

Dodecyl-triphenyl-phosphoniumbromid (XI): 26 g Triphenylphosphin<sup>16,17)</sup> (Schmp. 78°) wurden mit der ber. Menge Dodecylbromid und 0.5 ecm Äthanol im Einschlußrohr 12 Stdn. bei 100° gehalten. Der Rohrinhalt wurde mit Äther durchgerieben und das zunächst entstandene Öl aus trockenem Essigester mit Äther zweimal gefällt. Nach dieser Reinigung begann die Krystallisation. Es wurden 37 g (Ausb. 90% d.Th.) an Phosphoniumsalz, das aus Essigester + Äther umkristallisiert den Schmp. 87–88° zeigte und sehr hygroskopisch war, erhalten.

[C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>P]Br (511.5) Ber. C 70.43 H 7.88 Gef. C 70.00 H 7.04.

Dodecyl-*tri-p-tolyl*-phosphoniumbromid (XII): Aus 2.2 g Tri-*p-tolyl*-phosphin und 2 g Dodecylbromid entstanden unter der vorstehenden Reaktion analogen Bedingungen und Reinigung durch dreimaliges Umfällen 1.5 g farbloses Öl.

[C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>P]Br + H<sub>2</sub>O (553.6) Ber. C 69.42 H 8.40 Gef. C 69.88 H 8.09.

Diphenyl-*p-tolyl*-phosphoniumbromid (XIII): Aus 10 g Diphenyl-*p-tolyl*-phosphin, welches aus 20 g *p-Tolyl*-dichlor-phosphin, 26 g Chlorbenzol und 5 g Natrium in Äther nach 24-stdg. Kochen mit dem Sdp.<sub>14</sub> 250° gewonnen worden war<sup>29)</sup>, entstanden nach 12-stdg. Erhitzen mit 9.5 g Dodecylbromid im Bombenrohr bei 100° 4 g des Phosphoniumsalzes. Die ölige Substanz wurde durch mehrfaches Ausfällen aus Essigester mit Äther gereinigt.

[C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>P]Br + 1<sup>1/2</sup> H<sub>2</sub>O (524.9) Ber. C 67.38 H 8.26 Gef. C 67.31 H 7.42.

Dodecyl-phenyl-cyclotetramethylen-phosphoniumbromid (XIV): Cyclo-tetramethylen-phenyl-phosphin<sup>19)</sup>, im äquimolaren Verhältnis mit Dodecylbromid vermischt und unter den üblichen Bedingungen 16 Stdn. bei 100° gehalten, führte in 30-proz. Ausbeute zum ölichen Phosphoniumsalz, das zur Analyse mehrfach umgefällt wurde.

[C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>P]Br + H<sub>2</sub>O (431.4) Ber. C 61.24 H 9.35 Gef. C 61.00 H 8.55.

Cetyl-triphenyl-phosphoniumbromid (XV): Ebenso wie die entsprechende Dodecylverbindung wurde dieses Phosphoniumsalz in glatter Reaktion erhalten. Hygroskopische Krystalle vom Schmp. 47–49° aus Essigester.

[C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>P]Br + H<sub>2</sub>O (585.6) Ber. C 69.67 H 8.61 Gef. C 69.89 H 8.46.

### 53. Hans Waldmann und František Petrů: Über die Dehydratisierung von Alkoholen mittels Phthalsäureanhydrids (I. Mitteil.)\*).

[Aus dem ehemaligen Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 30. Januar 1950.)

Siedendes Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Benzolsulfonsäure dehydratisiert Alkohole leicht zu Alkenen.

Über die Dehydratisierung von Alkoholen mit Phthalsäureanhydrid findet man in der Literatur nur wenige Angaben<sup>1)</sup>. Besonders bei Terpenalkoholen wurde Phthalsäureanhydrid als wasserabspaltendes Mittel verwendet. Es wurde gefunden, daß Phthalsäureanhydrid besonders in Gegenwart von Benzol-

<sup>28)</sup> C. Dörken, B. 21, 1511 [1888]; Darst. aus Diphenyl-chlor-phosphin und Brom-toluol mit Natrium; s. auch Fußn. <sup>14)</sup>.

\* ) Die Arbeit mußte infolge äußerer Umstände im Jahre 1945 abgebrochen werden; weitere Ergebnisse gingen verloren.

<sup>1)</sup> J. Zelikow, B. 37, 1376 [1904]; S. Nametkin, A. 440, 66 [1924]; G. Komppa u. G. A. Nyman, A. 585, 252 [1938]; J. Boeseken u. C. J. A. Hanegraaff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61, 69 [1942].

sulfonsäure<sup>2)</sup> zur Alken-Darstellung aus Alkoholen geeignet ist. Der Wert dieses Verfahrens wird beeinträchtigt durch die Verschiebung der Doppelbindung im entstehenden Olefin durch die Säureeinwirkung. Man verfährt so, daß man den betreffenden Alkohol mit Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Benzolsulfonsäure rückfließend erhitzt und das leichter flüchtige Alken in einer Vorlage auffängt. Butanol-(1) lieferte mit Phthalsäureanhydrid allein erst nach mehrstündigem Erhitzen 2–4% Buten. Ein Zusatz von 2% Benzolsulfonsäure beschleunigte jedoch die Reaktion stark und unter bestimmten Bedingungen wurden 90% Buten erhalten. Aus Cyclohexanol spaltete Phthalsäureanhydrid leicht Wasser ab und es entstand in einer Ausbeute bis 80% d.Th. Cyclohexen. Durch Zusatz von Benzolsulfonsäure wurde bei gleicher Ausbeute die Reaktionsdauer z.B. von 6 Stdn. auf ½ Stde. herabgesetzt. Nach diesem Verfahren wurden mehrere verschiedenartige Alkohole<sup>3)</sup> zu Olefinen dehydratisiert (s. Beschreibung der Versuche).

Die Dehydratisierung des Butandiols-(1,3) mit Phthalsäureanhydrid + Benzolsulfonsäure ist ein bequemes und mit einfachen Hilfsmitteln ausführbares Verfahren zur Darstellung kleiner Mengen Butadien. Der Zusatz von 2–5% Benzolsulfonsäure zum Phthalsäureanhydrid verdoppelte bei dieser Reaktion die Ausbeute an Butadien und setzte die Reaktionsdauer auf ein Drittel herab.

Außer Benzolsulfonsäure wurden auch andere Zusätze zum Phthalsäureanhydrid versucht. *p*-Toluolsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäuren waren gleich wirksam; Phosphorsäure zeigte geringere, Borsäure keine Wirkung.

#### Beschreibung der Versuche.

Nachstehende Alkohole wurden zu Alkenen dehydratisiert:

**Cyclohexanol:** Ein Gemisch von 50 g Cyclohexanol und 100 g Phthalsäureanhydrid wurde zum gelinden Sieden erhitzt. Bald setzte eine lebhafte Reaktion ein und in der gut gekühlten Vorlage sammelte sich das Destillat. Nach 6 Stdn. wurde aufgearbeitet. Das Destillat wurde mit Kochsalz versetzt, das Cyclohexen abgetrennt, getrocknet und fraktioniert; Ausb. 32,7 g vom Sdp.<sub>75</sub> 82–84° (79% d.Th.).

Aus 50 g Cyclohexanol (0,5 Mol), 74 g Phthalsäureanhydrid (0,5 Mol) und 2,5 g Benzolsulfonsäure wurden nach 30 Min. 46 ccm rohes Cyclohexen erhalten (76% d.Th.).

**Cyclopentanol:** In gleicher Weise erhielt man aus 21,3 g Cyclopentanol, 37 g Phthalsäureanhydrid und 0,5 g Benzolsulfonsäure nach 2 Stdn. 13,4 g Cyclopenten vom Sdp.<sub>76</sub> 44–46° (79% d.Th.).

Bei den folgenden Versuchen mit einwertigen acyclischen Alkoholen wurde folgende Versuchsanordnung benutzt: In einem Kolben befand sich das Phthalsäureanhydrid und u.U. Benzolsulfonsäure. Zum siedenden Phthalsäureanhydrid wurde langsam der Alkohol zugetropft. Der Kolben trug ein Steigrohr wechselnder Länge (bis zu 80 cm), das oben umgebogen war. Daran schloß sich parallel zum Steigrohr ein Kühler und eine mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlage, um Alkohol bzw. Wasserdämpfe oder auch den Kohlenwasserstoff zu kondensieren. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden schließlich in zwei Waschflaschen geleitet. Diese enthielten eine verd., mit Eis-Kochsalz-Mischung

<sup>2)</sup> Die Verwendung von Benzolsulfonsäure zur Dehydratisierung der Alkohole geht auf H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belg. 26, 304 [1912], zurück. Er erhitzte *tert.* und *sek.*-Alkohole mit *p*-Toluolsulfonsäure allein und erhielt Alkene.

<sup>3)</sup> Die umfangreiche Literatur der Dehydratisierung dieser Alkohole nach anderen Methoden ist hier nicht erwähnt.

gekühlte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, bzw. in Chloroform. Das verbrauchte Brom wurde mit Hilfe eines an die Waschflaschen angeschmolzenen Tropftrichters ständig ersetzt. Durch die Regelung des Zutropfens von Brom konnte eine passende Konzentration der Absorptionsflüssigkeit erreicht und der für die Aufarbeitung lästige Überschuß von Brom vermieden werden. An die Waschflaschen wurde ein Aspirator angeschlossen, der für einen Unterdruck in der Apparatur sorgte.

Nach Beendigung des Versuches wurde durch die Apparatur Luft gesaugt. Der Inhalt der beiden Waschflaschen wurde vereinigt, das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand zur Isolierung der gebildeten Bromadditionsprodukte sorgfältig fraktioniert. Nähere Angaben bzw. etwaige Abweichungen findet man bei der Beschreibung der einzelnen Versuche.

Aus den Bromadditionsprodukten ließen sich Schlüsse auf die gebildeten Alkene ziehen.

Propanol-(2): 30 g Propanol-(2) wurden während 1½ Stdn. zu einer siedenden Mischung von 100 g Phthalsäureanhydrid und 3 g Benzolsulfinsäure zugetropft. Es wurden durch Bromierung des Reaktionsprodukts 81 g 1.2-Dibrom-propan vom Sdp.<sub>74</sub> 140° erhalten (entsprechend 80% d.Th. Propen). Beim Kochen von Propanol-(2) mit Benzolsulfinsäure allein wurde nach 3 Stdn. keine Wasserabspaltung beobachtet. Tropfte man Propanol-(2) während 5 Stdn. zu siedendem Phthalsäureanhydrid, so trat ebenfalls keine merkliche Wasserabspaltung ein.

Butanol-(2): 20 g Butanol-(2) wurden während 3 Stdn. zu 60 g siedendem Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzolsulfinsäure zugetropft. Es wurden 46.7 g 2.3-Dibrom-butan vom Sdp.<sub>75</sub> 155–157° und d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.792 gewonnen, entsprechend einer Ausbeute an Buten von 79.5% d.Theorie. Bei Abwesenheit von Benzolsulfinsäure wurden nach 2 Stdn. 2.9% Buten gewonnen.

2-Methyl-propanol-(1): 36.7 g Isobutylalkohol wurden im Laufe von 4 Stdn. zu einem siedenden Gemisch von 100 g Phthalsäureanhydrid und 3 g Benzolsulfinsäure zugetropft. Es wurden 35.1 g Bromprodukte gewonnen, die durch fraktionierte Destillation in 1.2-Dibrom-2-methyl-propan vom Sdp.<sub>74</sub> 148–150° (d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.7595) und 2.3-Dibrom-butan vom Sdp. 155–158° (d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.793) (1 : 3) zerlegt wurden. Das Mengenverhältnis war abhängig von der Art des Erhitzens. Wurde die Reaktionsmasse in sehr gelindem Sieden erhalten, so wurde nur das normale Produkt, 2-Methyl-propen, erhalten. Bei stärkerem Erhitzen bildeten sich je nach der Höhe der Temperatur durch Umlagerung wechselnde Mengen Buten-(2). Das Isobutylen gab mit konz. Bromwasserstoffsäure *tert.* Butylbromid vom Sdp. 72–73°.

2-Methyl-propanol-(2): 37 g *tert.*-Butylalkohol wurden während 1 Stde. 50 Min. zu 100 g schwach siedendem Phthalsäureanhydrid zugetropft. Das Bromanlagerungsprodukt bestand in der Hauptmenge (69 g) aus 1.2-Dibrom-2-methyl-propan (Sdp.<sub>74</sub> 149°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.7598) und 1.2.3-Tribrom-2-methyl-propan<sup>4</sup> (12 g; Sdp.<sub>12</sub> 102–105°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 2.1856). Ausb. an 2-Methyl-propen 71.8% d.Th. unter Berücksichtigung beider Bromederivate. Ferner wurde es, wie vorstehend, als *tert.* Butylbromid charakterisiert.

Pentanol-(1): Wurde Pentanol-(1) zu siedendem Phthalsäureanhydrid zuge-tropft, so trat im Laufe von 2½ Stdn. keine Wasserabspaltung ein. 27.2 g Pentanol-(1) wurden während 2 Stdn. zu 63 g siedendem Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzolsulfinsäure zugetropft. In der gut gekühlten Vorlage sammelte sich ein angenehm riechendes Destillat, das 35.9 g Brom verbrauchte; daraus errechnete Ausbeute an Penten 73% d.Theorie. Die Hauptmenge des Brom-Derivates siedete bei 179–180°/751 Torr. Vermutlich handelt es sich um ein Gemenge aus 2.3- und 1.2-Dibrom-pentan.

2-Methyl-butanol-(4): 43.8 g Isoamylalkohol wurden im Laufe von 3 Stdn. 25 Min. zu 100 g siedendem Phthalsäureanhydrid und 3 g Benzolsulfinsäure zugetropft. Ausb. 33.5 g, nach 2 Stdn. Einwirkungsduer 28.5 g Rohamylein. Der Sdp.<sub>74</sub> der Hauptmenge (24.5 g) lag bei 34–36°. Sie wurde nach der Vorschrift von A. Wischnedgradsky<sup>5</sup> mit verd. Schwefelsäure hydratisiert. Es wurde in guter Ausbeute das erwartete 2-Methyl-butanol-(2) vom Sdp.<sub>75</sub> 101–102° erhalten. Sein Ester<sup>6</sup> mit der

<sup>4</sup> W. Krestinsky, B. 55, 2757 [1922]; Z. Pogorshelsky, C. 1905 I, 797.

<sup>5</sup> A. 190, 332 [1878]. <sup>6</sup> T. Reichstein, Helv. chim. Acta 9, 805 [1926].

Anthrachinon-carbonsäure-(2) schmolz bei 98–99°. Der Kohlenwasserstoff vom Sdp. 34–36° war also zum größten Teil 2-Methyl-buten-(2); Ausb. 70 bzw. 64% d.Theorie.

2.2-Dimethyl-butanol-(3): Zu 200 g siedendem Phthalsäureanhydrid ließ man 100 g Pinakolinalkohol während 9 Stdn. zutropfen. Nach 10 Stdn. war die Umsetzung beendet; Ausb. 50 g Hexengemisch. Bei Zusatz von 5 g Benzolsulfinsäure war die Reaktion nach 8 Stdn. mit einer Ausbeute von 85 g Hexengemisch beendet. Das Olefin-gemisch bestand aus 2.2-Dimethyl-buten-(3) (Sdp.<sub>740</sub> 40–42°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3761, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.6513), 2.3-Dimethyl-buten-(2) (Sdp.<sub>740</sub> 71–73°, Schmp. des Dibromids 170°<sup>7)</sup>) und 2.3-Di-methyl-buten-(1) (Sdp.<sub>740</sub> 55–57°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3901, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.6815). Die Mengen der drei Olefine standen im Verhältnis 1 : 9 : 8. Pinakolinalkohol<sup>8)</sup> wurde schon auf verschiedene Weise dehydratisiert. Die Ergebnisse entsprechen einander infolge Isomerisierung der Olefine.

Octanol-(1) und Octanol-(2): Beide (je 56 g) gaben beim Destillieren im Gemisch mit Phthalsäureanhydrid (120 g) und Benzolsulfinsäure (3 g) aus einem Kolben mit Hempelaufsatzt nach 2 Stdn. ein Octen-Gemisch (40 g). Nach der Fraktionierung zeigte dieses den Sdp.<sub>740</sub> 122–124° (34.5 g); Ausb. durchschnittlich 72% d.Theorie. Auch die übrigen Konstanten deuteten auf ein Octengemisch<sup>9)</sup>. Ohne Zusatz von Benzolsulfinsäure erhielt man aus Octanol-(2) nach 2 Stdn. in 27-proz. Ausbeute Octen vom Sdp.<sub>745</sub> 123–125° (d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.7214).

Glykol: Beim Erhitzen von 60 g Glykol mit 200 g Phthalsäureanhydrid ergaben sich nach 4 Stdn. 9% Acetaldehyd. Auf Zusatz von 2 g Benzolsulfinsäure gewann man aus 30 g Glykol nach 3 Stdn. 21% Acetaldehyd und 39% Dioxan. Analog wurden aus 22 g Propandiol-(1.2) 5 g Propionaldehyd, 3 g Allylalkohol und 3 g Dimethyldioxan<sup>10)</sup> erhalten.

Butandiol-(1.3).a): 45 g Butandiol-(1.3) und 200 g Phthalsäureanhydrid wurden 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. In der gut gekühlten Vorlage sammelte sich ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat. Nach dem Sättigen mit Kochsalz wurde die obere gelbliche Schicht abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet; Ausb. durchschnittlich 12 ccm. Das aus mehreren Versuchen gewonnene Produkt vom Sdp.<sub>735</sub> 110.5–112°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8472, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.422 war Allylcarbinol. Crotylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden. Das Butadien wurde durch sein Addukt mit Maleinsäureanhydrid charakterisiert. Die Ausbeute an Butadien wurde auf verschiedene Weise bestimmt. Bei Vorlage eines Über-schusses von Brom in wenig Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff wurden 48.6 g Bu-tadien-tetrabromid<sup>11)</sup> vom Schmp. 117–118° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 26% Butadien. Aus der Gewichtszunahme (7.82 g) der gut gekühlten Waschflaschen ergaben sich 25% Butadien.

Bei anderen Versuchen wurde das gebildete Butadien in zwei Sicherheitswaschflaschen aufgefangen, die je 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff enthielten und gut gekühlt wurden. Nach Beendigung des Versuches wurde die Butadien-Lösung in der Kälte mit einer Lö-sung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff so lange versetzt, bis keine Entfärbung mehr ein-trat. Bei der Berechnung der Ausbeute stützte man sich auf die Angaben von G. G. Powarnin u. A. W. Belikow<sup>12)</sup>, nach welchen die innerhalb von 5 Min. verbrauchte Brommenge dem Butadien-dibromid entspricht. Darnach betrug die Ausbeute an Buta-dien 36% bei einem Bromverbrauch von 28.2 g. Dieses titrimetrische Verfahren lieferte also um etwa 10% höhere Werte.

<sup>7)</sup> M. Kaschirski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **13**, 84 [1881].

<sup>8)</sup> Z. B.: F. C. Whitmore u. H. S. Rothrock, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1106 [1933]; F. C. Whitmore u. P. L. Meunier, ebenda **55**, 3721 [1933]; J. Schurman u. C. E. Boord, ebenda **55**, 4930 [1933]; K. C. Laughlin, C. W. Nash u. F. C. Whit-more, ebenda **56**, 1395 [1934].

<sup>9)</sup> Vergl. F. C. Whitmore u. J. M. Herndon, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3499 [1933].

<sup>10)</sup> Die Konstanten des Dimethyldioxans können nicht mehr angegeben werden. Im Dtsch. Reichs-Pat. 516844 wurde ein Dimethyldioxan vom Sdp.<sub>745</sub> 115–117° erwähnt.

<sup>11)</sup> R. Willstätter u. J. Bruce, B. **40**, 3987 [1908].

<sup>12)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **55**, 226 [1924].

Schließlich wurde das Butadien noch als Gas aufgefangen und gemessen. Als Sperrflüssigkeit diente eine konz. Kochsalzlösung, die vorher mit Butadien gesättigt wurde. Aus 15.5 g Butandiol-(1.3) und 67 g Phthalsäureanhydrid wurden nach 3 Stdn. 50 Min. 960 ccm (18°/742 Torr) Butadien (23% d.Th.) gewonnen.

b) Beim Arbeiten unter Zusatz von Benzolsulfonsäure wurde die Reaktionsdauer auf ein Drittel herabgesetzt; die Butadienmenge verdoppelte sich und die Bildung von Allylcarbinol war gering. 45 g Butandiol-(1.3), 200 g Phthalsäureanhydrid und 5 g Benzolsulfonsäure gaben nach 2 Stdn. 47% d.Th. an Butadien (best. durch 12.6 g Gewichtszunahme und als Tetrabromid). 15.5 g Butandiol, 67 g Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzolsulfonsäure gaben nach 2 Stdn. 20 Min. 2040 ccm (17°/757 Torr) Butadien = 49% d.Theorie.

Butandiol-(2.3): Ein Gemisch von 45 g Butandiol-(2.3) und 200 g Phthalsäureanhydrid wurde 3 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. In der gut gekühlten Vorlage sammelten sich 31 g Rohbutanon. Der Hauptanteil, Methyl-äthyl-keton, siedete bei 77–80°. Sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 116–117° wie in der Literatur<sup>13)</sup> angegeben. Aus der vorgelegten Lösung von Brom (5 ccm) in Chloroform (50 ccm) wurden 1.5 g Butadientetrabromid vom Schmp. 117–118° gewonnen. Auf Zusatz von Benzolsulfonsäure (5 g) war der Versuch nach 55 Min. beendet. Erhalten wurden 33 g Rohbutanon und 0.8 g Butadientetrabromid.

Pinakon: Beim Erhitzen eines Gemisches aus 118 g Pinakon und 400 g Phthalsäureanhydrid entstanden bei lebhafter Reaktion nach 2 Stdn. 85 g eines farblosen Öls, dessen Hauptanteil Pinakolin vom Sdp. 103–106° war<sup>14)</sup>; Ausb. 73.3 g (68% d.Th.). Die Fraktion bis 70° enthielt 5.7 g 2.3-Dimethyl-butadien vom Sdp.<sub>752</sub> 68–69°. Sein Addukt mit Maleinsäureanhydrid schmolz, wie in der Literatur<sup>15)</sup> angegeben, bei 77–78°.

Setzte man bei diesem Versuch 5 g Benzolsulfonsäure hinzu, so wurden nach 3 Stdn. 35.1 g reines Pinakolin (35% d.Th.) und 15.3 g Dimethyl-butadien gewonnen.

Glycerin: In einem Claisen-Kolben wurden 100 g Phthalsäureanhydrid und 3 g Benzolsulfonsäure zu gelindem Sieden erhitzt und 50 g Glycerin während 2 Stdn. zugetropft. Es entstanden 13.5 g Acrolein.

#### 54. Fritz Kröhnke: Carbenat-Zwitter-Ionen, III. Mitteil.\*): Tieifarbige, mesomere Phosphonium-betaine.

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]  
(Eingegangen am 4. Februar 1950.)

*o*- und *p*-Nitro-benzyl-phosphonium- und -arsonium-Salze geben mit Alkali leuchtend violette bzw. rote Betaine, die als mesomere Zwitter-Ionen aufgefaßt werden.

Versetzt man die Krystalle oder die wäßrigen Lösungen von Benzyl-, *m*-Nitro-benzyl- und *p*-Chlor-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid sowie den entsprechenden Arsonium-Salzen mit Natriumcarbonat-Lösung oder *n* NaOH, so tritt keinerlei Farberscheinung auf. Schüttelt man die Lösungen sogleich mit Chloroform, so färbt sich dieses blaßrosa oder hellbraun-gelb; die Farbe

<sup>13)</sup> Ch. F. H. Allen, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2957 [1930].

<sup>14)</sup> J. Ostomysslenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 1947 [1915].

<sup>15)</sup> E. H. Farmer u. F. L. Warren, Journ. chem. Soc. London **1929**, 902.

\*) II. Mitteil.: Vergl. die vorangehende Abhandlung, B. **83**, 253 [1950].