

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°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).

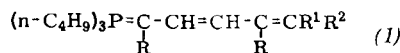
[2] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1318 (1960).

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).

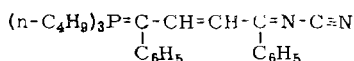


(1a), R = Phenyl, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$, $F_p = 150^\circ\text{C}$

(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 = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$, $F_p = 187^\circ\text{C}$

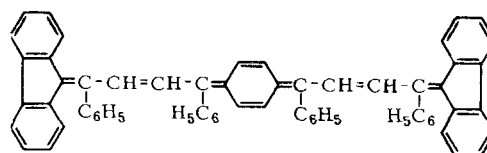
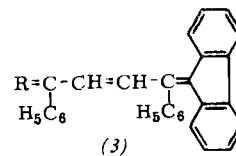
R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$, $F_p = 106^\circ\text{C}$

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]

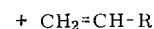
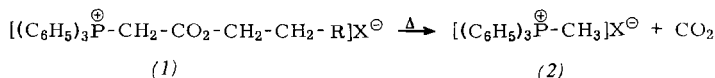
Bildung von Yliden bei der thermischen Zersetzung von Triphenyl- α -alkoxycarbonylalkylphosphoniumsalzen

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

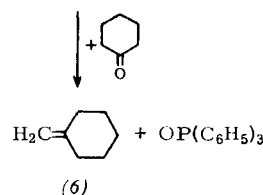
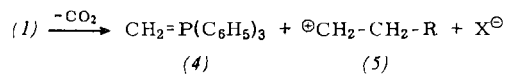
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Triphenyl- α -alkoxycarbonylmethylphosphoniumsalze (1) zersetzen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in ein Triphenylmethylphosphoniumsalz (2), ein Olefin (3) und CO_2 [1].



Wir nehmen an, daß diese Reaktion mit der Bildung eines Phosphinalkylens (4) und eines Carboniumions (5) beginnt, aus denen sich durch β -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