

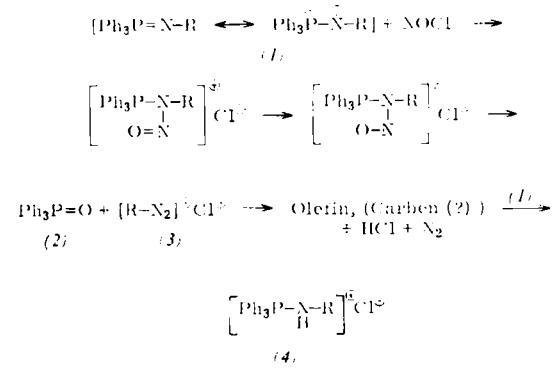
## Reaktion von Triphenyl-phosphiniminen mit Nitrosylchlorid

Von Prof. Dr. H. Zimmer und G. Singh, M. S.

Department of Chemistry, University of Cincinnati,  
Cincinnati 21, Ohio (USA)

Eine Veröffentlichung [1] über Reaktionen von Triphenylphosphin mit NOCl veranlaßt uns, über die Umsetzung von Triphenyl-phosphiniminen (1) mit diesem Reagenz zu berichten.

Mit aliphatischen Gruppen substituierte (1) reagieren in Äthylenglykoldimethyläther unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit in stark exothermer Reaktion bei -70 °C nach Schema 1.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, t.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Schema 1

In allen untersuchten Fällen wurden Verbindungen des Typs (4) (s. Tabelle 1) neben (2) isoliert.

Tabelle 1. Alkylamino-triphenylphosphoniumchloride

R =	Fp [a] [°C]	Ausb. [b] [%]		Summenformel	Analysen [c]					
		(4)	(2)		Ber.	Gef.				
					C	H	N	C	H	N
CH <sub>3</sub>	216–217	92	95	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClNP	69,62	5,80	—	69,26	5,92	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	268–270	95	94	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ClNP	70,28	6,14	4,09	70,71	6,01	3,90
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	190–191	96	88	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClNP·H <sub>2</sub> O [d]	67,47	6,69	3,74	67,33	6,72	3,78
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	230–231	91	86	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClNP	70,89	6,47	—	71,10	6,55	—
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	202–203	93	93	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> ClNP·H <sub>2</sub> O [e]	68,12	6,96	3,61	68,44	6,82	3,81

[a] Alle Fp sind unkorrigiert. [b] Die Ausbeuten sind nach Schema 1 berechnet. [c] Analysen wurden ausgeführt von A. Bernhardt, Max-Planck-Institut, Mülheim/Ruhr, sowie von Galbraith Laboratories, Knoxville 21, Tennessee. [d] Ber. Cl 9,50; P 8,29; Gef. Cl 9,25; P 8,15. [e] Ber. Cl 9,16; P 8,00; Gef. Cl 9,30; P 8,11.

Bei R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> wurde die entwickelte Stickstoffmenge gemessen (1,66 g Ph<sub>3</sub>P=NR und 0,164 g NOCl ergaben 61 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, Ber. 62,8 cm<sup>3</sup>). Die Struktur der Alkylamino-triphenylphosphoniumchloride wurde bewiesen: a) durch Elementaranalyse, b) durch Hydrolyse zu den Alkylaminen und (2), c) durch Synthese aus (1) und gasförmiger HCl in Äther [2]. Um festzustellen, ob wirklich intermediär Diazoniumchloride entstehen, wurde Triphenyl-phosphinphenylimin mit NOCl umgesetzt. Wie erwartet, konnte das (3) entspr. Diazoniumsalz ohne Schwierigkeiten isoliert werden. Es wurde mit β-Naphthol gekuppelt; der erhaltene Farbstoff war mit authentischem 1-Phenylazo-2-naphthol, Fp = 131 °C [3]: Fp = 132 bis 133 °C identisch.

Eingegangen am 25. April 1963 [Z 495]

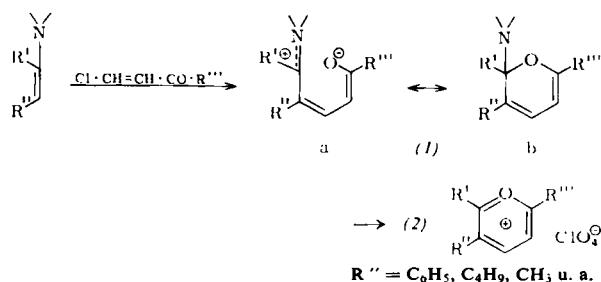
- [1] D. Klamann u. P. Weyerstahl, Angew. Chem. 75, 89 (1963).  
 [2] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 28, 483 (1963).  
 [3] M. Betti, Gazz. chim. ital. 30, 164 (1900).

## Reaktion von Enaminen mit β-Chlorvinylketonen [1]

Von Dr. W. Schroth und Dipl.-Chem. Gerhard Fischer

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Enamine reagieren mit β-Chlorvinyl-ketonen zu farbigen, teils kristallinen Verbindungen des Typs (1). Das Fehlen der CO-Valenzfrequenz im üblichen Carbonylbereich spricht für Mesomerie zwischen den Grenzformeln a und b.

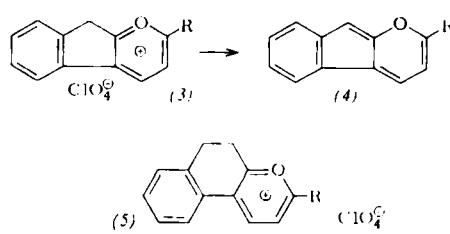


Die Verbindungen lassen sich reversibel protonieren und acylieren. Mit Perchlorsäure bilden sie Pyryliumperchlorate (2). Die Ausbeuten an (1) liegen zwischen 75 und 95 %, die an (2) zwischen 50 und 60 %.

Von Aldehyden abgeleitete Enamine geben 2,5-disubstituierte Pyryliumsalze, z. B. reagiert N-Diäthylamino-but-1-en mit Phenyl-β-chlorovinyl-keton zu 2-Phenyl-5-äthyl-pyryliumperchlorat (Fp = 152–153 °C).

Von Ringketonen abgeleitete Enamine führen zu bicyclischen Pyryliumsalzen, z. B. 1-Piperidino-cyclopenten über (1) (R' = R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: rote Nadeln, Fp = 112–113 °C) zum entspr. substituierten (2) (Fp = 161–162 °C), 1-Piperidino-cyclohexen und 1-Piperidino-cyclohepten jeweils zu (2) (R' = R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Fp = 177–178 °C bzw. R' = R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Fp = 146–147 °C).

Während das aus 1-Pyrrolidino-inden erhältliche (1)-Analogon (R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: rote Nadeln, Fp = 148 °C) einer Überführung in das entsprechende Pyryliumperchlorat widerstand, ließ sich das aus 2-Piperidino-inden gewonnene (1)-Analo-



gon (R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: orangefarbene Nadeln, Fp = 133–134 °C) leicht zum Indeno-pyryliumsalz (3) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Fp = 215 °C) und 1,2-Benzoxalen (4) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: schwarzbraune Blättchen, Fp = 197–198 °C) abwandeln.