

im Eisbad mit 0.56 g *p*-Toluolsulfoclorid behandelt. Man erhält zunächst ein viskoses Öl, 0.5 g, das bald von selbst kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Aceton/Petroläther steigt der Schmp. auf 69–70°, $[\alpha]_D^{20}$: +25.2° ($c = 5.33$, in Chloroform).

10. (–)-Benzyl-methyl-carbinol-*p*-toluolsulfonsäureester: Entspr. Vorschrift 9. erhält man aus 1 g (+)-erythro-1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propan 0.9 g des bromierten Produktes vom Sdp.₁ 100–103° und 0.6 g rohen *p*-Toluolsulfonsäureester. Umkristallisiert: Schmp. 69–70°, $[\alpha]_D^{20}$: –25.1° ($c = 5.58$, in Chloroform). Lit.⁵⁾: $[\alpha]_D^{20}$: –25.1° ($c = 5.22$, in Chloroform).

FRIEDRICH FISCHER und HASSO RÖNSCH

Konfigurative Zuordnung über sterisch definierte Epoxydringe, IV¹⁾

Spaltungsreaktionen des (±)-*cis*- und (±)-*trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyds*)

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 30. August 1960)

Am Beispiel des (±)-*cis*- und (±)-*trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyds wird gezeigt, daß die Ergebnisse der Solvolyse mit Äthylenimin einerseits und mit Eisessig andererseits übereinstimmen mit der Voraussage, die sich auf Grund der Interpretation des Reaktionsmechanismus¹⁾ machen läßt: Die Öffnung erfolgt beim *cis*-Epoxyd im basischen Milieu am C-2, im sauren am C-1 und beim *trans*-Epoxyd im basischen Milieu am C-1 und im sauren am C-2, jeweils unter Inversion der Konfiguration.

G. BENOIT und H. FUNKE²⁾ beschrieben die Umsetzung von (±)-*cis*- und *trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd mit Äthylenimin. Da aber die Autoren diese Reaktion nicht sterisch verfolgten, ergibt sich hier die Möglichkeit, zu überprüfen, ob die Voraussagen über Ort und sterisches Ergebnis der Reaktion, die man auf Grund der früher zur Diskussion gestellten Interpretation des Spaltungsmechanismus diskundärer Epoxyde¹⁾ machen kann, mit dem Experiment übereinstimmen.

(±)-*cis*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd bildet mit Äthylenimin neben harzigen Polymerisationsprodukten in 65-proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 99°, die identisch ist mit dem Hydrierungsprodukt des α -Äthylenimino-propiphenons. Damit ist die Struktur des (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-2-äthylenimino-propans festgelegt. Die Ringöffnung erfolgt also am C-2.

(±)-*trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd liefert mit Äthylenimin neben harzigen Polymerisationsprodukten in 60-proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 51–53°, die identisch ist mit dem Hydrierungsprodukt des 1-Phenyl-1-äthylenimino-

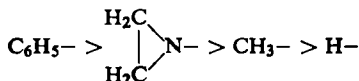
*) Vorgetragen auf dem Symposium über Arzneimittelsynthesen Weimar 1959, vgl. Mitt.-Blatt Chem. Ges. DDR 6, 131 [1959].

1) III. Mitteil.: F. FISCHER, Chem. Ber. 94, 893 [1961], vorstehend.

2) Bull. Soc. chim. France 1953, 1021.

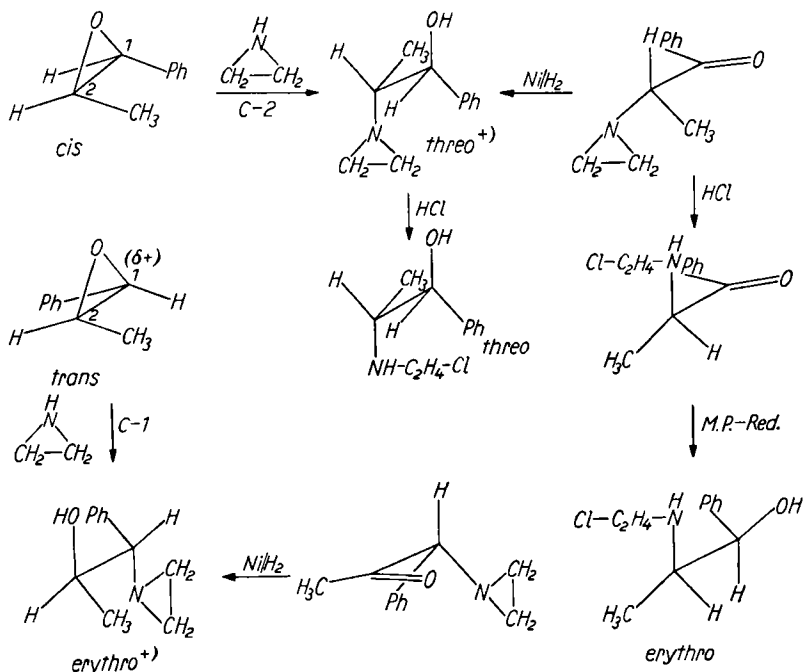
acetons. Damit ist die Struktur des (\pm)-1-Phenyl-1-äthylenimino-2-hydroxy-propans festgelegt. Die Ringöffnung erfolgt also am C-1.

Nach der „Regel der sterischen Beeinflussung der asymmetrischen Induktion“³⁾ ist unter der Annahme eines fallenden sterischen Substituenteneinflusses in der Reihe



bei der Reduktion von α -Äthylenimino-propiofenon das *threo*- und von 1-Phenyl-1-äthylenimino-aceton das *erythro*-Diastereomere zu erwarten. Zwar gilt diese Regel streng nur für nichtkatalytische Reduktionen, aber sowohl H. K. MÜLLER⁴⁾ als auch wir konnten an einer Reihe von Beispielen zeigen, daß Raney-Ni-katalysierte Hydrierungen mit dem gleichen sterischen Ergebnis verlaufen wie unkatalysierte. Danach können die angegebenen Konfigurationen als richtig angenommen werden, auch wenn die Hydrierung der α -Äthyleniminoketone katalytisch mit Raney-Ni durchgeführt worden ist; bei der Reduktion der Ketone nach Meerwein-Ponndorf treten störende Polymerisationserscheinungen auf.

Der Beweis, daß auch in dem erörterten Falle beide Reduktionsmethoden in ihrem sterischen Ergebnis gleichgesetzt werden können, läßt sich mittels folgender Versuchsreihe führen: Öffnet man den Äthyleniminring des α -Äthylenimino-propiofenons



*) Die beiden isomeren Äthyleniminoäthanolderivate zeigen carcinolytische Wirksamkeit. Über die pharmakologischen Untersuchungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

3) D. J. CRAM und E. A. A. ELHAFAZ, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5828 [1952].

4) Liebigs Ann. Chem. **598**, 70 [1956].

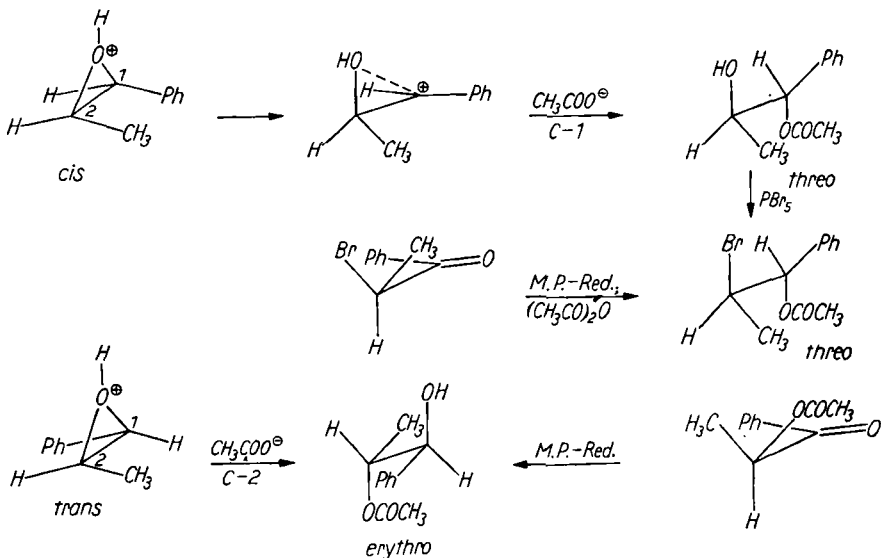
mit konz. Salzsäure, so gelangt man zum α -Chloräthylamino-propiofenon. Nach den Befunden von H. K. MÜLLER⁵⁾ läßt eine Abschätzung des relativen sterischen Einflusses der Substituenten die Reihe



erwarten. Das α -Chloräthylamino-propiofenon $\cdot \text{HCl}$ läßt sich ohne Schwierigkeiten nach MEERWEIN-PONNDORF zum (\pm) -*erythro*-1-Hydroxy-1-phenyl-2-chloräthylamino-propan reduzieren. Wenn nun die nach der katalytischen Hydrierung angenommene Konfiguration richtig ist, dann muß sich bei der Ringöffnung der Äthylenimingruppierung mit konz. Salzsäure aus (\pm) -*threo*-1-Hydroxy-1-phenyl-2-äthylenimino-propan das (\pm) -*threo*-1-Hydroxy-1-phenyl-2-chloräthylamino-propan bilden. Die Verbindungen sind erwartungsgemäß als Diastereomere nicht identisch.

Damit ist gezeigt worden, daß bei der nucleophilen Ringöffnung der (\pm) -*cis*- und *trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyde mit Äthylenimin die theoretische Voraussage über Ort und sterisches Ergebnis¹⁾ mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Zur sauren Solvolyse werden (\pm) -*cis*- und *trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd mit Eisessig behandelt. Dabei ergibt das *cis*-Epoxyd als Hauptprodukt ein monoacetyliertes (\pm) -1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propan, das mit PBr_5 in ein acetyliertes Bromhydrin übergeht; dieses ist identisch mit dem aus α -Brom-propiofenon durch Meerwein-Ponndorf-Reduktion und nachfolgendes Acetylieren gewonnenen (\pm) -*threo*-1-Acetoxy-1-phenyl-2-brom-propan⁶⁾. Damit ist einmal die Struktur des Spaltungsproduktes bewiesen und zum anderen gezeigt worden, daß beim Übergang $-\text{OH} \rightarrow -\text{Br}$ die Konfiguration erhalten bleibt; beim Verseifen des monoacetylierten



⁵⁾ Mitt.-Blatt Chem. Ges. DDR 6, 69 [1959].

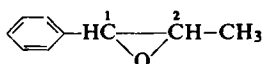
⁶⁾ F. FISCHER, Chem. Ber. 90, 357 [1957].

Diols entsteht nämlich das (\pm)-*threo*-1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propan. Die Ringöffnung erfolgt also am C-1 unter Inversion.

Ausgehend vom *trans*-Epoxyd gewinnt man ein monoacetyliertes Diol als Hauptprodukt; die Identität mit dem durch Meerwein-Ponndorf-Reduktion^{*)} von α -Acetoxy-propiophenon erhaltenen (\pm)-*erythro*-1-Hydroxy-1-phenyl-2-acetoxy-propan ist für seine Struktur und Konfiguration beweisend. Die Ringöffnung erfolgt also am C-2 unter Inversion.

Damit ist gezeigt worden, daß auch bei der Solvolyse in Essigsäure die theoretische Voraussage über Ort und sterisches Ergebnis¹⁾ mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Die bisherigen Ergebnisse seien in einer Tabelle noch einmal zusammengefaßt:



	Subst.	Ort	ster. Ergebnis	% d. Hauptproduktes im Diastereomeren- gemisch ^{*)}
I. <i>cis</i>				
1. basisch:	NH ₂ CH ₃	C-2	<i>threo</i>	~100 ⁷⁾
		C-2	<i>threo</i>	65
2. sauer:	H ⁺ /H ₂ O	C-1	<i>threo</i>	80 ⁸⁾
	CH ₃ CO ₂ H	C-1	<i>threo</i>	90
II. <i>trans</i>				
1. basisch:	OH ⁻ /H ₂ O	C-1	<i>erythro</i>	90 ⁶⁾
	NH ₂ CH ₃	C-1	<i>erythro</i>	65 ⁷⁾
		C-1	<i>erythro</i>	60
2. sauer:	H ⁺ /H ₂ O	C-2	<i>erythro</i>	63 ⁸⁾
	CH ₃ CO ₂ H	C-2	<i>erythro</i>	80

^{*)} Die Isolierung und quantitative Bestimmung der als Nebenprodukte auftretenden Diastereomeren ist mit präparativen Methoden schwer möglich (vgl. I. c.⁷⁾). Soweit noch nicht durchgeführt (vgl. I. c.⁸⁾), sind genaue Produktanalysen mit physikalischen Methoden im Rahmen kinetischer Untersuchungen in Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. α -Äthylenimino-propiophenon: 248 g α -Brom-propiophenon werden in 300 ccm alkohol-freiem Äther und 66 g Äthylenimin zusammen mit 132 g Triäthylamin in 600 ccm Äther gelöst und auf -15° gekühlt. Die Lösungen werden vereinigt und im Kühlbad belassen, bis die Temperatur auf 0° gestiegen ist. Man läßt 10–14 Tage bei $+5$ bis $+7^\circ$ stehen und filtriert dann vom abgeschiedenen Triäthylamin-hydrochlorid ab. Der Äther wird unter vermindertem Druck bei einer Badtemp. $< 15^\circ$ entfernt und der Rückstand sofort in Portionen von 20–30 g im Ölpumpenvakuum destilliert. Dabei wird die Temp. des Bades langsam von 100 auf 190°

^{*)} Die katalytische Hydrierung mit Raney-Ni führt zu der gleichen Verbindung.

⁷⁾ E. FOURNEAU und G. BENOIT, Bull. Soc. chim. France [5] 12, 985 [1945].

⁸⁾ M. SVOBODA und J. SICHER, Collect. czechoslov. chem. Commun. Vol. 20, 1452 [1955]; C. A. 50, 5642 [1956].

erhöht. Nach wiederholter Destillation erhält man eine farbl. Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 77–79°, n_D^{20} 1.5258; Ausb. 50% d. Th. (vgl. I. c. 2)).

2. *1-Phenyl-1-äthylenimino-aceton*: Entsprechend der Vorschrift 1. wird mit *1-Phenyl-1-brom-aceton* und *Äthylenimin* in Gegenwart von Trimethylamin verfahren. Weil das *1-Phenyl-1-brom-aceton* heftiger reagiert, läßt man dessen ätherische Lösung zutropfen. Die Reaktion ist nach 5–7tägigem Stehenlassen bei +5° beendet. Man erhält eine farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.15} 68–71°, n_D^{20} 1.5248; Ausb. 60% d. Th.

$C_{11}H_{13}NO$ (175.2)* Ber. C 75.40 H 7.42 N 7.98 Gef. C 74.90 H 7.44 N 7.68

3. (\pm)-*threo-1-Hydroxy-1-phenyl-2-äthylenimino-propan*

a) 2.5 g reines (\pm)-*cis-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd*⁹⁾ werden mit 2 g *Äthylenimin* und 10 Tropfen Wasser im Bombenrohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Das zähflüssige Produkt wird mit Äthanol aus dem Rohr gelöst, nach Entfernen des Äthanol destilliert man den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Die Frakt. 90–135°/0.1 Torr geht als zähflüssiges Öl über, das nach längerem Aufbewahren kristallisiert. Die Kristalle werden auf Ton abgepreßt, mehrmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert und i. Vak. 8 Stdn. bei 75° getrocknet. Man erhält farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 99°, Sdp._{0.1} 92°; Ausb. 65% d. Th.

$C_{11}H_{15}NO$ (177.2) Ber. C 74.60 H 8.47 N 7.91 Gef. C 74.66 H 8.56 N 7.66

b) 30 g α -*Äthylenimino-propiofenon* werden in 100 ccm aldehydfreiem 96-proz. Äthanol in Gegenwart von 15 g Raney-Nickel 15 Stdn. bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert, wobei die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Äthanol unter vermindertem Druck wird der Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert. Das übergehende gelbe Öl neigt bereits im Kühler zur Kristallisation. Ausb. 80% d. Th., Misch-Schmp. mit Produkt 3a): 99°.

4. (\pm)-*erythro-1-Phenyl-1-äthylenimino-2-hydroxy-propan*

a) 2.5 g reines (\pm)-*trans-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd*⁹⁾ werden mit 2 g *Äthylenimin* und 10 Tropfen Wasser im Bombenrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Man löst das Produkt in wenig Wasser und bläst zur Entfernung nicht umgesetzten Epoxydes 2–3 Min. Wasserdampf hindurch. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert: Sdp._{0.2} 87–88°, n_D^{20} 1.5350, Schmp. 51–53°**); Ausb. 60% d. Th.

$C_{11}H_{15}NO$ (177.2) Ber. C 74.60 H 8.47 N 7.91 Gef. C 74.44 H 8.66 N 7.69

b) 7.5 g *1-Phenyl-1-äthylenimino-aceton* werden in 50 ccm aldehydfreiem 96-proz. Äthanol in Gegenwart von 4 g Raney-Nickel 10 Stdn. bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert, wobei die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Äthanol gibt man zu dem Rückstand so viel Petroläther, daß sich gerade alles löst. Bei längerem Aufbewahren in der Kälte kristallisieren grobe, farbl. Kristalle aus. Ausb. 20% d. Th., Misch-Schmp. mit Produkt 4a): 52°.

5. α -*Chloräthylamino-propiofenon*·HCl: In 150 ccm 20-proz. Salzsäure von 105–110° gibt man portionsweise (0.5 g) innerhalb von 5 Min. 3.5 g α -*Äthylenimino-propiofenon*, erhitzt noch 5 Min. zum Sieden und läßt dann einen Tag stehen. Die Lösung wird in der Hitze mit Kohle geklärt und unter vermindertem Druck eingengt. Das sich abscheidende Hydrochlorid wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 191°; Ausb. 65% d. Th.

$C_{11}H_{14}ClNO \cdot HCl$ (248.2) Ber. C 53.20 H 6.04 Cl 28.65 N 5.64
Gef. C 53.43 H 6.24 Cl 28.70 N 5.98

*) BENOIT und FUNKE²⁾ geben keine Analysenwerte an.

**) BENOIT und FUNKE²⁾ beschreiben diese Verbindung als Öl.

9) F. FISCHER, Chem. Ber. 89, 2438 [1956].

6. (\pm)-*erythro-1-Hydroxy-1-phenyl-2-chloräthylamino-propan*·HCl: 5 g α -Chloräthylamino-propiofenon·HCl werden mit 8 g Aluminiumisopropylat in 120 ccm absol. Isopropylalkohol 15 Stdn. reduziert. Nach Abkühlen zersetzt man mit 50 ccm wäbr. Isopropylalkohol (Isoprop.: H₂O = 2:1). Man filtriert, extrahiert das Aluminiumhydroxyd 3 mal mit je 60 ccm Isopropylalkohol, klärt unter Erwärmen mit Kohle und nimmt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck weg. Der ölige Rückstand wird in 25 ccm absol. Äthanol aufgenommen, filtriert und mit 15 ccm absol. Benzol versetzt. Man engt unter vermindertem Druck auf 10 ccm ein und gibt wieder das Lösungsmittelgemisch hinzu. Nach zweimaligem Wiederholen versetzt man die konzentrierte Lösung bis zur schwachen Trübung mit absol. Äther. Durch wiederholtes Umfällen aus Äthanol/Äther erhält man Kristalle vom Schmp. 181°; Ausb. 35% d. Th.

C₁₁H₁₆ClNO·HCl (250.2) Ber. C 52.75 H 6.80 Cl 28.42 N 5.60

Gef. C 52.65 H 6.83 Cl 28.66 N 5.74

7. (\pm)-*threo-1-Hydroxy-1-phenyl-2-chloräthylamino-propan*·HCl: 3 g (\pm)-*threo-1-Hydroxy-1-phenyl-2-äthylenimino-propan* werden in 10 ccm Äthanol gelöst und, wie unter 5. beschrieben, mit Salzsäure umgesetzt. Nachdem mit Kohle geklärt worden ist, wird die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, das zurückbleibende Öl in 25 ccm absol. Äthanol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 15 ccm absol. Benzol versetzt. Weitere Aufarbeitung, wie unter 6. beschrieben: Plättchen vom Schmp. 126°; Ausb. 80% d. Th.

C₁₁H₁₆ClNO·HCl (250.2) Ber. C 52.75 H 6.80 Cl 28.42 N 5.60

Gef. C 52.83 H 6.76 Cl 28.51 N 5.65

8. (\pm)-*threo-1-Acetoxy-1-phenyl-2-hydroxy-propan*: 2 g reines (\pm)-*cis-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd*⁹⁾ werden in 5 ccm Eisessig gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck erhält man ein viskoses Öl vom Sdp._{0.7} 105—106°, n_D^{20} 1.5088; Ausb. 90% d. Th.

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.20 H 7.27 Gef. C 68.23 H 7.31

9. (\pm)-*threo-1,2-Dihydroxy-1-phenyl-propan*: Man löst 1 g der vorstehenden Verbindung in 5 ccm wäbr. Äthanol. Kalilauge (3.0 g KOH in 2.5 ccm Wasser mit Äthanol auf 15 ccm auffüllen) und läßt 1/2 Stde. bei Raumtemp. stehen, verdünnt mit Wasser auf das Doppelte, schüttelt 5 mal mit Äther aus, trocknet mit Na₂SO₄ und destilliert den sirupösen Rückstand nach Entfernen des Äthers unter vermindertem Druck: Sdp.₁ 98°, Schmp. 56°⁹⁾, Ausb. 85% d. Th.

10. (\pm)-*threo-1-Acetoxy-1-phenyl-2-brom-propan*: Man löst 3 g (\pm)-*threo-1-Acetoxy-1-phenyl-2-hydroxy-propan* in 30 ccm Chloroform und gibt tropfenweise 2.7 g PBr₅ in 180 ccm Chloroform unter Rühren hinzu. Die Temp. wird auf 40—45° gehalten. Dann läßt man bis zur völligen Entfärbung etwa noch 1/2 Stde. stehen, entfernt das Chloroform unter vermindertem Druck, gießt auf den Rückstand Eiswasser, extrahiert mit Äther und trocknet die äther. Lösung mit Na₂SO₄. Nach Abdampfen des Äthers destilliert man den Rückstand im Ölpumpenvakuum und erhält 2.4 g einer öligen Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} 98—99°, n_D^{20} 1.5240⁶⁾.

11. (\pm)-*erythro-1-Hydroxy-1-phenyl-2-acetoxy-propan*

a) 2 g reines (\pm)-*trans-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd*⁹⁾ werden, wie unter 8. beschrieben, behandelt. Man erhält ein viskoses Öl vom Sdp._{0.2} 83—84°, n_D^{20} 1.5133; Ausb. 80% d. Th.

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.20 H 7.27 Gef. C 68.32 H 7.25

b) Man löst 25 g α -Acetoxy-propiofenon in 52 ccm absol. Isopropylalkohol und gibt 19 g Aluminiumisopropylat in 78 ccm absol. Isopropylalkohol hinzu. Durch das Reaktionsgemisch leitet man Stickstoff hindurch und erhitzt zum mäßigen Sieden. Die Reaktion ist nach 7 Stdn. beendet. Die Zersetzung erfolgt durch Zugabe von wäbr. Isopropylalkohol (Isopropylalkohol:H₂O = 3:1). Vom Al(OH)₃ wird abgesaugt und mit Isopropylalkohol

mehrmals nachgewaschen. Nach Einengen unter vermindertem Druck wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp._{0,2} 83–84°, n_D^{20} 1.5132; Ausb. 80% d. Th.

c) Das gleiche Produkt erhält man, wenn man 6 g α -Acetoxy-propiophenon in 60 ccm absol. aldehydfreiem Äthanol mit 1 g Raney-Nickel bei Raumtemp. unter normalem Druck hydriert.

12. (\pm)-erythro-1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propan: Man behandelt 1 g der vorstehenden Verbindung, wie unter 9. beschrieben, und erhält farblose Kristalle vom Schmp. 91°, Sdp.₁ 102°⁹⁾, Ausb. 85% d. Th.

GÜNTHER DREFAHL und GERHARD PLÖTNER

Untersuchungen über Stilbene, XXXIX¹⁾

Die Wittig-Reaktion mit *p*-Halogenmethyl-benzaldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 5. September 1960)

Zur Darstellung der von uns früher beschriebenen Glieder der *p*-Polyphenylpolyen-Reihe $H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH]_n \cdot C_6H_5$, $n = 2-4$ ²⁾, sowie der höheren Glieder, $n = 5-7$, erweist sich vor allen anderen Methoden die Carbonyl-Olefinierung entsprechender Aldehyde nach WITTIG³⁾ als geeignet.

In jüngster Zeit wurde das 1.4-Distyryl-benzol ($n = 2$) einschließlich seiner *p*-Substitutionsprodukte von T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD⁴⁾ in 80-proz. Ausb. durch Umsetzung von Benzaldehyd bzw. substituierter Benzaldehyde mit dem Bis-triphenylphosphoniumsalz des *p*-Xylylendichlorids und Lithiumäthylat in absol. Äthanol hergestellt. K. H. FRIEDRICH und H. G. HENNING⁵⁾ gelang in der Reihe der *meta*-verknüpften Polyphenylpolyene die Darstellung des 1.3-Distyryl-benzols ($n = 2$) und des 1.3-Bis-[3-styryl-styryl]-benzols ($n = 4$) durch Umsetzung von Isophthalaldehyd mit den Triphenylphosphoniumsalzen des Benzylchlorids und des 3-Brommethyl-stilbens in 27- bzw. 17-proz. Ausbeute.

Die Reaktion von Triphenyl-[4-halogenmethyl-benzyl]-phosphoniumsalzen mit Aldehyden führt nicht mit annehmbaren Ausb. zu Stilbenderivaten, die eine zur Phosphoniumsalzbildung befähigte Halogenmethylgruppe tragen, sondern in der Hauptsache zu halogenfreien Produkten, wie kürzlich auch FRIEDRICH und HENNING⁵⁾ fanden.

In den 4-Halogenmethyl-benzaldehyden fanden wir eine Substanzklasse, die sich mit Triphenylphosphoniumsalzen und Lithiumäthylat in absol. Äthanol in guter Ausb. zu den 4-Halogenmethyl-stilbenen umsetzen läßt. Diese sind wiederum leicht in neue Triphenylphosphoniumsalze überführbar. So konnten wir mit Hilfe der

1) XXXVIII. Mittell.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER, W. HARTRODT und R. KÜHMSTEDT, Chem. Ber. 93, 1799 [1960].

2) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1274 [1958].

3) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 71, 260 [1959].

4) J. org. Chemistry 24, 1251 [1959].

5) Chem. Ber. 92, 2944 [1959].