Isopropyl- α -d*]-*triphenyl-phosphoniumbromid* (IIc): 3.85 g (10 mMol) Ic wurden unter Stickstoff in 25 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan suspendiert, mit 11 mMol ätherischer *Phenyllithium*-Lösung versetzt und 5 Stdn. lang gerührt. Als man 1 ccm 2*n* DBr in D₂O einspritzte, entfärbte sich die intensiv rote Reaktionslösung sofort. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wurde abgesaugt, aus Dichlormethan/Essigester zweimal umkristallisiert und getrocknet. Ausb. 3.38 g (88%) vom Schmp. 239–241° (Mischprobe mit Ic ohne Depression).

4. [*Jodmethyl-d*]-*triphenyl-phosphoniumjodid* (IIi): Auf 15.0 g (28 mMol) Ii goß man 30 ccm D₂O und 350 ccm Pyridin, das über Bariumoxyd entwässert worden²¹⁾ und laut IR-Spektrum homologenfrei war. Das Gemisch wurde möglichst rasch hochgeheizt und 5 Min. unter Rückfluß gekocht (115°). Die dunkelbraune Lösung lief dann ohne Rückstand durch ein Faltenfilter; alles Ii war also gelöst. Pyridin und schweres Wasser wurden abdestilliert, die letzten Reste i. Vak. abgepumpt und das zurückbleibende Phosphoniumsalz in heißem Methanol aufgenommen. Auf Zusatz von Äther kristallisierten 8.8 g Ii (59%) vom Schmp. 231–233° (Mischprobe) aus.

Glatter H/D-Austausch ließ sich auch im Zweiphasensystem erzielen, als man eine heiß-gesätt. Lösung von 1.0 g Ii in 500 ccm Dichlormethan mit 5 ccm 0.1 *n* NaHCO₃ in D₂O versetzte und noch einige Stdn. unter Rückfluß kochte.

B. Wasseranlagerung an *Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid*

[*β -Hydroxy-*n*-propyl*]-*triphenyl-phosphoniumbromid* (V)

a) 4.0 mMol *Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (Im) wurden zusammen mit 0.1 *m* Na₂CO₃ (1.06 g) in 40 ccm H₂O und 60 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan aufgelöst. Nach zweitägigem Belassen bei Raumtemperatur wurde mit konz. *Bromwasserstoffsäure* schwach angesäuert, am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Methylchlorid ausgekocht. Man filtrierte, dunstete das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand zweimal aus Isopropylalkohol: 0.80 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 221–223°. Sie schmolzen in der Mischprobe mit V, hergestellt nach Methode b), ohne Depression.

Ihr Infrarotspektrum stimmt mit dem des Ausgangsmaterials (Im) nicht überein. Im wesentlichen waren folgende Banden (in cm⁻¹) neu hinzugekommen: 820 *m*, 1020 + 1030 *m*, 1075 *m*, 1120, 1315 *m*, 1410 *m*, 3200 *s*.

b) Je 10 mMol *Triphenylphosphin* und *1-Chlor-propanol*-(2) wurden gemeinsam 10 Stdn. lang auf 160° erhitzt. Die noch warme Schmelze ließ man in gesätt. wäßrige *Kaliumbromid*-Lösung einfließen. Das ausgeschiedene, farblose, zähe Öl wurde beim Reiben mit dem Glasstab kristallin. Nach Waschen mit Äther und zweimaligem Kristallisieren aus Isopropylalkohol wog das Produkt 1.38 g (35%) und schmolz bei 221–223°.

C₂₁H₂₂OP]Br (401.3) Ber. C 62.85 H 5.53 Gef. C 63.10 H 5.55

²¹⁾ V. ZEREWITINOFF, Z. analyt. Chem. 50, 683 [1911]; Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2417 [1914].

C. Thermischer Abbau von Phosphoniumsalzen

Methyl-[chlormethyl-d₂]-äther (VI): 44 mMol *Ile* befanden sich in einer Destillationsapparatur, deren Kolben tief in ein Ölbad eintauchte und deren Vorlage mit Eis gekühlt wurde. Die Zersetzung begann bei 195° Badtemperatur. Sie war beendet, als man binnen 15 Min. das Ölbad auf 235° gebracht und 10 Min. lang so belassen hatte. Der aufgefangene *Methyl-[chlormethyl-d₂]-äther (VI)* ging bei nochmaligem Destillieren zwischen 54 und 57.5° über und wog dann 2.57 g (75% d. Th.). Aus dem Rückstand der ersten Destillation isolierte man 9.4 g (80%) *Triphenylphosphin* vom Schmp. 79–81° (aus Äthanol).

Der α -Chlor-äther VI entwickelte bei der Hydrolyse den stechenden Geruch von *Formaldehyd*. Eine andere Probe wurde in absol. Äther so lange mit äther. *Tritylnatrium*-Lösung versetzt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Nach der Hydrolyse wurde der *Methyl-[\beta,\beta,\beta-triphenyl-äthyl-\alpha,\alpha-d₂]-äther (VII)* (Schmp. 135–137°) durch Chromatographie von wenig *Triphenylmethan* (Schmp. 88–89°) und *[p-Benzhydryl-phenyl]-triphenylmethan* (Schmp. 225 bis 228°) abgetrennt. Der α -deuterte Äther VII schmolz mit dem entsprechenden D-freien Äther²²⁾ ohne Depression.

Die Hauptmenge an VI wurde mit einer Lösung von 30 mMol *Triphenylphosphin* in 50 ccm trockenem Benzol vereinigt. Anderntags saugte man den kristallinen Niederschlag ab, löste ihn in Wasser und setzte bis zur gerade alkalischen Reaktion *NaHCO₃* zu. Nachdem auf diese Weise verunreinigendes Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid zerstört worden war, filtrierte man unter Zusatz von Celite[®] ab und brachte das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen; nach Zugabe von heißem Essigester kristallisierten 7.8 g *Ile* vom Schmp. 200–201° (Mischprobe), das sind 76% d. Th., bez. auf eingesetztes *Triphenylphosphin*.

D. Alkalischer Abbau von Phosphoniumsalzen

1. *Methyljodid-d₃*: 8.0 g (15 mMol) *Iii* wurden mit 3 ccm 33-proz. *NaOD/D₂O*-Lösung versetzt. Die sofortige Destillation erbrachte 1.2 g *Methyljodid-d₃ (XI)* (21%).

Nach Aufnehmen von XI in absol. Äther versetzte man einen Teil der Lösung mit *Triphenylphosphin* und erhielt *[Methyl-d₃]-triphenyl-phosphoniumjodid (IIa, J statt Br)* vom Schmp. 189–190° (Mischprobe), das laut IR-Spektrum frei von aliphatischen Wasserstoffen war.

Zu einem anderen Teil der Lösung tropfte man so lange eine Lösung von *Trityllithium*²³⁾, bis dessen tiefrote Farbe bestehen blieb. Es wurde zweimal mit Wasser gewaschen, dann der Äther verjagt und der Rückstand (*Triphenyläthan-d₃*; XII) aus Methanol kristallisiert. Die farblosen Kristalle vom Schmp. 93.5–94° schmolzen mit authent. *Triphenyläthan* ohne Depression.

$C_{20}H_{15}D_3$ (261.4) Ber. C 91.90 H 6.94 Gef. C 91.92 H 7.21

2. *Toluol-\alpha,\alpha,\alpha-d_3 (VIII)*: 8.0 g (20 mMol) *IId* wurden in einem verschlossenen Schliffkolben mit 40 ccm 1*n* *NaOD* in *D₂O* 24 Stdn. lang gerührt, wobei, nach dem Aussehen des Niederschlages zu urteilen, die Umsetzung nach 1 Stde. beendet war. Das gebildete *Toluol-d₃ (VII)* wurde mit Wasserdampf abdestilliert und in einer Mikrobürette aufgefangen; Ausb. 2.1 ccm (93%).

Die abgetrennte Toluolschicht wurde über Natriumdraht getrocknet und erneut destilliert (Sdp. 108–109°). Das IR-Spektrum des Destillats war von dem für *Toluol-\alpha,\alpha,\alpha-d_3* publizierten²⁴⁾ nicht unterscheidbar.

²²⁾ W. SCHLENK und E. BERGMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **464**, 17 [1928].

²³⁾ *Trityllithium*-Lösungen lassen sich leicht bereiten, wenn man eine äther. Phenyllithium-Lösung mit dem gleichen Volumen an 1.2-Dimethoxy-äthan und der äquiv. Menge *Triphenylmethan* versetzt und 5 Min. lang rührt.

²⁴⁾ N. FUSON, C. CARRIGOU-LAGRANGE und M. L. JOSIEN, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 106 [1960].

Die Isotopenzusammensetzung des Produkts wurde im Feldionen-Massenspektrometer an Platinspitzen untersucht⁹⁾. Sieht man davon ab, daß die Masse 96 durch Protoneneinfang ($C_6H_5-CD_3 \cdot H^+$) zustande gekommen sein könnte, dann spricht das Massenspektrum (Tab. 3) für das Vorhandensein realer Mengen Toluol-d₄.

Tab. 3. Massenspektrum des Deuterolyseprodukts von Id

Masse	Intensität rel. Einh.	Intensität % vom Hauptsignal	natürl. Häufigkeit, bez. auf $C_6H_5-CD_3$
92	0.4	0.14	—
93	2.7	0.96	—
94	12.6	4.50	—
95	280.0	100	100
96	29.0	10.35	7.64
97	0.7	0.25	0.251

Im Gegensatz zum Toluol erlaubt das Protonenresonanzspektrum der Benzoesäure deren Wasserstoffatome hinsichtlich ihrer Lage zur Carboxylgruppe deutlich zu unterscheiden. Das Toluol-d₃ wurde mit $KMnO_4$ zu Benzoesäure abgebaut²⁵⁾. Deren NMR-Spektrum stimmte in allen Einzelheiten mit dem authent. Benzoesäure überein.

3. [*Methyl-d*₃]-diphenyl-phosphinoxid (XXIII) und [*Methyl-d*₃]-diphenylphosphin (XXII): 20.0 g (50 mMol) Ia ($X = J$ statt Br) wurden mit 50 ccm 10-proz. NaOD-Lösung in D₂O und 50 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan übergossen, 1 Stde. gerührt und dann 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde 3 mal mit absol. Äther ausgeschüttelt, über Calciumsulfat (Sikkon[®]) getrocknet und zur Trockne gebracht. Man erhielt 5.6 g (51 %) [*Methyl-d*₃]-diphenyl-phosphinoxid vom Schmp. 112.5–113.5° (aus Benzol/Äther; Mischprobe).

Eine Lösung von 5.00 g dieses Produktes in 50 ccm absol. Benzol tropfte man zu 3.8 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Di-n-butyläther, der frisch über $LiAlH_4$ destilliert worden war. Während des Zugebens und noch weitere 4 Stdn. hielt man das Reaktionsgemisch bei 100°. Nach dem Abkühlen wurde das unverbrauchte $LiAlH_4$ mit 20 ccm einer 30-proz. Lösung von NaOD in D₂O zersetzt. Nach 3 maligem Extrahieren mit absol. Äther wurde die Ätherphase getrocknet und das darin gelöste, farblose und übelriechende Öl i. Vak. destilliert. Bei Sdp. 145–146° gingen 2.63 g (57 %) [*Methyl-d*₃]-diphenylphosphin (XXII) über. Anlagerung von Brom und Hydrolyse lieferten das Phosphinoxid (XXIII) zurück.

$C_{13}H_{10}D_3P$ (203.2) Ber. C 76.83 H 6.45 Gef. C 77.00 H 6.54

E. Wittig-Reaktionen

1. *Stilben- α '-d*₂ (XV): Ein Dreihalskolben wurde unter Stickstoff mit 30 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan beschickt. Nach Zugabe von 0.4 ccm Phenyllithium-Lösung war der Gilman-Test positiv, das Solvens daher absolut wasserfrei. Nun trug man 8.7 g (20 mMol) IId ($X = Br$ statt Cl) ein und tropfte zu der heftig gerührten Suspension 23 ccm 0.93 n äther. Phenyllithium-Lösung.

Die ziegelrote Suspension von [*Benzyliden- α '-d*]-triphenyl-phosphoran (IX) wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, während man gleichzeitig trockene Luft hindurchperlen ließ. Das verfärbte Reaktionsgemisch wurde bis zur neutralen Reaktion mit D₃PO₄-Lösung (aus P₂O₅ und D₂O) versetzt. Es wurde zweimal ausgeäthert, die Ätherphase so lange mit feingepulvertem Lithiumjodid gerührt, bis sich alles Triphenylphosphinoxid niedergeschlagen hatte, filtriert,

²⁵⁾ F. ULLMANN und J. BEX UZBACHIAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1798 [1903].

gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 1.42 g *Stilben-a.a'-d₂* (XV, 78%) zurück, das chromatographisch in sein *cis*- und *trans*-Isomeres (Schmp. 0–1° bzw. 121.5–123°) getrennt werden konnte (bas. Al₂O₃, Petroläther mit steigenden Mengen Dichlormethan versetzt, *cis* vor *trans*). Man identifizierte die Isomeren durch Mischproben und IR-Spektren.

2. *Stilben-a-d* (XIII): 20 mMol [*Benzyliden-a-d*]-triphenyl-phosphoran (IX) wurden, wie oben beschrieben, dargestellt und mit 2.20 g (21 mMol) *Benzaldehyd* versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und lieferte nach Aufarbeitung 3.26 g (90%) *Stilben-a-d* (XIII). Die *trans*-Form vom Schmp. 123–125° (Mischprobe, IR-Spektrum) dominierte im Isomerengemisch.

3. [*Benzyliden-a-d*]-*anilin* (XVI): 20 mMol [*Benzyliden-a-d*]-triphenyl-phosphoran (IX) wurden bei –30 bis –20° mit einer Lösung von 2.2 g (20 mMol) *Nitrosobenzol* in 20 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann nahezu bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand zwischen Wasser und Äther verteilt und die organische Phase mit Lithiumjodid behandelt. [*Benzyliden-a-d*]-*anilin* (XVI) blieb nach dem Abdunsten des Äthers als Öl zurück. Es wurde nach zweimaligem Kristallisieren aus Methanol in farblosen Blättchen vom Schmp. 52.5 bis 53.5° (Mischprobe) erhalten. Reinausb. 2.3 g (63%).

4. β -*Chlor-styrol- β -d* (XIX): Zur Darstellung des [*Chlormethylen-d*]-triphenyl-phosphorans legte man wieder das Solvens (50 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan) vor, fügte 0.5 ccm Phenyllithium-Lösung hinzu und überzeugte sich durch einen positiven Gilman-Test, daß das System wasserfrei war. Jetzt trug man 12.2 g (35 mMol) *IIg* ein und tropfte binnen 1/2 Stde. allmählich die äquiv. Menge an *Phenyllithium* ein (46 ccm 0.77*M* äther. Lösung). Hielt man dabei das Reaktionsgemisch ständig bei –25°, dann fiel das [*Chlormethylen-d*]-triphenyl-phosphoran nicht, wie bisher beschrieben¹⁵), als rote, sondern als eigelbe Suspension an. Sie wurde noch 1 Stde. gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Jetzt ließ man 5.5 g (52 mMol) *Benzaldehyd*, gelöst in 10 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan, einfließen, worauf sich das Gemisch fast schlagartig entfärbte. Nach 1 Stde. bei Raumtemperatur wurde ein großer Teil der Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und zweimal ausgeäthert. Aus den vereinigten Ätherextrakten beseitigte man das Triphenylphosphinoxid durch Adduktbildung mit *Lithiumjodid*, schüttelte nicht umgesetzten Benzaldehyd zweimal mit je 20 ccm techn. Hydrogensulfatlauge heraus, wusch mit Wasser und trocknete mit Calciumsulfat. Bei der Destillation gingen beim Sdp.₈ 72–76° 3.95 g eines farblosen Öles (83% β -*Chlor-styrol- β -d*) über, das laut Gaschromatogramm (2m Apiezonfett L, 25% auf Chromosorb, 178°, 1.7 atü He) zwei Stoffe in ungefähr gleichen Mengen enthält. Der flüchtigere zeigte an mehreren Säulen die gleiche Retentionszeit wie *cis- β -Chlor-styrol*; der schwerer flüchtige Stoff entsprach dem *trans*-Isomeren.

Das IR-Spektrum des Gemisches ist durch folgende Banden gekennzeichnet (in cm⁻¹): 660 s, 694 s, 710 s, 758 s, 770 s, 803 m, 888 m, 920 s, 952 m, 970 s, 1030 m, 1080 m, 1280 s, 1450 s, 1490 s, 1610 s, 2310 m, 3050 + 3080 m.

C₈H₆ClD (139.6) Ber. C 68.83 H 5.05 Gef. C 68.94 H 5.39

Die Isomeren können *präparativ-gaschromatographisch* getrennt werden. Es wurde ein Aerograph „Autoprep A-700“ (Wilkins Instrument & Research, Inc.) verwendet. Die 6 m lange und 0.7 cm weite Trennsäule war mit Butandiolsuccinat (35% auf Chromosorb W) gefüllt und wurde bei 180° mit Wasserstoff als Trägergas (200 ccm/Min.) und mit 0.175 ccm Einspritzungen betrieben. Zwecks Zuordnung der synthetisierten, markierten β -Chlor-styrole wurde eine größere Portion D-freies β -Chlor-styrol in *cis*- und *trans*-Produkt aufgetrennt.

cis-C₈H₇Cl (138.6) Ber. C 69.33 H 5.09 Gef. C 69.55 H 5.23

IR-Spektrum (in cm⁻¹): 658 m, 690 s, 720 s, 772 s, 845 s, 912 + 926 m, 1030 m, 1075 m, 1175 m, 1345 s, 1445 s, 1490 s, 1615 s, 3030 + 3070 m.

trans-C₈H₇Cl (138.6) Gef. C 69.31 H 5.34

IR-Spektrum (in cm⁻¹): 690 s, 738 s, 812 s, 855 s, 935 s, 1070 w, 1240 m, 1445 m, 1495 m, 1605 s, 3030 + 3070 m.

trans-β-Chlor-styrol ist IR-spektroskopisch dem *trans*-β-Methoxy-styrol und dem *trans*-β-Methylmercapto-styrol sehr ähnlich, wie auch die drei entsprechenden *cis*-Olefine im IR-Spektrum weitgehend übereinstimmen.

5. *β*-Chlor-styrol-*α*-*d* (XVIII): Eine Suspension von 247 mMol *Chlormethylen-triphenylphosphoran* wurde aus 52 g *Ig* und der äquiv. Menge äther. *Phenyllithium*-Lösung in 200 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan bei -20° hergestellt und mit 10 g (94 mMol) *Benzaldehyd-α-d* versetzt. Man ließ über Nacht stehen, hydrolysierte mit 25 ccm 2*n* D₃PO₄ und arbeitete dann wie oben auf. Es fielen 9.4 g (73%) *β*-Chlor-styrol-*α*-*d* (XVIII) vom Sdp.₁₀ 75–80° an, die wieder aus einem Gemisch mit ungefähr gleichen Anteilen des *cis*- und *trans*-Isomeren (Mischgaschromatogramm mit authent. *cis*- bzw. *trans*-β-Chlor-styrol) bestanden.

C₈H₆ClD (139.6) Ber. C 68.83 H 5.05 Gef. C 68.88 H 5.22

IR-Spektrum (in cm⁻¹): 650 m, 692 s, 770 s, 830s, 918 m, 980 s, 1256 m, 1325 m, 1450 s, 1500 s, 1605 s, 2245 + 2270 w, 3050 + 3100 m.

6. *Benzaldehyd-α-d* (XIV)

a) 20 mMol [*Benzyliden-α-d*]-*triphenyl-phosphoran* (IX) wurden, wie oben beschrieben, mit *Nitrosobenzol* zu *Benzyliden-α-d-anilin* umgesetzt und das Rohprodukt mit 2*n* H₂SO₄ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Den entstandenen *Benzaldehyd-α-d* destillierte man dann mit Wasserdämpfen über, ätherte aus und isolierte aus der Ätherschicht 1.39 g (66%) vom Sdp.₈ 55–58°.

b) 94 g (0.81 Mol) *Trifluor-chlor-äthylen* wurden in einer weiten, einseitig verschlossenen Glasröhre kondensiert und mit 85 g (0.83 Mol) vorgekühltem *Phenylacetylen* versetzt. In einem 1-*l*-Autoklaven erhitzte man das Gemisch 20 Stdn. auf 120°, wobei der Druck von anfänglich 18 atü auf 15 atü sank. Vakuumdestillation lieferte 106 g (60%) *3.4.4-Trifluor-3-chlor-1-phenyl-cyclobuten-(1)*. Dessen Hydrolyse mit heißer konz. Schwefelsäure führte in 71-proz. Ausb. zum *1-Phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)*²⁶ (XVII) vom Schmp. 152–153°.

In einem Schliffkölbchen wurden 13.30 g (84 mMol) davon mit 66 ccm *Deuteriumoxyd*, in dem 2.33 g (100 mMol) *Natrium* aufgelöst worden waren, übergossen und mit freier Flamme erhitzt. Gemeinsam mit Wasser ging *Benzaldehyd-α-d* über, der in Äther aufgenommen und bei Sdp.₈ 55–57° rektifiziert wurde. Ausb. 2.94 g (33%, bez. auf XVII).

²⁶ E. J. SMUTNY, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1793 [1960].