

Arine als elektrophile Reagentien, 1. Mitt.:

Umsetzung mit Alkylen-phosphoranen

Von

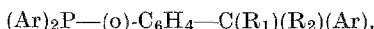
E. Zbiral¹

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. September 1964)

Arine, die man als elektrophile Reagentien betrachten kann, reagieren mit Alkylen-phosphoranen $(Ar)_3P=C(R_1)(R_2)$ unter primärem Angriff auf das nucleophile C-Atom. Das dabei entstehende Zwitterion **A** $(Ar)_3P^\oplus-C(R_1)(R_2)(o\text{-}C_6H_4)^\ominus$ stabilisiert sich zunächst zu einem Benzo-phospha-cyclobutanderivat mit pentavalentem Phosphor. Dieses erleidet schließlich eine Umlagerung, bei welcher das Phosphoratom aus dem 5bindigen Zustand in die trivale Stufe übergeht. Dem entsprechenden Phosphin kommt jeweils, soweit dies beobachtet werden konnte, nachstehende allgemeine Konstitution zu:



Untersucht wurde diese neuartige Umlagerungsreaktion bisher für $Ar = C_6H_5$ und p-Tolyl, R_1 und $R_2 = \text{Alkyl}$, H bzw. C_6H_5 und die Arinkomponenten C_6H_4 und 1-Methoxy-2,3-dihydrobenzol.

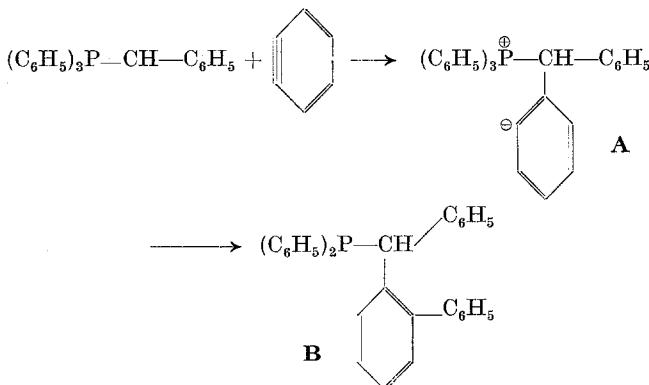
Arines, which may be considered as electrophilic reagents, react with Alkylenephosphoranes $(Ar)_3P = C(R_1)(R_2)$ attacking principally the nucleophilic C atom. The resulting zwitterion **A** $(Ar)_3P^\oplus-C(R_1)(R_2)(o\text{-}C_6H_4)^\ominus$ forms the more stable Benzo-phospha-cyclobutane-derivative with pentavalent phosphorus. This finally undergoes a rearrangement, in which the phosphorus atom passes over from the pentavalent into the trivalent state. The corresponding phosphine possesses the following general structure, as far as could be observed.



Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider zum 60. Geburtstag.

This new type of rearrangement has so far been investigated for $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ and p-Tolyl, R_1 and $\text{R}_2 = \text{Alkyl, H}$ respectively C_6H_5 and the Arine components C_6H_4 and 1-Methoxy-2,3-dehydrobenzol.

Über die Vielfalt von Reaktionen, welche an den vor einer Dekade von *G. Wittig* erschlossenen Alkylen-phosphoranen² (Phosphor-yliden) durchgeführt worden sind, informiert eine ausführliche Zusammenfassung von *S. Trippett*³. Im Zusammenhang mit einer anderen Fragestellung stießen wir bei einem Versuch, bei dem Triphenyl-benzylen-phosphoran aus dem entsprechenden Phosphoniumsalz mit einer Phenyllithium-lösung hergestellt wurde, welche mehr als die stöchiometrische Menge Brombenzol enthielt, auf ein Reaktionsprodukt I, das seiner Bruttoreformel nach $(\text{C}_3\text{H}_{25}\text{P})$ als ein Addukt von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ mit C_6H_4 (De-hydrobenzol) gedeutet werden mußte. Bei der daraufhin gezielten Darstellung von Dehydrobenzol aus Fluorbenzol konnte die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt werden. Die leichte Quartärisierbarkeit von I mit CH_3J verriet dessen Phosphinnatur. An einer ganzen Reihe von Phosphoranen (vgl. Tab. 1) ließ sich diese Reaktion demonstrieren. Das jeweils isolierte Phosphin zeigte immer die Bruttozusammensetzung $(\text{Ar})_3\text{P}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2) + \text{C}_6\text{H}_4$ bzw. + Methoxy-dehydrobenzol. Arine, die man bekanntlich als elektrophile Reagentien betrachten kann⁴, sind bisher nicht auf ihr Verhalten gegenüber Phosphoranen untersucht worden. Als naheliegendes Konstitutionsbild für I stellte man zunächst **B** zur Diskussion.



Ein derartiger Reaktionsverlauf entspräche einer elektrophilen Umlagerung, wie er etwa bei der *Stevens-Umlagerung* vorliegt⁵, wobei zu

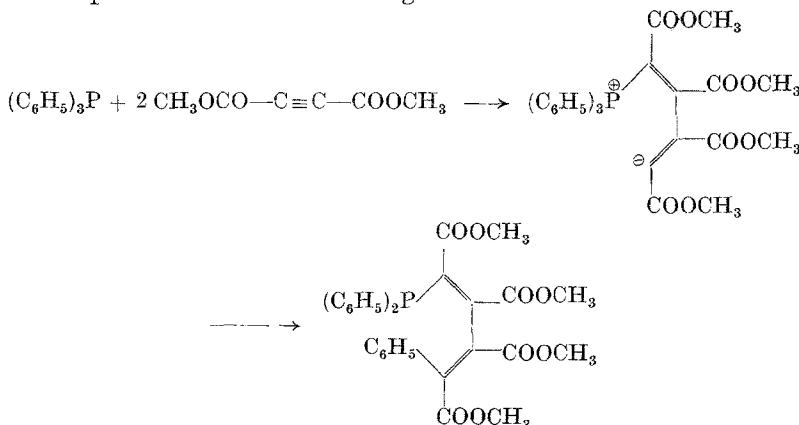
² „Wittig-Reaktion“, *U. Schöllkopf*, in *Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie*, Bd. III, S. 72, Verlag Chemie, 1961.

³ *S. Trippett*, Quart. Rev. [Chem. Soc., London] **1963**, 406.

⁴ *R. Huisgen* und *J. Sauer*, Angew. Chemie **72**, 91 (1960).

⁵ *T. S. Stevens*, J. Chem. Soc. [London] **1930**, 2107.

betonen ist, daß es sich bei letzterer um eine 1,2-Wanderung des elektrophilen Liganden handelt. Weiters bot sich bereits in der Literatur aus der Phosphorreihe selbst ein Analogon an⁶:



mit dem Unterschied jedoch, daß hier das interne nucleophile Zentrum um ein C-Atom weiter entfernt angeordnet ist. Das NMR-Spektrum von I zeigte als hervorstechendes Merkmal ein Einzelproton, das zu

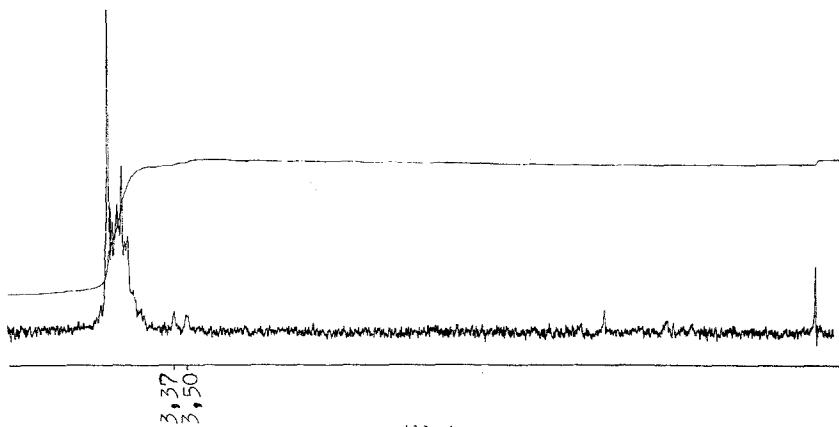


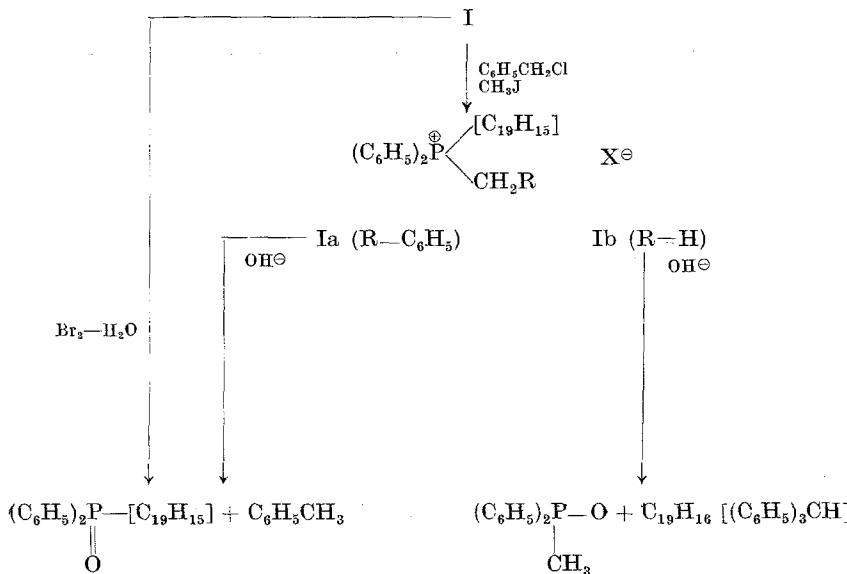
Abb. 1

einem Dublett ($\tau = 3,37$ und $3,50$) mit einer Kopplungskonstanten von $7,6$ Hertz aufgespalten ist, an (*TMS* als interner Standard). Dieser Befund ist durchaus mit obigem Strukturbild **B** verträglich. Über das Zustandekommen derartiger Aufspaltungen, welche auf die Spin-Spin-Kopplung von ^{31}P —H zurückzuführen sind, berichteten erst kürzlich *Hendrickson et al.*⁷.

⁶ A. W. Johnson und J. C. Tebby, J. Chem. Soc. [London] 1961, 2126.

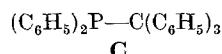
⁷ J. B. Hendrickson, M. C. Maddox, J. J. Sims und H. D. Kaesz, Tetrahedron [London] **20**, 449 (1964).

Folgende Ergebnisse konnten jedoch nicht mit dem Strukturbild **B** in Einklang gebracht werden. Quartärisierung von I mit Benzylchlorid und anschließende alkalische Zersetzung des Phosphoniumsalzes Ib



liefert Toluol und ein Phosphinoxid I c ($\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{PO}$); Bromierung von I und Hydrolyse der Bromverbindung liefert dasselbe Phosphinoxid I c. Dieser Befund konnte schwer mit Bild **B** in Einklang gebracht werden, denn dabei hätte wohl, soferne man nicht einen gänzlich unerwarteten sterischen Effekt annimmt, auf Grund der vorliegenden Kenntnisse über den Spaltungsverlauf von Phosphoniumhydroxiden⁸ der Kohlenwasserstoff o-Phenyl-diphenylmethan ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}$) abgespalten werden müssen. Unterwirft man jedoch das Jodmethylyat von I (I b) der Zersetzung mit Alkali, so erhält man als Spaltstücke Diphenyl-methyl-phosphinoxid und einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$, der sich als identisch mit Triphenylmethan erwies. Mit der Auffindung dieses Kohlenwasserstoffs mußte man Formelbild **B** endgültig außer Diskussion stellen.

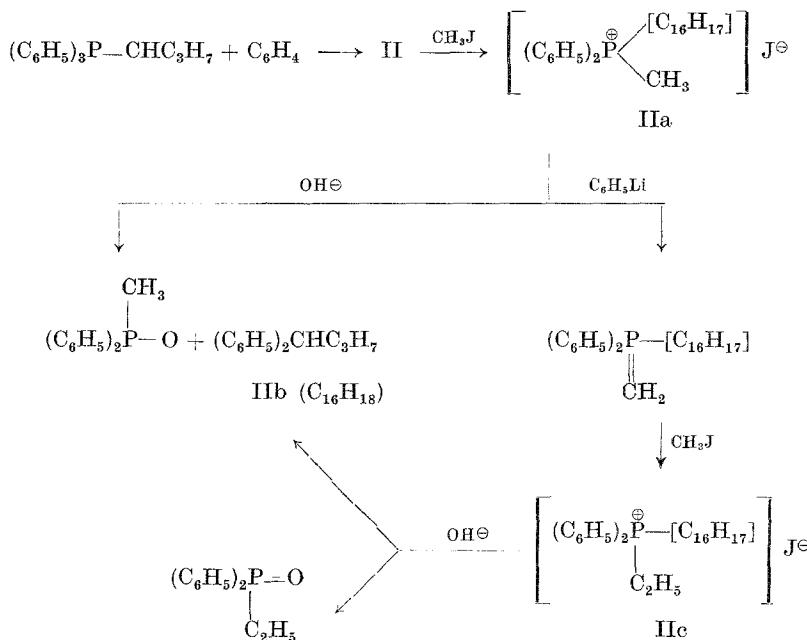
Gegen ein etwaiges Formelbild **C** für I sprechen nicht nur ähnliche Argumente, wie sie bereits oben angeführt worden sind,



⁸ Vgl. dazu: a) *W. E. McEwen, K. F. Kumli, A. Blaude-Font, M. Zanger und C. A. Van der Werf*, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 86, 2378; b) *H. Hoffmann*, Ann. Chem. **634**, 1 (1960; c) *L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck*, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 161.

sondern vor allem auch das NMR-Spektrum, das damit in keiner Weise in Einklang zu bringen ist. Formelbild C zeigt kein signifikantes Einzelproton. Es wären nur zwei Gruppen von Protonensignalen zu erwarten.

Setzt man an Stelle von $(C_6H_5)_3P=CH-C_6H_5$ das Phosphoran $(C_6H_5)_3P=CHn-C_3H_7$ mit Dehydrobenzol um, so erhält man ein zu I analoges Reaktionsprodukt II (vgl. Tab. 1). Das Jodmethylyat von II (II a) kann mit Alkali ebenso in Diphenyl-methyl-phosphinoxid und



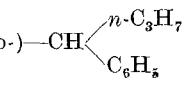
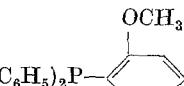
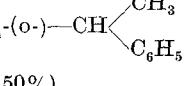
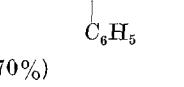
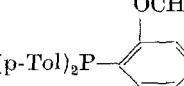
das Diphenylmethanderivat II b aufgespalten werden. Schließlich zeigt auch die *Methylen*-phosphoranbildung aus II a, bewiesen durch Quartärisierung zu II c und die Spaltung des letzteren in Diphenyl-äthyl-phosphinoxid und das gleiche Diphenyl-methanderivat II b, daß für II a auch nicht eine zu einem Jodmethylyat von B (vgl. S. 1760) analoge Struktur zutreffen kann. Denn bei einem derartigen Phosphoniumsalz hätte, wie das Schema zeigt, Abstraktion des stärkst aciden H-Atoms* durch $C_6H_5\text{Li}$ erfolgen müssen⁹.

Die weitere Spaltungsreaktion mit Alkali hätte, wie leicht ersichtlich, zu einem *Diphenylkohlenwasserstoff* und Diphenyl-methyl-phosphinoxid führen müssen. Aus diesem Ergebnis folgt eindeutig, daß der in Klammer

* Im Schema (S. 1765) durch Fettdruck hervorgehoben.

⁹ W. E. McEwen, A. Blade-Font und C. A. van der Werf, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 677 (1962).

Tabelle 1

Alkylenphosphoran	umgesetzt mit Dehydrobenzol	umgesetzt mit 1-Methoxy-2,3-dehydrobenzol
$(C_6H_5)_3P=CHC_6H_5$	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-$  $(C_6H_5)_2CH$	—
	I (30%), Schmp. 158—160°	
$(C_6H_5)_3P=CH-n-C_3H_7$	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-(o-)-CH-$  II (60%)	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-$  IV (70%)
$(C_6H_5)_3P_3=CH-CH_3$	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-(o-)-CH-$  III (50%)	—
$(C_6H_5)_3P=C(CH_3)_2$	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-(o-)-C(CH_3)_2$  V (70%)	—
$(p\text{-Tol})_3P=CHCH_3$	$(p\text{-Tol})_2P-C_6H_4-$  VI (33%)	
$(C_6H_5)_3P=CH_2$	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-(o-)-CH_2-C_6H_5$ VII (1 %)	—

geschriebene Rest in II a keine an Phosphor gebundene CH-Gruppe besitzen kann. Dasselbe ist sinngemäß für I a zu formulieren. Aus dem NMR-Spektrum von I und den eben dargelegten chemischen Folgereaktionen ergibt sich zwangsläufig ein Strukturbild, bei dem der dem Arin zuzuordnende aromatische Rest direkt mit Phosphor verknüpft sein muß, während der zweite Rest — auf Grund der Triphenylmethanabspaltung aus I a — als Substituent $-CH(C_6H_5)_2$ des am Phosphor gebundenen Arylrestes vorliegen muß. Dementsprechend ist also im Gefolge der Umsetzung des Dehydroaromaten mit dem Alkylenphosphoran das Alkylen-C-Atom vom Phosphor unter Aufnahme eines Arylrestes von diesem abgelöst worden. Daß der genannte Substituent mit größter Wahrscheinlichkeit eine o-Position einnimmt, geht aus der

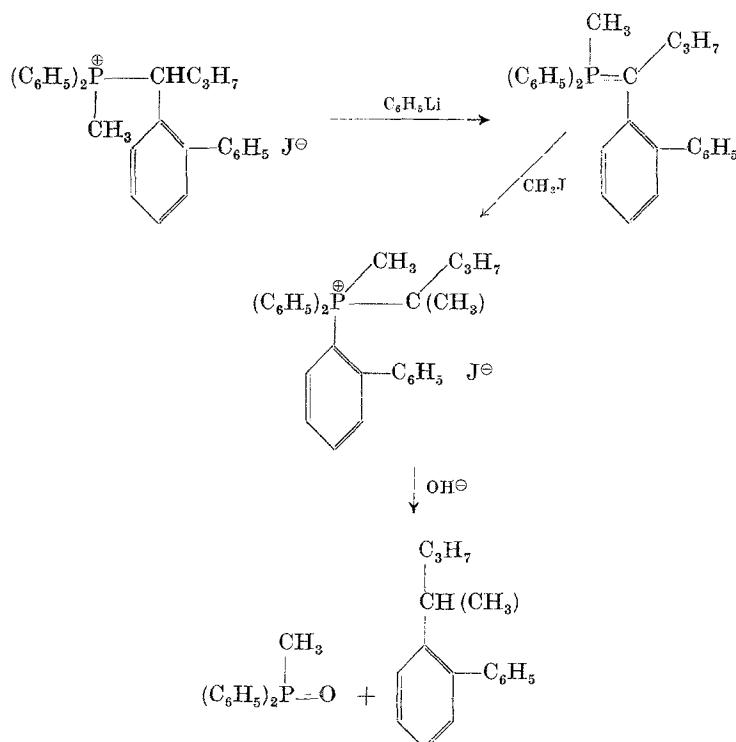


Tabelle 2. Folgeprodukte der Phosphine I—VII

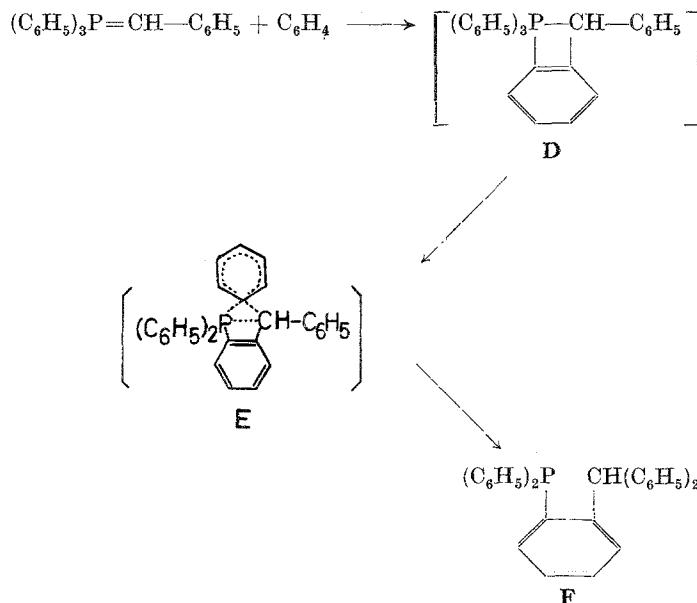
Phosphoniumsalze	Spaltungsprodukte	Phenole
$(C_6H_5)_2P^+ - \begin{matrix} CH(C_6H_5)_2 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} - CH_2R - X^-$	$(C_6H_5)_2P^+ - \begin{matrix} CH(C_6H_5)_2 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} - O +$ Toluol	
I a ($R = C_6H_5$), $X^- = Cl^-$ I b ($R = H$), $X^- = J^-$	$(C_6H_5)_2P = O + (C_6H_5)_3CH$ II b (55%) (NMR-spektroskopisch rein)	
$n-C_3H_7 - CH(C_6H_5) - (C_6H_5)_2P^+ - \begin{matrix} CH_3 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} - R - J^-$	$(C_6H_5)_2P = O + (C_6H_5)_2CHC_3H_7$	
II a ($R = CH_3$), Schmp. 258—260° II c ($R = C_2H_5$), erhalten durch Umsetzung des Methylenphosphorans aus IIa mit CH_3J	$(C_6H_5)_2P = O + IIb$ $(C_6H_5)_2P = O + (C_6H_5)_2CHC_2H_5$	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Phosphoniumsalze	Spaltungsprodukte	Phenole
 III a	$(C_6H_5)_2P=O + (C_6H_5)_2CHCH_3$ III b (50%)	
$(C_6H_5)_2P^+ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ CH \\ \\ n-C_3H_7 \end{array} \begin{array}{c} OCH_3 \\ \\ C_6H_5 \end{array} J^-$ IV a, Schmp. 197—204°	$(C_6H_5)_2P=O + (C_6H_5)CHC_3H_7$ IV (R=CH ₃) (87%)	 IV c
$(C_6H_5)_2P^+ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ C(C_6H_5)(CH_3)_2 \end{array} J^-$ V a nicht krist.	$(C_6H_5)_2P=O + \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5 \end{array} C(CH_3)_2$ V b (80%)	
$(p-Tol)_2P^+ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ CH-CH_3 \\ \\ p-Tol \end{array} J^-$ VI a nicht krist.	$(p-Tol)_2P=O + \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ CHCH_3 \end{array}$ VI b (50%) (R=CH ₃)	OR VI c (R=H)
$(C_6H_5)_2P^+ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ CH_2-C_6H_5 \end{array} J^-$ VII a, Schmp. 297—302°		$Tol(p)$ Schmp. 45—47°

Tatsache der ³¹P—H-Kopplung bei der Protonenresonanz hervor. Für jede andere Position ist eine solche nicht zu erwarten⁷. Hiemit ergibt sich das Konstitutionsbild F für I und folgender naheliegender Bildungsmechanismus.

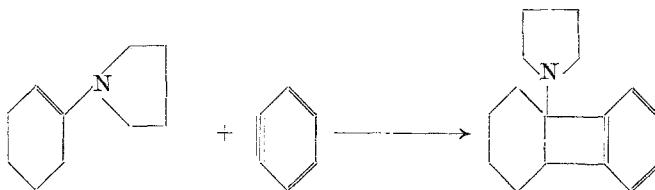
Daß D ein reelles Zwischenprodukt darstellt, wird vor allem auch durch experimentelle Befunde anderer Arbeitskreise, die nachstehend angeführt seien, nahegelegt. So wurde die Vereinigung eines Arins mit



einer aktivierte Doppelbindung zu einem Vierring (Cycloaddition) in neuerer Zeit beschrieben¹⁰.



Weiters sei noch auf das Vierringaddukt (Cyclobutenderivat) aus Dehydrobenzol und dem Enamin 1-N-Pyrrolidino-cyclohexen verwiesen¹¹.



Sehr bemerkenswert sind vor allem die Ergebnisse, welche jüngst von drei voneinander unabhängigen Arbeitsgruppen¹²⁻¹⁴ bei der Umsetzung von Alkylen-phosphorananen mit der elektrophilen Dreifachbindung des Acetylen-

¹⁰ H. E. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1657 (1961).

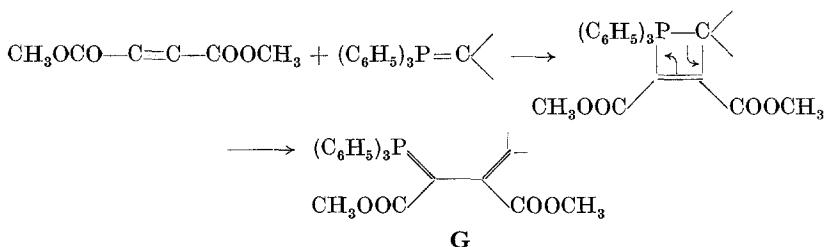
¹¹ M. E. Kuehne, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 837 (1962).

¹² J. B. Hendrickson, R. Rees und J. F. Templeton, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 107 (1964).

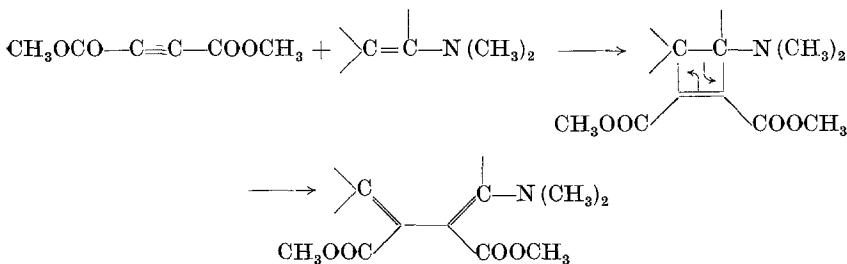
¹³ G. W. Brown, R. C. Cookson und J. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1263.

¹⁴ H. J. Bestmann und O. Rothe, Angew. Chem. **76**, 569 (1964).

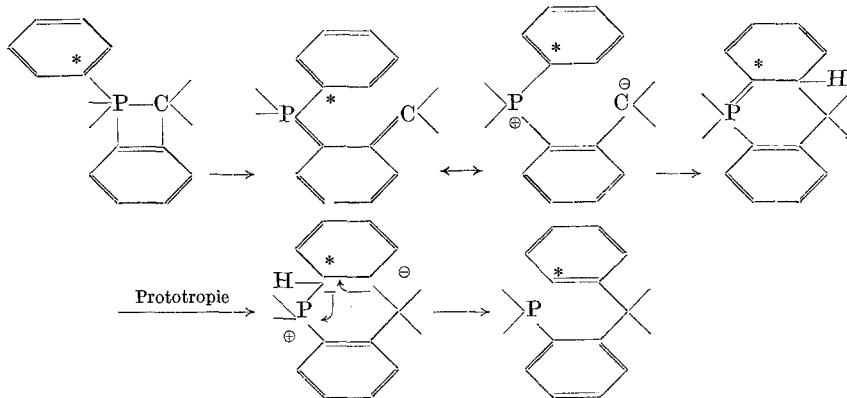
dicarbonsäure-methylestern erhalten wurden. Auch hier wird als Zwischenstufe ein Phospha-cyclobutenderivat durchlaufen.



Das stabile Endprodukt **G** stellt also ein „Vinyloges“ zum Ausgangsprodukt dar. Isomerisierungen von isocyclischen Cyclobutenabkömmlingen zu offenkettigen Dienverbindungen sind schon seit langem bekannt. Ein Beispiel aus jüngster Zeit sei noch wegen seiner bemerkenswerten Analogie zu obigem Beispiel angeführt¹⁵.

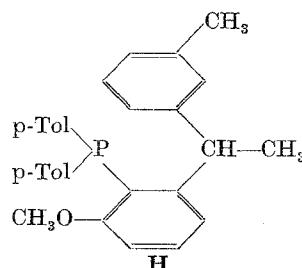


Auf Grund dieser Beispiele ist wohl kaum an der Zwischenstufe **D** zu zweifeln, jedoch drängte sich eine neue Alternative zu dem oben (S 1767) beschriebenen Umlagerungsweg **D** → [E] → **F** auf, wie sie hier durch Formelbilder skizziert sei.

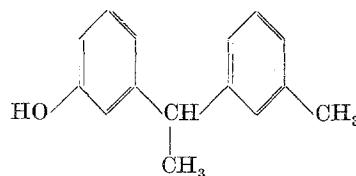


¹⁵ K. C. Brannock, R. D. Burpitt und J. G. Thweatt, J. Org. Chem. **28**, 1462 (1963).

Dies würde aber bedeuten, daß der vom P abwandernde Arylrest in seiner α -Position vom Alkylen-C-Atom übernommen werden würde. Zur Klärung dieser Frage wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem zur „Markierung“ die drei Phenylreste durch p-Tolylgruppen ersetzt wurden. Trifft der eben genannte Umlagerungsweg zu, dann war bei der Umsetzung $(p\text{-Tolyl})_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ mit 1-Methoxy-2,3-dehydrobenzol folgendes Phosphin **H** zu erwarten.



Das aus **H** mittels CH_3J darstellbare Methyl-phosphonium-jodid sollte wiederum bei der Behandlung mit Alkali (vgl. weiter unten) in Diphenyl-methyl-phosphinoxyd und 1,1-[(*m*-Tolyl),(*m*-methoxyphenyl)]-äthan zerfallen. Wir erhielten in der Tat Diphenyl-methyl-phosphinoxid und ein methoxylhaltiges Bruchstück der erwarteten Bruttoformel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ (VI b vgl. Tab. 2), das nach der Entmethylierung mit Pyridin-HCl¹⁶ ein Phenol $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ (Schmp. 45–47°) lieferte. Dieses war jedoch *nicht* identisch mit dem auf eindeutigem Syntheseweg (vgl. exper. Teil) erhaltenen 1-*m*-Hydroxy-phenyl-1-*m*-tolyl-äthan (Schmp. 39 bis 41°),

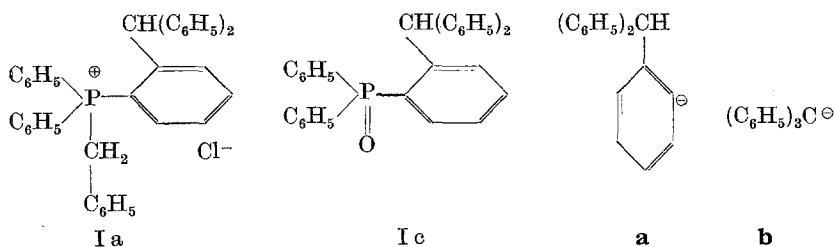


sondern stimmte in seinen Eigenschaften mit dem gleichfalls von uns synthetisierten 1-*p*-Tolyl-1-*m*-hydroxyphenyl-äthan (Schmp. 45°; vgl. Synthese im exper. Teil) überein.

Dieses eindeutige Ergebnis läßt den Umlagerungsweg **D** → [**E**] → **F** als gesichert erscheinen.

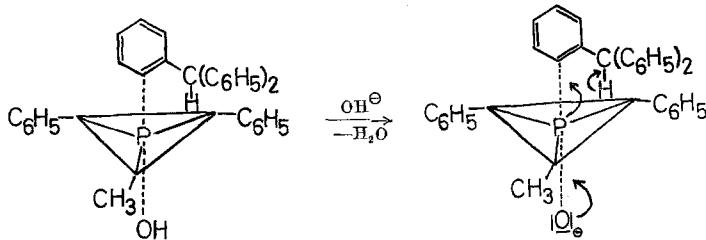
Mit der Konstitution **F** für **I** läßt sich auch ohne weiteres der divergierende Spaltungsverlauf von **I** a und **I** b in gute Übereinstimmung bringen. Das Quartärisierungsprodukt aus **I** und Benzylchlorid (**I** a) müßte demnach, wie folgt, formuliert werden.

¹⁶ V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941).



Eine Spaltung in Toluol und das Phosphinoxyd I c ist nach den vorliegenden Kenntnissen über die Zersetzung quartärer Phosphoniumsalze mit Alkali nicht schwer zu interpretieren⁸. Tauscht man hingegen in I a den Liganden Benzyl gegen die Methylgruppe aus (I b), so wird bei der Umsetzung mit NaOH die Abspaltung von Triphenylmethan bzw. des korrespondierenden Anions a verständlich, da letzteres im Vergleich zu den anderen abspaltbaren Resten sicherlich die größte Resonanzstabilisierungsmöglichkeit besitzt.

Vom Anion **a** ist eine Umwandlung in das Anion **b** durch einen intramolekularen Protonenaustausch zu erwarten. Eine unmittelbare Abspaltung des Anions **b**, für welches eine synchrone Bildung während des Spaltungsprozesses zu diskutieren wäre, tritt nicht ein, denn auch

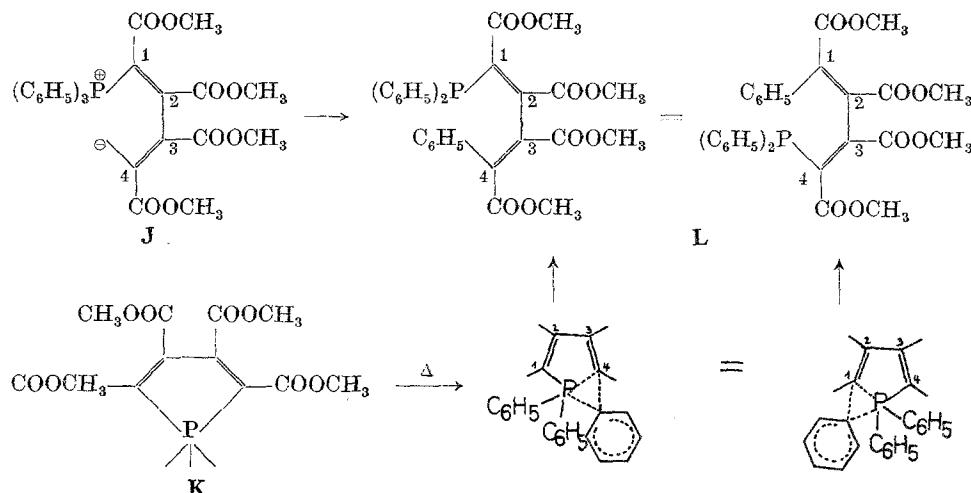


Verbindung V a (vgl. Tab. 2), bei der das H durch CH_3 ersetzt ist, erleidet die gleiche Spaltung. Die Tatsache, daß z. B. bei Ersatz der Phenylgruppen durch p-Tolylreste (vgl. VI in Tab. 1) die Umlagerung bedeutend langsamer abläuft, ist beachtenswert. Ob man daraus eine begriffliche Festlegung der Reaktion, wie etwa „kationoide“ oder „elektrophile“ Umlagerung ableiten darf, bleibe dahingestellt. Denn an sich ist ein stabilisierender Einfluß dreier p-ständiger Methylgruppen in einer zu D analog zu formulierenden Zwischenstufe zu erwarten.

Am unverfänglichsten scheint noch der Begriff einer „No mechanism“-Reaktion zu sein, wie er von *W. v. E. Döring* vorgeschlagen wurde¹⁷ und wie er durch das Bild **E** zum Ausdruck gebracht werden soll.

¹⁷ Vgl. dazu: „Molecular Rearrangements“ 1, p. 656, edited by P. de Mayo, New York-London 1963.

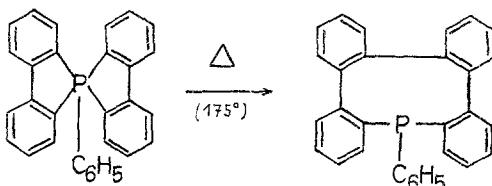
An dieser Stelle ist nun die Frage aufzuwerfen, ob die eingangs zitierte Umlagerung überhaupt auf diesem Weg vor sich⁶ geht oder ob nicht auch in diesem Fall die Umgruppierung über eine Struktur mit 5bindigem Phosphor erfolgt. Vom Reaktionsprodukt her läßt sich das nämlich nicht erkennen, da ja alle 4 C-Atome die gleichen Reste tragen.



Aus einer Fußnote derselben Arbeit⁶ geht hervor, daß die Autoren eine pentavalente Struktur in ihre Überlegungen mit einbezogen haben, der Zwitterionstruktur jedoch den Vorzug gaben.

"We prefer to represent our adduct as having the charged structure **J** rather than the covalent structure, in order to provide a driving force for the migration of the phenyl group although we appreciate as was pointed out by a Referee, that the rearrangement of **K** to **L** would involve only a 1,2-shift".

Bemerkenswert ist auch die Beobachtung der Autoren, daß das Primärprodukt, für das sie die Zwitterionstruktur **J** vorziehen, thermisch äußerst labil ist und sich bereits bei Zimmertemperatur zu **K** umlagert. *Wittig* und *Kochendorfer* berichteten erst kürzlich¹⁸ über thermisch ausgelöste Umlagerungen verschiedener pentavalenter Phosphorverbindungen in dreibindige P-Derivate, wovon hier ein Beispiel angeführt sei.

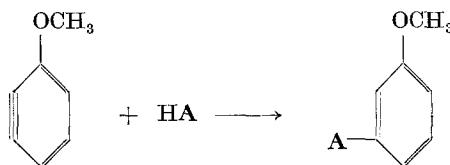


¹⁸ *G. Wittig* und *E. Kochendorfer*, Chem. Ber. **97**, 741 (1964).

Pentaphenylphosphor selbst erleidet bei der thermischen Beeinflussung (bereits bei seinem Schmp. 68°) — offenbar bedingt durch die 5 voneinander unabhängigen Substituenten — sehr uneinheitliche Veränderungen (Radikalischer Zerfall)¹⁹.

Von einer 5bindigen Phosphorverbindung, wie **D** sie darstellt, darf man sicherlich eine noch geringere thermische Stabilität erwarten. Man könnte also die Umlagerung, die hier beschrieben wurde, als rein thermisch ausgelöste betrachten. Tab. 1 gibt einen Überblick über die bisher untersuchten Beispiele. Tab. 2 enthält Folgeprodukte, welche aus den Phosphinen **I**—**VII** erhalten wurden.

Die Konstitution der im allgemeinen nicht kristallin erhaltenen Phosphine wurde in Analogie zu **I** gefolgert, denn die Mehrzahl der daraus erhältlichen Jodmethylate kristallisiert leicht; letztere konnten in allen Fällen mit Alkali, analog **I** a, in Diphenyl-methyl-phosphinoxid und den zugehörigen Kohlenwasserstoff gespalten werden. Von den Kohlenwasserstoffen **II** b und **III** b (vgl. exper. Teil) wurden zur Kontrolle NMR-Spektren aufgenommen, die in sauberer Übereinstimmung mit den Erwartungen standen. Setzt man an Stelle des Dehydrobenzols als Vertreter substituierter Arine das 1-Methoxy-2,3-dehydrobenzol ein, so erhält man dieselbe Umlagerung. Die Stellung der Methoxylgruppe ergibt sich unter Berücksichtigung der von *R. Huisgen*⁴ erhaltenen Belege, wonach die Addition eines Nucleophils **A** praktisch ausschließlich nach nachstehendem Schema abläuft.



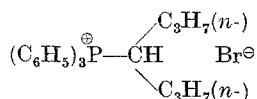
Die Spaltung der entsprechenden Jodmethylate von **IV** und **VI** (**IV** a und **VI** a) in die 1-(m-Methoxyphenyl)-1-(phenyl)-äthanabkömmlinge **IV** b und **VI** b und Diphenyl-methyl-phosphinoxid verlief ebenso glatt.

Aus **IV** b ließ sich durch Entmethylierung das Phenol **IV** c ($C_{16}H_{18}O$) herstellen. Ebenso entstand aus **VI** b das Phenol **VI** c ($C_{15}H_{16}O$), dessen Konstitution zudem durch Vergleichssynthese gesichert ist (vgl. S. 1779).

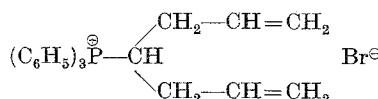
Eine Ausnahmsstellung in der Reihe der Alkylenphosphorane nimmt der Grundkörper der Reihe, das Methylen-triphenyl-phosphoran ein. Hier fällt die Ausbeute an Umlagerungsprodukt sprunghaft auf 1% ab.

¹⁹ *G. Wittig* und *G. Geissler*, Ann. Chem. **580**, 44 (1953).

Setzt man die Reaktionslösung direkt mit Alkylhalogenid, wie z. B. Allylbromid oder *n*-Propylbromid um, so erhält man unter „Doppelalkylierung“ am Methylen-C-Atom die entsprechenden Phosphoniumsalze **VIII** und **IX** in ca. 30% Ausbeute.



IX



VIII

Zur Zeit können keine Vorstellungen über die Natur der Zwischenstufe, aus der die beiden Phosphoniumsalze entstehen, entwickelt werden. Im Hinblick auf die Darstellungsmöglichkeiten von Cyclo-alkylphosphoniumsalzen mittels $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ erscheint uns diese „Doppelalkylierung“ von Nutzen zu sein.

Der Einfluß des zwangsläufig im Reaktionsgemisch vorhandenen metallorganischen Reagens — prinzipiell ist auch an eine Addition von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ an die $\text{P}=\text{C}<\text{-}$ -Bindung zu denken²⁰ — wurde bisher im Detail nicht berücksichtigt. Möglicherweise steht damit der sprunghafte Abfall der Ausbeute von **VII** im Zusammenhang.

Verschiedene andere Arine, sowie Heteroarine und Cyclo-alkine werden in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. In der Reihe der Imenphosphorane, Carbäthoxymethylen-, Cyanmethylen- sowie Carbonyl-methylenphosphorane ist man bezüglich der Aringewinnung bestimmten Beschränkungen unterworfen. Auch hierüber sind Untersuchungen im Gange.

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit wahrnehmen, dem „*Van t’Hoff-Fonds*“ für eine gewährte Subvention aufrichtigst zu danken.

Der CIBA AG, Basel, danke ich bestens für die großzügige Überlassung von Triphenylphosphin.

Für die freundliche Vermittlung der Aufnahme der NMR-Spektren (Pd. Dr. *W. Simon*, ETH Zürich) sei Herrn Prof. Dr. *O. Jeger* bestens gedankt.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* (Mikroanalytisches Lab. am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) sowie von Herrn *H. Bieler* (Mikrolaboratorium im Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien) durchgeführt.

²⁰ *M. Schlosser*, Angew. Chem. **74**, 291 (1961).

Experimenteller Teil

Allgemeines

a) Darstellung der Phosphine

Wenn nicht anders beschrieben, wurde wie folgt verfahren: das entsprechende Phosphoran wurde aus dem zugehörigen Phosphoniumsalz durch Überschichten mit etwas absol. Äther und Zugabe der 2,5—3fachen Menge einer frisch bereiteten Phenyllithiumlösung dargestellt. Das überschüssige metallorganische Reagens dient zur anschließenden Umsetzung mit dem Halogenaromat. Nach etwa 20 Min. wird der Fluor-aromat (2faches der ber. Menge) in einem Guß hinzugefügt; unter Rühren hält man das sich dunkelrot verfärbende Gemisch 2—4 Stdn. am Sieden. Anschließend setzten wir 10proz. HBr zu und arbeiteten die Ätherphase wie üblich auf. Als Rückstand der Ätherphase verblieb jeweils ein zähflüssiges Öl, aus dem bei 0,001 Torr (Kugelrohr) bei einer Badtemp. von 190—215° die durch die Umlagerung entstandenen Phosphine I—VII destillierten. Alle Anteile, welche bis 170° übergingen, behandelte man als Vorlauf, sie wurden nicht weiter untersucht. Die in der wäßrigen Phase verbleibenden Anteile (Phosphoniumsalze) stellen zum Teil noch Ausgangsmaterial dar, zum anderen Teil handelt es sich offenbar um einer Reaktion mit dem Arin entstammende Phosphoniumsalze, welche noch weiter untersucht werden. Alle Phosphine außer I stellten hochviskose bis glasig erstarrende Öle dar. Sie sind in C_6H_6 , $CHCl_3$ und Äther gut löslich, jedoch schwer in Methanol. Bei der Umsetzung mit CH_3J in Benzol entstanden jeweils in 70—80% Ausb. die Jodmethylate. Aus diesem Befund sowie aus den in Tab. 2 ersichtlichen Ausbeuteangaben der Kohlenwasserstoffe bei der alkalischen Spaltung (vgl. weiter unten) wurde die Annahme abgeleitet, daß die erhaltenen Phosphine weitgehend rein sind. Die Ausbeuteangaben beziehen sich daher unmittelbar auf die isolierten Mengen ölicher Substanz.

b) Darstellung der Phosphoniumsalze

Das entsprechende Phosphin wurde in etwa der 20—30fachen Gewichtsmenge Benzol gelöst, die 5fache stöchiometrische Menge CH_3J zugefügt und 5—6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Meistens trat bereits nach 30 Min. Trübung der Reaktionslösung ein, in mehreren Fällen kristallisierte das Phosphoniumsalz nach einigen Stdn. Bei den nicht kristallisierten Verbindungen wurde nach der angegebenen Zeit i. Vak. eingedampft und das so erhaltene schaumige Pulver als solches der Spaltung mit Alkali unterworfen. Bei den kristallisierten Phosphoniumsalzen eignete sich meist $CHCl_3$ —Essigester gut zum Umkristallisieren.

c) Spaltung der Phosphoniumsalze mit Alkali

Das Phosphoniumsalz wurde jeweils in einer großen Menge kochenden Wassers (pro g Salz etwa 0,5—0,75 l) gelöst. Manchmal blieben auch bei dieser Wassermenge noch beträchtliche Anteile ungelöst; diese gingen aber im Verlauf der anschließenden Zersetzung mit NaOH ebenfalls in Lösung. Zu der kochenden Lösung gibt man tropfenweise 40proz. NaOH (etwa 50 ml pro g) und destilliert gleichzeitig ab. Der Kohlenwasserstoff geht mit dem Wasserdampf über und wird dem Destillat durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther entzogen, während das bei der Spaltung resultierende Phosphinoxid im Reaktionsgefäß verbleibt. Dieses kann jeweils mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt werden.

Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden im Kugelrohr über metall. Na abdestilliert. Die Ausb. lagen bei 50—80%.

Spezielles

Darstellung von I

7,2 g Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid (0,02 Mol) suspendierte man in 200 ml absol. Anisol und fügte 200 ml einer 0,4 m-Phenyl-Li-Lösung zu. Nach 20 Min. wurden 16 g Brombenzol zugegeben, wobei die orangefarbene Farbe bald nach Dunkelbraun umschlug. Unter kräftigem Rühren destillierten wir nun den Äther ab. Dabei stieg die Temp. im Reaktionsgefäß kontinuierlich auf 142° an. Man beließ 2 Stdn. bei dieser Temp. und zersetzte die abgekühlte Lösung mit 100 ml 10proz. HBr. Die abgetrennte Anisollösung hinterließ nach Trocknen (Na_2SO_4) und Einengen i. Vak. 6 g viskoses, schmutzig braun verfärbtes Öl. Die Destillation im Kugelrohr (0,001 Torr) lieferte 2 Fraktionen:

1. 100—150°, ein nicht näher untersuchtes Öl.
2. 210—240°, 3,5 g eines hochviskosen Öls.

Letzteres nahm man mit einer Mischung Aceton—Äther (1:1) auf. Nach mehrtagigem offenem Stehen — dabei tritt ein langsames Abdunsten des Lösungsmittelgemisches ein — schieden sich 1,8 g I ab, d. i. 20% d. Th. (Schmp. 150—160°). Schmp. nach abermaligem Umkristallisieren aus Aceton: 160—163°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{P}$. Ber. C 86,91, H 5,84, P 7,24. Gef. C 86,69, H 6,05, P 7,28.

Der gleiche Versuch mit Fluorbenzol unter den im allgemeinen Teil angegebenen Bedingungen lieferte praktisch das gleiche Ergebnis.

Das Massenspektrum zeigt die erwartete intensive Molekülpitze, $M/e = 428$, und ein Fragment 428—78 = I— $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$. Zwei weitere Fragmente mit den Massenzahlen 338 und 278 sind augenblicklich nicht leicht interpretierbar.

NMR-Spektrum: in CDCl_3 mit internem Standard Tetramethylsilan zeigte sich ein signifikantes Einzelproton, welches zu einem Dublett mit der Kopplungskonstante $J = 7,6$ Hertz (^{31}P —H-Kopplung) aufgespalten ist.

Bromierung von I

60 mg I, gelöst in absol. CCl_4 , versetzte man so lange mit einer Lösung von Br_2 in CCl_4 , bis eine leichte Gelbfärbung bestehen blieb. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach 24 Stdn. zu einer klebrigen Masse zusammengepresst war. Nach Abgießen des Lösungsmittels behandelten wir mit Äther—Äthanol, wobei Kristallisation eintrat. Nach Umkristallisieren aus CH_3OH — H_2O resultierte das Phosphinoxid Ic, Schmp. 196—199°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{PO}$. Ber. C 83,82, H 5,62, P 6,98, Gef. C 83,93, H 5,68, P 7,28.

Darstellung von Ia

0,25 g I wurden mit 1 ml Benzylechlorid und einigen Tropfen Benzol auf Rückfluß gebracht. Nach 10 Min. schieden sich bereits Kristalle ab. Nach 30 Min. saugte man ab und wusch mit Benzol nach. 225 mg Ia, Schmp. 325—330°.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{PCl}$. Ber. C 82,16, H 5,76. Gef. C 81,85, H 5,53.

Die Zersetzung von 200 mg Ia mit Lauge (vgl. allgem. Beschreibung) lieferte Toluol (Geruch) und ein Phosphinoxid mit dem Schmp. 195°, das mit obigem Ic identisch war.

Ib (vgl. allgem. Beschreibung) zeigte den Schmp. 290—296°.

$C_{32}H_{28}PJ$. Ber. C 67,13, H 4,89. Gef. C 66,85, H 4,67.

Die Zersetzung von Ib mit Lauge lieferte Triphenylmethan, Schmp. 92—93°, welches im Gemisch mit einer authent. Probe keine Erniedrigung des Schmp. zeigte. Die aus dem Rückstand mit $CHCl_3$ ausgeschüttelte Substanz stellte Diphenyl-methyl-phosphinoxid dar.

Darstellung von II (7,6 g Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid)

Die Methode, wie sie für I mit Brombenzol beschrieben wurde, lieferte bei analoger Aufarbeitung bei der Destillation (0,001 Torr) zwei Fraktionen:

1. ein nicht näher untersuchtes Öl (100—130°),
2. 200—215°, viskoses, gelb verfärbtes Öl, 3,8 g II (50%).

Von der gesamten Menge II erhielt man das *Jodmethylat* IIa in der üblichen Weise in einer Ausb. von 74% d. Th. Nach Umkristallisieren aus Wasser lag der Schmp. bei 254—257° (geeignet für kleine Mengen). Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform—Essigester beobachteten wir einen Schmp. 252—257°.

$C_{28}H_{30}PJ$. Ber. C 64,92, H 5,59, P 5,82. Gef. C 65,03, H 5,70, P 6,11.

Mit Fluorbenzol als Arinquelle erhielt man praktisch das gleiche Reaktionsbild.

Die Zersetzung von 2,9 g IIa (800 ml kochendes H_2O + 80 ml 40proz. NaOH) lieferte im Wasserdampfdestillat 0,6 g des Kohlenwasserstoffs IIb, welcher 10 Min. über metall. Na auf 100° erhitzt und anschließend bei 75 bis 80° (0,001 Torr) destilliert wurde.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91,41, H 8,57. Gef. C 91,13, H 8,45.

NMR-Spektrum: Triplet für CH (vgl. Tab. 2), zentriert bei 6,13 τ
Singlett für 10 aromat. Protonen bei 2,78 τ

Nachweis der Methylen-phosphoranstruktur bei der Umsetzung von IIa mit Phenyllithium.

0,57 g (1,1 mMol) IIa wurden mit 3 mMol C_6H_5Li (0,5m-Lösung) in das korrespondierende Phosphoran umgewandelt und mit 1 g CH_3J versetzt. Der sofort ausgefallene Salzniederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, im kochenden Wasser gelöst, mit 2 ml 40proz. NaOH versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation hinterließ nach dem Ausschütteln mit $CHCl_3$ ein viskoses Öl (0,001 Torr, 140—150°), das beim Animpfen mit Diphenyl-äthyl-phosphinoxid kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Äther lag der Schmp. bei 122—124°. Im Gemisch mit einer authent. Probe war keine Erniedrigung des Schmp. zu beobachten.

Gewinnung von III

Zu 7,4 g Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid (0,02 Mol) fügte man 0,05 Mol C_6H_5Li (0,7m-Lösung) und nach 10 Min. wurden 4 g Fluorbenzol

in einem Guß zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir bei der Destillation zwei Fraktionen:

1. 0,5 g eines teilweise kristallisierenden Vorlaufs (Diphenyl) bei 100 bis 160° Badtemp.

2. 3,5 g eines hochviskosen, stark lichtbrechenden Öls (III) bei 180—220°.

Der wäßrigen Phase konnte durch Ausschütteln mit CHCl_3 noch 1 g des eingesetzten Phosphoniumbromids entzogen werden. Die Ausb. an III errechnet sich daher zu 54%.

Nach Umsetzung von 3,5 g III mit CH_3J resultierten 4,9 g IIIa, das fast zur Gänze kristallisiert war. Für die nachstehend beschriebene Darstellung von IIIb genügt es, dieses Rohkristallisat einzusetzen. Durch sehr verlustreiches Umkristallisieren aus CHCl_3 —Essigester und Wasser gelingt es, schmelzpunktreines IIIa zu gewinnen. Schmp. 312—315°

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{PJ}$. Ber.: C 63,77, H 5,12. Gef.: C 63,99, H 4,98.

Darstellung von IIIb

3,8 g IIIa lieferten bei der Zersetzung mit NaOH (200 ml kochendes $\text{H}_2\text{O} + 50$ ml 40proz. NaOH) nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation über metall. Na 0,7 g (50%) 1,1-Diphenyl-äthan (IIIb).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 92,12, H 7,76.

NMR-Spektrum: Singlett für 10 aromat. Protonen, $\tau = 2,67$
 Quadruplett für CH (vgl. Tab. 2), zentriert um $\tau = 5,80$
 Dublett für CH_3 bei $\tau = 8,32$.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte wiederum das erwartete Diphenyl-methyl-phosphinoxid.

Darstellung von IV

8 g Triphenyl-butyl-phosphoniumbromid, suspendiert in 50 ml absol. Äther + 90 ml einer 0,56m-Phenyllithiumlösung + 3 g o-Fluor-anisol hielt man 14 Stdn. unter Rückfluß. Die übliche Aufarbeitung lieferte bei Destillation (0,001 Torr) wieder zwei Fraktionen:

1. 120—130°, Spuren eines nicht weiter untersuchten Öls, sehr wahrscheinlich *m*-Methoxy-diphenyl darstellend, entstanden aus Dehydroanisol + Phenyllithium.

2. 210—240°, hochviskoses, etwas bräunlich verfärbtes Öl (IV, 4,6 g). Unter Berücksichtigung des aus der wäßrigen Phase zurückgewonnenen Phosphoniumsalzes (1,6 g) beträgt die Ausb. an IV 78,5 %.

Aus 4,6 g IV konnten nach Umsetzung mit Methyljodid und Umkristallisieren des Jodmethylats aus Isopropylalkohol—Essigester—Äther 3,4 g IVa mit dem Schmp. 197—204° isoliert werden.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{OPJ}$. Ber. C 63,55, H 5,65, P 5,47. Gef. C 63,02, H 5,62, P 5,70.

Nach Zersetzung von IVa mit NaOH wurde das Spaltungsprodukt IVb mit 2 l Wasser übergetrieben, welches nach seiner Isolierung bei 120 bis 125° (0,001 Torr) überging. 1,1 g Ausb. (90%) 1-(*m*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-*n*-butan.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 85,00, H 8,39. Gef. C 85,13, H 8,22.

Darstellung von IVc

1 g IVb wurde 3 Stdn. mit Pyridin—HCl¹⁶ gekocht. Nach Eingießen in Wasser, Ausäthern und Waschen der Ätherphase mit verd. HCl ergab die weitere Aufarbeitung (0,001 Torr, 160° Badtemp.) 0,82 g IVc, welches nach einigen Stdn. zur Gänze kristallisierte (87%) und den Schmp. 54—56° zeigte
 1-(m-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-n-butanol

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84,95, H 7,96. Gef. C 84,78, H 8,08.

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte wiederum, wie erwartet, Diphenyl-methyl-phosphinoxid aufgefunden werden.

Darstellung von V

6,2 g Triphenyl-isopropylphosphoniumjodid (0,0145 Mol), aus welchem in gewohnter Weise das Phosphoran dargestellt wurde, lieferten nach Zusatz von 4 g Fluorbenzol und 4stdg. Rückflußkochen ein öliges Rohprodukt, das in zwei Fraktionen aufgetrennt wurde:

1. 100—130°, weitgehend Diphenyl,
2. 190—230°, glasig erstarrendes, stark lichtbrechendes Öl (V); 3 g, d. i. 55% d. Th.

Bei der Quartärisierung von V mit Methyljodid entstand nicht kristallierendes Va, welches der Zersetzung mit NaOH unterworfen wurde. Dabei konnte 1,2 g Vb (Sdp._{0,005} = 95°) gewonnen werden (2,2-Diphenyl-propan). C₁₅H₁₆. Ber. C 91,83, H 8,17. Gef. C 91,92, H 8,27.

Gewinnung von VI

a) Das Tri-p-tolyl-äthyl-phosphoniumbromid stellte man wie üblich durch Auflösen von Tri-p-tolylphosphin²¹ in etwas Benzol, Zugabe der zweifachen stöchiometrischen Menge Äthylbromid und 12stdg. Erhitzen der Mischung im Einschlußrohr auf 100° dar. Das in 80% Ausb. entstandene Phosphonium-salz wurde aus CHCl₃—Essigester umkristallisiert (Schmp. 226—229°).

C₂₃H₂₆PBr. Ber. C 66,82, H 6,29, P 7,50. Gef. C 66,06, H 6,15, P 61.

4 g (0,01 Mol) obigen Phosphoniumbromids gelangten nach gründlicher Trocknung (160°, 0,01 Torr, 12 Stdn.) zur Umsetzung mit 30 ml 0,8m-Phenyllithiumlösung + 1,5 g o-Fluoranisol. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. isolierte man nur Spuren von VI, während man bei der 15fachen Reaktionszeit 1,5 g vom Phosphin VI (Sdp._{0,001} = 190—210°) isolierte, d. i. 30% d. Th.

Nach der üblichen Quartärisierung von VI mit CH₃J und Zersetzung des (nicht kristallisierenden) Phosphoniumsalzes VIa mit NaOH konnten bei der Wasserdampfdestillation 0,4 g eines stark lichtbrechenden Öls VIb (Sdp._{0,001} = 115—120°) gewonnen werden.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84,95, H 7,96. Gef. C 85,31, H 8,15.

Das aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation durch Ausziehen mit CHCl₃ gewonnene Rohprodukt (1 g) wurde aus Äther umkristallisiert und stellte Di-p-tolyl-methyl-phosphinoxid dar. Schmp. 140—142°.

C₁₅H₁₇PO. Ber. C 73,77, H 6,96. Gef. C 74,00, H 6,92.

Nach Entmethylierung von VIb mit Pyridin—HCl¹⁶ resultierten 0,3 g eines viskosen Öls (Sdp._{0,001} = 130°), welches in 20 ml 5proz. NaOH gelöst

²¹ G. Wittig, H. D. Weigmann und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 676 (1961).

wurde. Diese Lösung wurde durch mehrmalige Filtration von einigen unlöslichen Anteilen befreit und, ohne anzusäuern, ausgeäthert. Nach 2maligem Ausschütteln (je 40 ml) befand sich die gesamte Phenolmenge im Äther. Nach abermaliger Destillation kristallisierte das Produkt nach einigen Std. zur Gänze. VIc, Schmp. 45—47°.

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84,87, H 7,60. Gef. C 85,04, H 7,33.

Synthese von 1-(m-Hydroxyphenyl)-1-m-tolyl-äthan

1. 3,8 g m-Methoxy-acetophenon (0,025 Mol) fügte man zu einer Lösung von m-Tolyllithium, welche aus 0,037 Mol m-Bromtoluol + 0,26 g Li in 40 ml absol. Äther bereitet worden war, wobei sehr heftige Reaktion eintrat. Nach 10 Min. zersetzen wir mit 20 ml 10proz. HCl, schüttelten mit Äther aus und unterwarfen den Ätherrückstand, das 1-(m-Methoxyphenyl)-1-phenyl-1-methyl-carbinol, ohne weitere Reinigung der Wasserabspaltung, indem wir in 30 ml Ac_2O auflösten, 10 g wasserfr. Natriumacetat zusetzten und 14 Std. zum Sieden erhitzten. Danach verjagte man die Hauptmenge des Acetanhydrids i. Vak., nahm mit Wasser auf und ließ einige Std. stehen. Nach Ausziehen mit Äther, Waschen mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung und Trocknen konnte bei der Destillation im Kugelrohr (Sdp._{0,001} = 115—120°) 3,3 g des 1-(m-Methoxyphenyl)-1-m-tolyl-äthylens als farbloses Öl gewonnen werden.

$C_{16}H_{16}O$. Ber. C 84,46, H 7,72. Gef. C 84,91, H 8,02.

2. 2,7 g obiger Diaryl-äthylenverbindung wurden in 80 ml Äthanol gelöst und mit 1 g Pd-Mohr hydriert ($t = 22^\circ$, $p = 750$ Torr)

Ber Aufnahme: 320 ml H_2

Gef. Aufnahme: 328 ml H_2 ; Hydrierzeit: 20 Min.

Nach Abfiltrieren des Katalysators und Destillation (Sdp._{0,001} = 115°) resultierten 2,6 g des 1-(m-Methoxyphenyl)-1-m-tolyl-äthans. Dieses lieferte nach Entmethylierung mit 25 g Pyridin—HCl (3 Std.) bei der üblichen Aufarbeitung 2,3 g des 1-m-Hydroxyphenyl-1-m-tolyl-äthans mit dem Schmp. 39—41° (Sdp._{0,001} = 130°).

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84,87, H 7,60. Gef. C 84,61, H 7,42.

Das Gemisch dieses Phenols mit VIc ist bereits bei Zimmer-Temp. flüssig.

Synthese des 1-(m-Hydroxyphenyl)-1-p-tolyl-äthans (VIc)

Die Darstellung dieser Verbindung wurde in allen Teilen ganz analog der obigen Synthese durchgeführt. Als metallorganische Verbindung wird das p-Tolyllithium verwendet. Die Ausb. waren jeweils die gleichen. Das so erhaltenen Phenol zeigte den Schmp. 45° und gab im Gemisch mit VIc keine Depression.

Isolierung von VII

14 g Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid (0,04 Mol) führte man in bekannter Weise mit 160 ml einer 0,6m- C_6H_5Li -Lösung in das Methylenphosphoran über, fügte nach 15 Min. 10 g Fluorbenzol zu und hielt 3 Std. im Sieden. Nach der Zersetzung mit Säure konnten aus der wäßrigen Phase durch Ausschütteln mit $CHCl_3$ 7 g des eingesetzten Phosphoniumsalzes wiedergewonnen werden. Die Ätherphase enthielt zwei Komponenten:

1. Sdp. 90—110° (0,001 Torr), 0,4 g Diphenyl
2. 180—200° (0,4 g, VII).

VII wurde mit CH_3J in das Methyl-phosphoniumsalz VIIa übergeführt, welches nach Umkristallisieren aus CHCl_3 —Essigester und anschließendem Umkristallisieren aus Wasser bei $297\text{--}302^\circ$ unter Zersetzung schmolz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{PJ}$. Ber. C 63,20, H 4,86, P 6,27. Gef. C 63,39, H 4,60, P 6,47.

Darstellung von VIII und IX

Zur Herstellung dieser beiden Verbindungen hält man genau die gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie für VII angegeben sind, ein. An Stelle der Zersetzung mit Säure gibt man jedoch die zwei- bis dreifache stöchiometrische Menge Allylbromid bzw. Propylbromid zu.

a) Umsetzung mit Allylbromid

(Eingesetzte Mengen: 7,1 g Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid, [0,02 Mol], 0,05 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, 4 g Fluorbenzol und 10 g Allylbromid). Diese Reaktion verläuft äußerst rasch. Nach 30 Min. wird der gebildete Salzniederschlag abgesaugt. Dieser ist jedoch äußerst hygroskopisch. Aus diesem Grund wurde auf die Reinisolierung von VIII verzichtet. Sein Vorliegen wurde mittelbar durch die Zersetzung der wäßrigen Lösung mit NaOH bewiesen. Denn der nach der Zersetzung verbleibende Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte beim Ausziehen mit Äther ein Öl ($\text{Sdp.}_{0,005} = 150\text{--}170^\circ$), das weitgehend kristallisierte. Nach Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Äther—Petroläther lag 1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO—CH(CH}_2\text{CH=CH}_2)_2$ mit dem Schmp. $122\text{--}124^\circ$ vor.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{PO}$. Ber. C 77,03, H 7,09, P 10,46. Gef. C 76,53, H 6,95, P 10,90.

Das Massenspektrum lieferte die erwartete Molekülspitze sowie u. a. als äußerst typische Fragmentierung $M/e = [—\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)_2]$. Das nach der katalyt. Hydrierung (Pd-Mohr in Äthanol) entstehende gesättigte Phosphinoxid zeigt den Schmp. $170\text{--}172^\circ$ und war identisch mit dem nachstehend beschriebenen Phosphinoxid IXa.

b) Umsetzung mit Propylbromid

(Eingesetzte Mengen: 14 g Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid [0,04 Mol], 0,09 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, 8 g Fluorbenzol und 50 g Propylbromid).

Die Reaktion verläuft wesentlich träger als unter a). Nach 40stdg. Kochen saugt man den gebildeten Salzniederschlag ab, wäscht mehrmals mit Äther und Benzol, fällt aus CHCl_3 —Äther um (9 g) und kristallisiert anschließend aus Wasser um. 4,7 g IX (26,5%) mit dem Schmp. $270\text{--}273^\circ$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{PBr}$. Ber. C 68,02, H 6,80, P 7,01. Gef. C 67,61, H 6,78, P 7,30.

Die Zersetzung mit Lauge liefert Benzol und das Phosphinoxid IXa mit dem Schmp. $170\text{--}173^\circ$.



$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{PO}$. Ber. C 76,00, H 8,33, P 10,33. Gef. C 76,18, H 8,36, P 10,60.

Auch IXa zeigt die im Massenspektrum zu erwartende Molekülspitze sowie u. a. das Fragment $M/e = [—\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$.

Zur Bestätigung der für IX bzw. VIII formulierten Konstitution führten wir 4,5 g IX mit Phenyl-Lithium in das zugehörige Alkylenphosphoran über, das bei der Umsetzung mit Benzaldehyd *Triphenylphosphinoxid* und den Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ lieferte (ω, ω' -Di-n-propylstyrol). Er ließ sich sauber durch Wasserdampfdestillation abtrennen ($\text{Sdp.}_{0,005} = 70\text{--}75^\circ$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$. Ber. C 89,29, H 10,71. Gef. C 89,23, H 10,52.