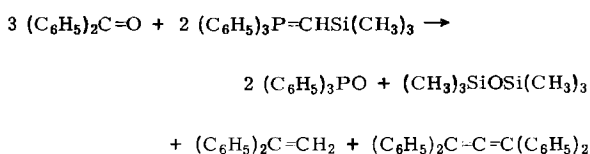
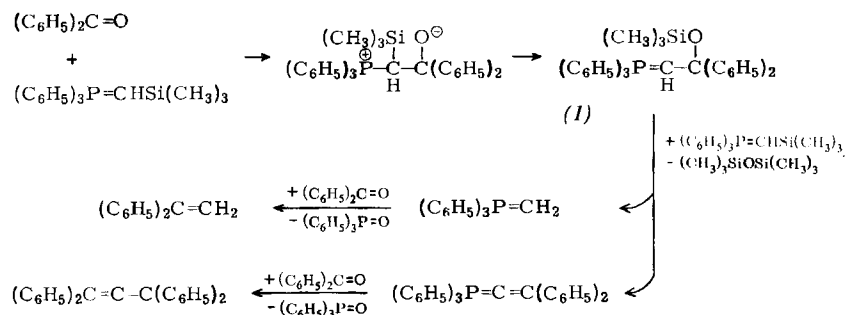


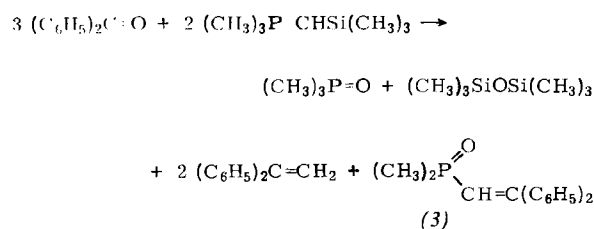
gleichung neben Triphenylphosphanoxid und Hexamethyldisiloxan *quantitativ* Tetraphenylallen und 1,1-Diphenyläthylen^[3].



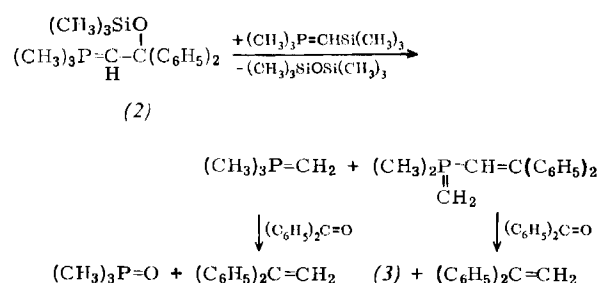
Dieses Ergebnis erklärt sich aus der Entsilylierung^[8] des zweiten Mols Ylid durch das Primärprodukt (1). Dadurch gebildetes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ reagiert dann in gewohnter Weise:



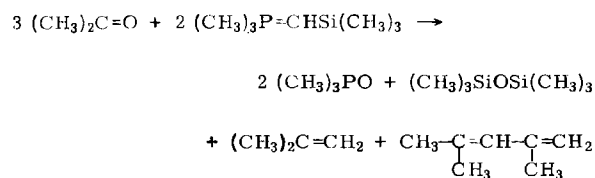
2. Mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ^[5,9] stabilisiert sich bei der Addition von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ das Primärprodukt (2) nach der Entsilylierung durch Prototropie^[10] in anderer Weise und wird dann in ein definiertes Phosphanoxid (3) umgewandelt^[11]:



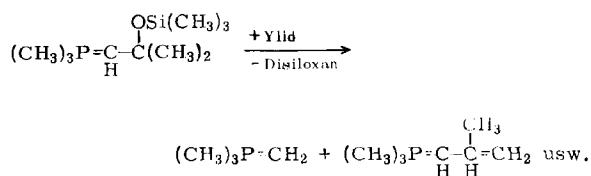
Mechanismus:



3. Ähnlich entsteht aus dem gleichen Ylid mit Aceton 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien neben Isobuten:



Plausible Zwischenstufe ist hier Methallyliden-trimethylphosphoran, da bei der Entsilylierung die Deprotonierung bevorzugt an einer der beiden Methylgruppen des Acetons erfolgt:



Reaktionen nach diesem neuen Schema ermöglichen die Synthese auch komplizierter Olefine unter sehr schonenden

Bedingungen, da der Silylrest für die Ylide eine ideale Schutz- sowie Abgangsgruppe ist^[12].

Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 777b]

- [1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H. Schmidbaur u. W. Wolf, *Angew. Chem.* 85, 344 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 4 (1973).
- [2] H. Stühler, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1970.
- [3] H. Gilman u. R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* 27, 3647 (1962).
- [4] D. R. Mathiason, *Diss. Abstr. B* 27, (12) 4294 (1967); *Chem. Abstr.* 68, 2942m (1968).
- [5] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967).
- [6] G. Wittig u. G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* 580, 44 (1953).
- [7] D. Seyferth u. G. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4157 (1965).
- [8] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1966).
- [9] N. E. Miller, *Inorg. Chem.* 4, 1458 (1965).
- [10] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 604 (1966).
- [11] (3), $F_p = 114-115^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta_{\text{CH}_3} -1.27$ (d, 6H), $J(\text{HCP})$ 13; δ_{CH} -6.42 (d, 1H), $J(\text{HCP})$ 15.5; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} -7.3$ Hz (m, 10H). IR: $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm^{-1} . Relative Molekülmasse 240 (256.3).
- [12] H. Schmidbaur u. W. Malisch, *Chem. Ber.* 103, 3007 (1970).

Vilsmeier-Formylierung von Endiaminen^[11]

Von Christian Reichardt und Klaus Schagerer^[11**]

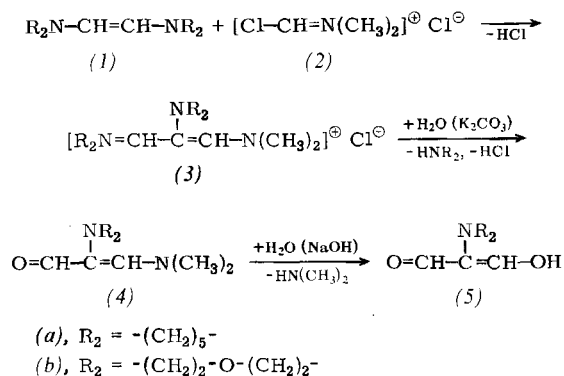
Während die Vilsmeier-Formylierung von Enaminen zu Formylketonen und Formylaldehyden (Dialdehyden) führt^[2], sollte die entsprechende Reaktion mit Endiaminen die Darstellung der bisher nicht zugänglichen Dialkylamino-malondialdehyde gestatten.

Setzt man 1,2-Dipiperidino- (1a) oder 1,2-Dimorpholinoäthylen (1b)^[3] mit dem aus *N,N*-Dimethylformamid und

[*] Prof. Dr. Chr. Reichardt und Dipl.-Chem. K. Schagerer
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

Oxalylchlorid erzeugten *N*-Chlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid (2) in Chloroform um, so lassen sich nach Hydrolyse des intermediär gebildeten Trimethiniumsalzes (3) zunächst die 2-Dialkylamino-3-dimethylaminoacroleine (4) isolieren, aus denen durch alkalische Hydrolyse der Piperidino- (5a) bzw. Morpholino-malondialdehyd (5b) entsteht.



Die Konstitution aller neuen Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren belegt. Die erstmals dargestellten Dialkylamino-malondialdehyde (5) sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Gewinnung dialkylamino-substituierter Polymethinfarbstoffe und Heterocyclen.

2-Piperidino-3-dimethylamino-acrolein (4a)

Zu 11.9 g (163 mmol) *N,N*-Dimethylformamid in 30 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung 21.6 g (170 mmol) Oxalylchlorid getropft. Nach Zutropfen einer Lösung von 29.0 g (150 mmol) 1,2-Dipiperidino-äthylen^[3] in 30 ml Chloroform bei -5°C wurde die Reaktionsmischung zunächst 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann 12 h auf 65°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde mit 15 ml Eiswasser, anschließend mit 180 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung hydrolysiert und 2 h auf 70°C erwärmt. Extraktion mit Chloroform, Abdestillieren des Lösungsmittels und Feinvakuumdestillation des Rückstandes ergaben nach einem Vorlauf bei 77°C/0.03 Torr eine Hauptfraktion bei 126°C/0.03 Torr, die in der Vorlage zu gelblichen Kristallen erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (K_p=40–60°C) erhielt man 5.5 g (20%) farblose Kristalle vom F_p=76–77°C. – ¹H-NMR(CDCl₃): 1.50(m), 3.03(m), 3.25(s/CH₃), 6.35(s/CH–N) und 8.78 ppm (s/CHO) (6:4:6:1:1). – Massenspektrum: m/e=182 (M⁺).

Piperidino-malondialdehyd (5a)

1.82 g (10 mmol) (4a) und 0.5 g NaOH in 3 ml Wasser wurden ca. 2 h bei 100°C gerührt. Zur Homogenisierung wurde etwas *n*-Propanol zugesetzt und mit 2 N HCl ein pH-Wert von 4–5 eingestellt. Danach wurde mit Diäthyläther extrahiert und der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand bei 120°C Badtemperatur und 0.1 Torr sublimiert. Man erhielt 0.99 g (64%) farblose feine Kristalle vom F_p=195°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1.90 (m),

[1] Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: C. Reichardt u. P. Miederer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] A. G. Cook: Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions. Dekker, New York 1969, S. 391.

[3] L. Duhamel, P. Duhamel u. G. Plé, Bull. Soc. Chim. France 1968, 4423; 1971, 4169; L. Duhamel, P. Duhamel u. V. Truxillo, C. R. Acad. Sci. Paris C 275, 225 (1972).

3.65 (m), 7.95 (s/OH) und 8.66 ppm (s/CH) (6:4:1:2). – Massenspektrum: m/e=155 (M⁺).

Der Morpholino-malondialdehyd (5b), F_p=205°C (Zersetzung), wurde analog erhalten.

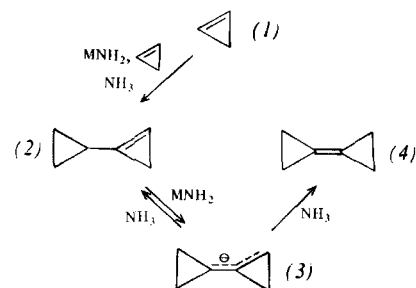
Eingegangen am 27. Dezember 1972 [Z 782]

Eliminierungen am Dreiring — Cyclopropyl-cyclopropan und Bicyclopropylen aus 1-Chlor-bicyclopropyl^[**]

Von Lutz Fitjer und Jean-Marie Conia^[*]

Im Rahmen der Chemie der Polycyclopropylidene ([*n*]-Rotane)^[1] nimmt Bicyclopropylen (4) als unmittelbarer Vorläufer von Tricyclopropylen ([3]-Rotan)^[2] und Tetracyclopropylen ([4]-Rotan)^[3] eine Schlüsselstellung ein.

(4) kann durch Cyclopropanierung von Dimethylenallen^[3] sowie durch anionische Dimerisierung von Cyclopropan (1) mit Metallamiden in flüssigem Ammoniak unter anschließender Isomerisierung des Cyclopropyl-cyclopropens (2) über das Allyl-Anion (3) erhalten werden^[4].



Der präparative Wert der Isomerisierung von (2) zu (4) blieb jedoch wegen der mangelnden Verfügbarkeit von Cyclopropan (1)^[5] und der geringen Ausbeute bei dessen Dimerisierung^[4] begrenzt.

Wir haben daher versucht, (2) unter Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 1-Chlor-bicyclopropyl (12) herzustellen, und hierbei mit Natriumamid eine Base verwendet, die gleichermaßen die Eliminierung zu (2) wie die anschließende Isomerisierung zu (4) bewirken konnte^[6].

Ausgehend von Methyl-cyclopropylketon (5) haben wir 1-Chlor-bicyclopropyl (12)^[8] auf zwei Wegen zugänglich gemacht:

1. durch geminale Dihalogenierung zu (1,1-Dichloräthyl)cyclopropan (7)^[10], Eliminierung zu (1-Chlorvinyl)cyclopropan (9)^[11], Addition von Dibromcarben mit Phenylquecksilber-tribrommethan als Dibromcarbenquelle^[12] zu 1-Chlor-2,2-dibrom-bicyclopropyl (11) und selektive Reduktion mit Tri-*n*-butyl-zinnhydrid^[13] zu (12), und

2. durch Umsatz des Natriumenolats von (5) mit Trimethylsilylchlorid zu (1-Trimethylsilyloxyvinyl)cyclopropan (6)^[14], Cyclopropanierung unter Verwendung einer modifizierten Simmons-Smith-Reaktion^[15] zu 1-Trimethylsilyloxy-bicyclopropyl (8), Überführung in das nicht

[*] Dr. L. Fitjer und Prof. Dr. J. M. Conia
Laboratoire des Carbocycles
Université de Paris-Sud
F-91 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Forschungsstipendium (L. F.) unterstützt.