

kühlen läßt man unter Rühren 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,  $K_p = 75-76^\circ\text{C}/10$  Torr.

1,3,3-Trisdimethylaminopropen (3): In eine 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  $76^\circ\text{C}/10$  Torr.

4-Dimethylamino-1-phenyl-1,3-butadien-1-nitril (4b): 2,34 g (0,02 Mol) Benzylcyanid, 50 ml wasserfreier Petroläther ( $K_p = 100-130^\circ\text{C}$ ) 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 ( $K_p = 50-70^\circ\text{C}$ ) gewaschen und 24 Std. im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (3,45 g) wird aus ca. 300 ml wasserfreiem Petroläther ( $K_p = 100-130^\circ\text{C}$ ) 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).

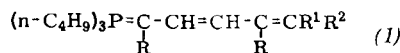
[2] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1318 (1960).

## Divinyloge 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 Diene. So erhält man z. B. aus äquimolaren Mengen 1,4-Diphenyl- oder 1,4-Dimorpholinomethyl-1,3-butadiin, Tri-n-butylphosphin und Malodinitril, Fluoren oder Anthron in Äther, Tetrahydrofuran oder Benzonitril bei Kochen unter Rückfluß die divinylogenen 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).

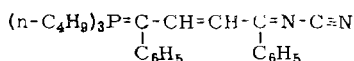


(1a), R = Phenyl,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$ ,  $F_p = 150^\circ\text{C}$

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

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

(1d), R = Morpholinomethyl,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$ ,  $F_p = 200^\circ\text{C}$  (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 =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ,  $F_p = 187^\circ\text{C}$

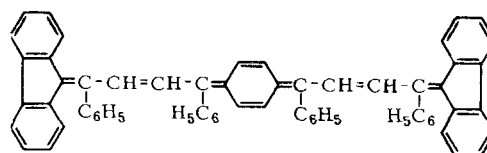
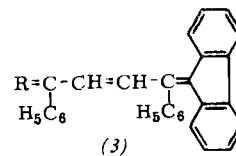
R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$ ,  $F_p = 106^\circ\text{C}$

R =  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $F_p = 146^\circ\text{C}$

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

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

R = o-HO- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}$ ,  $F_p = 194^\circ\text{C}$



(4),  $F_p = 320^\circ\text{C}$

Eingegangen am 10. September 1965 [Z 65]

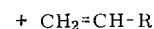
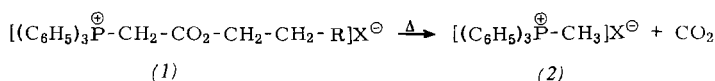
## Bildung von Yliden bei der thermischen Zersetzung von Triphenyl- $\alpha$ -alkoxycarbonylalkylphosphoniumsalzen

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. H. Hartung und I. Pils

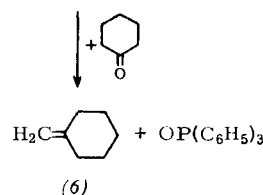
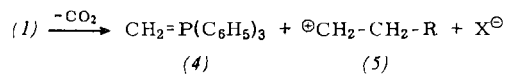
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Triphenyl- $\alpha$ -alkoxycarbonylmethylphosphoniumsalze (1) zersetzen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in ein Triphenylmethylphosphoniumsalz (2), ein Olefin (3) und  $\text{CO}_2$  [1].



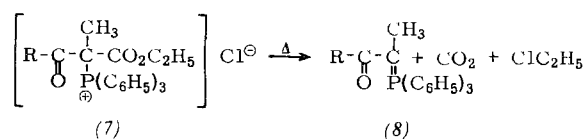
Wir nehmen an, daß diese Reaktion mit der Bildung eines Phosphinalkylens (4) und eines Carboniumions (5) beginnt, aus denen sich durch  $\beta$ -Eliminierung sofort (2) und (3) bilden.



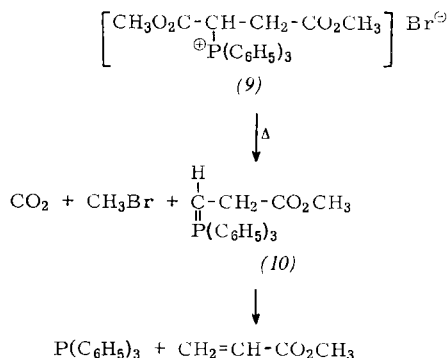
Das Auftreten von (4) läßt sich nachweisen, wenn man die Zersetzung in siedendem Cyclohexanon durchführt. Bei der anschließenden Destillation erhält man Methylencyclohexan (6) mit 1 % Ausbeute.

Bei der thermischen Zersetzung von Triphenyl-(1-acyl-1-äthoxycarbonyl-äthyl)-phosphoniumchloriden (7) ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$ ) erhält man als Rückstand stabile Ylide (8) [ $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $F_p = 172^\circ\text{C}$ , Ausb. 98 %;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$ ,  $F_p = 200^\circ\text{C}$ , Ausb. 82 %]. Die Verbindungen (8) sind schwache Basen. Sie vermögen (5),  $\text{R} = \text{H}$ , nur langsam

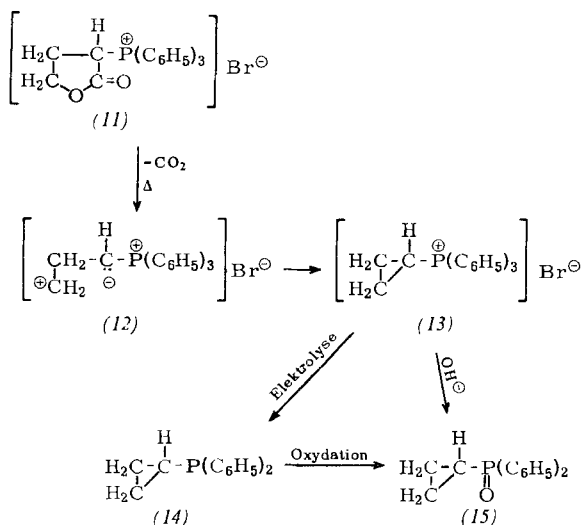
anzugreifen; (5) reagiert schneller mit dem Chlorid-Ion. Man erhält Äthylchlorid, das abdestilliert und in einer Kühlfalle aufgefangen wird.



Erhitzt man Triphenyl-(1,2-bismethoxycarbonyl-äthyl)-phosphoniumbromid (9) auf 150 °C, so entstehen Acrylsäuremethylester (75 %) und Triphenylphosphin (70 %). Wir nehmen an, daß sich auch hier intermediär ein Ylid (10) bildet, das durch intramolekularen Hofmann-Abbau<sup>[2]</sup> in die genannten Produkte zerfällt. Neben dem Ester destilliert bei der Zersetzung Methylbromid ab, das sich in einer Kühlfalle kondensieren läßt.



Erhitzt man das aus α-Brom-γ-butyrolacton und Triphenylphosphin erhaltliche Phosphoniumsalz (11)<sup>[3]</sup> auf 180–190 °C, so entweicht CO<sub>2</sub>. Das als Intermediärprodukt vermutete Carbonium-Ion (12) geht durch intramolekulare C-Alkylierung des im gleichen Molekül vorhandenen Ylids in das sonst nicht zugängliche Triphenyl-cyclopropylphosphoniumbromid (13) über, das quantitativ im Reaktionsgefäß zurückbleibt.



Aus (13) bildet sich beim Behandeln mit wässriger Natronlauge das Diphenyl-cyclopropylphosphinoxid (15) und bei der Elektrolyse der wässrigen Lösung<sup>[4]</sup> das Diphenyl-cyclopropylphosphin (14), das durch Oxydation in (15) übergeführt werden kann. Die Kernresonanzspektren von (13), (14) und (15) stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Reaktionen des aus (13) entstehenden Ylids werden zur Zeit eingehend untersucht.

Eingegangen am 26. Mai 1965 [Z 72]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] A. Michaelis u. H. v. Gimborn, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 272 (1894); D. B. Denney, C. J. Rossi u. J. J. Vill, J. Amer. chem. Soc. 83, 3336 (1961); J. org. Chemistry 29, 1003 (1964).

[2] E. J. Bestmann, H. Häberlein u. I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).

[3] S. Fliszár, R. F. Hudson u. G. Salvadori, Helv. chim. Acta 46, 1580 (1963).

[4] Zur Elektrolyse von Phosphoniumsalzen vgl. L. Horner u. A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961).

## Ein neues borhaltiges Ringsystem

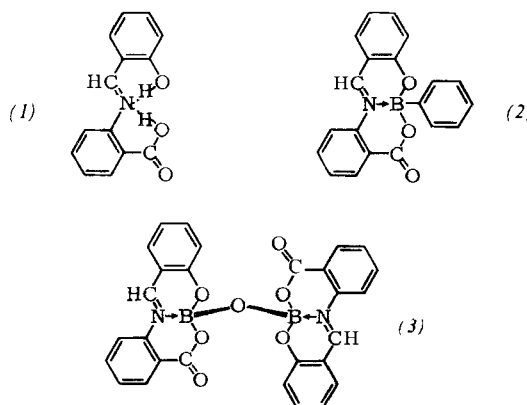
Von Prof. Dr. F. Umland und Dr. B. K. Poddar

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster  
und Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Hannover

In Chelaten und Chelatbildnern mit intramolekularen Wasserstoffbrücken geringer Länge (2,4–2,6 Å) kann an Stelle des Protons Bor eingeführt werden [1, 2]. In der N-Salicyliden-anthranilsäure (1) sind zwei Wasserstoffbrücken zum gleichen N-Atom möglich. Es sollten also zwei Protonen durch nur ein Boratom zu substituieren sein. Tatsächlich wird bei der Reaktion von (1) mit Diphenylborinsäure glatt ein Phenylrest unter Bildung von B-Phenyl-(N-salicyliden-anthranilato-O,O,N)-bor (2) abgespalten. Mit Borsäure entsteht das μ-Oxo-bis-(N-salicylidenanthranilato-O,O,N)-bor (3). Die Struktur der Verbindungen wurde durch Analyse und IR-Spektren sichergestellt. Die Verbindungen (2) und (3) sind gegen Säuren und Laugen recht beständig. Es überrascht deshalb, daß Versuche, Chelate von (1) mit den zweiwertigen Metallen Cu, Zn, Cd darzustellen, unter Spaltung der Azomethinbindung zu Chelaten der Anthranilsäure führten.

### Darstellungsmethode

Je ein Mol (1) und einer Verbindung mit B-Phenyl-Gruppierung (Phenylboronsäure- oder Diphenylborinsäureanhydrid, Flavognost®, Kalignost®) zur Darstellung von (2) bzw. Borsäure zur Darstellung von (3) werden mit etwa einem Liter Eisessig versetzt und ca. 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisieren (2) bzw. (3) langsam aus. Sie



werden erst mit Eisessig, dann mit warmem Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Produkte sind gelbe, im UV-Licht gelbgrün oder grün fluoreszierende Substanzen.

Eingegangen am 9. September 1965 [Z 64]

[1] F. Umland u. D. Thierig, Z. analyt. Chem. 197, 151 (1963).

[2] F. Umland u. C. Schleyerbach, Angew. Chem. 77, 426 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).

## Ortho-Umlagerung beim metallierten Benzyl-but-2-ynyläther

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. M. Rizk

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Es ist bekannt<sup>[1]</sup>, daß bei der baseninduzierten Umlagerung von Benzyl-trialkylammoniumsalzen zwei Umlagerungstypen konkurrieren, nämlich die Stevens-Umlagerung (1,2-Verschiebung) und die Sommelet-Umlagerung (ortho-Um-