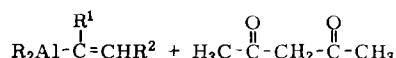


## Selektive Protolyse ungesättigter aluminium-organischer Verbindungen

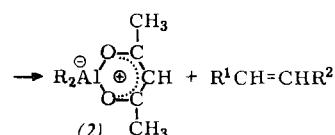
Von Dr. B. Bogdanović

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus Vinyl-alkyl-zinn-Verbindungen lassen sich mit elektrophilen Reagentien bevorzugt die Vinylreste abspalten [1]. Im gleichen Sinne werden Vinylborane leichter als Alkyborane durch Säuren gespalten [2]. Wir fanden, daß auch aluminium-organische Verbindungen des Typs (1), die durch Addition von Dialkyl-aluminium-hydriden an Acetylene gewonnen werden [3], einer selektiven Protolyse zugänglich sind. Aus (1) und Acetylacetone erhält man ausschließlich Olefin und Dialkyl-aluminium-acetylacetonat (2), obwohl Al-Alkyl-Bindungen sehr leicht protolytisch gespalten werden.



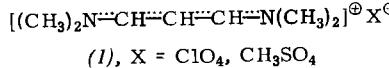
(1)



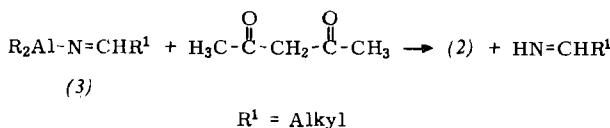
$R^1 = H, \text{Alkyl}$   
 $R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$

Eine Lösung von Acetylacetone in einem Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, wird langsam bei 0 bis  $-30^\circ\text{C}$  in eine Lösung der aluminium-organischen Komponente getropft (Molverhältnis 1:1). Das Verschwinden einer gelben Färbung, die durch eine Wechselwirkung zwischen den während der Reaktion anwesenden Verbindungen (1) und (2) zustande kommt, zeigt das Ende der Reaktion an. Das Olefin wird durch Destillation von der metallorganischen Komponente abgetrennt. Wird bei der stereospezifischen Reduktion von Acetylenen zu cis-Oleinen mit Hilfe von Dialkyl-aluminiumhydriden [3] diese Spaltungsmethode angewendet, so kann man die übliche hydrolytische Spaltung aller Metall-Kohlenstoff-Bindungen vermeiden.

Die durch die Addition von Dialkyl-aluminium-hydriden an Nitrile zugänglichen Aluminium-imide (3) [4] können eben-



falls mit Acetylacetone selektiv an der Al-N-Bindung gespalten werden, wobei wiederum (2) und Aldimine entstehen. Diese Reaktion hat für die Synthese von Aldimin [5], Bedeutung, weil sie bei sehr tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ) durchgeführt werden kann, bei denen die Aldimine noch nicht polymerisieren.



$R^1 = \text{Alkyl}$

Verbindungen des Typs  $R_2Al-NR_2$ , R = Alkyl, werden durch Acetylacetone nicht selektiv an der Al-N-Bindung gespalten. Das weist darauf hin, daß die  $H^+$ -Ionen bei der Protolyse nicht am Elektronenpaar des Stickstoffatoms, sondern am  $\pi$ -Elektronenpaar der Doppelbindung angreifen. Gleicher gilt für die Verbindungen (1).

Die bisher nicht beschriebenen Dialkyl-aluminium-acetylacetone [6] sind luftempfindliche, monomere, fast farblose und im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten, deren Zusammensetzungen, IR- und  $H^1$ -NMR-Spektren mit der Struktur (2) im Einklang stehen. Diäthyl-aluminium-acetylacetonat:  $K_p = 55-56^\circ\text{C}/1-2 \text{ Torr}$ ; Diisobutyl-aluminium-acetylacetonat:  $K_p = 40-45^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$ .

Eingegangen am 9. September 1965 [Z. 67]

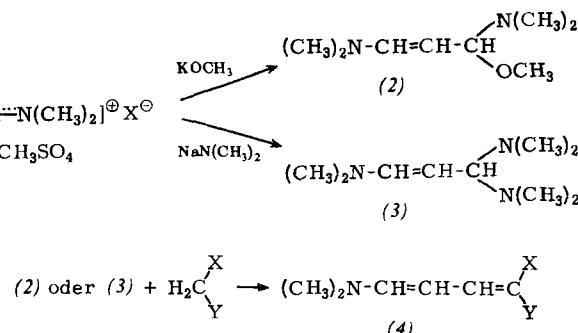
- [1] D. Seyerth, Progr. inorg. Chem. 3, 129 (1962).
- [2] H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 81, 1512 (1959).
- [3] G. Wilke u. H. Müller, Chem. Ber. 89, 444 (1956); Liebigs Ann. Chem. 618, 267 (1958); 629, 222 (1960).
- [4] L. J. Zakharkin u. J. M. Khorlina, Proc. Acad. Sci. USSR, chem. Sect. (engl. Transl.) 116, 422 (1957).
- [5] Ähnlich lassen sich Ketimine durch Anlagerung von Grignard-Verbindungen an Nitrile und anschließende Protolyse erhalten: P. L. Pickard u. T. L. Tolbert, J. org. Chemistry 26, 4886 (1961).
- [6] Dialkyl-bor-acetylacetonate sind kürzlich beschrieben worden: M. F. Hawthorne u. M. Reintjes, J. Amer. chem. Soc. 86, 5016 (1964).

## Synthese und Reaktionen von 1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen und 1,3,3-Trisdimethylaminopropen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger,  
Dr. R. Gleiter und cand. chem. K. A. Hirsch

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

$N,N,N',N'$ -Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium - perchlor oder -methylsulfat (1) [1,2] läßt sich mit Kaliummethylethylat zum vinylogen Aminalester 1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen (2) und mit Natriumdimethylamid zur vinylogen Trisdimethylamino-Verbindung 1,3,3-Trisdimethylamino-propen (3) umsetzen. Beide Produkte sind noch reaktionsfähiger als das vor kurzem beschriebene [1] vinylogen Amidacetal 1-Dimethylamino-3,3-dimethoxypropen und geben mit CH-aciden Verbindungen Derivate (4) des Butadiens.



(4)	X	Y	Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	H	117	70
(b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	102	74
(c)	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	177	4
(d)	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	177	32

[a] Aus (2) oder (3); [b] aus (2); [c] aus (3).

Beispiele:

1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen (2): In 200 ml wasserfreiem Benzol werden 19,95 g (0,5 Mol) Kalium auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt und mit einem Vibrator fein verteilt. Nach dem Ab-

kühlen läßt man unter Röhren innerhalb 2 Std. eine Lösung von 16,01 g (0,5 Mol) wasserfreiem Methanol in 400 ml wasserfreiem Benzol zutropfen, erhitzt gegen Ende der Reaktion 30 min (Rückfluß), gibt 113,32 g (0,5 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium-perchlorat zu, erhitzt weitere 2 Std. unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab, destilliert das Benzol im Vakuum ab und fraktioniert anschließend über eine kurze Einstichkolonne im Vakuum. Ausb.: 47,5 g (60 %), farblose Flüssigkeit,  $K_p = 75\text{--}76^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$ .

**1,3,3-Trisdimethylaminopropen (3):** In einer Suspension von 33,5 g (0,5 Mol) Natriumdimethylamid in 500 ml wasserfreiem Benzol gibt man 113,32 g (0,5 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium-perchlorat, erhitzt 2 Std. unter Rückfluß und arbeitet wie vorstehend beschrieben auf. Ausb.: 52,5 g (62 %), farblose Flüssigkeit,  $K_p = 75$  bis  $76^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$ .

**4-Dimethylamino-1-phenyl-1,3-butadien-1-nitril (4b):** 2,34 g (0,02 Mol) Benzylcyanid, 50 ml wasserfreier Petroläther ( $K_p = 100\text{--}130^\circ\text{C}$ ) und 3,16 g (0,02 Mol) (2) werden 4 Std. auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Das gebildete Öl erstarrt nach eintägigem Stehen im Kühlschrank, der zerkleinerte Kristallkuchen wird abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Petroläther ( $K_p = 50\text{--}70^\circ\text{C}$ ) gewaschen und 24 Std. im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (3,45 g) wird aus ca. 300 ml wasserfreiem Petroläther ( $K_p = 100\text{--}130^\circ\text{C}$ ) in Gegenwart von basischem Aluminiumoxyd umkristallisiert und 48 Std. im Vakuum getrocknet. Ausb.: 2,94 g (74 %), gelbe Nadeln,  $F_p = 102^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 10. September 1965 [Z 63]

[1] H. Bredereck, F. Effenberger u. D. Zeyfang, Angew. Chem. 77, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965).

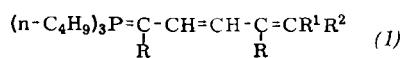
[2] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1318 (1960).

## Divinylogene Phosphinmethylene aus konjugierten Diinen, Trialkylphosphinen und aktiven Methylenverbindungen

Von Dr. H.-E. Sprenger und Dr. W. Ziegenbein

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Die direkte Darstellung divinyloger Phosphinmethylene gelingt durch gemeinsame Einwirkung von aktiven Methylenverbindungen und Trialkylphosphinen auf konjugierte Diine. So erhält man z. B. aus äquimolaren Mengen 1,4-Diphenyl- oder 1,4-Dimorpholinomethyl-1,3-butadien, Tri-n-butylphosphin und Malodinitril, Fluoren oder Anthron in Äther, Tetrahydrofuran oder Benzonitril bei Kochen unter Rückfluß die divinylogen Phosphinmethylene (1a)–(1d), die man wie folgt isoliert: Nach Abdampfen des Äthers oder nach Versetzen der Benzonitrillösung [für (1c)] mit Äther werden die Reaktionsprodukte mit wasserfreiem Äther gewaschen oder rasch aus Methanol [(1d)], Äthanol [(1a)], Dioxan [(1c)] oder Benzol [(2)] umkristallisiert. Mit NH-aciden Verbindungen, z. B. mit Cyanamid, entstehen Verbindungen vom Typ (2).

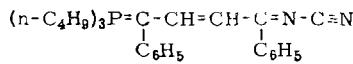


(1a), R = Phenyl,  $R^1 = R^2 = CN$ ,  $F_p = 150^\circ\text{C}$

(1b), R = Phenyl,  $CR^1R^2 = Anthronyliden$ ,  $F_p = 210^\circ\text{C}$

(1c), R = Phenyl,  $CR^1R^2 = Fluorenylid$ ,  $F_p = 215^\circ\text{C}$  (Zers.)

(1d), R = Morphinomethyl,  $R^1 = R^2 = CN$ ,  $F_p = 200^\circ\text{C}$  (Zers.)



(2),  $F_p = 136^\circ\text{C}$

Die Struktur der Produkte wurde durch Elementaranalyse, UV-, IR- und NMR-Spektroskopie gesichert.

Von den genannten Verbindungen reagiert nur (1c) mit Carbonylverbindungen und p-Chinon zu farbigen, gut kristallisierenden Olefinierungsprodukten der Strukturen (3) und (4). Reaktionsbedingungen: (1c) wird mit überschüssiger Oxo-Verbindung oder mit deren äquimolaren Menge in Benzonitril in Gegenwart von Spuren Hydrochinon bis zum Verschwinden der blauen Farbe von (1c) erhitzt. Die Reaktionsprodukte werden mit Methanol gefällt und aus Butanol oder Tetralin [für (4)] umkristallisiert.

R =  $C_6H_5CH$ ,  $F_p = 187^\circ\text{C}$

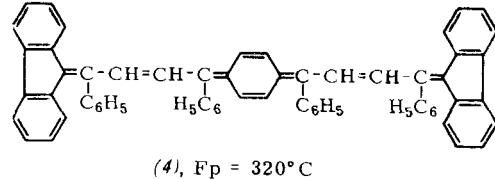
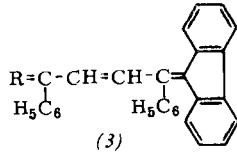
R =  $C_6H_5CH=CH-CH$ ,  $F_p = 106^\circ\text{C}$

R =  $C_6H_5-C-CH_3$ ,  $F_p = 146^\circ\text{C}$

R = 2-Furylmethylen,  $F_p = 159^\circ\text{C}$

R = Fluorenylid,  $F_p = 170^\circ\text{C}$

R =  $o-OH-C_6H_4-CH$ ,  $F_p = 194^\circ\text{C}$



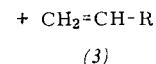
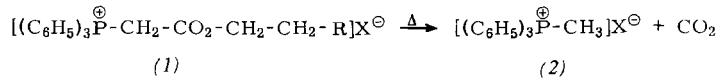
Eingegangen am 10. September 1965 [Z 65]

## Bildung von Yliden bei der thermischen Zersetzung von Triphenyl- $\alpha$ -alkoxycarbonylalkylphosphoniumsalzen

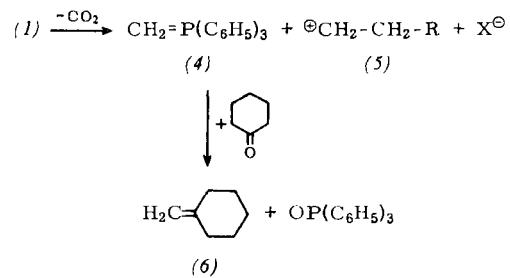
Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. H. Hartung und I. Pils  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Triphenyl- $\alpha$ -alkoxycarbonylmethyl-phosphoniumsalze (1) zersetzen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in ein Triphenyl-methylphosphoniumsalz (2), ein Olefin (3) und  $CO_2$  [1].



Wir nehmen an, daß diese Reaktion mit der Bildung eines Phosphinalkylylens (4) und eines Carboniumions (5) beginnt, aus denen sich durch  $\beta$ -Eliminierung sofort (2) und (3) bilden:



Das Auftreten von (4) läßt sich nachweisen, wenn man die Zersetzung in siedendem Cyclohexanon durchführt. Bei der anschließenden Destillation erhält man Methylencyclohexan (6) mit 1 % Ausbeute.

Bei der thermischen Zersetzung von Triphenyl-(1-acyl-1-äthoxycarbonyläthyl)-phosphoniumchloriden (7) ( $R = C_6H_5$ ,  $C_6H_5-CH=CH$ ) erhält man als Rückstand stabile Ylide (8) [ $R = C_6H_5$ ,  $F_p = 172^\circ\text{C}$ , Ausb. 98 %;  $R = C_6H_5-CH=CH$ ,  $F_p = 200^\circ\text{C}$ , Ausb. 82 %]. Die Verbindungen (8) sind schwache Basen. Sie vermögen (5),  $R = H$ , nur langsam