

Es werden 2 Flecken gefunden, deren R_F -Werte 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose (IV) (R_F 0.82) und einer Dimethyl-D-glucose (R_F 0.60) entsprechen. Die beiden Methylzucker werden an einer Cellulosepulversäule gleicher Ausmaße (vgl. S. 1647 u. l.c.⁶⁾) präparativ getrennt. Vor dem Aufbringen der Substanz wird die Säule mit ca. 100 ccm eines Gemisches aus Ligroin (Sdp. 100–120°)/n-Butanol/Wasser (60:38:2) vorgewaschen. Mit dem gleichen Gemisch wird ohne Verwendung von Überdruck chromatographiert. Die ersten 90 ccm werden verworfen, sodann fängt man in 6.8-ccm-Fractionen auf. Frakt. 15–36: 145 mg 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose. Sie wurde in das Anilid¹⁵⁾ übergeführt. Schmp. 134–136°. Misch-Schmp. mit einer Vergleichssubstanz ebenso.

Frakt. 54–99: 67 mg chromatographisch reine 4.6(?) -Dimethyl-D-glucose (V) (Sirup).

Die Identifizierung durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit einem krist. Derivat wird noch bearbeitet. Die aus der Säule isolierte Dimethylglucose stimmt aber in ihrem R_F -Wert mit 4.6-Dimethyl-D-glucose als Vergleichsmaterial überein (Whatman I, Butanon-(2)/Wasser (azeotrop), aufsteigend, entwickelt mit Anilinphthalat). R_F 0.23.

Der R_F -Wert von 2.3-Dimethyl-D-glucose ist unter diesen Bedingungen 0.29.

¹⁵⁾ H. PRINGSHEIM und K. SCHMALZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3001 [1922].

KARL DIMROTH und AXEL NÜRNENBACH

Reaktionen von Phosphorigsäure-triestern und -triamiden mit Carbonium-Ionen¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 31. März 1960)

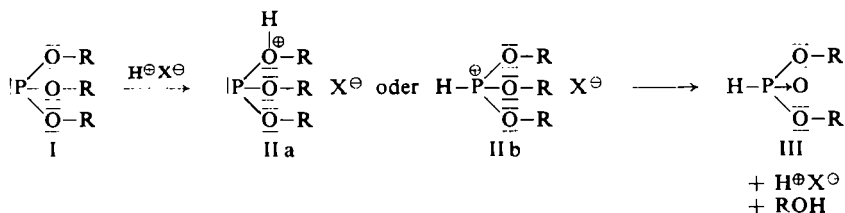
Herrn Prof. F. Michael zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

Trialkylester der phosphorigen Säure werden sehr leicht durch Angriff eines Protons verseift. Addiert man an dessen Stelle ein Carbonium-Ion in Form eines Carbonium-fluoroborats, so erhält man in ausgezeichneten Ausbeuten mesomeriestabilisierte Quasiphosphonium-fluoroborate. Damit konnten erstmalig die bei der MICHAELIS-ARBUSOW-Umlagerung vermuteten Zwischenprodukte gefaßt werden. Bei ihrer solvolytischen Zersetzung werden Phosphonsäureester gebildet. Es wird angenommen, daß bei der sauren Hydrolyse von Trialkylphosphiten das Proton ebenfalls am P-Atom angreift.

Unter dem Einfluß starker Säuren werden Trialkylester der phosphorigen Säure (I) — ähnlich wie Carbonsäure-orthoester oder wie Acetale — sehr leicht hydrolytisch gespalten. Es entstehen Phosphorigsäure-diester (III). Man kann sich fragen, an welcher Stelle das Proton angreift, an einem freien Elektronenpaar eines der drei Sauerstoffatome (IIa) oder an dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms (IIb).

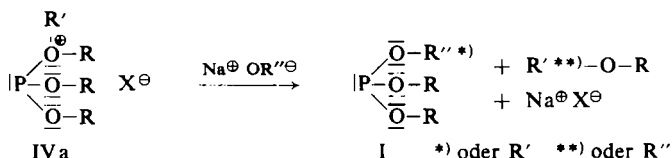
¹⁾ Kurzmitteilung: K. DIMROTH und A. NÜRNENBACH, Angew. Chem. 70, 26 [1958].

Einen Weg für die Lösung einer Fragestellung dieser Art hat H. MEERWEIN angegeben²⁾. Er hat zur Untersuchung der H^{\oplus} -katalysierten Hydrolyse von Carbonsäureestern anstelle der beweglichen H^{\oplus} -Ionen die viel fester haftenden Carbonium-Ionen

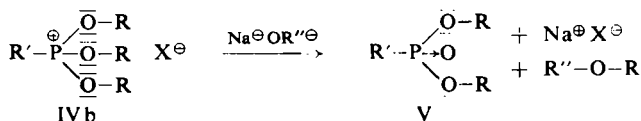


eingesetzt und dann die Folgeprodukte der Reaktionen untersucht. Überträgt man seine dort entwickelten Vorstellungen auf unser Problem, so wäre folgendes zu erwarten:

1. *Primärer Angriff des Carbonium-Ions am Sauerstoff:* Dem Primärprodukt der Reaktion aus Triester und Carboniumsalz müßte die Formel IVa zukommen. Bei der Umsetzung mit Alkoholat sollte aus ihm wieder ein Phosphorigsäure-triester (I) gebildet werden und gleichzeitig ein Äther entstehen:



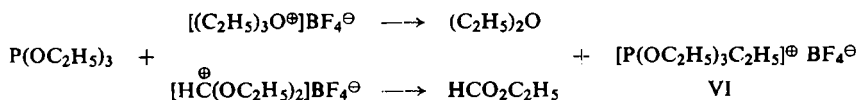
2. *Primärer Angriff des Carbonium-Ions am Phosphor:* Dem Primärprodukt würde die Formel IVb zukommen; bei der Umsetzung mit Alkoholat sollte die relativ feste P-C-Bindung erhalten bleiben und neben einem Äther ein Phosphonsäureester V entstehen.



Gibt man die gelbe Lösung von Triphenyl-carbonium-fluoroborat in Methylenchlorid zu einem Phosphorigsäure-trialkylester, wie Triäthyl- oder Trimethylphosphit, so findet eine stark exotherme Reaktion statt. Wenn etwa 1 Mol. Ester auf 1 Mol. Carboniumsalz kommt, wird die Mischung farblos; oft ist allerdings ein geringer Überschuß des Esters notwendig. Durch vorsichtiges Füllen mit Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder anderen unpolaren Lösungsmitteln kann man meist in über 95% Ausbeute kristallisierte, farblose Additionsprodukte erhalten, die in trockenem Zustand monatelang haltbar sind. Das Additionsprodukt aus Triphenyl-carbonium-fluoroborat mit Triäthylphosphit schmilzt bei 147° (u. Zers.), das mit Trimethylphosphit bei 105° (u. Zers.).

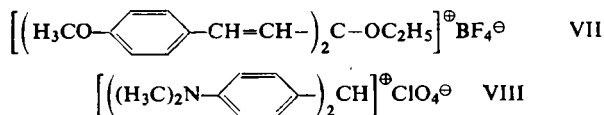
²⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 [1956].

In ähnlicher Weise erhält man mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat, das nach H. MEERWEIN³⁾ wie ein Äthyl-Kationen-Donator wirkt, und Phosphorigsäure-triäthylester ein allerdings schon bei -10 bis -14° schmelzendes farbloses Addukt VI.



Die Verbindung VI entsteht auch, wenn man anstelle von Triäthyl-oxonium-fluoroborat das aus Orthoameisensäure-triäthylester zugängliche Diäthoxy-methyl-fluoroborat³⁾ einsetzt.

Besonders leicht läßt sich der Verlauf der Umsetzung von Carbonium-Ionen mit Phosphorigsäure-trialkylestern mit dem von MEERWEIN^{4a)} beschriebenen tiefroten Fluoroborat VII verfolgen. Es wird von den Trialkylphosphiten unter Bildung eines farblosen Adduktes entfärbt. Analog reagiert das tiefblaue Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methyl-perchlorat (VIII)^{4b)}.



Mit Hilfe dieser farbigen Oxoniumsalze läßt sich auch sehr bequem feststellen, ob umsetzungsfähige Phosphorigsäure-triester vorliegen. Während Trialkyl-phosphite mit allen möglichen Carboniumsalzen reagieren, vermag sich Triphenyl-phosphit nur mit Triphenyl-carbonium-fluoroborat, nicht jedoch mit den anderen Carbonium-Ionen umzusetzen. Offensichtlich ist dieser Ester wegen der elektronenanziehenden Phenoxygruppen nicht genügend nucleophil, so daß sich nicht in jedem Falle stabile Additionsverbindungen bilden können.

Esteramide und *Amide der phosphorigen Säure*, bei denen eine, zwei oder auch alle drei Alkoxygruppen durch Dimethyl- oder Diäthylaminogruppen ersetzt sind, addieren dagegen besonders leicht Carbonium-Ionen. So erhält man z. B. aus Triphenylcarbonium-fluorborat und Dimethylamido-diäthyl-phosphit das entsprechende Addukt. Eine Zusammenstellung der von uns untersuchten Additionsreaktionen findet sich in der umseitigen Tabelle.

Alle Addukte sind in typisch unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. unlöslich, leicht löslich dagegen in Methylchlorid, Acetonitril oder Dimethylformamid; es handelt sich zweifellos um *salzartige Verbindungen*. Tatsächlich findet man in wasserfreiem Acetonitril eine *Leitfähigkeit* in der Größenordnung anderer 1.1-wertiger Elektrolyte, wie am Beispiel der aus Triäthylphosphit und Triphenyl-carbonium-fluoroborat gebildeten Verbindung gezeigt wird. Extrapoliert man die aus einer Meßreihe gefundenen Λ_c -Werte nach der KOHLRAUSCHSchen Gleichung $\Lambda_c = \Lambda_\infty - A\sqrt{c}$ auf Λ_∞ , dann ergibt sich für $\Lambda_\infty \sim 154$.

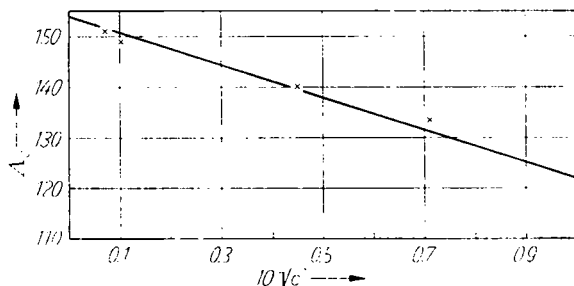
3) *Angew. Chem.* **67**, 374 [1955].

4a) H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING und E. PFEIL, J. prakt. Chem. [2] **147**, 285 [1937]; b) W. MADELUNG und FR. VÖLKER, J. prakt. Chem. [2] **115**, 24 [1927].

Additionsreaktionen von Phosphorigsäure-triestern bzw. -amiden und Triäthyl-oxonium- (Nr. 1–4) bzw. Triphenyl-carbonium-(Nr. 5–13)-fluoroborat

Nr.	Phosphorigsäure-triester bzw. -amide	Schmp. der Addukte (Fluoroborate)
1	$P(OCH_3)_3$	ölig
2	$P(OC_2H_5)_3$	–14 bis –10°
3	$P(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3$	32–35°
4	$P(OC_6H_5)_3$	keine Reaktion
5	$P(OCH_3)_3$	104–105° (Zers.)
6	$P(OC_2H_5)_3$	147° (Zers.)
7	$P(O \cdot n-C_4H_9)_3$	99° (Zers.)
8	$P(OCH_2 \cdot CH \cdot CH_2)_3$	ölig
9	$P(OC_6H_5)_3$	121–123° (Zers.)
10	$(C_2H_5)_2N-P(OC_2H_5)_2$	152° (Zers.)
11	$[(C_2H_5)_2N]_2P-OC_2H_5$	145–146° (Zers.)
12	$P[N(C_2H_5)_2]_3$	101° (Zers.)
13	$P[N(CH_3)_2]_3$	166° (Zers.)

Die Konstitution der salzartigen Additionsprodukte, die entweder Oxoniumsalze IVa oder Quasiphosphoniumsalze IVb sein können, läßt sich durch Solvolyse leicht zugunsten letzterer entscheiden: Gibt man z. B. zu dem Addukt von Triäthyl-oxonium-fluoroborat an Triäthylphosphit eine Lösung von Na-n-Propylat in n-Propanol, so

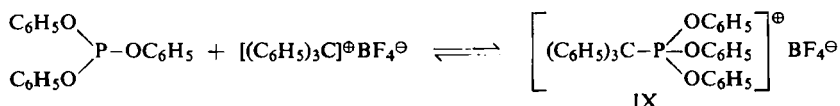


Leitfähigkeitsmessung von Tritel-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat in Acetonitril in Abhängigkeit von c

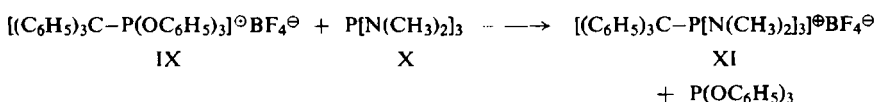
scheidet sich unter Erwärmung $NaBF_4$ aus. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes findet man Äthyl-n-propyl-äther sowie Äthyl-phosphonsäure-diäthylester. In analoger Weise erhält man aus den Addukten von Triphenyl-carbonium-fluoroborat an verschiedene Trialkylphosphite die entsprechenden Triphenylmethyl-phosphonsäure-diester. Bei Ersatz von ein oder zwei Estergruppen durch Diäthyl- oder Dimethylamidogruppen entstehen die entsprechenden Phosphonsäureamide. Es kann daher kein Zweifel bestehen, daß die Addition der Carbonium-Ionen, wie oben unter 2. geschildert, an das *Phosphor-* und nicht nach 1. an das *Sauerstoffatom* (bzw. *Stickstoffatom* bei den Phosphorigsäureamiden) erfolgt.

Ganz ähnlich verläuft die Zersetzung der Quasiphosphoniumsalze mit anderen Basen; sie läßt sich z. B. auch leicht mit einer wäßrigen Hydrogencarbonatlösung durchführen. Durch verdünnte Säuren entstehen bei genügend langer Einwirkungs-dauer die entsprechenden Phosphonsäuren.

Anders verhält sich das Addukt von Triphenyl-carbonium-fluoroborat an Triphenylphosphit. Es zerfällt mit verdünnt wäßrig-methanolischer Säure, wobei sich in guter Ausbeute Triphenylmethan isolieren läßt. Gleichzeitig entsteht aber, wie die papierchromatographische Kontrolle ergibt, nicht Phosphorsäure, sondern *phosphorige Säure*. Der Verlauf der Reaktion läßt sich am einfachsten durch die Annahme deuten, daß das primär entstehende Quasiphosphonium-fluoroborat IX aus Triphenylphosphit und Triphenyl-carbonium-fluoroborat eine *Rückspaltung* erleidet und das Triphenyl-carbonium-Ion in bekannter Weise⁵⁾ durch Hydrid-Ionenübertragung aus dem Methanol zu Triphenylmethan reduziert wird.



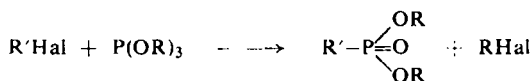
Auch die Tatsache, daß das Additionsprodukt IX bei gelindem Erwärmen mit Methanol in exothermer Reaktion Triphenylmethyläther liefert, spricht für die Umkehrbarkeit der Adduktbildung. Das Triphenylmethyl-Kation wird vom Methanol als Äther abgefangen. Die Rückspaltung erfolgt teilweise schon beim Lösen von IX in Methylenchlorid; man erkennt dies am Auftreten der gelben Farbe des Trityl-Ions. Gibt man zu einer solchen Lösung einen Carbonium-Ionen-Acceptor hinzu, der das Trityl-Ion fester als Triphenylphosphit zu binden vermag, dann läßt sich das Gleichgewicht ganz nach links verschieben. Dies kann man z. B. durch Zugabe von Tris-[dimethylamido]-phosphit (X) erreichen, das mit dem Trityl-Ion das viel stabilere Salz XI bildet:



Es ist das gleiche Salz, das auch direkt aus Tris-[dimethylamido]-phosphit und Trityl-fluoroborat entsteht.

Die Additionsprodukte von Triphenyl-carbonium-fluoroborat an Tris-[dimethylamido]-phosphit oder an das homologe Tris-[diäthylamido]-phosphit sind besonders stabil. Erst bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Dioxan tritt eine Spaltung zu Tritylchlorid ein. Die saure Spaltung in Gegenwart von Äthanol ergibt in Analogie zu oben das Triphenylmethan. Auch hier muß man eine leicht spaltbare Kohlenstoff-Phosphor-Bindung annehmen.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Quasiphosphonium-Ionen sind insofern besonders interessant, als sie die seit langem vermuteten Zwischenprodukte der MICHAELIS-ARBUSOW-Umlagerung⁶⁾ darstellen.



⁵⁾ H. KAUFMANN und P. PANNWITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 766 [1912]; P. D. BARTLETT und J. D. MCCOLLUM, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1441 [1956].

⁶⁾ G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, Verlag J. Wiley, New York 1950.

Ausgedehnte physikalische Untersuchungen, insbesondere von russischer Seite⁷⁾, wie Messung der Dichten, der Brechungsindices, der Viskosität usw., sowie auch chemische Untersuchungen⁸⁾ sprachen zwar für eine Zweistufenreaktion, jedoch konnten bislang definierte Zwischenprodukte bei Verwendung von Trialkylphosphiten in keinem Fall gefaßt werden.

Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß die hierbei eingesetzten Alkylhalogenide zu wenig reaktionsfähig sind. Um ihre Addition an die Trialkylphosphite zu erzwingen, muß eine Reaktionstemperatur gewählt werden, bei der bereits das Quasiphosphonium-Ion mit dem Halogenid-Anion reagiert. Erst der Einsatz des komplexen, schwer polarisierbaren BF_4 -Anions zusammen mit einem sehr reaktiven Carbonium-Ion ermöglicht die Isolierung der Quasiphosphonium-fluoroborate in guten Ausbeuten. Die Annahme von B. E. SMITH und A. BURGER⁹⁾, daß infolge sterischer Hinderung die Bildung eines Quasiphosphonium-Ions mit dem Tritylrest unwahrscheinlich sei, ist damit experimentell widerlegt.

Nimmt man an, daß die Umsetzungen von Phosphorigsäure-estern, -esteramiden oder -amiden mit *Carbonium*-Ionen ebenso verlaufen wie die mit *Protonen*, dann hieße dies, daß auch die protonenkatalysierte Verseifung oder Umesterung am *Phosphor* — und nicht an einem der O- bzw. N-Atome — einsetzt. Es würden dann auch hier zunächst Zwischenprodukte mit Quasiphosphoniumsalz-Struktur im Sinne der Formel II b entstehen, die rasch einer Solvolyse anheimfallen. Wir glauben, daß unsere Untersuchungen einen solchen Verlauf stützen und die besondere Reaktionsfähigkeit der Phosphorigsäureester in saurem Medium verständlich machen.

Wir danken Herrn E. EYSEL für seine geschickte Mithilfe bei der Durchführung der Versuche, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für wertvolle finanzielle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trityl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat (6)*): Eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Lösung von 33 g (0.1 Mol) *Trityl-fluoroborat* wird tropfenweise mit einem geringen Überschuß von *Triäthylphosphit* (18.2 g, 0.11 Mol) in Methylenchlorid versetzt; dabei entfärbt sich die Lösung. Die Reaktion ist stark exotherm. Durch langsames Zugeben von trockenem Äther fällt man das *Trityl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat* kristallisiert aus. Man saugt ab und wäscht mit Äther. Meist ist das Salz analysenrein; andernfalls kann man noch einmal aus Methylenchlorid mit Äther umfällen oder aus wenig Acetonitril umkristallisieren. Schmp. 147°; Ausb. 47.2 g (95% d. Th.). Alle Arbeiten müssen unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß erfolgen.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}[\text{BF}_4]$ (496.2) Ber. C 60.51 H 6.10 P 6.24 Gef. C 60.49 H 5.93 P 6.20

Das *Trityl-trimethoxy-phosphonium-fluoroborat* (5) wird analog dargestellt. Ausb. 97% d. Th.; Schmp. 104 -- 105°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}[\text{BF}_4]$ (454.2) Ber. P 6.83 Gef. P 6.80

⁷⁾ V. S. ABRAMOV und A. I. BOLSHAKOVA, J. allg. Chem. (russ.) 27, 441 [1957]; C. A. 51, 15397 [1957]; V. S. ABRAMOV und N. A. ILINA, ebenda 26, 2014 [1956]; C. A. 51, 1822 [1957].

⁸⁾ W. GERRARD und W. J. GREEN, J. chem. Soc. [London] 1951, 2550.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 5891 [1955].

*): Die eingeklammerten Ziffern entsprechen den Nummern der betr. Reaktion in der Tab. S. 1652.

Trityl-tributyloxy-phosphonium-fluoroborat (7): Darstellung wie (6). Farblose Kristalle vom Schmp. 99°, Ausb. 96% d. Th.

$C_{31}H_{42}O_3P]BF_4$ (580.3) Ber. C 64.15 H 7.30 Gef. C 63.85 H 7.15

Trityl-triphenoxy-phosphonium-fluoroborat (9) wird wie (6) in quantitativer Ausbeute als farbloses Kristallpulver erhalten, das sich beim Schmelzen unter Gelbfärbung bei 121–123° zersetzt. Es muß unter Kühlung aufbewahrt werden, nachdem man gut gewaschen hat. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich unter Verfärbung im Verlaufe von einigen Stunden.

$C_{37}H_{30}O_3P]BF_4$ (640.5) Ber. C 69.38 H 4.72 P 4.84 Gef. C 69.08 H 4.80 P 4.90

Trityl-tris-[dimethylamido]-phosphonium-fluoroborat (13): Man versetzt die Lösung von 0.1 Mol *Trityl-fluoroborat* in etwa 100 ccm Methylenchlorid mit *Tris-[dimethylamido]-phosphit* bis zur Entfärbung (0.105 Mol), kühlt zur Mäßigung der heftigen Reaktion und fällt das krist. Addukt mit Diäthyläther aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 166° (aus Methanol).

$C_{25}H_{33}N_3P]BF_4$ (493.4) Ber. C 60.85 H 6.74 Gef. C 60.77 H 6.70

Die Substanz bleibt durch 5 Min. langes Kochen ihrer Lösung in Dioxan mit konz. Salzsäure unverändert, nach 10 stdg. Kochen kann *Tritylchlorid* isoliert werden (Schmp. 110 bis 112°), das durch Überführung in den besser zu reinigenden *Tritylmethyläther* identifiziert wurde (Schmp. 96.5°).

Trityl-tris-[diäthylamido]-phosphonium-fluoroborat (12) wird wie oben dargestellt. Farbloses Salz vom Schmp. 101° (Zers.).

$C_{31}H_{45}N_3P]BF_4$ (577.5) Ber. P 5.37 Gef. P 5.19

Trityl-bis-[diäthylamido]-äthoxy-phosphonium-fluoroborat (11) entsteht durch Umsetzung von *Trityl-fluoroborat* mit *Bis-[diäthylamido]-äthyl-phosphit* in Methylenchlorid unter Kühlung nach Ausfällen mit Diäthyläther in quantitat. Ausbeute. Schmp. 145–146° (Zers.).

$C_{29}H_{40}N_2OP]BF_4$ (550.5) Ber. C 63.27 H 7.33 Gef. C 63.30 H 7.11

Zum Nachweis, daß eine aus Ionen aufgebaute Substanz vorliegt, wird die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Als Lösungsmittel wird Acetonitril verwendet mit einer spezif. Leitfähigkeit $\kappa_0 = 1.10 \cdot 10^{-7} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ (Temp. $25.0 \pm 0.1^\circ$).

Bei einer Konzentration $c = 7.18 \cdot 10^{-3} (\text{Mol l}^{-1})$ wurde ein Widerstand von $R_x = 7.50 \cdot 10^2 (\Omega)$ gemessen. Daraus ergibt sich $\kappa = 0.954 \cdot 10^{-3} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ und eine Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_c = 133$.

Hydrolyse: Je 200 mg des Salzes werden mit 10-proz. Natronlauge bzw. mit konz. Salzsäure in Methanol 2 Stdn. gekocht. In beiden Fällen kann ein Produkt vom Schmp. 188° isoliert werden. Nach der Elementaranalyse handelt es sich um *Trityl-phosphonsäure-bis-[diäthylamid]*.

$C_{27}H_{35}N_2OP$ (434.6) Ber. C 74.62 H 8.11 Gef. C 74.72 H 8.09

Trityl-diäthylamido-diäthoxy-phosphonium-fluoroborat (10) fällt bei der Umsetzung von *Trityl-fluoroborat* mit *Diäthylamido-diäthyl-phosphit* nach Ätherzugabe in 98-proz. Ausb. in großen farblosen Kristallen aus. Schmp. 152° (Zers.).

$C_{27}H_{35}NO_2P]BF_4$ (523.3) Ber. C 61.94 H 6.75 N 2.68 Gef. C 61.52 H 6.79 N 3.03

Wie die elektrische Leitfähigkeit zeigt, ist auch dieser Stoff aus Ionen aufgebaut.

κ_0 (Acetonitril): $1.10 \cdot 10^{-7} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$; T : $25.0 \pm 0.1^\circ$; R_x : $1.18 \cdot 10^3 (\Omega)$.

c : $5.00 \cdot 10^{-3} (\text{Mol l}^{-1})$; κ : $6.05 \cdot 10^{-4} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$; Λ_c : 121.

Hydrolyse: 0.5 g werden mit konz. Salzsäure in Methanol gekocht, wobei sich *Trityl-phosphonsäure-äthylester-diäthylamid*, Schmp. 115°, bildet.

$C_{25}H_{30}NO_2P$ (407.5) Ber. C 73.68 H 7.42 Gef. C 73.57 H 6.98

Bei weiterer kräftiger Hydrolyse — zweitägigem Kochen mit konz. Salzsäure in Methanol — entsteht *Trityl-phosphonsäure-mono-diäthylamid* vom Schmp. 183.5°.

$C_{23}H_{26}NO_2P$ (379.4) Ber. C 72.79 H 6.91 Gef. C 73.15 H 6.94

Äthyl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat (2)

a) Zu 17.4 g *Triäthyl-oxonium-fluoroborat* (0.0916 Mol) werden bei Raumtemperatur langsam 15.2 g *Triäthylphosphit* (0.0916 Mol) gegeben. Die Kristalle des Oxoniumsalzes gehen allmählich unter Wärmeentwicklung in Lösung. Der unangenehme Geruch nach *Triäthylphosphit* verschwindet und Äthergeruch tritt auf. Auf dem Wasserbad wird der Äther in eine eisgekühlte Vorlage destilliert: 6.7 g (98% d. Th.). Es bleibt ein farbloser, öliges Rückstand.

b) Die Lösung von 15 g *Triäthyl-oxonium-fluoroborat* (0.0896 Mol) in etwa 50 ccm Methylchlorid wird bei Raumtemperatur mit 14.8 g *Triäthylphosphit* (0.0892 Mol) versetzt. Unter geringer Erwärmung tritt Reaktion ein. Nach ca. 10 Min. fällt man mit trockenem Äther das *Quasiphosphonium-fluoroborat* als schwerlösliches Öl aus, das abgetrennt und i. Vak. von anhaftendem Lösungsmittel befreit wird (23.0 g, d. s. 92% d. Th.). Beim Kühlen auf -30° kristallisiert es. Schmp. -14 bis -10° .

$C_8H_{20}O_3P]BF_4$ (282.0) Ber. C 34.07 H 7.15 P 10.96 BF_4 30.78
Gef. C 33.51 H 7.05 P 10.70 BF_4 29.90

Äthyl-trimethoxy-phosphonium-fluoroborat (1): Bei der Umsetzung mit *Trimethylphosphit* wird in Analogie zu der eben beschriebenen Reaktion auch hier ein öliges Produkt erhalten, das aber beim Abkühlen nicht kristallisierte.

Äthyl-tris-[\beta-phenyl-äthoxy]-phosphonium-fluoroborat (3): Bei der Umsetzung mit *Tris-[\beta-phenyl-äthyl]-phosphit* wird nach obiger Vorschrift ein schmieriger Kristallbrei erhalten, der nach Umfällen aus Methylchlorid mit Tetrachlorkohlenstoff eine Substanz vom Schmp. $32-35^\circ$ ergibt.

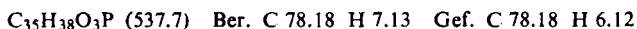
$C_{43}H_{42}O_3P]BF_4$ (754.6) Ber. P 4.12 Gef. P 4.00

Umsetzung mit Triphenylphosphit (4): Mit *Triphenylphosphit* erhält man beim Ausfällen mit Äther das *Triäthyl-oxoniumsalz* zurück. Auch bei Zusammengeben der Komponenten ohne Lösungsmittel und Erwärmung tritt keine Umsetzung ein; *Diäthyläther* entsteht nicht. Bei stärkerer Erhitzung zersetzt sich das Oxoniumsalz.

Zersetzung mit Natrium-n-propylat: Die Lösung von 0.087 Mol *Äthyl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat* in n-Propanol wird mit 0.087 Gramm-Äquivalenten Natrium in n-Propanol versetzt. Unter Erwärmen scheidet sich $NaBF_4$ aus, das abgetrennt wird. Bei der fraktionierten Destillation erhält man ein niedrigsiedendes Produkt, das sich, zweimal fraktioniert, als *Äthyl-n-propyl-äther* erweist. Ausb. 4.2 g vom Sdp. 63° , n_D^{20} 1.3712. Das Produkt gibt keine Reaktion mit metall. Natrium und ist in Wasser schwerlöslich. Daneben erhält man 0.080 Mol *Äthyl-phosphonsäure-diäthylester*.

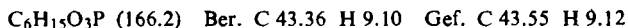
Zersetzung mit Natriumäthylat: Versetzt man die Lösung von $1/10$ Mol *Trityl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat* in Äthanol mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Äthanol, so erwärmt sich die Lösung und $NaBF_4$ scheidet sich aus. Nach Versetzen mit Wasser kann man den *Trityl-phosphonsäure-diäthylester* absaugen. Schmp. $121-122^\circ$ (aus Aceton). Will man den bei dieser Reaktion entstandenen *Diäthyläther* nachweisen, destilliert man nach Absaugen des $NaBF_4$ über eine Kolonne: Sdp. 35° , Ausb. 65% d. Th.

Zersetzung verschiedener Additionsprodukte: Nach der gleichen Methode werden verschiedene Zersetzungsreaktionen vorgenommen. Das *Trityl-tris-[\beta-phenyl-äthoxy]-phosphoniumsalz* ergibt den *Trityl-phosphonsäure-bis-[\beta-phenyl-äthyl]-ester* vom Schmp. 119.5°.



Analog liefert das *Trityl-trimethoxy-quasiphosphoniumsalz* den *Trityl-phosphonsäure-dimethylester* vom Schmp. 157°. Aus dem *Trityl-tris-[\alpha-allyloxy]-phosphoniumsalz* entsteht bei dieser Reaktion der *Trityl-phosphonsäure-di-allylester* vom Schmp. 85°.

Zersetzung mit Hydrogencarbonat: 20 g des *Äthyl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborats* läßt man in eine konz. wäßrige Hydrogencarbonatlösung eintropfen, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und dampft das Lösungsmittel ab, wobei eine Flüssigkeit zurückbleibt, die keine Phosphorigsäure-ester mehr enthält. Z.B. tritt mit Säure keine Hydrolyse zu phosphoriger Säure ein. Es ist darauf zu achten, daß bei der Aufarbeitung einerseits völlige Zersetzung, andererseits aber keine Verseifung des entstandenen *Äthyl-phosphonsäure-diäthylesters* stattfindet. Die Hauptfraktion bei der Destillation (85% Ausb.) siedet bei 86–88°/18 Torr; n_D^{20} : 1.4158; d_4^{20} : 1.025. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von *Äthyl-phosphonsäure-diäthylester* überein. Eine Permanganat- oder Quecksilber(II)-chloridlösung wurde nicht reduziert.



Hydrolyse von Trityl-triphenoxy-phosphonium-fluoroborat: Die Lösung von 5 g des Quasiphosphoniumsalzes in Methanol wird mit konz. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach Kochen unter Rückfluß scheiden sich beim Abkühlen Kristalle ab. Das farblose phosphorfreie Produkt schmilzt bei 93° und gibt mit *Triphenylmethan* keine Schmp.-Depression. Das IR-Spektrogramm stimmt mit dem von *Triphenylmethan* überein.

Alkoholyse von Trityl-triphenoxy-phosphonium-fluoroborat: Versetzt man 13 g des Quasiphosphoniumsalzes mit 15 ccm Methanol, so tritt nach kurzem Erwärmen eine geringe exotherme Reaktion ein, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Nach Abkühlen auf 0° kann man 5.0 g einer farblosen krist. Substanz absaugen, die, aus wenig Methanol umkristallisiert, bei 96.5° schmilzt und mit *Tritylmethyläther* identisch ist. Rohausb. 88% d. Th.

Umsetzung des Trityl-triphenoxy-phosphoniumsalzes mit Triamidophosphit: 5 g des Quasiphosphoniumsalzes, unter Gelbfärbung in Methylenchlorid gelöst, werden mit einem Überschuß an *Tris-[dimethylamido]-phosphit* und nach 10 Min. mit Äther versetzt. Dabei fällt ein farbloses Produkt vom Schmp. 166° aus, das nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen *Trityl-tris-[dimethylamido]-phosphonium-fluoroborat* identisch ist.

*Leitfähigkeitsuntersuchungen*¹⁰⁾

Die Messungen wurden durchgeführt mit einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke MG 4249. Als Zelle wurde die Meßzelle GM 4221 verwendet.

Das als Lösungsmittel benutzte Acetonitril wurde zwei Tage über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und sodann über eine Kolonne destilliert.

Messung der Leitfähigkeit einer Lösung von Trityl-triäthoxy-phosphonium-fluoroborat in Acetonitril: 0.5051 g Phosphoniumsalz wurden in Acetonitril gelöst und mit Lösungsmittel auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Stammlösung wurden Proben zur Verdünnung folgender Art abgenommen:

Nr.	1	2	3	4	5	6
ccm Stammlösung	0	20	10	4	2	1
+ ccm Lösungsmittel	20	0	10	16	18	19

¹⁰⁾ A. NÜRRENBACH, Dissertat. Marburg 1959.

Die Meßtemperatur betrug $25 \pm 0.1^\circ$. Mit der an $n_{/50}$ und $n_{/100}$ KCl bekannter spezif. Leitfähigkeit ermittelten Gefäßkonstante $k = 1.40$ und den Meßwerten R_x wurden folgende Werte für κ und Λ_c erhalten:

Nr.	$R_x (\Omega)$	$c (\text{Mol } l^{-1})$	$\kappa (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	Λ_c
1	$6.21 \cdot 10^6$	—	$1.15 \cdot 10^{-7}$	—
2	$5.80 \cdot 10^2$	$1.018 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	120
3	$1.05 \cdot 10^3$	$0.509 \cdot 10^{-2}$	$6.80 \cdot 10^{-4}$	133.5
4	$2.50 \cdot 10^3$	$2.036 \cdot 10^{-3}$	$2.86 \cdot 10^{-4}$	140
5	$4.72 \cdot 10^3$	$1.018 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$	149
6	$9.30 \cdot 10^3$	$0.509 \cdot 10^{-3}$	$0.768 \cdot 10^{-4}$	151

WALTER THEILACKER, URSULA BERGER-BROSE¹⁾
und KARL-HEINZ BEYER²⁾

Untersuchungen in der Triptycen-Reihe, I

Synthese des Triptycens und seiner 9- und 9.10-Derivate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 1. April 1960)

Herrn Professor Dr. F. Michael zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Dien-Addukt von Anthracen und *p*-Benzochinon (IIa) konnte durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat ein ungesättigtes Diol (Va) erhalten werden, das bei der Wasserabspaltung mit Phosphortrichlorid/Phosphoroxychlorid Triptycen (Ia) liefert. Auf diesem Wege ließen sich eine Reihe von in 9- und 9.10-Stellung substituierten Triptycenen darstellen. Aus dem unsubstituierten IIa ließen sich alle in Bezug auf den ursprünglichen Chinonring möglichen Reduktionsprodukte gewinnen.

Das Triptycen (Ia) ist zuerst von P. D. BARTLETT, M. J. RYAN und S. G. COHEN³⁾ während des letzten Krieges auf dem Weg A hergestellt worden, indem sie das von E. CLAR⁴⁾ dargestellte Addukt von Benzochinon an Anthracen (IIa) als Ausgangsmaterial benutzten. Später ist diese Methode von P. D. BARTLETT und F. D. GREENE⁵⁾ noch verbessert worden.

¹⁾ Dissertat. URSULA BROSE, Techn. Hochschule Hannover 1952.

²⁾ Dissertat. KARL-HEINZ BEYER, Techn. Hochschule Hannover 1957.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 2649 [1942].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1676 [1931].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 1088 [1954].