

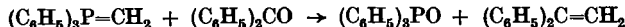
235. Georg Wittig und Werner Haag: Über Triphenyl-phosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien (II. Mitteil.¹⁾)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 26. Juli 1955)

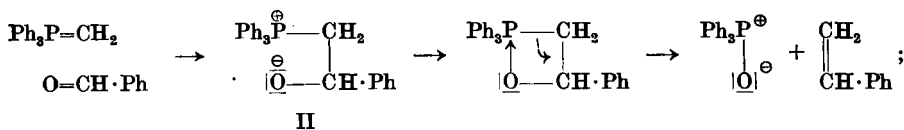
In Fortführung der Versuche zur Olefinierung von Carbonylverbindungen mit Hilfe von Triphenyl-phosphin-methylenen wurden Triphenyl-phosphin-benzylen und Triphenyl-phosphin-carbäthoxymethylen auf ihr Verhalten gegenüber Aldehyden oder Ketonen geprüft. Es zeigte sich, daß die neue Methodik vielseitig anwendbar ist und zu einheitlichen ungesättigten Verbindungen führt. Präparativ bedeutungsvoll ist, daß die entstehende C=C-Bindung entgegen der Saytzeff-Regel stets am Ort der ursprünglichen C=O-Bindung ausgebildet wird, und daß auch Alkoholate unter Umgehung der metallorganischen Basis die Kondensationen einleiten können. Schließlich wurde nachgewiesen, daß Äthylenoxyde mit Triphenyl-phosphin nach der gleichen Richtung hin reagieren; es ist daher in gewissen Fällen möglich, die Darzens-Kondensation zur Synthese von ungesättigten Carbonestern auszuwerten.

Nach einer Beobachtung von G. Wittig und G. Geißler²⁾ wird bei der Umsetzung von Triphenyl-phosphin-methylen (I) mit Benzophenon der doppelt gebundene Sauerstoff des Ketons in einem Reaktionsgang gegen die Methylengruppe entsprechend dem Schema:



I

ausgetauscht. Da bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf I das intermediär zu erwartende Betain II zu isolieren ist, das erst bei 60–70° zu Triphenyl-phosphinoxyd und Styrol zerfällt, ist der letztere Vorgang so zu formulieren (Ph = C₆H₅):



eine Interpretation, die sinngemäß auf die bislang untersuchte Olefinierung anderer Aldehyde und Ketone¹⁾ übertragen werden kann.

Die Fähigkeit des Phosphors, fünf Liganden homöopolar zu binden³⁾, und seine große Affinität zum Sauerstoff lassen auf der gleichen Basis das Verhalten von quartären Phosphonium-hydroxyden⁴⁾ und Phosphonium-

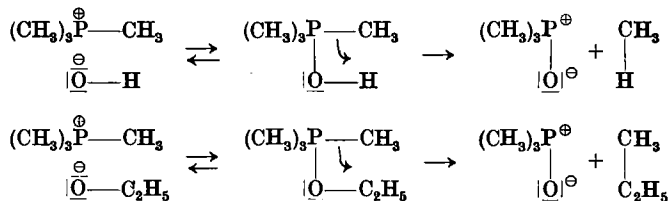
¹⁾ I. Mitteil.: G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953].

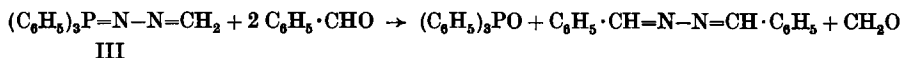
³⁾ Vergl. G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 [1949].

⁴⁾ G. W. Fenton u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1929, 2342.

alkoholaten⁵⁾ beim thermischen Abbau verstehen, wie aus den beiden folgenden Reaktionsschemata ohne Kommentar ersichtlich wird:

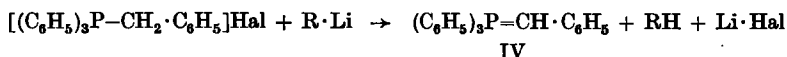


In diesem Zusammenhang legten wir uns die Frage vor, ob I auch aus Triphenyl-phosphin und Diazomethan herstellbar ist; im bejahenden Falle sollte in Gegenwart von Benzophenon in einem Reaktionsgang Diphenyl-äthylen neben Triphenyl-phosphinoxid zu erhalten sein. Jedoch entstand hierbei – auch bei gleichzeitiger Anwesenheit des Ketons – Triphenyl-phosphazin (III), das sich aus der ätherischen Lösung in großen, glasklaren Kristallen (81 %) absetzte. Diese merkwürdigerweise noch unbekannte Muttersubstanz der von H. Staudinger und J. Meyer⁶⁾ entdeckten Verbindungsklasse zerfiel bei 145° in Umkehrung des Bildungsprozesses in ihre Komponenten. Es gelang auch nicht, das bei Raumtemperatur beständige Phosphazin III in I bei Einwirkung von Triphenylbor zu verwandeln, das in Abwesenheit von Triphenyl-phosphin Diazomethan katalytisch zu Polymethylen und Stickstoff zersetzt. In Essigsäure lieferte III bei seiner Umsetzung mit Benzaldehyd neben Triphenyl-phosphinoxid Benzalazin (79 %)⁷⁾:



Während inzwischen die Phosphinmethylen-Methode erfolgreich für die Synthese von Naturstoffen⁸⁾ eingesetzt worden ist, gingen die Untersuchungen mit dem Ziel weiter, die Grenzen des Verfahrens zur Olefinierung von Carbonylverbindungen abzustecken. Zunächst soll über die Bildung und das Verhalten des Triphenyl-phosphin-benzylens (IV) berichtet werden.

Wie bereits mitgeteilt¹⁾, scheidet sich IV bei Einwirkung lithium-organischer Verbindungen wie Phenyl- oder Butyl-lithium auf Benzyl-triphenyl-phosphonium-halogenid in orangeroten Kristallen aus ätherischer Lösung ab:



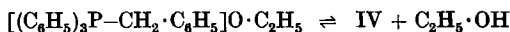
⁵⁾ L. Hey u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **1933**, 531.

⁶⁾ Helv. chim. Acta **2**, 619 [1919].

⁷⁾ Einen interessanten Verlauf nahm die Umsetzung von III mit Lithium-piperidid, wobei neben Triphenyl-phosphin (63%) *N*-Methyl-piperidin (35%) isoliert werden konnte; vergl. dazu R. Huisgen u. H.-J. Koch, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 [1955].

⁸⁾ U. a. eine *trans*-Vitamin D₂-Verbindung von H. H. Inhoffen u. Mitarb., Angew. Chem. **67**, 276 [1955]; Vitamin A in Gemeinschaft mit Dr. H. Pommer – Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen.

Die gleiche protonen-abspaltende Wirkung entfaltete Natriumamid in Xylol⁹⁾. Aber auch schwächere Basen wie Natrium-äthanolat in Äthanol⁹⁾ griffen das Phosphoniumsalz nach der gewünschten Richtung hin an. In seiner alkoholischen Suspension zeigt sich an der Phasengrenze zwischen Bodenkörper und Lösung eine orangefarbene Zone, die sich beim Umschütteln zu Bläßgelb aufhellt und darnach erneut ausbildet, bis schließlich das Salz gelöst ist. Offenbar ist jetzt das Gleichgewicht:



soweit nach links verschoben, daß nur wenig des Phosphor-ylens IV vorliegt.

Das gegenüber IV beständigere Triphenyl-phosphin-*p*-nitro-benzylen hatte F. Kröhnke¹⁰⁾ aus dem zugehörigen Phosphoniumsalz bereits mittels wäßriger Natronlauge bei gleichzeitiger Extraktion mit Chloroform als zinnoberrotes Pulver gewinnen können. Mit derselben Methodik ließ sich die Bildung von IV nachweisen, das Chloroform orange färbte. Aber diese Lösung hellte sich im Verlaufe von einigen Stunden auf, da Wasser das Ylen zu Triphenyl-phosphinoxyd und Toluol zersetzte.

Triphenyl-phosphin-benzylen (IV), das aus dem zugehörigen Phosphoniumsalz und Phenyl-lithium in Äther bereitet war, reagierte mit Benzaldehyd – wie in der I. Mitteil.¹⁾ beschrieben – bereits bei Raumtemperatur, wobei Stilben (70 % *trans* und 30 % *cis*) neben Triphenyl-phosphinoxyd entstand. Aber auch die mit alkoholischem Natrium-äthanolat erhaltene hellgelbe Lösung von IV setzte sich mit dem Aldehyd unter Erwärmung um und lieferte nach 2 Tagen außer Triphenyl-phosphinoxyd in 76-proz. Ausbeute Stilben (47 % *trans* und 53 % *cis*), während 20 % des eingesetzten Phosphoniumsalzes unverändert zurückzugewinnen waren. Danach hatte das zunächst gebildete Phosphonium-äthanolat im Sinne des oben formulierten Gleichgewichtes IV nach Maßgabe seines Verbrauches nachgeliefert.

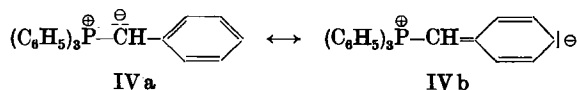
Diese modifizierte Olefinierung dürfte insofern präparativ bedeutungsvoll sein, als hiermit unter Umgehung der metallorganischen Methodik die Plattform der üblichen Kondensationsbedingungen erreicht wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch andere Phosphor-ylene und Carbonylverbindungen im alkalischen Medium entsprechend reagieren. Wenn wir bei unseren Untersuchungen meistens nach der metallorganischen Technik verfahren, so deshalb, weil wir nur mit ihr die Phosphin-methylene rein darstellen und so unter eindeutig definierten Bedingungen operieren können.

Während sich Benzophenon mit I glatt umsetzte, reagierte das Keton mit IV nur träge. Erst nach zweitägigem Erwärmen auf 75° waren die orangefarbenen Kristalle des Ylens entfärbt und in das ebenfalls in Äther kaum lösliche Addukt von Triphenyl-phosphinoxyd und Lithiumbromid übergegangen. Man isolierte in 46-proz. Ausbeute Triphenyl-äthylen, das bei 65–66° schmolz und mit dem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat identisch war. Die gegenüber I verminderte Reaktivität von IV ist darauf zurückzu-

⁹⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anmeldung Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen (Erfinder: G. Wittig u. H. Pommer).

¹⁰⁾ Chem. Ber. 83, 291 [1950].

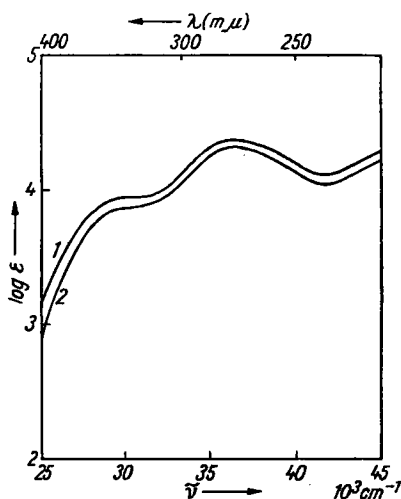
führen, daß erst seine mesomere Grenzform IV a mit dem freien Dublett die Addition an die polar aufgerichtete Carbonylgruppe des Ketons ermöglicht, wobei das II analoge Betain entsteht; aber dieses nichtanteilige Dublett ist nicht in dem Maße wie bei I verfügbar, da es von der Mesomerie des Benzolkerns, z. B. entsprechend IV b, beansprucht wird¹¹⁾:



Da aus demselben Grunde auch die Carbonylgruppe des Benzophenons deaktiviert wird, sollte man erwarten, daß Ketone, die paraständig mesomer negativierende Substituenten wie die Dimethylaminogruppe tragen, noch träger reagieren, während umgekehrt positivierende Substituenten wie die Nitrogruppe die Anlagerung erleichtern. Tatsächlich setzte sich Michlers Keton mit IV auch nicht unter forcierten Bedingungen um.

Hingegen lieferte *p*-Nitro-benzophenon mit IV nach 10stdg. Erhitzen auf 75° das noch unbekannte 1-*p*-Nitro-phenyl-1.2-diphenyl-äthylen in einer Ausbeute von 71 %. Das Stereoisomerengemisch wurde durch Chromatographieren in zwei Verbindungen vom Schmp. 159.5–160° und vom Schmp. 115–115.3° zerlegt, von denen die tiefer schmelzende wegen ihrer leichteren Löslichkeit nur verlustreich gereinigt werden konnte. Beim Erhitzen in bromwasserstoff-haltigem Eisessig lagerten sich beide Formen ineinander um, wobei eine Mischung der Stereoisomeren entstand.

Ihre UV-Absorptionskurven laufen angenähert parallel – mit überhöhter Extinktion der Verbindung vom Schmp. 159.5–160°¹²⁾ (Abbild. 1). Wie Modellbetrachtungen zeigen, können sich nicht alle Benzolscheiben komplanar einstellen, sondern einer der beiden Substituenten am C¹ ist aus der Ebene herausgedreht und vermag daher nicht über die Äthylenbindung mit der Phenylgruppe am C² in Resonanz zu treten. Es ist daher mit dem absorbierenden System des Stilbens und Nitro-stilbens zu rechnen, unter denen das letztere bevorzugt sein dürfte, da die Nitrogruppe die Zahl der beim Stilben selbst



Abbild. 1. UV-Spektren der *cis*, *trans*-Isomeren 1-*p*-Nitro-phenyl-1.2-diphenyl-äthylene in methanolischer Lösung
1. Verbindung vom Schmp. 159.5–160°
2. Verbindung vom Schmp. 115–115.3°

¹¹⁾ Daher ist das von H. Staudinger u. J. Meyer⁶⁾ synthetisierte Diphenylmethylen-derivat: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ luftbeständig; vergl. auch L. A. Pink u. G. E. Hilbert, J. Amer. chem. Soc. 69, 723 [1947].

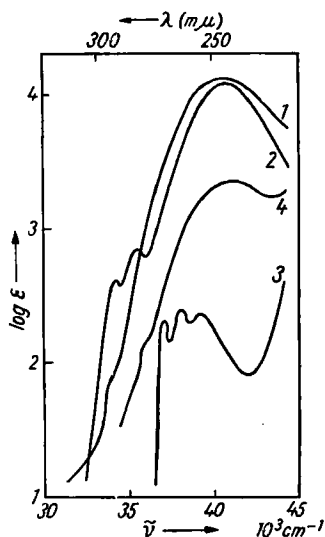
¹²⁾ Die Messungen wurden mit einem Zeiß-Opton-Spektralphotometer M4 Q ausgeführt.

möglichen Grenzstrukturen um weitere vermehrt und durch zusätzliche Mesomerie den Energiespiegel senkt. Im Hinblick darauf, daß die *trans*-Formen im allgemeinen eine höhere Extinktion als die *cis*-Formen haben¹³), dürfte die höherschmelzende Verbindung als das *trans*-Isomere und die andere als das *cis*-Isomere anzusprechen sein.

Die Kondensation von Fluorenon mit IV erfolgte überraschend glatt. Das unter Entfärbung der Suspension sich abscheidende Betain wandelte sich innerhalb von 10 Min. in das Triphenyl-phosphinoxyd-Lithiumbromid-Addukt und Benzal-fluoren (75 %) um.

Wie bereits bei der Olefinierung von aliphatischen Ketonen festgestellt ist¹⁾, bildet sich die C=C-Bindung – entgegen der Saytzeff-Regel – stets dort aus, wo ursprünglich die C=O-Bindung saß. Hiermit in Übereinstimmung lieferte Cyclohexanon bei seiner Umsetzung mit IV nach eintägigem Erhitzen auf 70° neben unverändertem Phosphoniumsalz (34 %) und Triphenyl-phosphinoxyd in 60-proz. Ausbeute das bei 124.5–126.5/12 Torr siedende Benzyliden-cyclohexan mit dem Brechungsindex n_D^{20} 1.5604, dessen hoher Wert bei dem nach anderen Verfahren hergestellten Kohlenwasserstoff bislang nicht erreicht werden konnte¹⁴⁾. Zum Strukturbeweis wurde diese Verbindung ozonisiert und anschließend mit Peressigsäure oxydativ gespalten¹⁵⁾, wobei sich 74 % Benzoesäure und 60 % Cyclohexanon über das 2.4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen ließen.

Ergänzend hierzu wurden die UV-Spektren des Kohlenwasserstoffs und des durch Dehydratisierung von 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) mit Kaliumhydrogensulfat nach K. v. Auwers und W. Treppmann¹⁶⁾ erhaltenen Präparates aufgenommen, dem die Autoren die



Abbild. 2. UV-Spektren in Cyclohexan-Lösung

1. Benzyliden-cyclohexan
2. Allyl-benzol¹⁸⁾
3. β -Methyl-styrol¹⁷⁾
4. Benzyl-cyclohexen ($n_D^{21.5}$ 1.5427)

Konstitution des Benzyl-cyclohexens zuschrieben. In Abbild. 2 sind ferner die Absorptionskurven des β -Methyl-styrols und Allyl-benzols vergleichsweise hinzugefügt.

¹³⁾ Vergl. Chr. Wiegand u. E. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 557, 242 [1947].

¹⁴⁾ M. Prevost u. Mitarbb., C. R. hébd. Séances Acad. Sci. 198, 1041 [1934]; K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2174 [1935]; J. W. Cook u. C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] 1936, 62; H. C. Brown u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 76, 468 [1954].

¹⁵⁾ Nach K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 96, 99 [1950].

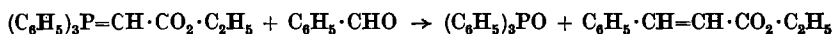
¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1208 [1915].

¹⁷⁾ P. Ramart-Lucas u. P. Amagat, Bull. Soc. chim. France (4) 51, 119 [1932].

¹⁸⁾ M. Pestemer u. L. Wiligut, Mh. Chem. 66, 122 [1935].

Die hohe Extinktion unseres Kohlenwasserstoffs sowie dessen großer Brechungsindex weisen auf die Konjugation der C=C-Bindung mit dem Benzolkern hin und bestätigen zusammen mit dem Ergebnis der Ozonisation, daß das Benzyliden-cyclohexan vorliegt. Demgegenüber dürfte das bei 122 bis 122.5°/12 Torr siedende Dehydratisierungsprodukt mit den Brechungsindices $n_D^{21.5}$ 1.5427 (1. Frakt.) und $n_D^{21.5}$ 1.5445 (2. Frakt.) entsprechend der Annahme von K. v. Auwers überwiegend aus Benzyl-cyclohexen, also dem Isomeren mit isolierter C=C-Bindung, bestehen.

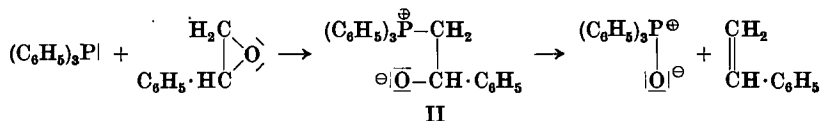
Der bereits erwähnte Befund, daß Phosphoniumsalze auch bei Einwirkung von alkoholischem Natrium-äthanolat in die zugehörigen Ylene übergehen können, und daß daher auch unter diesen Bedingungen Olefinierungen durchführbar sind, lud dazu ein, derartige Kondensationen bei Phosphoniumverbindungen mit Substituenten zu studieren, die metallorganischen Reagenzien gegenüber anfällig sind⁹⁾. Hierzu wurde aus Bromessigester und Triphenylphosphin das Carbäthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid bereitet. Dessen Alkoholat lieferte bei der Umsetzung mit Benzaldehyd entsprechend dem Schema:



nach zwei Tagen bei Raumtemperatur neben Triphenyl-phosphinoxyd (88 %) in 77-proz. Ausbeute Zimtsäure-äthylester, der zur *trans*-Zimtsäure (86 %) verseift wurde.

Weiterhin wurde die Frage geprüft, ob Betaine vom Typus II, die intermediär bei Anlagerung der Phosphin-methylene an Carbonylverbindungen auftreten, auch bei der Vereinigung von Äthylenoxyden mit Triphenylphosphin entstehen; im bejahenden Falle müßte das Addukt entsprechend zum Olefin und Triphenyl-phosphinoxyd zerfallen. Diese Überlegungen fanden ihre experimentelle Bestätigung am Beispiel des Styroloxydes und β -Phenyl-glycidesters (VII).

Styroloxyd und Triphenyl-phosphin, die bei Raumtemperatur ohne Einwirkung blieben, reagierten bei 165° lebhaft miteinander, wobei Styrol (50 %) abdestillierte. Aus dem Rückstand konnten mit Methanol 86 % Triphenyl-phosphinoxyd extrahiert werden, während Polystyrol ungelöst zurückblieb¹⁹⁾. In Analogie zu bekannten *nucleophilen* Ringsprengungen bei Äthylenoxyden²⁰⁾ dürfte der Vorgang so zu formulieren sein:

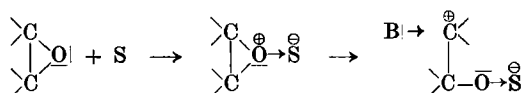


Wie hieraus ersichtlich wird, mündet die Umsetzung beim Betain II in den Prozeß ein, der bereits S. 1654 bei der Einwirkung von I auf Benzaldehyd beschrieben ist.

¹⁹⁾ Vergl. dazu L. Horner u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 591, 108, 138 [1955].

²⁰⁾ S. A. Glickman u. A. C. Cope, J. Amer. chem. Soc. 67, 1012 [1945]; H. C. Chittwood u. B. T. Freure, J. Amer. chem. Soc. 68, 680 [1946].

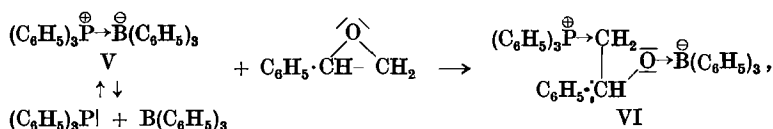
Um die hohe Reaktionstemperatur herabzusetzen, die mit der geringen Basizität des Triphenyl-phosphins zusammenhängt, wurde angestrebt, die Reduktion des Äthylenoxydes durch Lewis-Säuren (S) zu beschleunigen, die entsprechend dem Schema:



über ihren Oniumkomplex den nucleophilen Angriff der Lewis-Base (B) erleichtern sollten. Voraussetzung dafür war natürlich, daß sich Säure und Base nicht zu einem stabilen Addukt vereinigten und so ihre Wirksamkeit wechselseitig unterbanden.

Lithiumjodid senkte die Reaktionstemperatur ein wenig, wobei aber nur 31 % Styrol erhalten wurden, obwohl Polystyrol nicht nachzuweisen war. Aluminiumchlorid reagierte bereits bei Raumtemperatur mit dem äquimolekularen Gemisch von Styroloxyd und Triphenyl-phosphin – aber so heftig, daß nur noch 13 % Styrol zu isolieren waren. Der gleiche Ansatz in Äther führte zum Phenyl-acetaldehyd (24 %), der seine Bildung der säurekatalysierten Umlagerung des Styroloxydes²¹⁾ verdankt.

Zwischen dem zu milden Lithiumjodid und dem aggressiven Aluminiumchlorid dürfte in seiner Wirksamkeit als Lewis-Säure Triphenyl-bor stehen, das bei Zugabe seiner ätherischen Lösung zu einer solchen von Styroloxyd und Triphenyl-phosphin sofort einen kristallinen Niederschlag ausschied. Nach zweitägigem Erhitzen auf 70° wurde dieser abgesaugt; er erwies sich als identisch mit dem noch zu beschreibenden Addukt von Triphenyl-phosphin und Triphenyl-bor; Ausbeute 48 %. Aus der Ätherlösung gewann man neben Triphenyl-phosphinoxid (32 %) in derselben Ausbeute Styrol. Ob sich zuerst ausschließlich der Komplex V gebildet hatte, dessen Komponenten aus einem Gleichgewicht heraus mit dem Styroloxyd reagierten:



oder ob sich zu Beginn in einer konkurrierenden Reaktion das noch freie Triphenyl-bor an Styroloxyd angelagert und das Addukt sich mit Triphenyl-phosphin zu VI vereinigt hatte, bleibe dahingestellt.

Den Komplex V isolierte man in 88-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von Triphenyl-phosphin allein in ätherischer Lösung. Die farblosen Nadeln, die sich aus Methanol umkristallisieren ließen, schmolzen unter Stickstoff scharf bei 210–210,5° und waren an der Luft anscheinend unbegrenzt haltbar. Daß sich V trotz der Häufung von Phenylgruppen an der P–B-Bindung bildet, während Triphenyl-bor zwar Anilin, aber Diphenylamin nicht mehr zu ad-

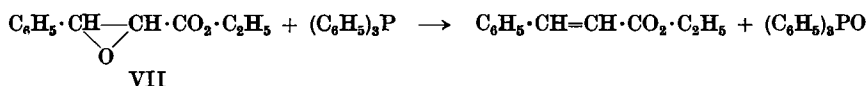
²¹⁾ Vergl. dazu M. Tiffeneau u. E. Fourneau, C. R. hébd. Séances Acad. Sci. 146, 697 [1908].

dieren vermag, ist wohl auf das gegenüber N größere Atomvolumen von P zurückzuführen. Der Komplex V ist insofern bemerkenswert, als er die bereits bekannte isostere Reihe:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{11)}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}\cdot\text{C}_6\text{H}_5^{22)}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ um ein weiteres Glied bereichert²³⁾.

Während die Umwandlung von Styroloxid in Styrol präparativ uninteressant ist, könnte das Verfahren bei solchen Äthylenoxyden bedeutungsvoll werden, die nicht aus den zugehörigen Olefinen gewonnen werden. In diesem Zusammenhang wären die Glycidester zu nennen, die auf dem Wege der Darzens-Kondensation²⁴⁾ aus Carbonylverbindungen und α -Halogenfettsäureestern zu erhalten sind. Zur Untersuchung gelangten zwei Glycidester, über deren Verhalten abschließend zu berichten ist.

Der β -Phenyl-glycidester (VII) trat mit Triphenyl-phosphin erst bei 200° in Reaktion und ging dabei in Zimtsäure-äthylester (60 %) über; daneben ließ sich Triphenyl-phosphinoxid (75 %) nachweisen. Es hatte sich also der folgende Prozeß abgespielt:



In einem weiteren Ansatz wurde der Mischung von VII mit Triphenyl-phosphin Hydrochinon zugesetzt, das gleichzeitig als Säurekatalysator und als Inhibitor der Polymerisation fungieren sollte. Tatsächlich konnte in seiner Gegenwart die Reaktionstemperatur auf 125° gesenkt werden, und nach kurzem Erhitzen auf 170° ließ sich Zimtsäureester in etwa 80-proz. Ausbeute isolieren. Seine alkalische Verseifung führte zur Zimtsäure, die zu 52 % aus der *trans*- und zu 48 % aus der *cis*-Form bestand.

Dagegen ließ sich β,β -Dimethyl-glycidester mit Triphenyl-phosphin – auch nicht bei Anwesenheit von Hydrochinon – zum erwarteten β,β -Dimethyl-acrylester reduzieren.

Beschreibung der Versuche

Triphenyl-phosphazin (III)²⁵⁾

Eine Lösung von 4.5 g (17 mmol) Triphenyl-phosphin²⁶⁾ vom Schmp. 79–79.5° in 30 ccm trockenem Äther wurde mit einer Lösung von 19 mmol Diazomethan in 40 ccm Äther vereinigt. Nach einigen Stunden hatte sich Triphenyl-phosphazin in farblosen, glasklaren Kristallen abgeschieden; Ausb. 4.3 g (81 % d.Th.). Der Zers.-P. 145–146° änderte sich nach dem Umlösen aus Chloroform/Äther nicht.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ (304.3) Ber. C 74.98 H 5.63 N 9.21 Gef. C 75.47 H 6.30 N 9.64

²²⁾ H. Staudinger u. E. Hauser, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 [1921].

²³⁾ Eine weitere Beladung des Adduktes V mit Phenylgruppen führt formell zu dem von G. Wittig u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. **578**, 197 [1951], hergestellten Komplex: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^{\oplus}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\ominus}$.

²⁴⁾ Zusammenfassung von M. S. Newman, *Organic Reactions*, Bd. V, S. 413 (New York, 1949).

²⁵⁾ Bearbeitet von Dr. Karl Clauß und Dr. Renate Ludwig.

²⁶⁾ Der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, danken wir für die freundliche Überlassung des Präparates.

Eine auf den Zersetzungspunkt erhitzte Probe spaltete unter Aufschäumen Diazomethan ab, das am Geruch erkannt wurde, und hinterließ Triphenyl-phosphin, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 80° schmolz (Mischprobe).

Benzalazin: 0.6 g (2 mMol) gepulvertes Triphenyl-phosphazin und 0.4 g (4 mMol) Benzaldehyd gingen in 10 ccm äthanol-haltiger verd. Essigsäure in Lösung. Über Nacht schieden sich 0.33 g (79% d.Th.) Benzalazin in gelben Nadeln vom Schmp. 90–92° ab (Mischprobe). Aus dem Filtrat wurde der beim Destillieren mitübergehende Formaldehyd mit konz. Ammoniak in Urotropin übergeführt und mit Dimedon als Methylen-bis-[dimethyl-dihydroresorcin] durch Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat identifiziert. – Im Destillationsrückstand schied sich Triphenyl-phosphinoxid vom Schmp. 149–153° (Mischprobe) ab; Ausb. 0.46 g (82% d.Th.).

N-Methyl-piperidin: Zu einer aus äther. Phenyl-lithium und absol. Piperidin vom Sdp. 104.5–105° bereiteten Lösung von 10 mMol Lithium-piperidid fügte man anteilweise 10 mMol Triphenyl-phosphazin, wobei jeweilig eine lebhaft Stickstoff-entwicklung erfolgte. Nach 1 Stde. fügte man der Mischung Wasser hinzu, zog die basischen Anteile mit 2*n* HCl aus und schied sie mit Natronlauge wieder ab. Aus äther. Lösung fällte man das unveränderte Piperidin als Benzolsulfamid (57% d.Th.) aus und fügte zum Filtrat Pikrinsäure, wobei N-Methyl-piperidin-pikrat vom Schmp. 221 bis 222° auskristallisierte (Mischprobe mit Vergleichspräparat ohne Depression). Ausb. 35% d.Th.

$C_6H_{13}N \cdot C_6H_5O_2N_2$ (328.3). Ber. C 43.90 H 4.91 Gef. C 43.98 H 4.90

Die erste ätherische Phase hinterließ nach Verjagen des Lösungsmittels Triphenyl-phosphin, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 78–80° schmolz (Mischprobe); Ausb. 63% d. Theorie. – Das bei dem Ansatz verwendete Piperidin (Merck) war frei von N-Methyl-piperidin, wie die Blindprobe zeigte.

Triphenyl-phosphin-benzylen

Umsetzung mit Benzaldehyd: In eine aus Natrium in 50 ccm absol. Äthanol bereitete Lösung von 20 mMol Natrium-äthanolat trug man 9 g (23 mMol) Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid vom Schmp. 314–315° ein, das sich mit der S. 1656 beschriebenen Farberscheinung löste. Die hellgelbe Lösung erwärmte sich bei Zusatz von 2.1 g (20 mMol) frisch dest. Benzaldehyd (unter Stickstoff) und wurde sofort entfärbt. Nach 54 Stdn. goß man die Mischung in verd. Bromwasserstoffsäure (50 ccm), wobei sich nahezu reines *trans*-Stilben in farblosen Blättchen vom Schmp. 120.5–121.5° (Mischprobe) abschied. Ausb. 1.3 g (35% d.Th.).

Nach dem Einengen des Filtrates über einer Kolonne auf 40 ccm wurde es ausgeäthert, die Ätherschicht mit Natriumhydrogensulfid-Lösung geschüttelt und nach dem Waschen vom Solvens befreit. Beim Digerieren des Rückstandes mit Petroläther verblieben 4.2 g (75% d.Th.) an Triphenyl-phosphinoxid vom Schmp. 151.5–152.5° (Mischprobe). Nach Verjagen des Petroläthers destillierte bei 139–140.5°/11 Torr ein farbloses Öl über, das mit n_D^{20} 1.6200 zum größten Teil aus *cis*-Stilben bestand (nach Lit.²⁷⁾ n_D^{20} 1.6083). Ausb. 1.4 g (40.5% d.Th.). Beim Kochen in bromwasserstoff-haltigem Eisessig ging es in reines *trans*-Stilben vom Schmp. 122.5–123° über.

Die ursprüngliche bromwasserstoff-haltige wäßrige Phase wurde noch weiter eingedampft, bis sich Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid in Blättchen vom Schmp. 277–279° auszuscheiden begann (Mischprobe mit einem bei 280–282° schmelzenden Vergleichspräparat). Ausb. 1.7 g (20% d.Th.).

Umsetzung mit Benzophenon: Zu einer aus 10 mMol Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid und 10 mMol äther. Phenyl-lithium bereiteten Suspension von Triphenyl-phosphin-benzylen (in 50 ccm Äther) fügte man eine Lösung von 10 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther (alle Operationen unter Stickstoff) und erhitzte die Mischung 48 Stdn. auf 75°. Die noch hellrote Lösung saugte man vom Triphenyl-phosphinoxid (+ Lithiumhalogenid) ab, das nach dem Zersetzen mit verd. Bromwas-

²⁷⁾ K. N. Campbell u. M. J. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2900 [1939].

serstoffsäure salzfrei war und nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (1 : 1) bei 153–153.5° schmolz. Ausbeute 48% d. Theorie.

Das äther. Filtrat wurde sofort mit verd. Salzsäure geschüttelt und vom Solvens befreit. Aus dem verbliebenen Öl kristallisierte Triphenyl-äthylen nach Animpfen mit demselben Kohlenwasserstoff und nach längerem Stehenlassen aus. Es wurde auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkristallisiert, wonach es bei 65–66° schmolz (Mischprobe). Ausb. 46% d. Theorie.

Umsetzung mit *p*-Nitro-benzophenon: Eine auf 0° gekühlte Suspension von 30 mMol Triphenyl-phosphin-benzylen in 45 ccm Äther versetzte man in einem Guß mit einer Suspension von 6.8 g (30 mMol) *p*-Nitro-benzophenon vom Schmp. 136–137° in 15 ccm absol. Äther, schüttelte die Mischung 2 Tage und erhitzte sie anschließend noch 10 Stdn. auf 75°. Man saugte vom Triphenyl-phosphinoxid ab, das nach der oben beschriebenen Reinigung bei 152–153° schmolz (6.1 g). In Benzol ungelöst blieben dabei 1.6 g Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid vom Schmp. 279–280°.

Das äther. Filtrat hinterließ nach dem Verjagen des Solvens einen zitronengelben Rückstand, der durch Digerieren in Petroläther von schmierigen Anteilen befreit wurde. Von dem verbliebenen hellgelben Pulver (8.8 g) wurden 2.5 g in 300 ccm Cyclohexan gelöst und an einer Säule von 140 g Aluminiumoxyd (alkalifrei; Woelm) chromatographiert. Nach dem Entwickeln des Chromatogramms mit Cyclohexan wurde mit Cyclohexan/Benzol (4 : 1), dann mit Benzol, Benzol/Chloroform (3 : 1) und reinem Chloroform eluiert. Von den 31 Fraktionen zu je 20 ccm, die von den Solvenzen befreit wurden, lieferten die ersten sechs 680 mg nahezu reines *trans*-1-*p*-Nitro-phenyl-1.2-diphenyl-äthylen vom Schmp. 159–159.5°, der nach Umkristallisation der Verbindung auf 159.5 bis 160° stieg.

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.50 H 4.96 N 4.85

Die Fraktionen 7–11 und 12–31 wurden erneut chromatographiert und die Endfraktionen aus Methanol umkristallisiert, wobei die jeweilig letzten Eluate das *cis*-Isomere vom Schmp. 115–115.3° lieferten.

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.49 H 5.10 N 4.84

Umgerechnete Gesamtausbeute an dem *trans*-Isomeren 38% und an dem *cis*-Isomeren 9%, bezogen auf das eingesetzte Nitro-benzophenon.

Proben der *trans*- und *cis*-Form wurden in wenig Eisessig gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure 2 Stdn. gekocht und mit Wasser ausgefällt. Die *trans*-Form lieferte ein Stereoisomerengemisch vom Schmp. 102–110°, die *cis*-Form ein solches vom Schmp. 103–127°. Aus beiden Gemischen ließen sich nach langsamer Kristallisation manuell die gelben an der Spitze etwas abgerundeten Nadeln der *trans*-Form vom Schmp. 158.5–159.5° und die blaßgelben derben Kriställchen der *cis*-Form vom Schmp. 114–115° auslesen. Das Mengenverhältnis war in beiden Fällen angenähert *trans* : *cis* = 2 : 5.

Umsetzung mit Fluorenon: Bei der Vereinigung von 15 mMol Triphenyl-phosphin-benzylen und 2.9 g (16 mMol) Fluorenon in insgesamt 80 ccm Äther entfärbte sich die Mischung rasch unter schwacher Erwärmung. Nach 1 Stde. saugte man von dem farblosen Niederschlag ab, der, wie oben beschrieben, behandelt wurde und 79% d.Th. an Triphenyl-phosphinoxid sowie 13% d.Th. an Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid lieferte.

Das äther. Filtrat hinterließ nach Verjagen des Solvens Benzal-fluoren, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 75–76° schmolz und, mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 75.5–76°²⁸⁾ gemischt, ohne Depression schmolz. Ausb. 2.85 g (75% d.Th.).

Umsetzung mit Cyclohexanon: Bei Zugabe von 5.2 g (53 mMol) Cyclohexanon vom Sdp. 154–155° in 15 ccm absol. Äther zu einer Suspension von 53 mMol Tri-

²⁸⁾ J. Thiele u. F. Henle, Liebigs Ann. Chem. **347**, 296 [1906].

phenyl-phosphin-benzylen²⁹) in 100 ccm Äther bildete sich unter lebhafter Reaktion das farblos ausfallende Betain, während das Phosphor-phenyl verschwand. Zur Homogenisierung wurde die Mischung noch 4 Stdn. geschüttelt und dann 24 Stdn. auf 70° erwärmt, wobei das Betain in das sich rascher sedimentierende Triphenyl-phosphin-oxyd überging. Der hierauf abgesaugte Niederschlag wurde wie üblich in Triphenyl-phosphinoxyd (56% d.Th.) und Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (34% d.Th.) zerlegt.

Das gewaschene äther. Filtrat lieferte nach dem Vertreiben des Lösungsmittels ein Öl, das über einer Vigreux-Kolonne rektifiziert wurde. Die zweimalige fraktionierte Destillation führte nach einem Vorlauf von Cyclohexanon zum Benzyliden-cyclohexanon vom Sdp. 124.5–126.5°/12 Torr; n_D^{20} 1.5604. Ausb. 5.5 g (60% d.Th.).

Eine Lösung von 0.8 g Benzyliden-cyclohexanon in 8 ccm Essigester wurde bei –30° ozonisiert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Ozon (im Laufe von 3¼ Stdn.) schied die dahinter geschaltete Kaliumjodid-Lösung Jod aus. Das nach Verjagen des Solvens (bei 70 Torr) verbleibende Öl wurde in Eisessig aufgenommen, nach Zusatz von 2 g 23-proz. Peressigsäure¹³) 16 Stdn. bei Raumtemperatur sich überlassen und unter Zugabe von weiteren 2 g verd. Peressigsäure 7 Stdn. auf 40° erwärmt. – Zur Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels erhitze man die Mischung noch 45 Min. auf 100° und destillierte die Hauptmenge des Eisessigs über einer Vigreux-Kolonne ab. Den Rückstand machte man alkalisch, ätherte aus und fraktionierte den nach Verjagen des Äthers verbleibenden Auszug. Aus der bei 130–159° übergelenden Flüssigkeit wurde das Cyclohexanon als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon ausgefällt. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 158–160° (Mischprobe). Ausb. 7.9 g (60.5% d.Th.). – Aus der alkalischen Phase wurden nach dem Ansäuern 0.42 g (74% d.Th.) Benzoesäure vom Schmp. 120–122° (Mischprobe) isoliert.

Triphenyl-phosphin-carbäthoxy-methylen

Carbäthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid³⁰): Eine Lösung von 26.2 g (0.1 Mol) Triphenyl-phosphin und 16.7 g (0.1 Mol) Bromessigsäure-äthylester vom Sdp. 167–168° in 20 ccm trockenem Benzol ließ man 10 Min. stehen und kochte sie zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 Min. lang. Nach dem Umlösen aus Chloroform und Äther schmolz das abgeschiedene Phosphoniumsalz bei 155–155.5° (zuvor mußte es durch längeres Erwärmen i. Vak. bei 65° vom Chloroform befreit werden).

$C_{22}H_{22}O_2BrP$ (429.3) Ber. Br 18.61 Gef. Br 18.53

Zimtsäure-äthylester: Zu einer aus Natrium in 30 ccm absol. Äthanol bereiteten Lösung von 25 mMol Natrium-äthanolat fügte man eine Lösung von 10.8 g (25 mMol) Carbäthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid in 50 ccm absol. Äthanol, wobei sofort feinkristallines Natriumbromid ausfiel. Nach Zusatz von 2.65 g (25 mMol) frisch dest. Benzaldehyd in 10 ccm Äthanol ließ man die Mischung 48 Stdn. stehen, saugte vom Natriumbromid ab und verjagte den Alkohol über einer Vigreux-Kolonne. Nach Digerieren des Rückstandes in Petroläther saugte man ab und kristallisierte das Triphenyl-phosphinoxyd aus Benzol um (wobei 1.7 g Natriumbromid ungelöst zurückblieben). Ausbeute an der bei 151.5–152.5° schmelzenden Verbindung 6.1 g (88% d.Th.).

Der im Filtrat verbliebene Zimtsäure-äthylester ging bei 265–267°/732 Torr über. Ausb. 3.4 g (77% d.Th.). – Zu seiner Charakterisierung wurden 3 mMol davon mit methanol. Kaliumhydroxyd verseift. Nach dem Ansäuern gewann man die bei 131–131.5° schmelzende *trans*-Zimtsäure (Mischprobe) in einer Ausbeute von 86% d.Theorie.

²⁹) Da beim Arbeiten mit Phenyl-lithium stets etwas Diphenyl mit eingeschleppt wird, das sich bei der Destillation des Benzyliden-cyclohexans schwer abtrennen läßt, empfiehlt es sich, hier und in ähnlichen Fällen, das Phosphor-phenyl mittels Butyl-lithiums herzustellen.

³⁰) Vergl. A. Michaelis u. H. v. Gimborn, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 272 [1894].

Zur Reduktion von Äthylenoxyden mit Triphenyl-phosphin

Styrol aus Styroloxyd: Eine Mischung von 3.6 g (30 mMol) Styroloxyd vom Sdp. 71–71.8°³¹⁾ und 7.9 g (30 mMol) Triphenyl-phosphin wurde in einem Destillierkölbchen nach Zusatz einer Spur Hydrochinon auf 180° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Bei 165–170° (Innentemperatur) trat eine lebhafte Reaktion ein, wobei Styrol innerhalb von 10 Min. bei 150–152° abdestillierte. Ausb. 1.56 g (50% d.Th.). – Zur Charakterisierung wurde Styrol in Chloroform in das Styrol-dibromid vom Schmp. 70–71° übergeführt (Mischprobe). – Aus dem Destillationsrückstand ließ sich Triphenyl-phosphinoxid vom Schmp. 152.5–153° in einer Ausbeute von 86% mit Methanol ausziehen, während Polystyrol ungelöst blieb.

Eine Lösung von 9.5 mMol Triphenyl-bor vom Schmp. 139–140° in 100 ccm absol. Äther wurde unter Stickstoff mit 9.5 mMol Styroloxyd und 9.5 mMol Triphenyl-phosphin in 15 ccm absol. Äther versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Man schüttelte die Mischung 15 Stdn. und erhitzte sie dann 42 Stdn. auf 70°, ohne daß eine Veränderung zu beobachten war. Man saugte vom Komplex Triphenyl-phosphin + Triphenyl-bor ab, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 207.5 bis 209° im verschlossenen Röhrchen schmolz. Ausb. 48% d. Theorie. Das äther. Filtrat schüttelte man mit 2*n*-NaOH so oft durch, bis eine Probe der Waschflüssigkeit beim Ansäuern keine Phenyl-borsäure mehr ausfallen ließ. Das nach dem Verjagen des Äthers verbliebene Öl wurde in Petroläther aufgenommen, wobei sich Triphenyl-phosphinoxid vom Schmp. 151–152° abschied; Ausb. 33% d. Theorie. Das zugehörige Filtrat lieferte nach dem Vertreiben des Petroläthers 32% Styrol vom scharfen Sdp. 146–147°; Charakterisierung wie oben.

Triphenyl-phosphin-Triphenyl-bor-Komplex: Bei der Vereinigung der Komponenten (je 4 mMol) in insgesamt 50 ccm absol. Äther bildete sich sofort ein schneeweißer Niederschlag von verfilzten Nadelchen, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen sie unter Stickstoff bei 210 bis 210.5° (Mischprobe mit dem oben erhaltenen Addukt ohne Schmelzpunktsdepression).

C₃₆H₃₀BP (504.4) Ber. C 85.72 H 6.00 Gef. C 85.87 H 6.21

Zimtsäureester aus β -Phenyl-glycidester: 4.8 g (25 mMol) β -Phenyl-glycidssäure-äthylester vom Sdp. 94–95°/0.35 Torr³²⁾ wurden mit 6.6 g (25 mMol) Triphenyl-phosphin in einem Destillierkölbchen erhitzt, wobei erst bei 210° die Reaktion einsetzte, wie am Überholen der Temperatur in der Schmelze gegenüber der des Ölbades erkannt wurde. Die anschließende Destillation (11 Torr) lieferte ein bei 138–144° übergehendes Öl, das seinem Brechungsindex n_D^{20} 1.5563 nach aus Zimtsäure-äthylester (n_D^{20} 1.5598³³⁾) bestand, aber noch geringe Anteile an β -Phenyl-glycidester enthielt (n_D^{20} 1.519³⁴⁾); Ausb. 2.7 g (61% d.Th.). – Bei der nachfolgenden Hochvakuumdestillation des Rückstandes ging Triphenyl-phosphinoxid über, das nach dem Umlösen aus Benzol/Petroläther bei 152–153° schmolz; Ausb. 5.2 g (75% d.Th.).

Als in gleicher Weise 30 mMol β -Phenyl-glycidester und 30 mMol Triphenyl-phosphin in Gegenwart von 10 mMol Hydrochinon (1.1 g) erhitzt wurden, fing die Temperatur der Schmelze bereits ab 125° an, die Badtemperatur zu übersteigen. Man hielt die letztere Temperatur noch 30 Min. auf 170° und destillierte die in der Hauptmenge aus Zimtsäure-äthylester bestehende Flüssigkeit bei 125–140°/9 Torr ab (n_D^{20} 1.5548); Rohausbeute 92% d. Theorie. – Der Rückstand wurde mit Petroläther behandelt, wobei 5% Triphenyl-phosphin vom Schmp. 77–78° zurückgewonnen wurden. Nach Entfernung des Hydrochinons aus dem Ungelösten mit Natronlauge wurde das verbleibende Triphenyl-phosphinoxid aus Benzol/Petroläther umgelöst; es schmolz bei 150–151°; Ausb. 82% d. Theorie.

Der rohe Zimtsäureester (4.9 g) wurde in einer Lösung von 1.6 g Natriumhydroxyd in 70 ccm Alkohol 2½ Stdn. gekocht und das Lösungsmittel zum größten Teil i. Vak. ab-

³¹⁾ H. Hibbert u. P. Burt, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 494 [1948].

³²⁾ E. Erlenmeyer, jun., Liebigs Ann. Chem. 271, 161 [1892].

³³⁾ J. W. Brühl, Liebigs Ann. Chem. 235, 19 [1886].

³⁴⁾ M. Tiffeneau u. J. Levy, C. 1930 II, 1540.

gezogen. Nach Zugabe von Wasser ätherte man die nicht verseiften Anteile aus, säuerte an, füllte mit Wasser auf 230 ccm auf und destillierte 30 ccm der Flüssigkeit ab, wobei der aus der beigemengten β -Phenyl-glycidsäure entstehende Phenyl-acetaldehyd (4.5%) überging³⁵). Er wurde nach dem Ausäthern in sein Semicarbazon vom Schmp. 150.5–152° (Mischprobe mit Vergleichspräparat) übergeführt. Aus der Lösung im Destillierkolben schieden sich nach dem Aufkochen mit Tierkohle 1.4 g = 31% *trans*-Zimtsäure vom Schmp. 129–131° ab (Mischprobe). Aus der Mutterlauge wurden mit Äther 1.3 g (29% d. Th.) an *cis*-Zimtsäure vom Schmp. 37–39° extrahiert, die zur Identifizierung in warmer konz. Schwefelsäure in die *trans*-Form vom Schmp. 128–130° (Mischprobe) umgelagert wurde.

236. Erich Hecker: 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid als Reagens auf Alkohole

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 27. Juli 1955)

Die Ester der 2', 3'- und 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4) und der Azobenzol-carbonsäure-(4) wurden dargestellt und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften vergleichend untersucht. Es wurde gefunden, daß sich die Ester der 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4) gegenüber den Estern der übrigen Azobenzol-carbonsäuren-(4) durch gute Kristallisationsfähigkeit und auffällig hohen Schmelzpunkt auszeichnen. Die Ester sind außerdem intensiv farbig und verseifbar. 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid ist ein leicht zugängliches Reagens auf Alkohole.

In der Natur vorkommende Alkohole sind häufig Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Substanzen, die schlecht kristallisieren. Manche Alkohole, namentlich die der Terpenreihe, sind außerdem recht empfindlich¹). Die Isolierung, Reindarstellung und Charakterisierung von kleinen Mengen solcher Alkohole wird erleichtert oder überhaupt erst möglich, wenn sich mit Hilfe geeigneter Reagenzien quantitativ darstellbare, leicht zu reinigende und gut kristallisierende Derivate herstellen lassen.

Als physikalische und chemische Eigenschaften von Reagens und Derivat sind erwünscht: gute Zugänglichkeit und Haltbarkeit des Reagens, quantitative Umsetzung des Reagens mit Alkoholen, stabile und farbige Derivate, die durch Chromatographie und Verteilung leicht gereinigt werden können, gutes Kristallisationsvermögen und hohen Schmelzpunkt besitzen und unter schonenden Bedingungen zur Rückgewinnung der reinen Alkohole leicht spaltbar sind, ferner quantitative Bestimmbarkeit kleiner Mengen der Derivate. Von keinem der bisher – vornehmlich zur Charakterisierung von Alkoholen – verwendeten Derivate werden alle diese Anforderungen gleichzeitig erfüllt.

Sehr häufig werden Alkohole nach Umsetzung mit Isocyanaten als Urethane charakterisiert. Diese können durch Umkristallisation meist gut gereinigt werden. Sie schmelzen aber verhältnismäßig niedrig und haben wie alle *N*-substituierten Urethane den Nachteil, daß sie sich unter schonenden Bedingungen nicht oder nur schwer wieder spalten

³⁵) H. Scheibler u. P. S. Tutundzitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2916 [1931].

¹) J. A. Mills, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2332.