

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXXIII¹⁾

Darstellung lithiumsalzfreier Ylidlösungen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid als Base

Hans Jürgen Bestmann*, Werner Stransky und Otto Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestr. 42

Eingegangen am 23. September 1975

Das in vielen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (2) eignet sich ausgezeichnet als Base zur Darstellung lithiumsalzfreier Alkylidenetriphenylphosphoran-Lösungen, die für alle bekannten Ylidreaktionen eingesetzt werden können. Als Beispiele solcher Reaktionen werden die *cis*-stereoselektive Wittig-Reaktion, die C-Acylierung mit Thioestern und die Ringschlußreaktion durch kombinierte inter- und intramolekulare C-Alkylierung beschrieben.

Reactions of Alkylidenetriphenylphosphoranes, XXXIII¹⁾

Preparations of Lithiumsaltfree Ylid solutions with Sodium bis(trimethylsilyl)amide as Base

Sodium bis(trimethylsilyl)amide (2) which is soluble in many organic solvents is a very useful base for the generation of lithiumsaltfree solutions of alkylidenetriphenylphosphoranes. With these solutions all known ylid reactions can be carried out. *cis*-Stereoselective Wittig reactions, C-acylations with thioesters and the ring closure reaction by combined inter- and intramolecular C-alkylation are described.

Reaktionen mit Alkylidenphosphoranen (Phosphinalkylenen) laufen in vielen Fällen nur dann in übersichtlicher Weise und stereoselektiv ab, wenn man sie in lithiumsalzfreien Lösungen durchführt²⁾. Solche Ylidlösungen wurden bisher am besten nach der Natrium-amidmethode gewonnen²⁾. Wir haben nun gefunden, daß sich das in vielen gebräuchlichen Solventien lösliche Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (2)³⁾ vorzüglich eignet, um aus Phosphoniumsalzen (1) die korrespondierenden Alkylidenphosphorane (4) in Freiheit zu setzen.

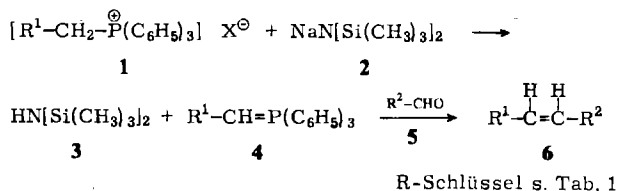
Die somit auf besonders einfache Weise erhältlichen lithiumsalzfreien Ylidlösungen können nach unseren bisherigen Erfahrungen zu allen bekannten Ylidreaktionen²⁾

¹⁾ ^{1a)} XXXII. Mittell.: H. J. Bestmann und W. Stransky, *Synthesis* **1974**, 798. — ^{1b)} Gilt gleichzeitig als Pheromone, VIII; VII. Mittell.: H. J. Bestmann, W. Stransky, P. Range und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **108**, 3582 (1975).

²⁾ Vgl. die Zusammenfassungen H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 609, 651, 850 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 583, 645, 830 (1965); H. J. Bestmann und R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **20**, 1 (1971).

³⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).

herangezogen werden ⁴⁾. Eventuell bei den Umsetzungen störendes Hexamethyldisilazan (3) läßt sich, wie im experimentellen Teil beschrieben, durch Destillation oder nach Kristallisation der Ylide (4) durch Filtrieren abtrennen. Wir beschreiben im folgenden einige Anwendungsbeispiele.



A. Stereoselektive Wittig-Reaktion

Die Wittig-Reaktionen mit den nach obigen Verfahren hergestellten Ylidlösungen verlaufen in guten bis sehr guten Ausbeuten. Man erhält insbesondere dann, wenn R¹ und R² aliphatische Reste sind, mit hoher Stereoselektivität die (Z)-Alkene (6)⁵⁾ (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Alkene (6) aus Aldehyden (5) und Yliden (4)

6	R ¹	R ²	Lösungsmittel	Ausb. an 6 in % d. Th.	(Z)/(E)- Verhältnis von 6
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzol	82	48 : 52
b	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	HMPT ^{a)}	70	96 : 4
c	C ₂ H ₅	CH ₃ CO ₂ [CH ₂] ₈	THF ^{b)}	84	98 : 2 ^{c)}
d	C ₄ H ₉	CH ₃ CO ₂ [CH ₂] ₈	THF ^{b)}	79	98 : 2 ^{c)}
e	C ₄ H ₉	HCO ₂ [CH ₂] ₈	THF ^{b)}	80	98 : 2 ^{c)}

^{a)} HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriämid.

^{b)} THF = Tetrahydrofuran.

^{c)} Reaktionstemperatur – 78 °C.

Bei den Alkenen 6c–e handelt es sich um Verbindungen, die als Pheromone verschiedener Lepidopterenarten bekannt sind oder Pheromonwirkung zeigen ^{1b)}.

Bei Pheromonsynthesen ist die Gewinnung von Olefinen mit hoher sterischer Reinheit bzw. mit einem definierten (Z)/(E)-Verhältnis (z. B. 95 : 5) von ganz besonderem Interesse. Verhaltensuntersuchungen haben gezeigt, daß geometrische Isomere bekannter Pheromone deren Wirkung oft inhibieren. So ist das (Z)-9-Tetradecenylacetat (6d) u. a. eine Pheromonkomponente des Apfeltriebwirkers *Adoxophyes orana* (Tortricidae). Das (E)-Isomere vermag die attraktive Wirkung von 6d zu inhibieren ⁶⁾. In anderen Fällen findet man das Maximum an Lockwirkung bei einem ganz

⁴⁾ Nach Abschluß dieser Arbeiten wurden wir auf eine Bemerkung von C. R. Krüger und E. A. Rochow, *Angew. Chem.* **75**, 793 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 617 (1963), aufmerksam, daß sich 2 als Base für Wittig-Reaktionen eignet. (Darstellung von 1,1-Diphenyläthylen aus Methyltriphenylphosphoran und Benzophenon.) Experimentelle Einzelheiten wurden unseres Wissens jedoch nicht publiziert.

⁵⁾ Über die (Z)-Stereoselektivität der Wittig-Reaktion bei Verwendung salzfreier Ylide vgl. M. Schlosser und K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967), sowie l. c. ^{1a)}.

⁶⁾ A. K. Minks und S. Voermann, *Entomol. Exp. Appl.* **16**, 541 (1973).

bestimmten (Z)/(E)-Verhältnis. So ist z. B. gezeigt worden, daß beim Traubenwickler *Paralobesia viteana* (Tortricidae) ein (Z)/(E)-Gemisch von 95:5 des 9-Dodecenylacetats am attraktivsten wirkt. Eine Erhöhung des (E)-Isomerenanteils führt zum Wirkungsabfall⁷⁾.

Da unsere parallel laufenden Untersuchungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion, über die wir gesondert berichten werden, vermuten ließen, daß das (Z)/(E)-Verhältnis des gebildeten Olefins temperaturabhängig ist⁵⁾, haben wir bei der Synthese der Pheromone **6c** und **6d** nach der Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode diese Abhängigkeit studiert. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit des (Z)/(E)-Verhältnisses bei der Bildung von **6c** und **6d** durch Wittig-Reaktion

Reaktionstemp. in °C	(Z)/(E)-Verhältnis von 6c	(Z)/(E)-Verhältnis von 6d
− 78 ^{a)}	98 : 2	98 : 2
− 30 ^{a)}	96 : 4	96 : 4
+ 20 ^{a)}	94 : 6	95 : 5
+ 60 ^{a)}	90 : 10	92 : 8
+ 100 ^{b)}	84 : 16	86 : 14

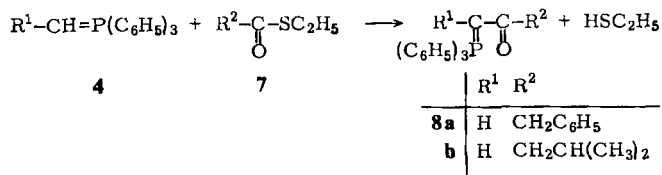
^{a)} Lösungsmittel THF.

^{b)} Lösungsmittel Toluol.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen, daß die Pheromonsynthesen nach der hier beschriebenen Methode mit höheren Ausbeuten verlaufen als nach dem von uns früher benutzten Verfahren^{1b)} und daß durch Variation der Reaktionstemperatur die Möglichkeit besteht, diese Verbindungen in einem für biologische Untersuchungen gewünschten (Z)/(E)-Verhältnis herzustellen.

B. Acylierung von Yliden mit Thioestern

Die Acylierung von Alkylidenphosphoranen **4** mit Thioestern **7** (die bei Verwendung von $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ als Basen zur Gewinnung von **4** nur mit schlechten Ausbeuten verläuft^{1a)}) läßt sich bei den mit **2** dargestellten Yliden **4** glatt durchführen. Man erhält die Acylylide **8** in gleich guten bzw. besseren Ausbeuten wie nach der Natrium-amidmethode⁸⁾ (**8a**: Ausb. 42%; **8b**: Ausb. 65%).

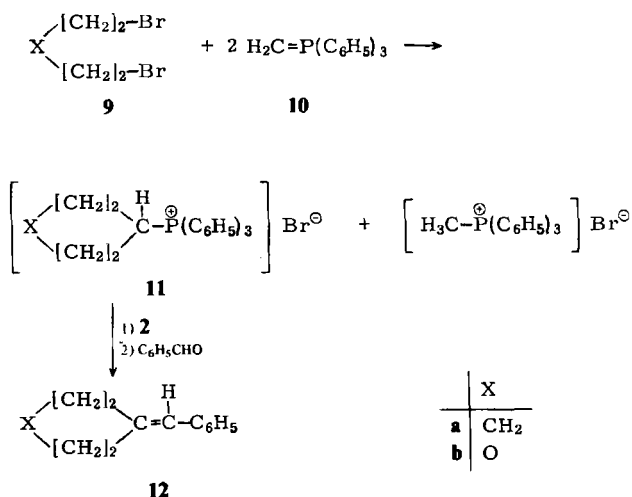


⁷⁾ E. F. Taschenberg, R. T. Cardé, A. Hill, J. P. Tette und W. L. Roelofs, Environ. Entomol. 3, 192 (1974).

⁸⁾ H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962).

C. Ringschlußreaktionen durch kombinierte inter- und intramolekulare C-Alkylierung

Die von uns beschriebene Ringschlußreaktion durch Umsetzung einer ω,ω' -Dihalogenverbindung, wie z. B. **9**, mit 2 Moläquiv. Methyltriphenylphosphoran (**10**) zu cyclischen Phosphoniumsalzen (**11**)⁹⁾ läßt sich mit einer durch Verwendung von **2** gewonnenen Lösung von **10** präparativ besonders einfach durchführen. Wir beschreiben im experimentellen Teil die Reaktion von **9a** und **9b** mit **10** zu den Phosphoniumsalzen **11a** (Ausb. 90 %) und **11b** (Ausb. 88 %). Diese Salze wurden anschließend erneut mit **2** in die korrespondierenden Ylide übergeführt, die durch Reaktion mit Benzaldehyd die cyclischen Verbindungen **12** mit semicyclischer Doppelbindung ergeben (**12a**: Ausb. 64 %; **12b**: Ausb. 65 %).



Unsere bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß die Verwendung von Natriumhexamethyldisilazanat (**2**) die Methodik zur Darstellung lithiumsalzfreier Ylidlösungen wesentlich bereichert. Wegen seiner guten Löslichkeit in vielen Solventien, seiner leichten Handhabung und exakten Dosierungsmöglichkeit ist es der Anwendung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak in vielen Fällen vorzuziehen.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst für die Unterstützung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung eines 100-MHz-Kernresonanzgerätes.

⁹⁾ H. J. Bestmann und E. Kranz, Chem. Ber. **102**, 1802 (1969).

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer C60H der Firma Jeol, Tokyo; Tetramethylsilan als innerer Standard. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Analyse des Isomeren-gemisches der Olefine wurde durch Kapillargaschromatographie mit Dünnfilmstahlsäulen, 0.25 mm i. D., Trägergas N₂, Split 1 : 250, FID, durchgeführt (Säulen: DEGS, 100 m, 3.6 at N₂, und OV 101, 30 m, 1.6 at N₂; Inj. und FID 230 °C).

1. Darstellung von Ylidlösungen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**2**) als Base

a) Zu einer Lösung von 3.66 g (20 mmol) **2**¹⁰⁾ in einem wasserfreien Lösungsmittel wie z. B. Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Hexan oder Hexamethylphosphorsäuretriamid gibt man unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß 20 mmol eines Phosphoniumsalzes, rührt 30 min bei Raumtemp. und kocht sodann 1 h unter Rückfluß. Die entstandene farbige Ylidlösung kann in vielen Fällen sofort für Umsetzungen verwendet werden. Falls erwünscht, kann man das ungelöste Natriumhalogenid unter Stickstoffschutz absaugen.

b) Man stellt nach Vorschrift a) aus 20 mmol **2** und 20 mmol eines Phosphoniumsalzes eine Ylidlösung dar. Zur Entfernung des gebildeten Hexamethyldisilazans (**3**) destilliert man zunächst das Lösungsmittel und anschließend **3** bei etwa 100 °C Badtemp. im Ölpumpenvak. ab. Den Rückstand nimmt man im gewünschten Lösungsmittel auf und verwendet diese Ylidlösung sofort weiter. Das ungelöste Natriumhalogenid stört bei den meisten Umsetzungen nicht.

c) Zu einer Lösung von 22 mmol **2** in 50 ml wasserfreiem Hexan gibt man 22 mmol eines Phosphoniumsalzes und kocht das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß. Anschließend kühlt man auf -20 °C ab, wobei das gebildete Ylid auskristallisiert. Man saugt es zusammen mit dem ungelösten Natriumhalogenid ab, verwirft das Filtrat und wäscht aus dem Filterkuchen das Ylid mit einem Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran oder Hexamethylphosphorsäuretriamid heraus. Die entstehende Ylidlösung wird für die gewünschte Reaktion verwendet. Alle Operationen werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffschutz ausgeführt.

2. *Stilben* (**6a**): Nach Methode 1a) stellt man aus 3.66 g (20 mmol) **2** und 8.66 g (20 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumbromid eine Ylidlösung in 100 ml wasserfreiem Benzol her, gibt dazu 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd und rührt 12 h bei Raumtemp. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aufgearbeitet, wie in l.c.^{1a)} beschrieben. Gesamtausb. 2.96 g (82 %), *trans*-Stilben Schmp. 121 °C (1.51 g); *cis*-Stilben Sdp. 135 °C/11 Torr (1.45 g).

3. (*Z*)-7-Tetradecen (**6b**): Zu einer Lösung von 3.66 g (20 mmol) **2** in 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gibt man 8.82 g (20 mmol) Heptyltriphenylphosphoniumbromid und rührt 2 h bei Raumtemp. Anschließend werden 2.28 g (20 mmol) Heptanal zuge tropft. Nach 12 h Rühren gießt man das Reaktionsgemisch auf 10proz. Schwefelsäure/Eis und extrahiert mit Hexan. Die organische Phase wird nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat-, Natriumhydrogensulfidlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und mehrere h auf -20 °C abgekühlt. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Triphenylphosphinoxids wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 4.14 g (70 %). Farbloses Öl vom Sdp. 78–80 °C/0.2 Torr. Die Verbindung enthält laut Gaschromatogramm (Säule OV 101, 110 °C) 4% des (*E*)-Isomeren und stimmt in allen spektroskopischen Daten mit authent. Material überein.

4. (*Z*)-9-Dodecenylnacetat (**6c**): Aus 4.03 g (22 mmol) **2** und 8.47 g (22 mmol) Propyltriphenylphosphoniumbromid stellt man nach Vorschrift 1c) eine Ylidlösung in 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran her, kühlt diese auf -78 °C und tropft unter Rühren 4.00 g (20 mmol) 8-Formyloctylacetat^{1b)} langsam zu. Zunächst wird 1 h bei -78 °C und dann 12 h bei Raumtemp. gerührt, sodann

¹⁰⁾ Die Base **2** wurde nach l.c.³⁾ dargestellt und meistens ohne Umkristallisieren und weitere Reinigung verwendet.

das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hexan digeriert. Man filtriert das ungelöste Triphenylphosphinoxid ab, wäscht das Filtrat nacheinander mit 40proz. Natriumhydrogensulfatlösung sowie Wasser und trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat. Weiteres Phosphinoxid wird durch längeres Kühlen auf -20°C zur Kristallisation gebracht, abgetrennt, das Lösungsmittel anschließend i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 3.80 g (84%). Sdp. $101-102^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr (Lit.^{1b)} $101-102^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr). Die Verbindung stimmt in allen spektroskopischen Daten mit einem in l. c.^{1b)} dargestellten Produkt überein und enthält laut Gaschromatogramm (Säule DEGS, 175°C) 2% des (*E*)-Isomeren.

Die in Tab. 2 aufgeführten Isomerenverhältnisse wurden erhalten, wenn man die Aldehydzugabe bei der angeführten Temp. vornahm, bei gleicher Temp. 1 h rührte und anschließend weiterarbeitete wie oben beschrieben.

5. (*Z*)-9-Tetradecenylacetat (**6d**): Aus 3.66 g (20 mmol) **2** und 8.20 g (20 mmol) Pentyltriphenylphosphoniumbromid stellt man nach Vorschrift 1b) eine Ylidlösung in 50 ml Tetrahydrofuran her, kühlt auf -78°C ab und tropft langsam unter Rühren 4.00 g (20 mmol) 8-Formyloctylacetat zu. Die Aufarbeitung wie in Versuch 4. ergibt 4.00 g (79%). Sdp. $100-103^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr (Lit.^{1b)} Sdp. $102-104^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr). — Die Verbindung stimmt in allen spektroskopischen Daten mit dem in l. c.^{1b)} dargestellten Produkt überein. Sie enthält laut Gaschromatogramm (Säule DEGS, 180°C) 2% des (*E*)-Isomeren.

Die Ergebnisse der Tab. 2 wurden erhalten, wie in Versuch 4. beschrieben.

6. (*Z*)-9-Tetradecenylformiat (**6e**): Analog Versuch 5. aus 3.66 g (20 mmol) **2**, 8.28 g (20 mmol) Pentyltriphenylphosphoniumbromid und 3.72 g (20 mmol) 8-Formyloctylformiat. Ausb. 3.84 g (80%). Sdp. $96-99^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr (Lit.^{1b)} Sdp. $97-100^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. Die Verbindung stimmt in allen spektroskopischen Daten mit dem in l. c.^{1b)} dargestellten Produkt überein. Es entstehen laut Gaschromatogramm (Säule DEGS, 175°C) 2% des (*E*)-Isomeren.

7. (Phenylacetylmethylen)triphenylphosphoran (**8a**): Nach Vorschrift 1b) stellt man aus 3.66 g (20 mmol) **2** und 7.14 g (20 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid eine Ylidlösung in 100 ml Benzol her, gibt dazu 3.60 g (20 mmol) Phenylthioessigsäure-S-äthylester und kocht 48 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung 3 mal mit jeweils 25 ml $\text{N}/10$ HCl durchgeschüttelt, darauf die salzsaure Phase mit 10proz. Natronlauge auf pH 11–13 gebracht. Die entstandene milchige Suspension wird dreimal mit je 25 ml Benzol ausgeschüttelt und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus wenig Essigester/Petroläther (5 : 1) um. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. $95-97^{\circ}\text{C}$ ¹¹⁾. Das IR- und ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit einem nach l. c.⁸⁾ dargestellten Produkt überein. — MS: $m/e = 394$ (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{OP}$ (394.5) Ber. C 82.21 H 5.88 Gef. C 82.13 H 5.81

8. (Isovaleroylmethylen)triphenylphosphoran (**8b**): Aus 3.66 g (20 mmol) **2** und 7.14 g (20 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid stellt man nach Vorschrift 1c) eine Ylidlösung in 100 ml wasserfreiem Benzol her, gibt dazu 2.92 g (20 mmol) Thioisovaleriansäure-S-äthylester, kocht 48 h unter Rückfluß und arbeitet wie im Versuch 7. auf. Blaßgelbe Kristalle aus Äther, Schmp. 111°C . IR (KBr): 1545 cm^{-1} (CO). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 2.0-2.9$ (m, 15 arom. H), 6.35 (d, 1 H, $J_{\text{PH}} = 22\text{ Hz}$, CH = P), 7.80 (m, 3 H, CH_2-CH) und 9.03 (d, 6 H, CH_3). — MS: $m/e = 360$ (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{OP}$ (360.4) Ber. C 79.97 H 6.68 Gef. C 80.09 H 6.80

9. Cyclohexyltriphenylphosphoniumbromid (**11a**): Nach Vorschrift 1b) stellt man aus 9.15 g (50 mmol) **2** und 17.85 g (50 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid eine Ylidlösung in

¹¹⁾ Der früher von uns in l. c.⁸⁾ angeführte Schmp. beruht auf einem Fehler im Manuskript. Vgl. Diplomarbeit. B. Arnason, Techn. Hochschule München 1961.

100 ml wasserfreiem Benzol her, gibt dazu 5.52 g (24 mmol) 1,5-Dibrompentan (**9a**) und rührt 12 h bei Raumtemp. Das entstandene Phosphoniumsalzgemisch wird zusammen mit dem Natriumbromid abgesaugt, getrocknet, mit 150 ml Wasser versetzt und 2 h gerührt. Dabei gehen das Methyltriphenylphosphoniumbromid und das Natriumbromid in Lösung. Das ungelöste **11a** wird abgesaugt, getrocknet, aus Chloroform mit Äther umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 9.20 g (90%). Schmp. 265–267°C (Lit.⁹⁾ Schmp. 267–269°C). Mischprobe.

10. (*Tetrahydro-4H-pyran-4-yl*)triphenylphosphoniumbromid (**11b**): Nach Vorschrift 1a) stellt man in 100 ml wasserfreiem Benzol aus 9.15 g (50 mmol) **2** und 17.85 g (50 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid eine Ylidlösung her, tropft dazu 6.65 g (25 mmol) 2,2'-Dibromdiäthyläther (**9b**), rührt 12 h bei Raumtemp. und arbeitet wie in Versuch 9. auf. Ausb. 9.51 g (89%). Schmp. 260–263°C (Lit.⁹⁾ Schmp. 262–264°C). Mischprobe.

11. *Benzylidencyclohexan* (**12a**): Man stellt nach Methode 1a) aus 3.66 g (20 mmol) **2** und 8.50 g (20 mmol) **11a** eine Ylidlösung in 50 ml wasserfreiem Benzol her, tropft dazu 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd und rührt 12 h bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen, mit Hexan extrahiert und nach dem Trocknen der organischen Phase das Triphenylphosphinoxid durch Abkühlen auf –20°C und Abfiltrieren abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man den Rückstand i. Vak. Ausb. 2.20 g (64%), Sdp. 123–126°C/14 Torr (Lit.⁹⁾ Sdp. 127–129°C/16 Torr). Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem des in l. c.⁹⁾ dargestellten Produktes überein.

12. *4-Benzylidentetrahydropyran* (**12b**): Analog Versuch 11. aus 2.93 g (16 mmol) **2**, 6.84 g (16 mmol) **11b** und 1.69 g (16 mmol) Benzaldehyd. Ausb. 1.78 g (65%). Sdp. 128–131°C/14 Torr (Lit.⁹⁾ Sdp. 129–131°C/14 Torr). Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem des in l. c.⁹⁾ dargestellten Produktes überein.

[434/75]