

Karl Dimroth und Heinz Thomas<sup>1)</sup>

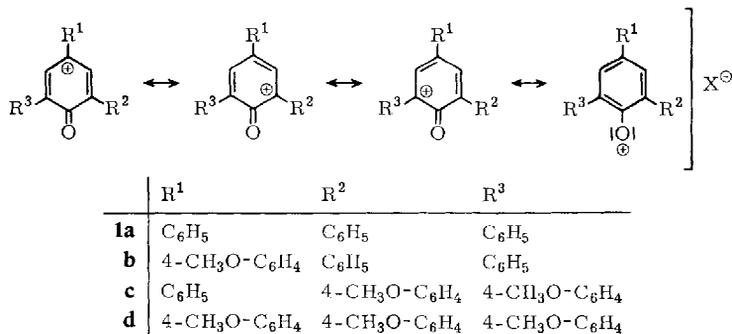
## Untersuchungen mit Triaryl-phenoxy-Kationen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 7. Mai 1969)

Die Tetrafluorborate der Triaryl-phenoxy-Kationen werden einerseits leicht in einer zwei-stufigen Reduktion über ihre beständigen Radikale zu den Phenolen reduziert, andererseits vermögen sich Nucleophile an den C-Atomen 4 und 2 bzw. 6, wie auch am O-Atom zu addieren. Der Einfluß verschiedener Nucleophile auf das Verhalten bei der Addition wird näher untersucht.

Wie vor kurzem berichtet<sup>2)</sup>, reagieren die tiefblauen Tetrafluorborate der Phenoxy-Kationen **1a**–**d** mit Nucleophilen rasch unter Entfärbung. Sie addieren, wie wir jetzt gefunden haben, verschiedene Nucleophile an verschiedenen Positionen: am C-4, C-2 bzw. C-6 sowie am O-Atom.



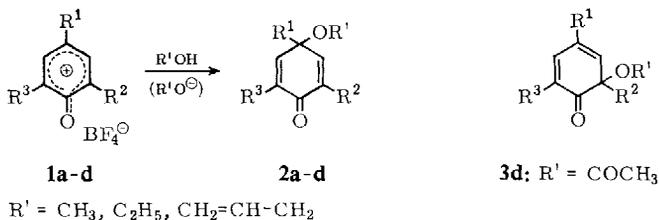
### 1. Umsetzung mit Alkoholen bzw. Alkoholaten

Bei der Reaktion der Salze **1a**–**d** in Benzol oder Methylenchlorid mit Alkoholen oder Natriumalkoholaten erhält man in allen von uns untersuchten Fällen eine glatte Addition an C-4 zu den entsprechenden 4-Alkoxy-4-aryl-cyclohexadien-(2.5)-onen (**2**). Ihre Konstitution ergibt sich aus den gleichartigen Eigenschaften der Verbindungen, die auch aus den 2.4.6-Triaryl-phenolen entstehen, wenn man sie in Gegenwart von Alkoholen oxydiert<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Thomas, Dissertat., Univ. Marburg 1968.

<sup>2)</sup> K. Dimroth, W. Umbach und H. Thomas, Chem. Ber. **100**, 132 (1967).

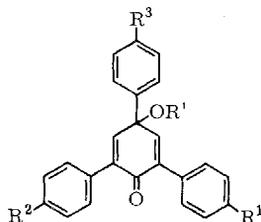
<sup>3)</sup> K. Dimroth, H. Perst, K. Schlömer, K. Worschech und K. H. Müller, Chem. Ber. **100**, 629 (1967).



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>d</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Die IR-Spektren der Chinoläther **2a-d** zeigen eine starke Doppelbande im Bereich von  $6 \mu$  ( $1660/\text{cm}$ ). Im NMR-Spektrum liegen die Signale der *Phenyl*-Methoxyprotonen um  $\delta$  3.8 ppm, die der *Phenyl*protonen sowie der Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Ringes im Bereich von  $\delta$  6.9–8 ppm. Auch die Ähnlichkeit der UV-Absorptionsspektren bekräftigt den einheitlichen Aufbau der erhaltenen 4-Chinoläther (Tab.).

UV-Absorptionsspektren der *p*-Chinolverbindungen



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R'	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$
H	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	282	8050
				275	8850
				230	34700
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	315	4070
				228.5	31300
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	316	4760
				235	33500
				315	2880
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	235	23400
				315	3880
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	315	3880
				235	30800

## 2. Umsetzung mit Acetat

Bei der Umsetzung des Tetrafluorborats **1d** in trockenem Äther/Acetonitril-Gemisch mit trockenem Natriumacetat läßt sich lediglich das 6-Acetoxy-Produkt **3d** in etwa 40proz. Ausbeute isolieren. Hier entsteht die thermodynamisch stabile

Verbindung durch Addition an C-2 bzw. C-6. Durch vorsichtige Veresterung von 4-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) hatten wir früher auch das 4-Acetoxy-Derivat erhalten<sup>3)</sup>.

Die Konstitution läßt sich in Analogie zu den IR-spektroskopischen Ergebnissen bei den unsubstituierten 2.4.6-Triphenyl-cyclohexadien-(2.4)-6-acetaten, den *ortho*-Chinolestern, bestimmen<sup>3,4)</sup>. Das IR-Spektrum zeigt bei 5.7  $\mu$  die Estercarbonylschwingung und bei 5.9  $\mu$  die chinolide Carbonylbande.

Im NMR-Spektrum werden die zwei Dubletts der Protonen in 3- und 5-Stellung<sup>3,5)</sup> von dem breiten Phenylprotonenmultiplett überdeckt.

Zum Vergleich wurde schließlich das gleiche 6-Chinolacetat auch nach *Wessely* durch direkte Oxydation von 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-phenol mit Bleitetraacetat dargestellt<sup>6)</sup>.

Sowohl die Alkohol- als auch die Acetat-Addition führen unmittelbar zu den thermodynamisch stabilen Endprodukten. Eine einleuchtende Erklärung, warum bei den Äthern die *p*-Derivate, bei den Estern dagegen die *o*-Derivate die stabilen Endprodukte sind, können wir nicht geben.

### 3. Umsetzungen mit Cyanid, Hydrochinon und Hydriddonatoren

Bei der Umsetzung des Salzes **1d** mit wasserfreiem Kaliumcyanid entstand in hoher Ausbeute das entsprechende Phenol. Ein Additionsprodukt des stark nucleophilen Cyanid-Ions konnte nicht gefaßt werden. Für dessen Instabilität spricht, daß bei der Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-ylium-chlorid mit Silbercyanid nur ein sehr instabiles Zwischenprodukt entsteht, das sich in wenigen Minuten zersetzt, wobei Blausäure auftritt. In dem unmittelbar nach dem Zusammengeben aufgenommenen IR-Spektrum findet man bei 4.5  $\mu$  die Cyanidbande und bei 6.0 und 6.1  $\mu$  die Carbonyldoppelbande der *p*-Chinole. Das Spektrum ist dem der Chinoläther sehr ähnlich. Dies spricht für die Existenz einer 4-Cyan-chinolverbindung. Das IR-Spektrum verändert sich aber rasch, wobei es schließlich in das von 2.4.6-Triphenyl-phenol übergeht. Mit absolutem Methanol entsteht der Chinol-4-methyläther **2d** ( $R' = CH_3$ ).

Auch mit Hydrochinon entstehen in hohen Ausbeuten die Phenole, wenn man die Salze in trockenem Acetonitril löst und dann mit einer Lösung aus Hydrochinon in trockenem Acetonitril umsetzt.

Mit Hydriddonatoren wie Tropoliden und 1.3-Dioxolan erhält man die entsprechenden Phenole und das Tropyliumsalz<sup>7,8)</sup> bzw. 1.3-Dioxolenium-Salz<sup>9)</sup>. Die Phenoxy-Kationen verhalten sich also wie starke Oxydationsmittel bzw. Hydridacceptoren. Mit *n*-Butyllithium in Pentan anstelle der früher verwandten Grignard-Verbindungen versuchten wir, eine unmittelbare Reaktion am Sauerstoffatom des Phenoxy-salzes **1d** zu erzwingen, um so den Butyläther zu erhalten; es entstand jedoch auch hier nur das Phenol **8d**

4) *K. Dimroth* und *A. Berndt*, Chem. Ber. **101**, 2519 (1968); *A. Rieker*, *W. Rundel* und *H. Kessler*, Z. Naturforsch. **24b**, 547 (1969).

5) *H. Perst*, Dissertat., Univ. Marburg 1965.

6) *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1058 (1950).

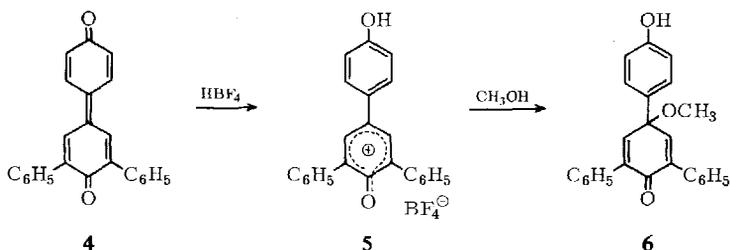
7) *H. Volz* und *M. J. Volz de Lecea*, Tetrahedron Letters [London] **39**, 4675 (1966).

8) *H. J. Dauben*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 (1957).

9) *H. Meerwein* und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960); **635**, 1 (1960).

in 89% Ausbeute. Das zu erwartende *n*-Octan konnte dünn-schichtchromatographisch, durch sein NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen und identifiziert werden. Schließlich untersuchten wir, ob auch die Methoxygruppe in 4'-Stellung des Benzolrestes an C-4 unter Abspaltung eines  $\text{CH}_3$ -Kations mit geeigneten Acceptoren als Methylierungsmittel wirken könne, wobei Diphenochinon entstehen sollte. Mit z. B. 2,6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron trat jedoch keine Umsetzung ein.

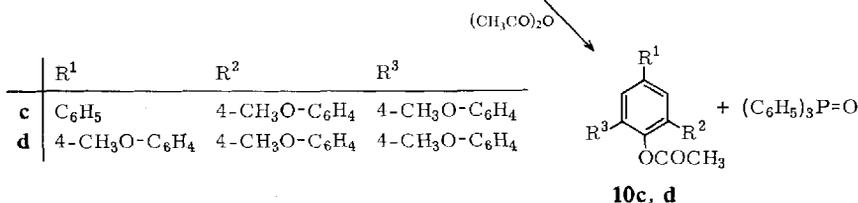
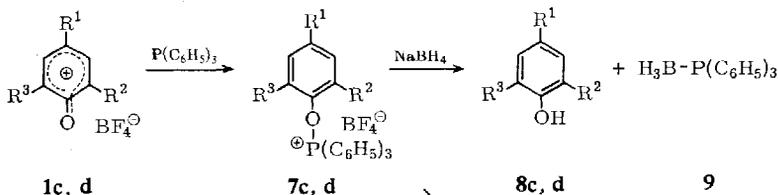
Läßt man jedoch das tiefrote Diphenochinon **4** in trockenem Methylenchlorid mit ätherischer Tetrafluorborwasserstoffsäure reagieren, so entsteht umgekehrt das blaue Salz **5**. Es ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und wurde durch weitere Umsetzung mit absolutem Methanol zum *p*-Chinol-methyläther **6** identifiziert.



#### 4. Reaktion mit Triphenylphosphin

Eine der interessantesten Fragen schien uns, das Sauerstoffatom des Phenoxy-Kations mit einem Nucleophil anzugreifen. Hierzu wurden Verbindungen des drei-bindigen Phosphors, und zwar sowohl Ester der phosphorigen Säure als auch Triphenylphosphin eingesetzt<sup>10, 11</sup>.

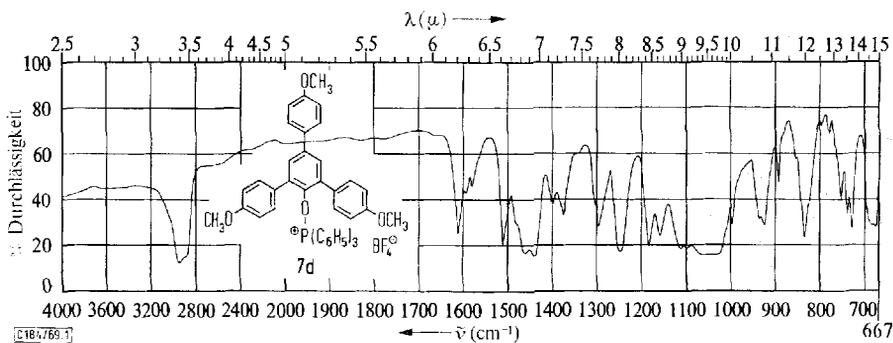
Während die Ester der phosphorigen Säure lediglich als Reduktionsmittel wirken, wobei in hohen Ausbeuten die entsprechenden Phenole entstehen, reagiert Triphenylphosphin mit den Tetrafluorboraten **1c** und **1d** in trockenem Äther zu den Phosphoniumsalzen **7c** bzw. **7d**.



<sup>10</sup>) Vgl. dazu *B. Miller*, *J. org. Chemistry* **26**, 4781 (1961); **28**, 345 (1963); *Tetrahedron Letters* [London] **47**, 3527 (1964).

<sup>11</sup>) Vgl. dazu *F. Ramirez*, *Pure appl. Chem.* **9**, 337 (1964); *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 2443.

Die IR-Spektren der Phosphoniumsalze **7** (Abbild.) zeigen zwischen 9 und 10  $\mu$  die breite  $\text{BF}_4^-$ -Bande. Das Fehlen von Carbonyl- und OH-Schwingungen beweist, daß keine Chinolderivate vorliegen und auch keine Reduktion zum Phenol eingetreten ist. Alles spricht dafür, daß tatsächlich der erwartete nucleophile Angriff des Triphenylphosphins am O-Atom des Phenoxyenium-Ions erfolgt ist.



IR-Spektrum von [2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenoxy]-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat (**7d**) in Nujol

Die Struktur der Phosphoniumsalze **7** läßt sich auch auf chemischem Wege sichern. Mit Natriumborhydrid werden die Salze in trockenem Acetonitril zu den Phenolen **8** und Triphenylphosphino-boran (**9**)<sup>12)</sup> gespalten. Bei der Umsetzung mit Acetanhydrid entstehen die Phenolacetate **10** und Triphenylphosphinoxid.

Die Reaktion mit Triphenylphosphin ist besonders interessant, da sie der erste gesicherte Nachweis eines unmittelbaren Angriffs eines Triphenylphosphins an einem positivierten Sauerstoffatom sein dürfte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

### A. *p*-Chinoläther **2** aus den Salzen der Phenoxy-Kationen **1**

*Allgemeine Vorschrift:* Man suspendiert etwa 2 mMol der *Tetrafluoroborate 1* in trockenem Äther oder trockenem Benzol und versetzt unter Rühren, Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise mit einer 10proz. *Alkoholat*-Lösung oder mit reinem *Alkohol*. Nach Entfärbung der Lösung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisieren die orangefarbenen Öle mit wenig Methanol.

*4-Methoxy-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)* <sup>2)</sup> (**2b**,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ): Schmp. 132–134°, Ausb. 74%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (382.5) Ber. C 81.65 H 5.75

Gef. C 81.88 H 5.75 Mol.-Gew. 382 (massenspektroskop.)

<sup>12)</sup> R. A. Baldwin, *J. org. Chemistry* **26**, 3549 (1961).

4-Äthoxy-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) <sup>2)</sup> (**2b**, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):  
Schmp. 146–148°, Ausb. 80%.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (396.5) Ber. C 81.8 H 6.1

Gef. C 81.6 H 6.0 Mol.-Gew. 396 (massenspektroskop.)

4-Methoxy-4-phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**2c**, R' = CH<sub>3</sub>):  
Schmp. 152–154°, Ausb. 86%.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (412.4) Ber. C 78.6 H 5.8

Gef. C 78.2 H 5.8 Mol.-Gew. 412 (massenspektroskop.)

4-Methoxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**2d**, R' = CH<sub>3</sub>):  
Schmp. 174°, Ausb. 79%.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (442.5) Ber. C 76.00 H 5.92

Gef. C 75.64 H 5.96 Mol.-Gew. 442 (massenspektroskop.)

4-Äthoxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**2d**, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):  
Schmp. 138–139°, Ausb. 77%.

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (456.5) Ber. C 76.29 H 6.19

Gef. C 76.56 H 6.19 Mol.-Gew. 456 (massenspektroskop.)

4-Allyloxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**2d**, R' = Allyl):  
Schmp. 157–160°, Ausb. 32% (umkristallisiert aus Methanol/Petroläther 60–90°).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (468.5) Ber. C 76.90 H 6.02

Gef. C 76.46 H 6.06 Mol.-Gew. 468 (massenspektroskop.)

**B.** 6-Acetoxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.4)-on-(1) (**3d**, R' = COCH<sub>3</sub>):  
1 g (2 mMol) des Tetrafluoroborats **1d** wird in trockenem Äther/Acetonitril (1 : 1) mit wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Die Reaktion wird unter Stickstoff, Ausschluß von Licht und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Zeitdauer bis zur Entfärbung der Lösung schwankt zwischen 15 Min. und 2 Stdn. Nach Entfärbung der Lösung wird mit Wasser gewaschen, nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das anfallende rotbraune Öl mit wenig Äthanol versetzt und kräftig gerührt. Nach etwa 3–4 Stdn. erhält man gelbliche Kristalle, aus Methanol Schmp. 117–120°, Ausb. 410 mg (43%).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (470.5) Ber. C 74.03 H 5.57 Gef. C 74.69 H 5.57

**C.** Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-ylium-chlorid mit Silbercyanid

In die trockene benzolische Lösung von 1.0 g (2.2 mMol) Chinol-methyläther **2d** leitet man in einer Rührfritte Chlorwasserstoff. Der anfallende tiefblaue Niederschlag des Salzes wird abgesaugt und in trockenem Äther/Benzol/Acetonitril (1 : 1 : 1) gelöst. Unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit wird mit festem Silbercyanid versetzt. Die Lösung verfärbt sich in etwa 15 Min. nach Orange. Nach 1stdg. Rühren saugt man vom ausgeschiedenen Silberchlorid und überschüss. Silbercyanid ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das orange-farbene Öl zeigt im IR-Spektrum charakteristische Banden bei 4.5, 6.0 und 6.1 μ. Gibt man zu dem Öl langsam unter Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise absol. Methanol, so erhält man eine gelbe Reaktionslösung, und der *p*-Chinol-methyläther **2d** kristallisiert aus. Schmp. 175° aus Methanol. Ausb. 750 mg (75%).

#### D. Reaktion mit Hydriddonatoren

Allgemeine Vorschrift: Etwa 2 mMol des Tetrafluoroborats **1d** werden in trockenem Äther suspendiert. Unter Rühren, Stickstoff und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit tropft man

*Tropiliden* bzw. *1,3-Dioxolan* zu. Es wird vom ausfallenden Niederschlag des Tropylium- bzw. Dioxoleniumsalzes abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Mit Methanol angerieben, kristallisiert *2,4,6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-phenol* (**8d**).

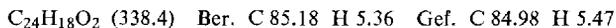
*Umsetzung mit Cycloheptatrien*: Schmp.  $135^\circ$  aus Methanol, Ausb. 73% *Phenol 8d*; 75% Tropyliumtetrafluorborat.

*Umsetzung mit 1,3-Dioxolan*: Schmp.  $136-138^\circ$  aus Methanol, Ausb. 76% *Phenol 8d*; 42,5% 1,3-Dioxoleniumsalz, Schmp.  $92-96^{(9)}$ .

E. *Umsetzung von 1-Oxo-2,4,6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2,5)-ylium-tetrafluorborat (1d) mit n-Butyllithium*: 1 g (2 mMol) **1d** wird in einer Rührfritte in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer frisch dargestellten Lösung von *n-Butyllithium* in Pentan versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein orangefarbenes Öl, das präparativ an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol chromatographiert wird (5 ccm-Fractionen). Zuerst gewinnt man 50 mg *n-Octan* (22%), es folgen drei untrennbare Substanzen, zusammen etwa 20 mg, und 720 mg *2,4,6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-phenol* (**8d**) (89%), das bei  $136-138^\circ$  schmilzt.

F. *Ätherspaltung von 2,6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-phenol mit Bortribromid*<sup>13)</sup>

500 mg (1,4 mMol) *Phenol 8b*<sup>2)</sup> werden in 10 ccm trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst und auf  $-70^\circ$  in Methanol/Trockeneis abgekühlt. Es werden 0,35 ccm (3,66 mMol) *Bortribromid* zugetropft. Die klare, rotbraune Lösung wird 2 Stdn. bei  $-70^\circ$  gerührt, danach läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach Hydrolyse mit 2*n* NaOH und Ansäuern mit 2*n* HCl wird die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert, der Auszug mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man aus wenig Benzol 350 mg *2,6-Diphenyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-phenol*, farblose, feine Kristalle vom Schmp.  $174-176^\circ$  (73%).



G. *2,6-Diphenyl-diphenochinon* (**4**)

100 mg (0,29 mMol) des vorstehenden *Phenols* werden in 30 ccm Benzol mit 1,5 g *Bleitetraacetat* versetzt. Die tiefrote Lösung wird etwa 10 Min. gerührt, filtriert und zweimal über  $\text{SiO}_2$  mit Benzol chromatographiert. Die rote Hauptfraktion wird eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit 2*n* HCl geschüttelt. Nach Waschen und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und erhält das tiefrote, amorphe *Diphenochinon 4*. Ausb. 90 mg (90%).

*Umsetzung von 4 zum 4-Methoxy-2,6-diphenyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexadien-(2,5)-on-(1)* (**6**)

400 mg (1,2 mMol) *Diphenochinon 4* werden unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit in trockenem Methylenchlorid tropfenweise mit äther. *Tetrafluorborwasserstoffsäure* versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelblau, und das *Salz 5* fällt aus. Nach tropfenweiser Zugabe von absol. *Methanol* wird die rotbraune Lösung neutral gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert der *Chinol-methyläther 6* aus Methanol in gelblichen Kristallen, die bei  $166-168^\circ$  schmelzen. Ausb. 280 mg (64%).



<sup>13)</sup> R. D. Youssefyeh und Y. Mazur, Chem. and Ind. **1963**, 609.

#### H. Reaktion mit Triphenylphosphin

*Allgemeine Vorschrift:* Etwa 2 mMol Tetrafluoroborat **1c** bzw. **1d** werden in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit mit 2 mMol Triphenylphosphin versetzt. Die blauen Suspensionen entfärben sich und die farblosen Niederschläge der Phosphoniumsalze **7c** und **7d** fallen aus. Man filtriert und wäscht mehrmals mit trockenem Äther nach.

Die Phosphoniumsalze **7** werden in trockenem Acetonitril mit etwa 1 g Natriumborhydrid versetzt. Man rührt  $\frac{1}{2}$  Stde., saugt ab, wäscht und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende gelbe Öl wird an  $\text{SiO}_2$  mit Hexan/Benzol (2:1) chromatographiert. Das Triphenylphosphino-boran (**9**) fällt in Form farbloser Kristalle vom Schmp.  $182-184^\circ$  an. Danach eluiert man mit Benzol/Essigester (4:1) und erhält die Phenole **8c** bzw. **8d**.

Ausbeute: 85% 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-phenol (**8d**) und 64% Triphenylphosphino-boran (**9**) bzw. 84% 4-Phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-phenol (**8c**) und 86.5% Triphenylphosphino-boran (**9**).

Die Spaltung mit Acetanhydrid erfolgt bei 2stdg. Erwärmen auf  $60-80^\circ$ . Nach Absaugen der Lösung vom Rückstand wird mit Wasser versetzt und mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in Äthanol auf. Die Phenolacetate **10** fallen als farblose Kristalle an. Im äthanol. Filtrat befindet sich das Triphenylphosphinoxid, das über  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/Essigester gereinigt wird.

*1-Acetoxy-4-phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzol (10c):* Ausb. 78%, Schmp.  $120$  bis  $122^\circ$  und 71% Triphenylphosphinoxid.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (424.4) Ber. C 79.22 H 5.7 Gef. C 79.18 H 5.59

*1-Acetoxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol (10d):* Ausb. 71%, Schmp.  $144-145^\circ$  und 63% Triphenylphosphinoxid.

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (454.5) Ber. C 76.63 H 5.77 Gef. C 67.65 H 5.78

[184/69]