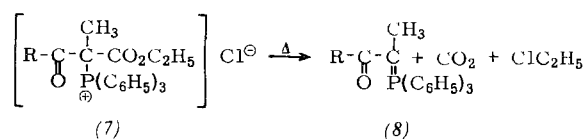
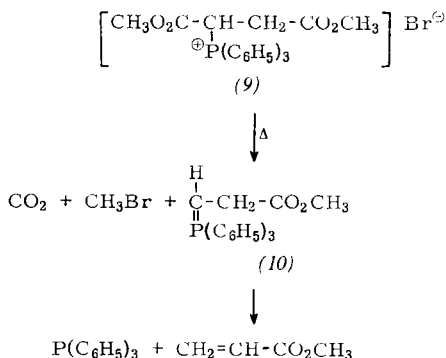


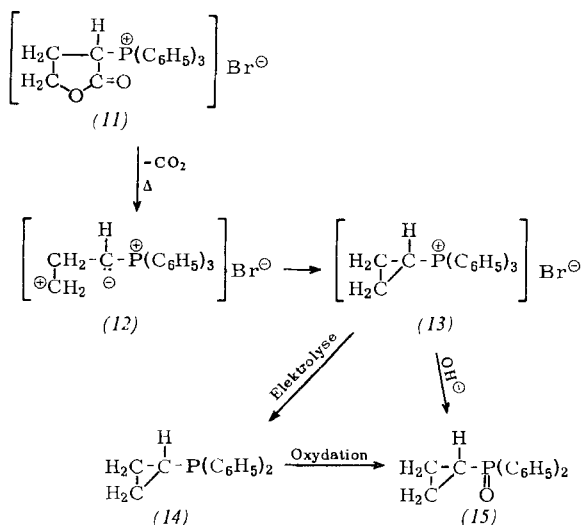
anzugreifen; (5) reagiert schneller mit dem Chlorid-Ion. Man erhält Äthylchlorid, das abdestilliert und in einer Kühlfalle aufgefangen wird.



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^[2] 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)^[3] auf 180–190 °C, so entweicht CO₂. 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^[4] 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

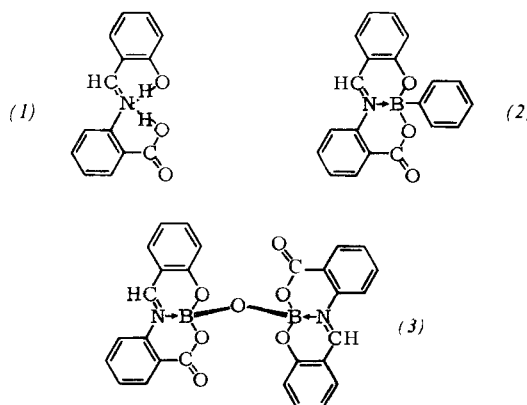
Von Prof. Dr. F. Umland und Dr. B. K. Poddar

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^[1], daß bei der baseninduzierten Umlagerung von Benzyl-trialkylammoniumsalzen zwei Umlagerungstypen konkurrieren, nämlich die Stevens-Umlagerung (1,2-Verschiebung) und die Sommelet-Umlagerung (ortho-Um-