

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 5

S. 1217–1514

FRIEDRICH WEYGAND, HELMUT DANIEL und ARMIN SCHROLL

Über Umylidierungen, Substitutionen und Eliminierungen durch Trimethylammonium-methylid *)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 7. November 1963)

Trimethylammonium-methylid (I) bewirkt als starke Base Umylidierungen nicht nur mit Phosphoniumsalzen, sondern auch mit quartären Ammoniumsalzen. So wird Trimethyl-äthyl-ammoniumbromid durch I in einer α' - β -Eliminierung zu Trimethylamin und Äthylen gespalten. — I setzt sich mit elektrophilen Reaktionspartnern um, wie Kohlendioxyd, Benzonitril und Benzoessäure-äthylester. Entsteht dabei ein α -acides Ammoniumsalz, so wird dieses durch einen Überschuß an I in sein Ylid übergeführt, das weiterreagiert. — Bei der Reaktion von I mit aliphatischen Halogeniden wird die Substitutionsreaktion zurückgedrängt durch Eliminierungsreaktionen: Durch β -Eliminierung entstehen aus n-Hexylbromid und Cyclohexylbromid die Olefine n-Hexen (41%) und Cyclohexen (92%) und durch α -Eliminierung aus Methylbromid und Benzylbromid Carbene, die Folgereaktionen eingehen. — Es wird eine vereinfachte Darstellung von I in Tetrahydrofuran (THF) beschrieben.

Aus Tetramethylammoniumhalogenid läßt sich durch starke Basen wie Phenyl- oder Butyllithium ein Proton zum Trimethylammonium-methylid (I) abgespalten¹⁾. Dieses ist jedoch im Gegensatz zu Phosphonium-²⁾, Sulfonium- und Sulfoxonium³⁾-methyliden wegen der beim Stickstoff fehlenden Mesomeriestabilisierung über ein Elektronendecett nur als Komplex mit Lithiumhalogeniden beständig. Die große Elektronendichte am Carbeniat-C-Atom bedingt die starke Basizität und Nucleophilie dieses Ylids, die sich in den bisher bekannten Reaktionen zeigt. So setzt sich I spontan mit Wasser, Ketonen, Jod, Methyljodid¹⁾ sowie mit Säurechloriden⁴⁾ um.

*) Zum Teil aus der Dissertat. von A. SCHROLL, Techn. Hochschule München 1963.

1) G. WITTIG und M. H. WETTERLING, Liebigs Ann. Chem. **557**, 193 [1947].

2) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

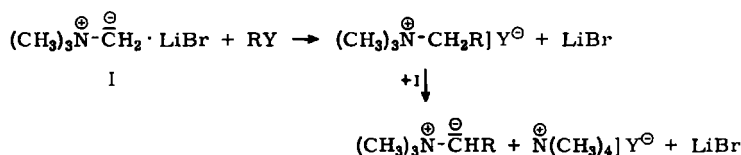
3) E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 866, 867, 3782 [1962].

4) F. WEYGAND und H. DANIEL, Chem. Ber. **94**, 3147 [1961].

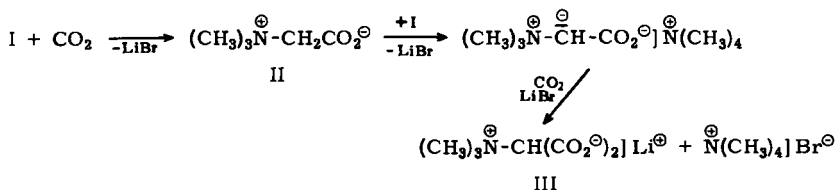
UMYLIDIERUNGEN UND ADDITIONSREAKTIONEN

Die höhere Basizität von I im Vergleich mit der der Phosphorylide läßt sich durch Umylidierung nachweisen: Bei Zugabe von Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid zu einer Lösung von I in THF bildet sich schnell das tiefrote Phosphorylid, das durch Umsetzung mit Benzaldehyd zum Stilben nachgewiesen wird²⁾. Durch intermolekulare Umylidierung kann eine α',β -Eliminierung erreicht werden: Trimethyl-[äthyl-[2-T]]-ammoniumjodid wird durch I in THF binnen 72 Stdn. zu 20% zu Trimethylamin und Äthylen abgebaut. Die Radioaktivitätsverteilung zeigt, daß das isolierte Trimethylamin und das Äthylen aus der quartären Base stammen und nicht nur aus dem nebenher ablaufenden Zerfall von I⁵⁾ oder das Äthylen aus einer Fragmentierungsreaktion von Tetrahydrofuran⁶⁾. Das stärker acide Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid kann durch I zu denselben Verbindungen abgebaut werden wie durch Phenyllithium⁷⁾.

Solche Umylidierungen finden auch bei Reaktionen von I mit elektrophilen Reaktionspartnern statt, sofern die α -Wasserstoffatome des bei der Reaktion entstehenden quartären Ammoniumsalzes durch den eingetretenen Substituenten in ihrer Acidität erhöht werden^{4,8)}.



Dies trifft bei der Umsetzung von I mit Kohlendioxyd zu. Mit einem Überschuß an CO₂ (Eintropfen von I in THF in mit CO₂ gesättigtes THF) bildet sich Betain (II), mit einem Überschuß an Ylid (Einleiten von CO₂ in eine Lösung von I in THF) hingegen Trimethylammoniomalonat (III).



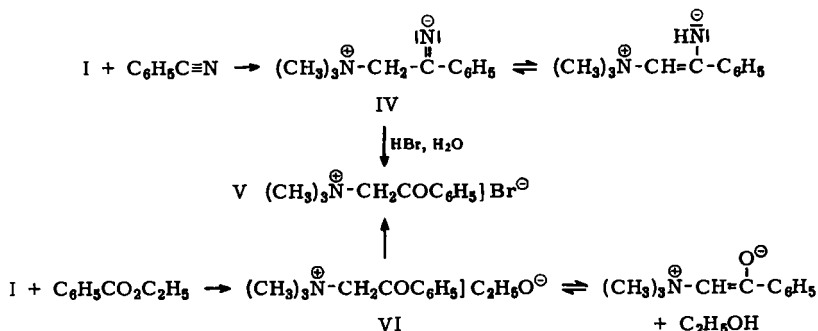
Die Umsetzung von I mit Benzonitril führt zum Additionsprodukt IV, das allein entsteht, wenn ein Überschuß an Benzonitril zur Vermeidung der Umylidierung verwendet wird. Die Hydrolyse von IV mit 2n HBr liefert Trimethyl-phenacyl-ammoniumbromid (V). Mit Benzoesäure-äthylester erhält man über VI durch Hydrolyse ebenfalls V.

5) G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. **599**, 1 [1956].

6) A. REMBAUM, S. P. SIAO und N. INDICOT, J. Polymer Sci. **56**, [163], S 17 [1962].

7) F. WEYGAND, A. SCHROLL und H. DANIEL, Chem. Ber. **97**, 857 [1964].

8) Umylidierungen treten ganz analog bei entsprechend substituierten Phosphoryliden auf (H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **95**, 58 [1962]).



Hingegen führt die Umsetzung von I mit Acetonitril wie bei der alkalischen Kondensation⁹⁾, ausschließlich zum Diacetonitril. Als quartäres Ammoniumsalz ist nur Tetramethylammoniumbromid isolierbar.

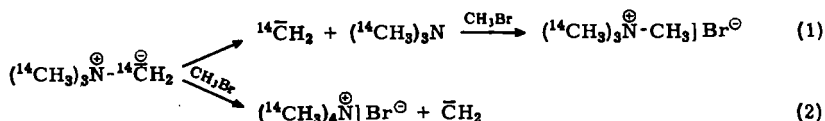
SUBSTITUTIONEN UND ELIMINIERUNGEN

Die nähere Untersuchung der Reaktion von Trimethylammonium-methylid (I) mit Alkylhalogeniden¹⁾ zeigte, daß die Substitution, die zu quartären Ammoniumhalogeniden führt, mit einer Eliminierungsreaktion konkurriert und meist nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Umsetzung von Methyljodid mit I in THF führt, wie durch radioaktive Verdünnungsanalyse festgestellt wurde, zu 16% Trimethyl-äthyl-ammoniumjodid und 84% Tetramethylammoniumjodid¹⁰⁾. Daneben wurde in THF unlösliches Polymethylen isoliert.

Die Bildung des gefundenen Tetramethylammoniumsalzes kann durch zwei verschiedene Mechanismen erklärt werden, wobei entweder I in Carben und Trimethylamin zerfällt, das mit Methyljodid zu Tetramethylammoniumsalz reagiert, oder das Methylid spaltet aus Methyljodid in einer α -Eliminierung Jodwasserstoff zum Carben ab und geht dabei selbst in Tetramethylammoniumsalz über. Zwischen diesen beiden Mechanismen kann mit Hilfe ¹⁴C-markierter Verbindungen entschieden werden.

Bei der Umsetzung von uniform ¹⁴C-markiertem I mit Methylbromid^{*)} sollten, falls die Reaktion nach dem ersten Mechanismus (1) abläuft, 75% der spez. mol. Radioaktivität von I im gebildeten Tetramethylammoniumsalz wiedergefunden werden, im Falle des zweiten Mechanismus (2) jedoch 100%. Das aus Carben entstandene Polymethylen sollte im ersten Falle 25% der spez. mol. Aktivität von I besitzen, im zweiten Falle nicht radioaktiv sein.



⁹⁾ E. v. MEYER, J. prakt. Chem. [2] 52, 81 [1895].

¹⁰⁾ Auch bei der Umsetzung von Trimethylphosphonium-methylid mit Methyljodid entsteht außer Trimethyl-äthyl-phosphoniumjodid (G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 [1949]) auch Tetramethylphosphoniumjodid.

^{*)} Im radioaktiven Versuch wurde Methylbromid an Stelle von Methyljodid verwendet, um die Aufarbeitung nicht durch Einführung eines anderen Halogenanions zu erschweren.

Die ^{14}C -Analyse (s. Tab.) ergibt Werte, die zwischen diesen Prozentzahlen liegen. Demnach laufen beide Mechanismen, der Ylidzerfall und die Eliminierungsreaktion, nebeneinander ab unter stärkerer Beteiligung der letzteren.

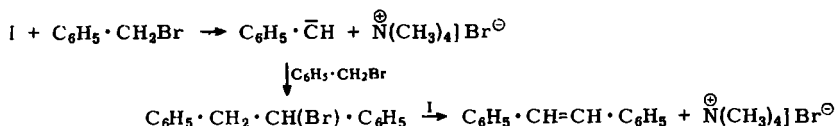
Spez. Aktivitäten bei der Umsetzung von uniform ^{14}C -markiertem Trimethylammonium-methylid mit Methylbromid

Tetramethyl- ^{14}C -ammoniumbromid, eingesetzt	$148.6 \cdot 10^3$ ipm/mMol	100%
Tetramethyl- ^{14}C -ammoniumbromid, nach der Reaktion isoliert (2 Versuche)	$117.7 \cdot 10^3$ ipm/mMol	79%
	$126.0 \cdot 10^3$ ipm/mMol	85%
Polymethylen- ^{14}C	$28.0 \cdot 10^3$ ipm/mMol C	19%

Nach der Reaktion von I mit n-Hexylbromid werden im Gemisch der quartären Ammoniumbromide 94% Tetramethylammoniumbromid durch radioaktive Verdünnungsanalyse nachgewiesen. Weiterhin lassen sich gaschromatographisch und durch Bromtitration 41% Hexen erfassen. Demnach tritt bei der Umsetzung von n-Hexylbromid mit I die Substitution gegenüber der Eliminierung weit zurück. Schließlich ist bei der Umsetzung von I mit Cyclohexylbromid kein Substitutionsprodukt mehr nachzuweisen: 92% Cyclohexen sind faßbar.

Anders verläuft dagegen die Reaktion von I mit Benzylbromid, wobei vorübergehend eine tiefviolette Färbung auftritt. Es lassen sich 18% Trimethyl-phenäthylammoniumbromid neben 82% Tetramethylammoniumbromid nachweisen, ferner können 58% Stilben isoliert werden.

Die Stilbenbildung kann durch primär erfolgende α -Eliminierung zu Phenylcarben erklärt werden. Entweder kann dieses dimerisieren, was in Lösung unwahrscheinlich ist¹¹⁾, oder in einer Einschubreaktion mit Benzylbromid zu 1-Brom-1.2-diphenyläthan reagieren, das durch I in Stilben übergeführt wird (β -Eliminierung). Ähnliche Mechanismen wurden für die Stilbenbildung durch α -Eliminierung vorgeschlagen¹²⁾.



Wir danken dem BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG für Unterstützung.

¹¹⁾ W. KIRMSE, *Angew. Chem.* **71**, 537 [1959].

¹²⁾ M. S. KHARASCH und M. KLEIMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 11 [1943]; C. G. SWAIN und E. R. THORNTON, *ebenda* **83**, 4033 [1961]; I. ROTHBERG und E. R. THORNTON, *ebenda* **85**, 1704 [1963]; U. SCHÖLLKOPF und M. EISERT, *Liebigs Ann. Chem.* **664**, 76 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Trimethylammonium-methylid (I) (in Tetrahydrofuran): 25 ccm einer Lösung von Phenyllithium in Äther (0.80 mMol/ccm) wurden in einem Schlenk-Rohr i. Vak. weitgehend von Äther befreit. Der feste, gelbe Rückstand von *Phenyllithium* und *Lithiumbromid* wurde in 25 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit 3.85 g (25 mMol) *Tetramethylammoniumbromid* 3 Tage auf der Maschine geschüttelt. Danach war der Gilman-Test¹³⁾ auf Phenyllithium negativ. Nicht umgesetztes *Tetramethylammoniumbromid* wurde durch Filtrieren (Glasfritte G 4) entfernt. Den Gehalt an *I* bestimmte man acidimetrisch.

Umylidierung von Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid mit Trimethylammonium-methylid (I): 1.0 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* wurde im Schlenk-Rohr mit 5.0 ccm einer Lösung von *I* in THF (0.40 mMol/ccm) versetzt. Dabei ging die Farbe der Lösung von Braunrot in das Rot des *Phosphorylids* über.

Auf Zusatz einiger Tropfen *Benzaldehyd* verschwand die Rotfärbung. Nach Absaugen des Niederschlags wurde das Filtrat mit 2 Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure angesäuert. Das nach dem Abdestillieren des THF verbleibende Öl kristallisierte aus wenig Methanol: *trans-Stilben*, Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

α',β'-Eliminierung von Trimethyl-[äthyl-[2-T]]-ammoniumjodid durch Trimethylammonium-methylid (I): 5.0 Mol der tritiummarkierten Verbindung¹⁴⁾ wurden zusammen mit der Lösung von 10 mMol *I* in 30 ccm THF im Schlenk-Rohr unter Stickstoff eingeschmolzen. 72 Std. später wurden nach dem Öffnen 25 ccm Gas aufgefangen, die in Äthylenbromid übergeführt wurden. Dieses reinigte man durch Destillation über halbkonz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd i. Vak.

Folgende Radioaktivitäten wurden gemessen:

<i>Trimethyl-[äthyl-[2-T]]-ammoniumjodid</i>	302.6 ipm/μMol
<i>Äthylenbromid</i>	182.7 ipm/μMol
<i>Trimethylamin</i> (als Pikrat)	36.3 ipm/μMol
<i>Tetramethylammoniumjodid</i>	1.0 ipm/μMol

Umylidierung von Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid durch Trimethylammonium-methylid (I): 50 mMol *I* in THF wurden im Schlenk-Rohr mit 40 mMol (8.65 g) *Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid* über Nacht geschüttelt. Unter geringer Erwärmung entfärbte sich die Lösung (von Rotbraun über Grün). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. In der wäßr. Phase war papierchromatographisch¹⁵⁾ nur *Tetramethylammoniumsalz*, in der äther. Phase gaschromatographisch¹⁶⁾ *Biphenyl*, *N.N-Dimethyl-* und *N-Methyl-N-äthyl-anilin* nachzuweisen.

*) Durchführung der ¹⁴C-Analysen nach H. SIMON, H. DANIEL und J. F. KLEBE, *Angew. Chem.* 71, 303 [1959]. Alle Arbeiten wurden unter Reinststickstoff ausgeführt. Äther und Tetrahydrofuran wurden einen Tag über Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluß gekocht und destilliert.

¹³⁾ H. GILMAN und F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* 47, 2002 [1925].

¹⁴⁾ F. WEYGAND, H. DANIEL und H. SIMON, *Liebigs Ann. Chem.* 654, 111 [1962].

¹⁵⁾ Die Papierchromatographie der quartären Ammonium- und Phosphoniumsalze erfolgte aufsteigend auf Schleicher & Schüll-Papier 2040b mit n-Butanol/Äthanol/Wasser/konz. Ammoniak (150 : 50 : 30 : 10), die Sichtbarmachung der Flecke mit Dragendorffs Reagenz (H. THIES und F. W. REUTHER, *Naturwissenschaften* 41, 230 [1954]).

¹⁶⁾ Die Gaschromatogramme wurden an einem Gerät 116 H (Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen) mit einer 2-m-O-Säule (Siliconfett DC 200 auf Kieselgel) zwischen 150 und 200° mit 30 Nml He/Min. ausgeführt.

Umsetzung von Kohlendioxyd mit Trimethylammonium-methylid (I)

a) *Mit überschüss. Kohlendioxyd:* In 20 ccm THF wurde getrocknetes Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und anschließend unter Rühren langsam die Lösung von 25 mMol *I* in THF zugetropft. Unter Entfärben der Lösung fiel ein feiner, farbloser Niederschlag aus, der nach Zugabe von 40 ccm Äther filtrierbar wurde (2.4 g). Das Papierchromatogramm¹⁵⁾ zeigte neben wenig Tetramethylammoniumsalz (R_F 0.32) eine Substanz mit R_F 0.18.

Der Niederschlag wurde mit heißem Äthanol extrahiert, wobei nur ein geringer Rückstand hinterblieb. Die äthanollösliche Substanz entwickelte mit verd. Bromwasserstoffsäure kein CO_2 , enthielt aber noch etwas Lithiumsalz. Sie wurde als *Betainhydrobromid* identifiziert: Schmp. und Misch-Schmp. 224–225° (Zers.), Übereinstimmung im Papierchromatogramm (R_F 0.18).

b) *Mit überschüss. Trimethylammonium-methylid:* In die Lösung von 25 mMol *I* in THF wurde trockenes Kohlendioxyd eingeleitet und der dabei entstehende Niederschlag wie unter a) isoliert (4.2 g). Das Papierchromatogramm¹⁵⁾ zeigte zwei Verbindungen mit den R_F -Werten 0.32 und 0.1–0.15. Zur Auftrennung wurde zunächst mit heißem Äthanol extrahiert und als äthanollösliche Verbindung *Tetramethylammoniumbromid* (1.9 g) isoliert, Schmp. und Misch-Schmp. des Pikrates 313–314°. Den Rückstand extrahierte man mit Methanol und erhielt eine farblose Substanz, die halogenfrei war und selbst mit abgepufferter Essigsäure stürmisch CO_2 entwickelte. Bei der Decarboxylierung mit konz. Phosphorsäure wurden 29.5% CO_2 entwickelt. Nach Ansäuern mit verd. Bromwasserstoffsäure (CO_2 -Entwicklung) wurde *Betainhydrobromid* isoliert (Schmp. und Misch-Schmp. 224–225° und übereinstimmendes Papierchromatogramm).

Trimethyl-phenacyl-ammoniumbromid (V)

a) *Aus Benzonitril und Trimethylammonium-methylid (I):* 40 ccm einer Lösung von *I* in THF (0.36 mMol/ccm) wurden mit 5 ccm (ca. 50 mMol) frisch destilliertem Benzonitril in 20 ccm Äther umgesetzt, wobei ein dicker orangefarbener Niederschlag ausfiel. Nach dem Ansäuern mit 2*n* HBr wurde die wäßrige Phase i. Vak. zur Trockne eingedampft. Aus der methanol. Lösung des Rückstandes (7.48 g) ließen sich mit Essigester 0.55 g *Tetramethylammoniumbromid* ausfällen.

Die THF/Äther-Lösung dampfte man ein und nahm den Rückstand in Äthanol auf. Bei Zugabe von Äther fielen 1.75 g *V* aus: Schmp. und Misch-Schmp. 207° (aus Äthanol/Essigester), Schmp. des Pikrates 142° (aus Wasser).

b) *Aus Benzoesäure-äthylester und Trimethylammonium-methylid (I):* 40 ccm einer Lösung von *I* in THF (0.41 mMol/ccm) wurden unter Rühren in die Lösung von 3.0 ccm (ca. 20 mMol) Benzoesäure-äthylester in 25 ccm Äther eingetropft. Sodann wurde mit 2*n* HBr angesäuert und die wäßr. Phase eingedampft (5.02 g). Im Papierchromatogramm¹⁵⁾ konnten als quartäre Basen nur *Tetramethylammoniumbromid* und *Trimethyl-phenacyl-ammoniumbromid (V)* festgestellt werden. Die Aufarbeitung nach a) führte zu 0.3 g *Tetramethylammoniumbromid* und 0.12 g *V*, Schmp. und Misch-Schmp. 207° (aus Äthanol/Essigester).

Diacetonitril: 40 ccm einer Lösung von *Trimethylammonium-methylid* in THF (0.40 mMol/ccm) wurden mit 3.0 ccm (ca. 50 mMol) *Acetonitril* in 15 ccm Äther versetzt. Nach 2 Stdn. säuerte man mit 2*n* HCl an und erhielt aus der wäßr. Phase nach Eindampfen und Nachdampfen mit Xylol 5.69 g salzartigen Rückstand, aus dessen methanol. Lösung sich mit Essigester 1.58 g *Tetramethylammoniumchlorid* ausfällen ließen, Schmp. und Misch-Schmp. 315° (Zers.) (aus Äthanol). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus der getrockneten äther. Phase hinterblieb 1.0 g Öl, aus dem beim Abkühlen *Diacetonitril* auskristallisierte: Schmp. 62° (nach Sublimation).

Eine Probe des Diacetonitrils wurde mit konz. Salzsäure 1 Stde. auf 100° erhitzt. Das dabei entstandene Aceton wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 122°, sowie durch Dünnschichtchromatographie *) identifiziert.

Umsetzung von Methyljodid mit Trimethylammonium-methylid (I): Der Lösung von 50 mMol I in THF wurden unter Schütteln 50 mMol (7.1 g) frisch destilliertes Methyljodid zugetropft. Unter leichter Erwärmung bildete sich ein feiner Niederschlag, der nach Zugabe von Äther in filtrierbarer Form ausfiel (6.8 g). Papierchromatographisch wurde darin Tetramethylammoniumsalz und Trimethyl-äthyl-ammoniumsalz identifiziert (R_F 0.33 und 0.42). Im Pikrat des Gemisches wurde durch radioaktive Verdünnungsanalyse ein Gehalt von 84.3% Tetramethyl- und 15.7% Trimethyl-äthyl-ammoniumpikrat ermittelt, auf die quartären Jodide berechnet 84.0 und 16.0%.

Umsetzung von Methylbromid mit Trimethyl- ^{14}C -ammonium-methylid- ^{14}C): In die Lösung von 10 mMol ^{14}C -markiertem I ($148.6 \cdot 10^3$ ipm/mMol) in THF wurde langsam überschüss. Methylbromid in THF eingetropft. Nach Zugabe von Äther wurden 2.4 g Niederschlag isoliert. Einen Teil des Produktes verwandelte man in Wasser mit Silberoxyd in die quartären Basen, bei deren Erhitzen auf 40° i. Vak. nur das Trimethyl-äthyl-ammoniumhydroxyd abgebaut wird. Der mit verd. Bromwasserstoffsäure neutralisierte Rückstand wurde i. Vak. vorsichtig eingedampft. Das durch Umfällen aus Äthanol/Äther erhaltene Tetramethylammoniumbromid war papierchromatographisch einheitlich und zeigte in zwei unabhängigen Versuchen $117.7 \cdot 10^3$ bzw. $126 \cdot 10^3$ ipm/mMol.

Ein geringer Teil des zuerst erhaltenen Niederschlags löste sich auch nicht in Wasser. Es dürfte sich um nicht ganz reines Polymethylen handeln, wofür das C:H-Verhältnis von 1:2.13 bzw. 1:2.18 (ber. 1:2) spricht ($28 \cdot 10^3$ ipm/mMol C).

Umsetzung von n-Hexylbromid mit Trimethylammonium-methylid (I): Beim Eintropfen von 8.20 g (50.0 mMol) n-Hexylbromid in die Lösung von 50.0 mMol I in THF bildete sich unter leichter Erwärmung ein farbloser Niederschlag. Das Lösungsmittel destillierte man zusammen mit gebildetem n-Hexen in eine gekühlte Vorlage und titrierte mit einer methanol. Bromlösung¹⁷⁾ 17.3 mMol (40.5%) Hexen.

Bei der Vak.-Destillation ging zuerst n-Hexylbromid über, Sdp.₁₃ 54° (1.15 g) und sodann 1,2-Dibrom-hexan, Sdp.₁₁ 93–95°. Im Gaschromatogramm waren drei Banden vorhanden, von denen die erste mit 1,2-Dibrom-hexan cochromatographierte. Vielleicht handelt es sich bei den anderen um isomere Dibromhexane, hervorgegangen durch Isomerisierung des zuerst gebildeten Hexens-(1) und Bromierung.

Der gallertige Niederschlag wurde auf einem Faltenfilter gründlich mit THF und Äther gewaschen (1.75 g). Ein Teil wurde über die Basen in die Pikrate übergeführt (Schmp. 308 bis 309°). Die radioaktive Verdünnungsanalyse mit dem Zusatz von Tetramethyl-[T]-ammoniumpikrat ergab 94.7% Tetramethylammoniumpikrat, was 93.7% an quartärem Bromid entspricht. Im Rest wird Trimethyl-n-heptyl-ammoniumbromid vermutet.

Umsetzung von Cyclohexylbromid mit Trimethylammonium-methylid (I): Der beim Eintropfen von reinem Cyclohexylbromid in die Lösung von 25 mMol I in THF entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit THF gewaschen (1.2 g). Papierchromatographisch war nur Tetramethylammoniumsalz nachzuweisen (R_F 0.23), Ausb. 98%, als Jodid bestimmt.

*) Laufmittel Benzol/Benzin (4:1) auf Kieselgel G (Merck).

¹⁷⁾ H. P. KAUFMANN und E. HANSEN-SCHMIDT, Arch. Pharmaz. 263, 32 [1925]; H. P. KAUFMANN, Z. Unters. Lebensmittel 51, 3 [1926]; vgl. Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. II, S. 956, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

Bei der Destillation des Lösungsmittels ging *Cyclohexen* mit über, das gaschromatographisch und als 1.2-Dibrom-cyclohexan identifiziert wurde (13.6 mMol = 92%), Sdp.₁₁ 98–100°.

Umsetzung von Benzylbromid mit Tetramethylammonium-methylid (I): Beim Eintropfen von 5.5 g (31 mMol) frisch i. Vak. destilliertem *Benzylbromid* in THF in die Lösung von 50 mMol *I* in THF entstand vorübergehend eine tiefviolette Färbung und ein Niederschlag fiel aus, der nach Zugabe von Äther abgesaugt wurde. Dessen Papierchromatographie zeigte *Tetramethyl-* und *Trimethyl-phenäthyl-ammoniumsalz* (R_F 0.23 und 0.53). Das Salzgemisch wurde über die Basen in die Jodide übergeführt. Nach Extraktion mit Äthanol hinterblieben 72% Tetramethylammoniumjodid und aus der alkohol. Lösung wurde nach Eindampfen mit Natriumtetraphenylborat 14% (als Jodid ber.) an Trimethyl-phenäthylammoniumsalz gefällt. Der Rest des Salzes war Lithiumjodid. Danach entstanden 82% Tetramethyl- und 18% Trimethyl-phenäthyl-ammoniumbromid.

Nach Eindampfen des ersten THF-Filtrates wurde der Rückstand in 25 ccm Methanol gelöst und mit 15 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei *trans-Stilben* (1.1 g = 39%, Schmp. und Misch-Schmp. 121–122°, stimmende C, H-Analyse) ausfiel, während *Biphenyl* in Lösung blieb. Aus der Mutterlauge wurde nach Isomerisierung des ebenfalls gelöst gebliebenen *cis-Stilbens* (2stdg. Kochen mit etwas Jod unter Rückfluß) noch weitere 19% *trans-Stilben* erhalten.
