

Jochen Wulff¹⁾ und Rolf Huisgen

Reaktionen der Methylene phosphorane mit weiteren 1.3-Dipolen sowie mit Styroloxid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Oktober 1968)

Die Umsetzung von Alkoxy-carbonylmethylen-triphenylphosphoranen mit Nitriliminen bleibt auf der Stufe der offenkettigen 1:1-Addukte (formale Acylierungsprodukte) stehen, die thermisch unter Triphenylphosphinoxid-Eliminierung Pyrazole liefern. — Ein mesoionisches Oxazolone reagiert als Acylaminoketen mit Benzyliden-triphenylphosphoran zum Acylaminallen. — Styroloxid tritt mit Methylen- und Isopropyliden-triphenylphosphoran zu 1.2P^V-Oxaphospholidinen zusammen, deren Thermolyse untersucht wird.

Aus den Cycloadditionen der Nitriloxide²⁾ und Nitrone³⁾ an Methylene phosphorane gehen Dihydro- und Tetrahydro-1.2.5P^V-oxazaphosphole hervor. In beiden Fällen wird die energetisch begünstigte P—O-Bindung geschlossen. Werden auch noch 5gliedrige P^V-Heterocyclen gebildet, wenn die neue σ -Bindung des Phosphors eine P—N- oder P—C-Bindung ist? Einige Versuche mit anderen 1.3-Dipolen lehren, daß dies nicht mehr der Fall ist.

A. Nitrilimine

Äthoxy-carbonylmethylen-triphenylphosphoran (**3**) nahm *N*-Phenyl-*C*-acetyl-nitrilimin (**1**), aus Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid mit Triäthylamin in Benzol in situ freigesetzt, bei Raumtemperatur auf. Das zu 40% isolierte farblose 1:1-Addukt **9** zeigt das ³¹P-Signal (CDCl₃) bei -17.7 ppm, also im Bereich der Methylene phosphorane⁴⁾; pentakovalente P-Verbindungen weisen hohe positive chemische Verschiebungen auf. Die infrarote Esterbande bei 1618/cm beweist, daß die für **3** typische Konjugation in **9** erhalten geblieben ist; die Carbonylschwingung der Acetylgruppe tritt bei 1659/cm, also ebenfalls bei niedriger Wellenzahl auf. Die Chloroformlösung von **9** läßt bei 3240/cm eine NH-Bande erkennen. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) findet man das Methyl-Singulett des Acetyls bei τ 7.95 und das breite NH-Signal bei 0.82.

Auch die Thermolyse von **9** bei 150° erfolgte nicht über ein P^V-Cycloaddukt; es wurden 98% Triphenylphosphinoxid und 71% 5-Äthoxy-1-phenyl-3-acetylpyrazol (**6**) isoliert. Die Cycloaddition des Nitrilimins **1** an Keten-diäthylacetal,

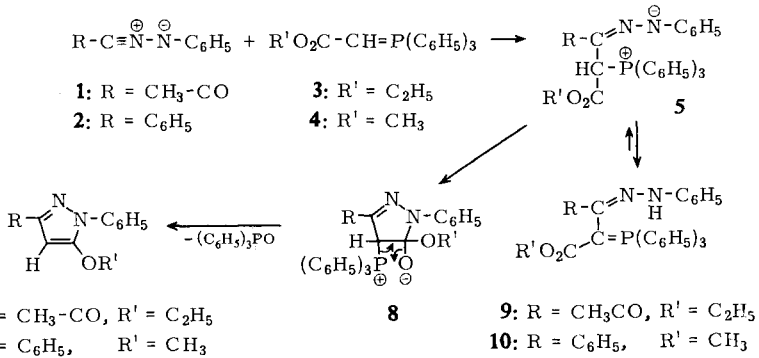
¹⁾ Aus der Dissertat. J. Wulff, Univ. München 1968.

²⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. 102, 1833 (1969), vorstehend

³⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. 102, 746 (1969).

⁴⁾ A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 85, 2790 (1963).

gefolgt von spontaner Äthanol-Abspaltung, bot einen unabhängigen Weg zu **6**; die Orientierung bei der Nitrilimin-Anlagerung an Ketenacetale wurde früher dargetan⁵⁾.



Hydrazone von β -Keto-carbonsäureestern — **9** ist ein solches — pflegen leicht Alkohol unter Schließung des Pyrazolon-Ringes abzugeben. Wenn diese Reaktion, die von der Zwischenstufe **8** aus erfolgen könnte, völlig unterdrückt wird, muß dafür wohl die Bildungstendenz des Triphenylphosphinoxids verantwortlich sein. Den Ablauf formuliert man am besten über das Primäraddukt **5**; auf dem Wege über **8** zu **6** wird möglicherweise ein 1.2-Oxaphosphetan-Abkömmling als weitere Zwischenstufe passiert. Zu einem ähnlichen Ringschluß unter Eliminierung von Triphenylphosphinoxid kommt es bei der Umsetzung von Acylmethylen-triphenylphosphoranen mit organischen Aziden⁶⁾.

Eine analoge Umsetzung des Diphenylnitrilimins (**2**) mit Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (**4**) erbrachte 71 % des wiederum offenkettigen Addukts **10**; die spektralen Daten stimmen mit dieser Struktur überein. Die 150°-Spaltung in 5-Methoxy-1.3-diphenyl-pyrazol (**7**) und Triphenylphosphinoxid unterstreicht diese Analogie.

B. 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxid

Das mesoionische Oxazolium **11a** geht als aromatisches Azomethin-ylid 3+2-Cycloadditionen an CC-7,⁸⁾ und Heteromehrfachbindungen⁹⁾ ein. In der ringoffenen Form als Acylamino-keten **11b** tritt das Mesoion mit den CN-Doppelbindungen der Azomethine und der Carbodiimide in 2+2-Cycloadditionen zusammen¹⁰⁾.

Aus der Reaktion von **11** mit Benzyliden-triphenylphosphoran (**12**) in siedendem Benzol isolierte man 85 % Triphenylphosphinoxid und 61 % einer Verbindung C₂₃H₁₉NO, deren IR-Spektrum bei 1648/cm die Amid-I-Bande aufweist. Das NMR-Singulett bei τ 3.69 könnte dem Vinylproton in **15** entsprechen. Im Einklang mit der

⁵⁾ R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] **17**, 3 (1962).

⁶⁾ G. R. Harvey, J. org. Chemistry **31**, 1587 (1966).

⁷⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer und F. C. Schaefer, Angew. Chem. **76**, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 135 (1964).

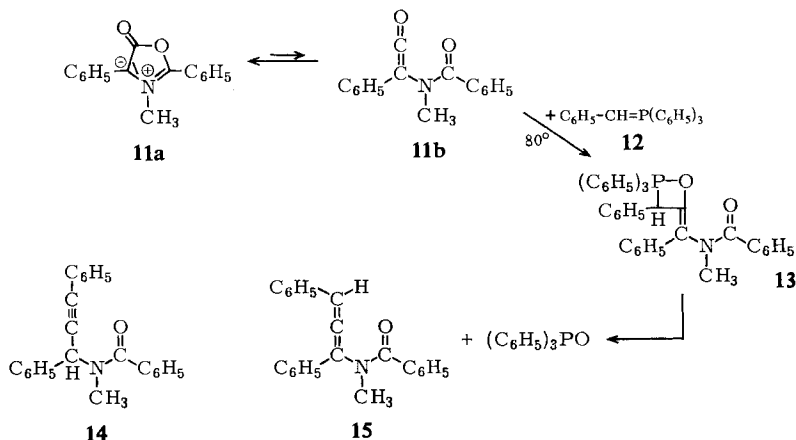
⁸⁾ H. Gotthardt, R. Huisgen und F. C. Schaefer, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 487.

⁹⁾ R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer, H. Gotthardt und E. Brunn, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1809.

¹⁰⁾ R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer und R. Knorr, Angew. Chem. **79**, 321 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 367 (1967).

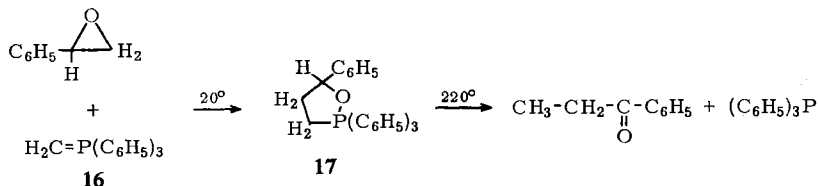
Allen-Struktur **15** befindet sich die saure Hydrolyse, die Benzalacetophenon, Benzoesäure und Methylamin ergab. Zu einem gewissen Vorbehalt zwingt uns, daß die infrarote Allenbande bei 1950/cm recht intensitätsarm ist. Die Valenzschwingung eines Acetylsystems — für das isomere **14** um 2200/cm zu erwarten — ist nicht vorhanden.

Der Ablauf entspricht somit einem der ersten Beispiele der Carbonyl-Olefinierung; *Staudinger* und *Lüscher*¹¹⁾ erhielten Tetraphenyl-allen aus Diphenylketen und Diphenylmethylen-triphenylphosphoran.



C. Styroloxid

Die Umsetzung mit Methylenphosphoranen gibt in Abhängigkeit von den Substituenten verschiedene Produkte. Mit **3** trat Styroloxid bei 170° zu 30% 2-Phenyl-cyclopropan-carbonester zusammen¹²⁾, während mit Benzyliden-triphenylphosphoran bei 150° fast nur *cis*-1.3-Diphenyl-propen erhalten wurde¹³⁾. Mit Methyl-äthyl-phenyl-benzyliden-phosphoran schließlich isolierte man ein Zwitterion, das bei 200° in Benzylacetophenon überging¹⁴⁾. *Trippett*¹⁵⁾ formulierte alle drei Reaktionen über ein offenkettiges zwitterionisches Addukt und ein hypothetisches 1.2P^V-Oxaphospholidin als Zwischenstufen.



Aus Styroloxid und Methylen-triphenylphosphoran (**16**) in Äther bei Raumtemperatur erhielten wir 71% eines farblosen Cycloaddukts, dessen $\delta^{31}\text{P} = +55.2$ ppm (Benzol) pentavalenten Phosphor anzeigt. Daß das tert. Ringproton (5-H) im NMR-Spektrum (CDCl_3) ein Doppeldublett bei $\tau 5.70$ verursacht, also bei viel

¹¹⁾ G. Lüscher, Dissertat., ETH Zürich 1922.

¹²⁾ D. B. Denney, J. J. Vill und M. J. Boskin, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3944 (1962).

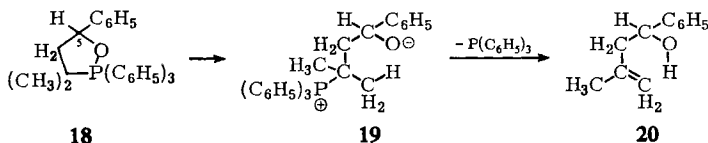
¹³⁾ E. Zbiral, Mh. Chem. **94**, 78 (1963).

¹⁴⁾ W. E. McEwen und A. P. Wolf, J. Amer. chem. Soc. **84**, 677 (1962).

¹⁵⁾ S. Trippett, Quart. Reviews (chem. Soc., London) **17**, 406, 426 (1963).

tieferem Feld auftritt als die Multipletts der 3- und 4-Methylen-Gruppe (τ um 8.35 und 7.30), ist nur mit **17** vereinbar, nicht aber mit dem Orientierungsisomeren mit 4-ständigem Phenyl. Die Vakuum-Thermolyse von **17** bei 220° erbrachte 60% Propiophenon neben Triphenylphosphin. Eine 1.3-H-Verschiebung bietet die einfachste Erklärung.

Die Bildung des Propiophenons entspricht der oben erwähnten des Benzylacetophenons¹⁴⁾. Wir halten es für möglich, daß *McEwen* und *Wolf*¹⁴⁾ nicht ein offenkettiges Betain, sondern bereits das 1.2P^V-Oxaphospholidin pyrolysierten.



Die analoge Umsetzung des Isopropyliden-triphenylphosphorans mit Styroloxid in siedendem Benzollieferte 49% des Cycloaddukts **18**, dessen ³¹P-Verschiebung +49.2 ppm (Benzol) beträgt. Das Doppeldublett für das 5-H im NMR-Spektrum (CDCl₃) bei τ 5.08 legt die Kopplung Null mit dem Phosphor nahe; dagegen zeigen die Methylsignale eine ³¹P-Kopplung von 18.5 bzw. 18.9 Hz.

Bei 200° spaltete **18** in Triphenylphosphin und 82% einer Verbindung C₁₁H₁₄O, in der wir aufgrund des NMR-Spektrums (CDCl₃) das 4-Hydroxy-2-methyl-4-phenylbuten-(1) vermuten. Es ist nur noch *ein* Methylsignal vorhanden, das mit ca. 1.5 Hz – vermutlich long range-Kopplung mit einem Vinylproton – aufgespalten ist. Die gesättigte Methylengruppe erscheint als etwas verbreitertes Dublett mit $J_{34} = 6.8$ Hz; die beiden Methylen-H sind also trotz des benachbarten Asymmetriezentrums (zufällig) magnetisch äquivalent. Das Triplett für das 4-H mit $J = 6.8$ Hz bei τ 5.31 wird teilweise von den Signalen der Vinylprotonen überdeckt. Das scharfe OH-Signal bei τ 7.16 verschwindet in Dimethylsulfoxid-d₆-Lösung im Untergrund.

Als weiteren neuen Zerfallsweg des Epoxid-Addukts postulieren wir eine PO-Heterolyse zu **19**, das nun eine intramolekulare E₂-Eliminierung über einen 6gliedrigen cyclischen Übergangszustand erleidet. Diese Möglichkeit scheint energetisch günstiger zu sein als die bei der **17**-Pyrolyse auftretende 1.3-H-Verschiebung.

Nach Abschluß unserer Untersuchung erschienen zwei Berichte über 1.2-Oxaphospholidine. *Hands* und *Mercer*¹⁶⁾ behandelten [3-Hydroxypropyl]-triphenylphosphoniumjodid mit Natriumhydrid und gelangten zu 2.2.2-Triphenyl-1.2P^V-oxaphospholidin; dessen Thermolyse bei 300° – ein interessanter Unterschied zum Verhalten von **17** – ist nicht mit Phosphin-Ablösung verbunden. Vielmehr [trat 3-Phenoxypropyl]-diphenyl-phosphin auf. *Bestmann Denzel* und *Kunstmann*¹⁷⁾ isolierten 5gliedrige Cycloaddukte aus Cyclopropyliden-triphenylphosphoran mit Cyclohexen- bzw. Styroloxid.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung des Forschungsprogramms. Herrn *H. Huber* schulden wir für seine Hilfe bei den Spektralmessungen, Herrn Dr. *H. Brecht*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, für die Aufnahme der ³¹P-Spektren besten Dank.

¹⁶⁾ A. R. Hands und A. J. C. Mercer, J. chem. Soc. [London] C 1967, 1099.

¹⁷⁾ H. J. Bestmann, T. Denzel und R. Kunstmann, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2895.

Beschreibung der Versuche

[3-Oxo-2-phenylhydrazono-1-äthoxycarbonyl-butylden]-triphenylphosphoran (**9**): 3.48 g (10.0 mMol) Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (**3**)¹⁸ und 1.97 g (10.0 mMol) Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid¹⁹ wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in 200 ccm Benzol bei 20° mit 3.03 g (30 mMol) Triäthylamin 6 Stdn. gerührt; 1.21 g (88 %) Triäthylammoniumchlorid filtrierte man ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man aus Äther 2.01 g (40 %) mit Zers.-P. 136–138°; aus Äthanol umgelöst, Zers.-P. der blaßgelben Prismen 138–139°.

IR (KBr): C=O 1618, 1659; Aromatenbande 1598 stark; 1508 vielleicht C=N mit hohem Einfachbindungscharakter; arom. CH-Wagging 695, 719, 749/cm.

NMR (CDCl₃): vgl. S. 1841, CH₂ q τ 6.07 und CH₃ t 9.17 mit *J* = 7.0 Hz, 20 arom. H m 2.0–3.2.

C₃₁H₂₉N₂O₃P (508.5) Ber. C 73.22 H 5.75 N 5.51 Gef. C 73.29 H 5.94 N 5.63

Thermolyse von 9: 800 mg (1.57 mMol) **9** wurden 10 Min. im 150°-Bad erhitzt. Nach Erkalten blieben beim Anreiben mit Äther 360 mg Triphenylphosphinoxid ungelöst, Schmp. 146–152° (Mischprobe, IR); beim Aufnehmen des Ätherrückstandes in Petroläther (40–60°) fielen weitere 70 mg an, zusammen 98%. Aus der eingeengten Petrolätherlösung kristallisierten im Kühlschrank 165 + 75 mg (71 %) 5-Äthoxy-1-phenyl-3-acetyl-pyrazol (**6**); farblos, Schmp. 59–60° (Petroläther).

IR (KBr): C=O 1687 (aromat. Keton), Aromatenbanden 1505, 1565, 1597; C–O 1260/cm.

NMR (CDCl₃): Keton-CH₃ s τ 7.40, 4-H s 3.82, OC₂H₅ q 5.79 und t 8.57 mit *J* = 7.0 Hz.

Unabhängige Synthese des 5-Äthoxy-1-phenyl-3-acetyl-pyrazols (6): 1.00 g (5.1 mMol) Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid und 1.16 g (10.0 mMol) Keten-diäthylacetal rührte man in 100 ccm Benzol mit 10 mMol Triäthylamin 20 Stdn. bei Raumtemp.; nach Absaugen des Amin-hydrochlorids und Abdampfen des Solvens gingen bei 140–150°/0.001 Torr 730 mg gelbes Öl über, aus dem mit Petroläther (40–60°) 610 mg (56 %) farblose Kristalle isoliert wurden, Schmp. 59–60°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich dienen der Identifizierung mit obigem **6**-Präparat.

[2-Phenylhydrazono-2-phenyl-1-methoxycarbonyl-äthyliden]-triphenylphosphoran (**10**): 2.31 g (10.0 mMol) Benz-phenylhydrazid-chlorid⁵ und 3.34 g (10.0 mMol) Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (**4**)¹⁸ bewahrte man mit 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin in 100 ccm Benzol 2 Tage bei Raumtemp. auf; 1.12 g (82 %) Triäthylammoniumchlorid. Anreiben des braunen Eindampfrückstands mit Äther gab 3.26 g + 0.51 g (71 %) farbloser Kristalle mit Zers.-P. 140–143°. Aus Chloroform/Äthanol Prismen mit Zers.-P. 149°.

IR (KBr): Ester-C=O 1625, C=N 1528; Benzolbanden 1603 und 1501 stark; C–O 1267; arom. CH-Wagging 692, 715, 746, 758/cm.

³¹P-NMR (CHCl₃): –15.4 ppm. — ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s τ 6.51.

C₃₄H₂₉N₂O₂P (528.6) Ber. C 77.26 H 5.53 N 5.30 Gef. C 76.88 H 5.62 N 5.18
Mol.-Gew. 548 (osmometr. in Chloroform)

Thermolyse von 10: Nach 5 min. Erhitzen von 1.00 g (1.89 mMol) **10** auf 150° rieb man die erkaltete Schmelze mit Äther an: 392 mg (74 %) Triphenylphosphinoxid, Schmp. 149–153°

¹⁸ O. Isler, H. Gutmann, M. Montaron, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. chim. Acta **40**, 1242 (1957).

¹⁹ P. W. Neber und H. Wörner, Liebigs Ann. Chem. **526**, 173 (1936).

(Mischprobe). Aus dem Mutterlaugen-Rückstand erhielt man mit Äthanol 175 mg (37%) 5-Methoxy-1.3-diphenyl-pyrazol (7); Schmp. 85–87°. Aus Äthanol farblose, bei 87–88° schmelzende Nadeln.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.03, 4-H s 4.00.

C₁₆H₁₄N₂O (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 77.08 H 5.88 N 11.26
Mol.-Gew. 256 (osmometr. in Chloroform)

1-[N-Benzoyl-methylamino]-1.3-diphenyl-allen (15): Die Suspension von 1.26 g (5.0 mMol) 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxid⁷⁾ in 25 ccm 0.19 m benzol. Benzyliden-triphenylphosphoran (12)²⁰⁾ (4.75 mMol) wurde 30 Min. unter Stickstoff rückflußgekocht. Die gelbbraune Lösung engte man am Rotationsverdampfer ein, nahm in Methanol auf und isolierte 860 + 75 mg (61%) mit Schmp. 143–144°; aus Methanol farblose, bei 144° schmelzende Prismen.

IR (KBr): Amid-C=O 1648; Benzolbanden schwach 1594, 1580, 1602; Allenbande 1950 schwach; arom. CH-Wagging 692, 701, 723, 752, 764/cm. IR (CCl₄): C=O 1652, Allen-C=C 1941/cm schwach.

NMR (CDCl₃): NCH₃ s τ 6.66, Vinyl-H s 3.69, 15 arom. H m 2.35–3.20.

C₂₃H₁₉NO (325.4) Ber. C 84.89 H 5.89 N 4.30
Gef. C 85.07 H 5.99 N 4.43 Mol.-Gew. 313 (osmometr. in Aceton)

Der Rückstand der methanol. Mutterlauge gab mit Äther 1.12 g (85%) Triphenylphosphin-oxid, Schmp. 151–154° (Mischprobe, IR).

Saure Hydrolyse von 15: 600 mg (1.84 mMol) 15 erhitzte man in 15 ccm Dioxan und 5 ccm 2n HCl 4 Stdn. auf dem Dampfbad, verdünnte mit 200 ccm Wasser, ätherte aus und destillierte den Rückstand der Ätherphase. Aus dem bei 100–130°/0.1 Torr übergehenden Anteil kristallisierten mit Äther 43 mg (19%) Benzoesäure. Die Fraktion 130–150°/0.001 Torr gab aus wenig Petroläther (40–60°) 187 mg Benzalacetophenon mit Schmp. 52–55°; aus der Mutterlauge weitere 61 mg, zusammen 65%. Mischprobe und IR-Vergleich mit authent. Präparat. Beim Alkalischemachen der salzsauren Phase trat Methylamin-Geruch auf.

2.2.2.5-Tetraphenyl-1.2P^V-oxaphospholidin (17): Die Lösung von 1.50 g (12.5 mMol) Styroloxid in 100 ccm äther. 0.091 m Methylen-triphenylphosphoran²⁰⁾ (16) (9.1 mMol) bewahrte man unter Stickstoff im Schlenk-Rohr 4 Tage bei Raumtemp. auf, verdampfte den Äther und kristallisierte aus Aceton: 2.56 g (71%) farblose Prismen, Schmp. 143–144° (Aceton).

IR (KBr): C–O 1056, arom. CH-Wagging 694, 699, 719, 742/cm.

NMR (CDCl₃): 5-H dd τ 5.70 mit $J_{45}(\text{cis}) = 10.0$ und $J_{45}(\text{trans}) = 5.3$ Hz, keine Koppung des 5-H mit ³¹P; 2 CH₂ m 6.9–7.7 und 7.8–8.6; 20 arom. H m 2.35–3.07.

C₂₇H₂₅OP (396.5) Ber. C 81.80 H 6.36
Gef. C 82.04 H 6.46 Mol.-Gew. 406 (osmometr. in Chloroform)

Thermolyse von 17: 2.35 g (5.9 mMol) 17 wurden 10 Stdn. auf 220–230° unter 12 Torr erhitzt. Erneute Destillation brachte 490 mg (60%) Propiophenon, IR-identisch mit authent. Präparat. NMR (CDCl₃): CH₂ q τ 7.07 und CH₃ t 8.82 mit $J = 7.2$ Hz; ca. 15% Verunreinigungen. Das Propiophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon], Schmp. 186°, wurde mit authent. Material identifiziert.

Aus dem bei 150–180°/0.001 Torr übergehenden Anteil schied man mit wenig Äthanol 630 mg (40%) Triphenylphosphin, Schmp. 76–78° (Mischprobe, IR) ab.

²⁰⁾ G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958); H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583 (1965).

3.3-Dimethyl-2.2.2.5-tetraphenyl-1.2P^V-oxaphospholidin (18): Beim 48 stdg. Rückflußkochen von 2.60 g (21.6 mMol) *Stryroloxid* mit 100 ccm benzol. 0.14 m *Isopropyliden-triphenylphosphoran*²⁰⁾ (14.0 mMol) unter Stickstoff hellte sich die dunkelrote Lösung stark auf; völlige Entfärbung bei Luftzutritt. Nach Abrotieren des Benzols rieb man mit Äther an und isolierte 1.63 g **18** mit Zers.-P. 158–160°; aus der Mutterlauge mit Aceton weitere 1.30 g, zusammen 49%. Farblose Prismen vom Zers.-P. 163–164° (Aceton).

NMR (CDCl₃): 5-H dd τ 5.06 mit $J_{45(cis)} = 8.9$ und $J_{45(trans)} = 7.0$ Hz; 3-CH₃ (A) d 8.43 mit $J = 18.5$ Hz und 3-CH₃ (B) d 9.01 mit 18.9 Hz; 4-H₂ m 7.4–8.2; 20 arom. H m 2.3–3.3.

C₂₉H₂₉OP (424.5) Ber. C 82.05 H 6.89

Gef. C 82.26 H 7.07 Mol.-Gew. 431 (osmometr. in Chloroform)

Thermolyse von 18: 1.50 g (3.54 mMol) **18** erhitzte man 1 Stde. unter 12 Torr auf 200°; dabei gingen 470 mg (82%) *4-Hydroxy-2-methyl-4-phenyl-buten-(1)* (**20**) als farbloses Öl über. Die Analysenprobe wurde 3 mal bei 95–100° (Bad)/12 Torr redestilliert.

IR (KBr): O–H (assoz.) 3360, C=C 1641, =CH₂ Wagging 990 stark, arom. CH-Wagging 696, 755/cm.

NMR (CDCl₃): CH₃ d τ 8.32 mit $J \approx 1.5$ Hz; 3-CH₂ d 7.65 mit $J_{34} = 6.8$ Hz, 4-H t 5.31; OH s 7.16; C₆H₅ s 2.73. NMR (CD₃SOCD₃): CH₃ s τ 8.28, 3-CH₂ d 7.65 mit $J_{34} = 7.0$ Hz, kein OH.

C₁₁H₁₄O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.28 H 8.73

Aus dem Destillationsrückstand kristallisierten mit wenig Äthanol 735 mg (79%) *Triphenylphosphin*, Schmp. 77–78° (Misch-Schmp.).

[464/68]