

(4) (6), (7): (a), X = I, Y = CH₂; (b) X = Br, Y = (CH₂)₂; (c) X = Cl, Y = PPh

giertem P-C-Bindungssystem erhalten^[2]. Die Bildung isomerer Bis(methylenphosphorane) vom Typ (7) mit zwei endständigen Ylid-Funktionen, die als potentielle Chelatbildner interessieren, wurde bisher nicht beobachtet^[2].

Wir fanden jetzt, daß das aus [Bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan (4) und *n*-Butyllithium erhältliche Salz (5), die Titelverbindung, die Synthese der neuartigen Doppel-Ylide (7a-c) ermöglicht. Die glatte Umsetzung von (5) mit Diiodmethan (6a), 1,2-Dibromethan (6b) sowie Dichlor(phenyl)phosphan (6c) läßt darauf schließen, daß die ursprünglich am α -C-Atom deprotonierte Spezies mit den difunktionellen Halogenverbindungen ambivalent als „Li-Phosphoranid“ reagiert.

Nur die Reaktion mit Diiodmethan ergibt (7a); Dichlormethan wird von (5) dehydrochloriert, während mit Dibrommethan neben (4) drei weitere, noch nicht identifizierte Produkte entstehen.

Außer durch Elementaranalyse und charakteristisches Fragmentierungsmuster im Massenspektrum^[3] wird die Konstitution der Doppel-Ylide vor allem durch die Lage – und für (7c) zusätzlich durch das Kopplungsmuster – des Methylenphosphoran-Signals im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum gesichert. Die chemische Nichtäquivalenz der *exo*- und *endo*-Silylgruppen in (7a) und das ¹H-NMR-Triplett für die Methylenbrücke schließen eine Prototropie zur Carbodi-phosphoran-Struktur aus. Die überraschende Stabilität gegen 1,3-Protonenverschiebung von der Methylenbrücke zu den Ylid-Zentren führen wir auf den Einfluß der Silylsubstitution zurück.

NMR-spektroskopische Daten der Bis(methylenphosphorane) [4]

(7a): ³¹P{¹H}-NMR: δ = 18.7 (s); ¹H-NMR: δ = 0.05 (s, SiCH₃), 0.31 (s, SiCH₃), 1.20 (t, ²J(PCH) = 12.0 Hz, CH₂), 7.45 (m, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 3.0 (d, ³J(PCSiC) = 1.4 Hz, SiC), 7.1 (pseudo-t, ³J(PCSiC) + ³J(PCPCSiC) = 3.6 Hz, SiC), 13.8 (t, J(PC) = 53.6 Hz, CH₂), 128.6 (d, ³J(PC-3) = 23.8 Hz, C-3), 131.6 (s, C-4), 133.8 (pseudo-dd, ²J(PC-2) + ⁴J(PCPC-2) = 10.2 Hz, C-2), 139.8 (pseudo-d, J(PC-1) + ³J(PCPC-1) = 87.4 Hz, C-1).

(7b): ³¹P{¹H}-NMR: δ = 16.1 (s); ¹H-NMR: δ = 0.22 (s, SiCH₃), 2.80 (m, CH₂), 7.35 (m, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 6.5 (s, SiC), 27.5 (pseudo-t, J(PC) + ²J(PCC) = 50.6 Hz, CH₂), 128.6 (pseudo-t, ³J(PC-3) + ³J(PCCPC-3) = 10.4 Hz, C-3), 131.1 (s, C-4), 132.5 (pseudo-t, ²J(PC-2) + ³J(PCCPC-2) = 11.2 Hz, C-2), 136.4 (dd, J(PC-1) = 39.5 Hz, ⁴J(PCCPC-1) = 1.2 Hz, C-1).

(7c): ³¹P{¹H}-NMR: δ = 35.2 (Ph₂P), 8.1 (PhP, A₂B-System mit J(AB) = 441.2 Hz); ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, SiCH₃), 7.25 (m, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 5.9 (d, ³J(PCSiC) = 1.1 Hz, SiC), der komplexe Aromatenbereich konnte nicht zugeordnet werden.

Arbeitsvorschrift

Zu 13.8 g (40 mmol) (4)^[5] in 80 ml Ethylenglycoldimethyl-ether gibt man unter Magnetrührung rasch 125 ml (200

mmol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Nach Abkühlung wird die Suspension unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, der gelbe Niederschlag in 200 ml *n*-Hexan aufgenommen und innerhalb 2 h eine Lösung von 20 mmol (6) in 100 ml Benzol zugetropft. Nach ca. 12 h wird das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und (7) aus *n*-Hexan umkristallisiert. – (7a): gelbe Kristalle, Fp = 76 °C (Zers.), Ausb. 46%. (7b): anthrazitfarbene Kristalle, Fp = 113 °C, Ausb. 61%. (7c): mennigefarbene Kristalle, Fp = 123–125 °C (Zers.), Ausb. 56%.

Eingegangen am 21. Dezember 1979 [Z 406]

- [1] 21. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 20. Mitteilung: R. Appel, U. Baumeister, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [2] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. 112, 510 (1979) und frühere Mitteilungen der Reihe „Doppel-Ylide“.
- [3] $[M^+ - Ph_2PC(SiMe_3)_2]^+$ -Ionen hoher relativer Intensität.
- [4] Die ¹H- (Bruker WH 90, 90.0 MHz, TMS int.), ³¹P{¹H}- (Varian CFT 20, 30.2 MHz, H₃PO₄ ext.) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) wurden an konzentrierten C₆D₆-Lösungen gemessen.
- [5] R. Appel, J. Peters, unveröffentlicht.

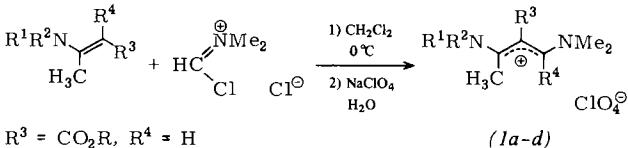
1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene aus 1-Methyl-vinamidiniumsalzen^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[†]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Vinamidiniumsalze [vinylene Amidiniumsalze, siehe (1)] vermögen als ambifunktionelle Systeme mit Basen und Nucleophilen zu reagieren^[1,2]. Am Beispiel von 2-Ethoxy-1,1-dimethoxy-4-(dimethylamino)-1,3-butadien und 1,1-Dimethoxy-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-butadien haben wir gezeigt, daß „elektronenreiche“ Butadiene durch Deprotonierung der entsprechenden 1-(Dimethoxymethyl)allylumsalze mit Natriumhydrid herstellbar sind^[2]. Unabhängig von uns haben Oppolzer et al.^[3] sowie Ghosez et al.^[4] gefunden, daß aus 1-Amino-3-methylallylumsalzen 1-Aminobutadiene gewonnen werden können. Als Zwischenprodukte sind 1-(Dimethylamino)butadien-Derivate auch bei Polysubstitutionen von Olefinen und Ketonen mit Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid^[5] sowie bei Thio-Claisen-Umlagerungen^[6] formuliert worden.

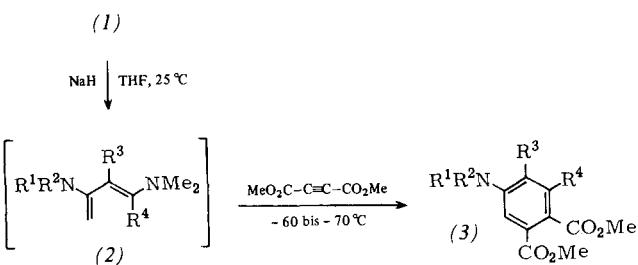
Da nur wenige 1-Alkylinamidiniumsalze wie (1e, f) (Tabelle 1)^[7,8] beschrieben sind, haben wir zunächst einige weitere (1a-d) aus β -Aminocrotonsäureestern und Dimethylformamidchlorid hergestellt (Tabelle 1).



Durch Einwirkung von Natriumhydrid auf (1) (Tetrahydrofuran, Raumtemperatur) werden die 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene (2) erzeugt. Ihre Isolierung gelang bis jetzt nicht; sie werden zweckmäßigerverweise in Lösung weiterverarbeitet. Kühlst man nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung auf –60 bis –70 °C ab und fügt dann ein Äquivalent Acetylendicarbonsäureester zu, so erhält man die Phthalsäureester (3) (Tabelle 1).

[†] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. U. Heinemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



1,3-Bis(dimethylamino)-2-azabutadiene aus 1-Alkyl-2-azavinamidiniumsalzen^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

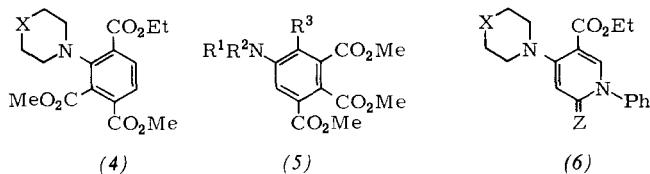
Die Chemie der 2-Aza-1,3-butadiene wird seit etwa zehn Jahren unter recht verschiedenenartigen Gesichtspunkten bearbeitet. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Anwendung des Allopolarisierungsprinzips^[1] auf 2-Aza-al-

Tabelle 1. Vinaminiumsalze (1) und Abfangprodukte der intermedier erzeugten 1,3-Diamino-1,3-butadiene (2).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp [°C]	(1)	Ausb. [%]	Fp [°C]	(3)	Ausb. [%]	Fp [°C]	(5)	Ausb. [%]
a	Me	Me	CO ₂ Et	H	72–73	71	70–72	49	148		23	
b	Me	Me	CO ₂ Me	H	93–95	64	88–90 [a]	48	201–203 [d]		18	
c	(CH ₂) ₅		CO ₂ Et	H	95–97	63	[b]	37	81–82		6	
d	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		CO ₂ Et	H	107–108	69	81–83	27				
e	Me	Me	H	H	[8]		58–59 [c]	43				
f	Me	Me	H	Ph	[8]		89–90	48				
X	Z			Fp [°C]	(4)	Ausb. [%]	Fp [°C]	(6)	Ausb. [%]			
a	CH ₂	O						149			67	
b	O	O						136–138 (Zers.)			56	
c	CH ₂	S		57–59		12		145–146 (Zers.)			61	
d	O	S		105–106		18		161–163			85	

[a] Fp = 79–81 °C [9]. [b] Kp = 250 °C/0.01 mbar. [c] Fp = 59 °C [9]. [d] Fp = 202–203 °C [9].

Man darf annehmen, daß sich (3) über dipolare Zwischenstufen durch eine [4 + 2]-Cycloaddition bildet. Dafür spricht u. a., daß neben (3c, d) kleinere Mengen von (4c, d) gefunden werden, die [2 + 2]-Cycloadditionen entstammen. Außerdem erhält man aus (1a–c) und zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäureester neben (3) und (4) die Tetracarbonsäureester (5) (Tabelle 1).



Verwendet man als Abfangreagentien für (2) Heterocumulene wie Phenylisocyanat oder -isothiocyanat, so gelangt man zu den α -Pyridonen bzw. α -Thiopyridonen (6) (Tabelle 1).

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 409a]

- [1] R. Gompper, R. Sobotta, Angew. Chem. 90, 808, 810 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 760, 762 (1978); H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, ibid. 17, 581 (1973) bzw. 12, 566 (1973); R. Gompper, C. S. Schneider, Synthesis 1979, 213, 215.
- [2] R. Gompper, R. Sobotta, Tetrahedron Lett. 1979, 921.
- [3] W. Oppolzer, L. Bieber, E. Francotte, Tetrahedron Lett. 1979, 981.
- [4] M. Gillard, C. T'Kint, E. Sonveaux, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 101, 5837 (1979).
- [5] C. Jutz in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Part 1. Wiley, New York 1976, S. 250–253, 289–294.
- [6] Y. Tamura, T. Harada, Z. Yoshida, Tetrahedron Lett. 1978, 2167.
- [7] C. Jutz, R. Kirchlechner, H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).
- [8] Z. Arnold, A. Holý, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 2040 (1963).
- [9] H. Neunhoeffer, G. Werner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1955.

lyl-Anionen fanden wir einfache Synthesen für 4-(Dimethylamino)- und 4,4-Bis(methylthio)-2-aza-1,3-butadiene^[2]. Die Umwandlung von 1-Methylvinaminiumsalzen in 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene^[3] eröffnet nun auch einen Weg zu 1,3-Bis(dimethylamino)-2-azabutadienen (2).

Die als Ausgangsstoffe benötigten 1-Alkyl-2-azavinamidiniumsalze (1) (vgl. auch^[4]) lassen sich aus Amidinen oder Guanidinen^[5] mit Carbonsäureamid/Dimethylsulfat-Addukten^[6] gewinnen (siehe Tabelle 1). Durch Reaktion mit

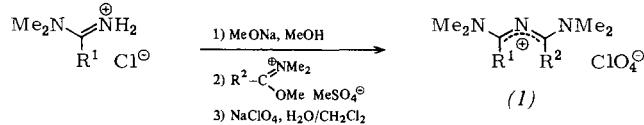


Tabelle 1. 2-Azavinamidiniumsalze (1) und Abfangprodukte der intermedier erzeugten 1,3-Diamino-2-aza-1,3-butadiene (2).

Produkt	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]	
(1a)	Me	H	94–95	79	
(1b)	PhCH ₂	H	129–131	61	
(1c)	Ph	Me	111–112	73	
(1d)	Me	Me	185–187	70	
(1e)	Me ₂ N	Me	88–89	74	
Reak-tion	Pro- dukt	R ³	R ⁴	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a) → (2a)	(3a)	H	H	111–112	16
(1b) → (2b)	(3b)	Ph	H	113–114	50
(1c) → (2c)	(3c)	H	Ph	91–92	28
(1e) → (2e)	(4)			173	12
				173 [7]	

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. U. Heinemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.