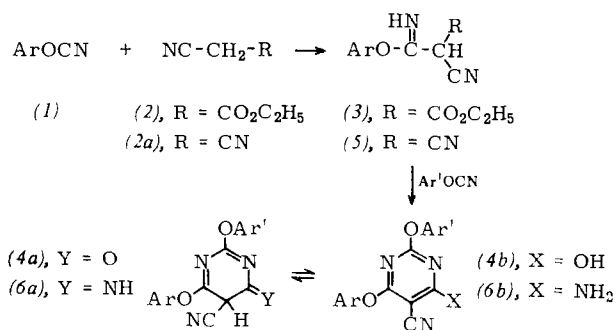


produkt erhält, wenn man zu (3), hergestellt nach [1], in Aceton bei Raumtemperatur ein Mol (1) gibt, ein Mol Triäthylamin zufügt und kurz auf 50 °C erhitzt. Einstufiger Umsatz $[2(1) + (2) \rightarrow (4)]$ ergibt geringere Ausbeuten. Bei Anwendung verschiedener Cyansäureester kommt man je nach Reihenfolge des Einsatzes zu zwei isomeren Produkten. Die Verbindungen (4) fallen als Triäthylammoniumsalze aus, die durch Ansäuern in die freien Verbindungen übergeführt werden. Im tautomeren Gleichgewicht überwiegt die Form (4a), wie aus der starken CO-Bande im IR-Spektrum zu sehen ist, die im Spektrum der Salze verschwindet.

Eine analoge Ringschlußreaktion zu (6) tritt bei der Umsetzung von Malonsäuredinitril (2a) mit 2 Mol Cyansäureester ein. Auch hier wird zunächst (5) nach [1] hergestellt und dann mit (1) unter Zugabe von Triäthylamin in (6)



Ar	Ar'	(4), Ausb. [%]	(4), Fp. [°C]
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	63	176–178 [b]
C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	68	131–132 [b]
4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	57 [a]	205–208 [b]
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	20 [a]	293–296
		(6), Ausb. [%]	(6), Fp. [°C]
Cl ₃ C-CH ₂	Cl ₃ C-CH ₂	86 [a]	181–182
2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	31 [a]	222–224
4-CH ₃ CO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	87	257–259
C ₆ H ₅	4-CH ₃ CO-C ₆ H ₄	52	226
4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	78	259–261
C ₆ H ₅	2-H ₃ CO ₂ C-C ₆ H ₄	75	204
C ₆ H ₅	5-Chinolyl	68	238–239
5-Chinolyl	C ₆ H ₅	85	286
2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Cl ₃ C-CH ₂	45	210–211

[a] Einstufige Synthese.

[b] Als Triäthylammoniumsalz.

- [1] E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer, Chem. Ber., im Druck.
 [2] DBP.-Anm. F 46709 IVd/12p (23. Juli 1965), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Grigat u. R. Pütter.
 [3] DBP.-Anm. F 46739 IVd/12p (27. Juli 1965), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Grigat u. R. Pütter.

übergeführt [gleiche Bedingungen wie bei der Synthese von (4)]. Wendet man zwei verschiedene Cyansäureester an, so erhält man auch in diesem Falle je nach der Reihenfolge, in der die Cyansäureester eingesetzt werden, zwei isomere Produkte.

Eingegangen am 5. August 1965 [Z 55]

Ionisation von Benzylmagnesiumchlorid

Von Dr. H. F. Ebel und Dr. R. Schneider

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Triphenylmethylmagnesiumchlorid [1] und -bromid [2] sind in Äther und im Kristallzustand farblos, im Gegensatz zu den Triphenylmethyl-Verbindungen der Alkalimetalle, die sich durch ihre rote, auf das (C₆H₅)₃C⁻-Anion zurückzuführende Farbe als Ionophore ausweisen. Das Fehlen einer Ionisation bei (C₆H₅)₃C-MgX wurde dahin verallgemeinert [3], daß Magnesiumalkyle nicht meßbar ionisiert seien.

Wir fanden jetzt, daß bereits Benzylmagnesiumchlorid, auf konventionellem Wege aus Benzylchlorid und Magnesium in Äther bereitete, zur Ionisation gebracht werden kann. Auf Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (Tris-dimethyl-amino-phosphinoxid, OP(NMe₂)₃) [4] nimmt die farblose ätherische Lösung die rote Farbe des Benzyl-Anions an, die am Benzylnatrium auch in Abwesenheit des Phosphinoxids in Erscheinung tritt [5]. Je nach den Konzentrationsverhältnissen kann man zwischendurch einen weißen Niederschlag beobachten. Die Lösung läßt sich durch Zusatz molarer Mengen Benzophenon oder Benzylchlorid [6] unter Wärmeentwicklung entfärben, wonach man 1,1,2-Triphenyläthanol (67 %) bzw. Bibenzyl (65 %) isoliert (Zusatz von viel Wasser, Eindampfen der ätherischen Phase). Auch für das Benzyl-lithium, das selbst in Gegenwart von Tetramethyläthylen-diamin [7] nur gelb bis orange ist und wahrscheinlich Kontaktionenpaare mit covalentem Bindungsanteil [8] bildet, fanden wir erstmals [9] einen starken spektralen Solvenseffekt (Rotverschiebung bei Zugabe von OP(NMe₂)₃ [5]).

Eingegangen am 7. Oktober 1965 [Z 74]

- [1] J. Schmidlin: Das Triphenylmethyl. Ferdinand Enke, Stuttgart 1914, S. 128.
 [2] M. Gomberg u. W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 52, 2455 (1930).
 [3] E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds. Wiley, New York 1957, S. 82.
 [4] Die komplexbildende Kraft dieses Lösungsmittels erkannten zuerst H. Normant et al., Bull. Soc. chim. France 1965, 1881.
 [5] Die spektrometrische Untersuchung ist im Gange.
 [6] In Äther allein tritt keine Reaktion ein.
 [7] G. G. Eberhardt u. W. A. Butte, J. org. Chemistry 29, 2928 (1964).
 [8] H. F. Ebel, Tetrahedron 21, 699 (1965).
 [9] Bisher ist ein solcher Effekt vergeblich gesucht worden, vgl. R. Waack u. M. A. Doran, J. phys. Chem. 67, 148 (1963).