

Orthoamide, XXV¹⁾**Synthese und Reaktionen von $[\alpha$ -(Dimethylaminomethylen)-benzyl]triphenylphosphonium-Salzen**Hellmut Bredereck *, Gerhard Simchen und Werner Griebe now²⁾Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

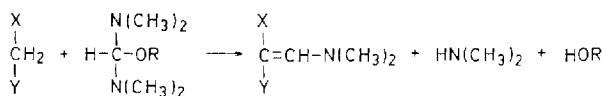
Eingegangen am 25. April 1973

Benzyltriphenylphosphonium-Salze (**1**) reagieren mit dem Aminal-*tert*-butylester **2** zu $[\alpha$ -(Dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-Salzen (**3**) oder zu Ylenen, den Benzylidenetriphenylphosphoranen (**4**). Die Hydrolyse von $[\alpha$ -(Dimethylaminomethylen)-4-methoxybenzyl]triphenylphosphonium-bromid-Tetrahydrat (**3b**·4H₂O) mit wässriger Kalilauge führt unter Abspaltung von Benzol zu $[\alpha$ -(Dimethylaminomethylen)-4-methoxybenzyl]diphenylphosphinoxid (**8**). Mit Natriumäthylat entstehen aus $[\alpha$ -(Dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphoniumbromid (**3a**) ω -(Dimethylamino)styrol (**9**) und Triphenylphosphinoxid.

Orthoamides, XXV¹⁾**Synthesis and Reactions of $[\alpha$ -(Dimethylaminomethylene)benzyl]triphenylphosphonium Salts**

Benzyltriphenylphosphonium salts (**1**) react with the aminal *tert*-butyl ester **2** to give $[\alpha$ -(dimethylaminomethylene)benzyl]triphenylphosphonium salts (**3**) or the corresponding ylenes, the benzylideneetriphenylphosphoranes (**4**). Hydrolysis of $[\alpha$ -(dimethylaminomethylene)-4-methoxybenzyl]triphenylphosphonium bromide tetrahydrate (**3b**·4H₂O) with aqueous potassium hydroxide results in elimination of benzene and formation of $[\alpha$ -(dimethylaminomethylene)-4-methoxybenzyl]diphenylphosphine oxide (**8**). Reaction of $[\alpha$ -(dimethylaminomethylene)benzyl]triphenylphosphonium bromide (**3a**) with sodium ethoxide affords ω -(dimethylamino)styrene (**9**) and triphenylphosphine oxide.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über „Formylierungsreaktionen“ CH-acider

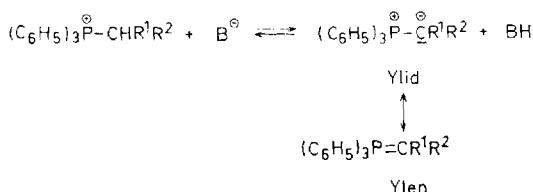


Verbindungen mit Aminalestern zu Enaminen interessierte uns auch die Reaktion des Aminal-*tert*-butylesters **2** [*tert*-Butoxybis(dimethylamino)methan] mit Phosphonium-Salzen.

¹⁾ XXIV. Mitteil.: H. Bredereck, G. Simchen und H. Hoffmann, Chem. Ber. **106**, 3725 (1973), vorstehend.

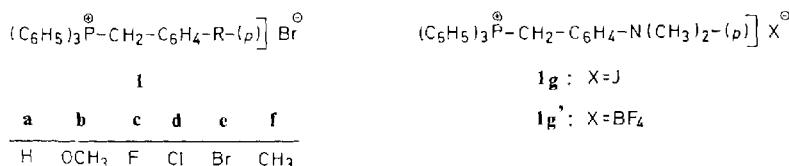
²⁾ W. Griebe now, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

Es ist bekannt, daß starke Basen Triphenylalkylphosphonium-halogenide unter Abspaltung eines Protons in Methylentriphenylphosphorane überführen^{3,4)}, die als Resonanzhybride aufzufassen sind⁴⁾.



Es interessierte uns nun, ob die Benzyltriphenylphosphonium-Salze auch vom Aminal-*tert*-butylester **2** deprotoniert und analog unserer früheren Untersuchungen unter Bildung von Enaminen⁵⁻⁷⁾ „formyliert“ werden.

Wir haben Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**1a**) und am Benzylrest *p*-substituierte Homologe (**1b–f**) eingesetzt, die wir wie üblich⁴⁾ aus Triphenylphosphin und den entsprechenden Benzylbromiden darstellten.



Für das *p*-dimethylamino-substituierte Salz haben wir das Jodid **1g** nach I. c.⁸⁾ aus Triphenylphosphin, Formaldehyd, *N,N*-Dimethylanilin und Kaliumjodid unter Zusatz von Eisessig dargestellt und mit Natriumtetrafluoroborat in das Tetrafluoroborat **1g'** übergeführt.

Die Umsetzung der Phosphonium-Salze mit dem Aminal-*tert*-butylester **2** führten wir unter Feuchtigkeitsausschluß bei 140–160°C durch. Nach Entfernen des Aminalesters hinterblieben teilweise kristalline, teilweise hochviskose Substanzen, die beim Verreiben mit warmem Wasser kristallisierten. Primär entstanden dabei die Hydrate der „formylierten“ Phosphonium-Salze. Kristallwasserfreie Salze erhielten wir nach Überführung der Bromide **3** in die Tetrafluoroborate **3'**.

Daß Aminophosphonium-Salze, speziell Halogenide, als Hydrate auskristallisieren, wurde bereits früher berichtet^{9).}

³⁾ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

4) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).

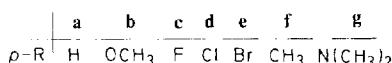
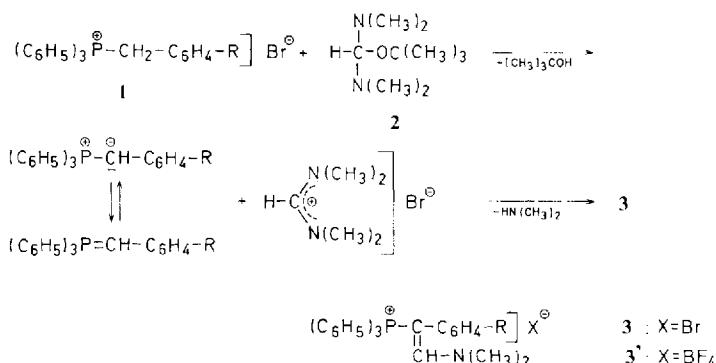
⁵⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, Chem. Ber. 97, 3397 (1964).

⁶⁾ H. Bredereck, G. Simchen und R. Wahl, Chem. Ber. **101**, 4048 (1968).

⁷⁾ H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Chem. Ber. **103**, 210 (1970).

⁸⁾ L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. **646**, 71 (1961), dort Zitat ¹⁴⁾, H. Hoffmann, Privatmitteilung.

⁹⁾ H. H. Sisler und N. L. Smith, J. Org. Chem. **26**, 4733 (1961).



In den Verbindungen **3b'** und **g'** konnte aus den NMR-Spektren (Tab. 1) die Lage der Vinylprotonen nicht eindeutig ermittelt werden. Bei allen Salzen fehlte die Aufspaltung des Signals der Dimethylamino-Gruppe, d.h. es liegen keine *cis-trans*-Isomerengemische vor; allerdings kann aufgrund der NMR-Spektren nicht entschieden werden, ob die Salze **3'** in der *cis*- oder *trans*-Form vorliegen.

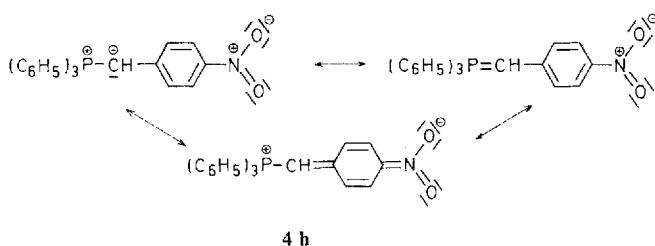
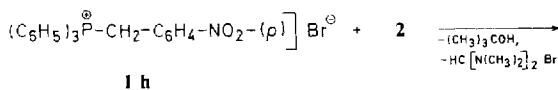
Tab. 1. NMR-Spektren der [α -(Dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborate **3'** (interner Standard TMS, in CDCl_3)

Substanz	Zuordnung	δ (ppm)	Anzahl der Protonen
3a'	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.78 s	6
	$>\text{C}=\text{CH}-$	6.66 d	1
3b'	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.76 s	6
	$-\text{OCH}_3$	3.73 s	3
3c'	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.80 s	6
	$>\text{C}=\text{CH}-$	6.69 d	1
3d'	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.79 s	6
	$>\text{C}=\text{CH}-$	6.67 d	1
3e'	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.80 s	6
	$>\text{C}=\text{CH}-$	6.68 d	1
3f'	$-\text{CH}_3$	2.30 s	3
	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.81 s	6
	$>\text{C}=\text{CH}-$	6.69 d	1
3g'	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.80 s	6
	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.91 s	6

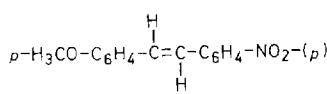
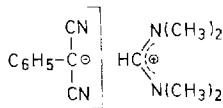
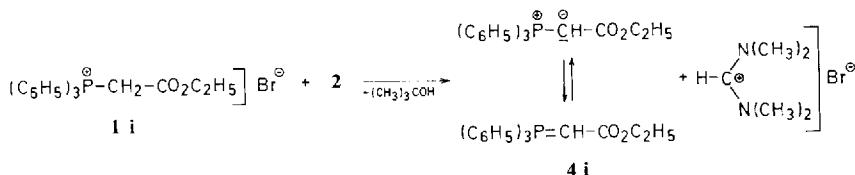
Bei den vorstehend beschriebenen Umsetzungen von **1** mit **2** beobachteten wir eine Verfärbung der Reaktionsgemische nach gelb bis orange oder rot. Daraus schließen wir, daß primär die Ylene entstehen, die mit dem Tetramethylformamidinium-bromid weiterreagieren unter Bildung der [α -(Dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-bromide **3**.

Eine Abhängigkeit der Reaktionsbereitschaft von Phosphor-Ylenen von den am α -Atom haftenden Liganden beschrieb bereits Schöllkopf⁴⁾. Er stellte fest, daß sie in dem Maße sinkt, in dem das Dublett noch in andere Resonanzbezirke einbezogen wird.

Bei der Umsetzung des (*p*-Nitrobenzyl)triphenylphosphonium-bromids (**1h**) mit **2** bleibt daher die Reaktion auf der Stufe des Ylens **4h** stehen.



Auch bei der Umsetzung von ($\ddot{\text{A}}$ thoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**1i**) mit **2** bei $140-150^\circ\text{C}$ erhielten wir das entsprechende Ylen **4i** neben Tetramethylformamidinium-bromid.

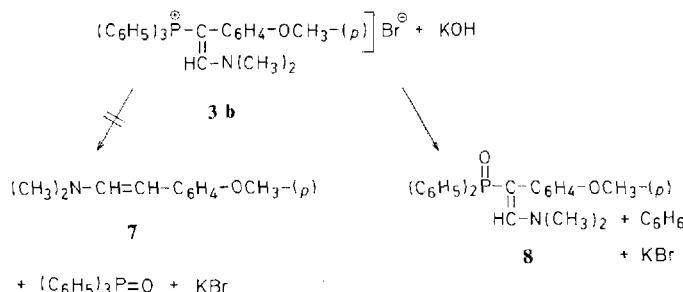


Eine Parallel hierzu beobachteten wir bereits bei der Umsetzung stark CH-acider Verbindungen mit einem tertiären CH-Atom mit **2⁷⁾**; z. B. isolierten wir nach der Einwirkung von **2** auf Phenylmalononitril das entsprechende Amidiniumsalz **5**.

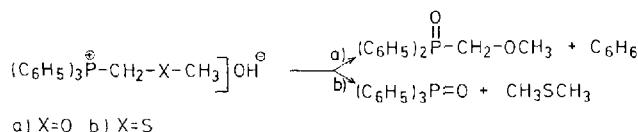
4h geht mühelos eine Wittig-Olefinierung mit Anisaldehyd zum gelben 4-Methoxy-4'-nitro-*trans*-stilben (**6**) ein.

Bei der Umsetzung von [α -(Dimethylaminomethylen)-4-methoxybenzyl]triphenylphosphonium-bromid (**3b**) mit 20proz. wässriger Kalilauge in der Wärme beobachteten wir nicht die erwartete Spaltung in Triphenylphosphinoxid und ω -(Dimethylamino)-4-methoxystyrol (**7**), sondern isolierten das [α -(Dimethylaminomethylen)-

4-methoxybenzyl]triphenylphosphinoxid (**8**), das unter Abspaltung von Benzol aus **3b** entstanden sein muß.



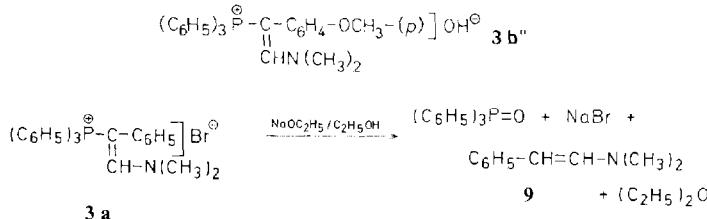
Über eine ähnliche Spaltung berichtete Schlosser¹⁰⁾ beim basischen Abbau des (Methoxy-methyl)triphenylphosphonium-hydroxids, wobei der Phenylrest als stabiliestes Anion abgespalten wird. Im Falle des (Methylthiomethyl)triphenylphosphonium-hydroxids jedoch, in dem an die Stelle des Sauerstoffs ein zur d-Orbital-Resonanz befähigtes Schwefel-Atom tritt, wird der aliphatische Rest als Anion stabilisiert und bevorzugt eliminiert.



Nach Fenton und Ingold¹¹⁾ löst sich bei der alkalischen Spaltung ungleich substituierter Phosphonium-Salze bevorzugt der elektronegativste Rest ab. Die Abspaltung des substituierten Restes wird nach Horner und Mitarbb.¹²⁾ erschwert, wenn der Substituent die Elektronendichte an der Haftstelle des Phosphors, verglichen mit dem unsubstituierten Phenylrest, erhöht.

Dies ist bei unserem Beispiel offensichtlich der Fall infolge der Wirkung der beiden Substituenten $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und OCH_3 . Es kommt zur Abspaltung des Phenylrestes als Benzol.

Bei der Einwirkung von Silberoxid auf eine wäßrige Lösung von **3b** trat keine Spaltung auf, sondern lediglich ein Austausch von Br^\ominus gegen OH^\ominus .



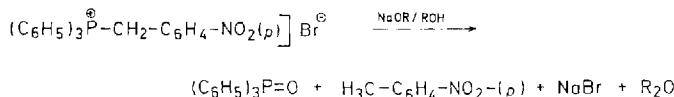
¹⁰⁾ M. Schlosser, Angew. Chem. 74, 291 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 266 (1962).

¹¹⁾ G. W. Fenton und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1929, 2342.

¹²⁾ L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).

Mit nucleophilen Agentien wie Alkoholen oder Dialkylamiden erfolgte keine Addition an die Vinylen-Bindung der Bromide **3**. Mit Natriumäthylat in absol. Äthanol erhielten wir aus **3a** ω -(Dimethylamino)styrol (**9**), Natriumbromid und Triphenylphosphinoxid.

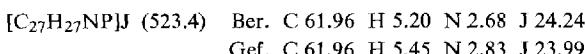
Die Reaktion verläuft offensichtlich analog der von *Grayson* und *Keough*¹³⁾ beschriebenen Spaltung von (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphonium-bromid mit Natriumalkoholat in Alkohol.



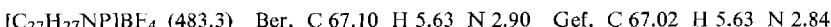
Eine der Wittig-Reaktion analoge β -Dimethylamino-olefinierung gelang uns mit den Phosphonium-Salzen **3** nicht.

Experimenteller Teil

(*p*-Dimethylaminobenzyl)triphenylphosphonium-jodid (**1g**): 24.2 g (0.2 mol) *N,N*-Dimethyl-anilin, 15.0 g (0.2 mol) 40proz. währ. Formalin, 52.4 g (0.2 mol) Triphenylphosphin, 33.2 g (0.2 mol) Kaliumjodid, 150 ml Chloroform, einige ml Wasser und 40.0 g Eisessig läßt man 3 Wochen unter gelegentlichem Umschütteln bei Raumtemp. stehen. Anschließend werden die grünlichen Kristalle abgesaugt, mit Wasser und danach mit Äther gewaschen (Ausb. 86.8 g, Schmp. 222°C). Nach weiteren 2 Wochen erhält man aus der Mutterlauge weitere 13.2 g (Schmp. 218–221°C). Die vereinigten Kristalle werden in Gegenwart von A-Kohle mehrmals aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 90.3 g (86%), Schmp. 225–227°C.



(*p*-Dimethylaminobenzyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**1g'**): 52.4 g (0.1 mol) des vorstehenden Jodids werden in wenig Methanol gelöst und mit 35.0 g Natriumtetrafluoroborat in Wasser versetzt; das ausgefallene Fluoroborat **1g'** wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und in Methanol wieder gelöst. Die Umsetzung wird drei- bis viermal wiederholt, bis das Filtrat des abgesaugten **1g'** Jodid-frei ist. Ausb. 27.2 g (56%), Zers.-P. 235.5–237.5°C (nach Trocknen über CaCl_2 und P_2O_5 i. Vak. bei 100°C). Zur Analyse wurde nochmals aus 65–70proz. währ. Äthanol umkristallisiert: farblose Blättchen vom Schmp. 236°C (Zers.), unlöslich in Chloroform.



Umsetzung der Phosphonium-Salze **1** mit dem Aminal-*tert*-butylester **2** zu [α -(Dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-bromiden (**3**) (Tab. 2).

Allgemeines: Die gut getrockneten Phosphonium-Salze werden mit *tert*-Butoxybis(dimethylamino)methan (**2**) im Molverhältnis 1:2 unter Feuchtigkeitsausschluß und Röhren erhitzt. Unter Verfärbung nach gelb bis orange oder rot erfolgt Lösung unter gleichzeitigem Abdestillieren von Dimethylamin und *tert*-Butylalkohol (kurze Vigreux-Kolonne). Nach Beendigung der Reaktion fällt beim Abkühlen teilweise schon das Produkt aus, teilweise muß noch überschüss. **2** i. Vak. abdestilliert werden. Viskose Reaktionsprodukte werden mit warmem Wasser verrieben und i. Vak. getrocknet.

¹³⁾ *M. Grayson* und *P. T. Keough*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3919 (1960).

Tab. 2. [α -(Dimethylaminomethylen)benzyl][triphenylphosphonium-bromide (**3**) und -tetrafluoroborate (**3'**). Darstellungsbedingungen und analytische Daten

Ausgangsprodukt	Reaktionszeit (min)	Reaktions- temp.	Produkt	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	C Analyse
							C H N Br
Benzyl- (1a)	30	140 – 150 °C	3a	88	233 – 235 °C	[C ₂₈ H ₂₇ NOP]Br (488.4)	Ber. 68.86 5.58 2.87 16.36
			3a'	79	185 – 187 °C	[C ₂₈ H ₂₇ NOP]BF ₄ (495.3)	Gef. 68.09 5.86 2.89 16.37
(4-Methoxy- benzyl)- (1b)	40	140 – 160 °C	3b · 4 H ₂ O	82	182 – 184 ^a °C (14)	[C ₂₉ H ₂₉ NOP]Br · 4 H ₂ O (590.5)	Ber. 58.99 6.32 2.37 13.53
			3b' · 1/2 H ₂ O		95 – 97 °C	[C ₂₉ H ₂₉ NOP]Br · 1/2 H ₂ O (527.4)	Gef. 58.92 7.27 2.64 13.56
(4-Fluor- benzyl) (1c)	50 – 60	180 – 190 °C	3c	71	210 – 213 °C	[C ₂₈ H ₂₆ FNP]Br (506.4)	Ber. 66.04 5.74 2.66 15.15
			3c'	85	200 – 202 °C	[C ₂₈ H ₂₆ FNP]BF ₄ (513.3)	Gef. 65.82 6.07 2.76 15.87
(4-Chlorbenzyl)- (1d)	35	150 °C	3d · 1/2 H ₂ O	82	239 – 242 °C	[C ₂₈ H ₂₆ CINP]Br · 1/2 H ₂ O (531.9)	Ber. 66.31 5.57 2.67
			3d'	96	230 – 231 °C	[C ₂₈ H ₂₆ CINP]BF ₄ (529.7)	Gef. 66.35 5.81 2.86
(4-Brombenzyl)- (1e)	40	140 – 145 °C	3e · 4 H ₂ O	84	64 – 67 °C	[C ₂₈ H ₂₆ BrNP]Br · 4 H ₂ O (639.4)	Ber. 66.41 5.18 2.77 15.78
			3e'	70	227 – 229 °C	[C ₂₈ H ₂₆ BrNP]BF ₄ (574.2)	Gef. 66.09 5.36 2.98 16.92
(4-Methylbenzyl)- (1f)	15 – 20	150 – 165 °C	3f	78	213 – 215 °C	[C ₂₉ H ₂₉ NP]Br (502.4)	Ber. 65.52 5.11 2.73
			3f'	58	170 – 172 °C	[C ₂₉ H ₂₉ NP]BF ₄ (509.3)	Gef. 65.30 5.07 2.96
(4-Dimethylamino- benzyl)triphenyl- phosphonium- tetrafluoroborat (1g)	20	155 – 165 °C	3g'	54	193 – 194 °C (Zers.)	[C ₃₀ H ₃₂ N ₂ P]BF ₄ (538.4)	Ber. 68.39 5.73 2.75
							Gef. 68.25 5.97 3.01
							Ber. 66.93 5.99 5.21
							Gef. 66.75 6.02 5.34

Umsetzung der Bromide 3 zu den Tetrafluoroboraten 3' (Tab. 2)

Allgemeines: Die Bromide 3 werden in Methanol oder Äthanol gelöst und mit währ. Natriumtetrafluorborat versetzt. Der sofort entstehende Niederschlag wird abgesaugt. In Alkohol wieder gelöst und erneut mit währ. Natriumtetrafluorborat-Lösung versetzt. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Filtrat des abgesaugten Tetrafluoroborats 3' Bromid-frei ist. Dann wird es mit Wasser gewaschen, umkristallisiert und bei 100°C über CaCl₂ i. Vak. getrocknet.

[α-(Dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-bromid (3a): Aus 43.4 g (0.1 mol) trockenem Benzyltriphenylphosphonium-bromid (1a)¹⁵⁾ und 34.8 g (0.2 mol) 2 erhält man nach 30 min. Erhitzen auf 140–150°C, Abkühlen, Waschen der gelben Kristallmasse mit Äther, Absaugen, Umfällen des Rohproduktes (46.3 g, Schmp. 219–223°C) aus Äthanol/Äther und Trocknen i. Vak. über CaCl₂ bei 100°C 43.0 g.

Tetrafluoroborat 3a': Aus 2.9 g (5.9 mmol) 3a in 10 ml Äthanol und jeweils 3.0 g NaBF₄ in 10 ml Wasser erhält man nach Waschen der Kristalle mit Wasser, zweimaligem Umkristallisieren aus währ. Äthanol und Trocknen 2.3 g.

[α-(Dimethylaminomethylen)-4-methoxybenzyl]triphenylphosphonium-bromid (3b): Aus 46.3 g (0.1 mol) trockenem (4-Methoxybenzyl)triphenylphosphonium-bromid (1b)¹⁶⁾ und 34.8 g (0.2 mol) 2 erhält man nach 40 min Reaktion bei 140–160°C und Abdestillieren des überschüss. 2 i. Vak. ein gelbrotes viskoses Reaktionsgemisch, das mit Wasser verrührt wird. Die blaßgelben Kristalle werden mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet (Ausb. 54.7 g, Schmp. 92–94°C) und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Nach zweitägigem Trocknen der hellgelben Blättchen bei Raumtemp. i. Vak. über P₂O₅ Ausb. 48.5 g Tetrahydrat, das nach Trocknen bei 100°C i. Vak. über P₂O₅ das Hemihydrat bildet.

Tetrafluoroborat 3b': Aus 3.0 g (5.1 mmol) 3b in wenig Äthanol und jeweils 3.0 g NaBF₄ in 10 ml Wasser erhält man nach Waschen der Kristalle mit Wasser, Umkristallisieren aus Wasser bzw. Äthanol/Äther und Trocknen 2.4 g.

[α-(Dimethylaminomethylen)-4-fluorbenzyl]triphenylphosphonium-bromid (3c): Aus 22.56 g (0.05 mol) (4-Fluorbenzyl)triphenylphosphonium-bromid (1c) und 17.4 g (0.1 mol) 2 erhält man nach 50–60 min Erhitzen auf 180–190°C (Ölbadtemp.), Abkühlen unter Rühren und anschließendem Verreiben des erstarrten Reaktionsproduktes mit Äther 23.65 g vom Schmp. 198–204°C, das zweimal aus Äthanol/Äther in Gegenwart von A-Kohle umkristallisiert wird, wobei die zuerst ausgeschiedenen orangefärbigen Schlieren verworfen werden. Ausb. nach Trocknen über CaCl₂ i. Vak. bei 100°C 18.1 g.

Tetrafluoroborat 3c': Aus 2.9 g (5.7 mmol) 3c in 10 ml Äther und jeweils 3.2 g NaBF₄ in 15 ml Wasser erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren der Kristalle aus währ. Äthanol, anschließend aus Äthanol und Trocknen 2.5 g farblose, allmählich sich hellgelb färbende Nadeln.

[4-Chlor-α-(dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-bromid (3d): Aus 46.8 g (0.1 mol) (4-Chlorbenzyl)triphenylphosphonium-bromid (1d)¹⁶⁾ und 34.8 g (0.2 mol) 2 erhält man nach 35 min Erhitzen auf 150°C und Abdestillieren des überschüss. 2 i. Vak. eine rotorangefarbene Masse, die beim Verreiben mit Wasser kristallin erstarrt (55.6 g), in Äthanol in Gegenwart von A-Kohle aufgekocht und aus Wasser umkristallisiert bzw. aus Äthanol/Äther umgefällt wird. Ausb. 43.9 g Hemihydrat.

¹⁵⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. **83**, 291 (1950).

¹⁶⁾ H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **634**, 1 (1959).

Tetrafluoroborat **3d':** Aus 3.0 g (5.63 mmol) **3d** in wenig Äthanol und jeweils 3.0 g NaBF₄ in wenig Wasser erhält man nach Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknen über CaCl₂ und P₂O₅ i. Vak. bei 50°C 2.85 g Nadeln.

[4-Brom-a-(dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-bromid (3e**):** Aus 51.2 g (0.1 mol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphonium-bromid (**1e**)¹⁶⁾ und 34.8 g (0.2 mol) **2** erhält man nach 40 min Reaktion bei 140–145°C und Erkalten des Reaktionsgemisches eine karamelfarbene Masse, die beim Verreiben mit Wasser fest wird. Nach Waschen mit Äther und zweitägigem Trocknen an der Luft gelangt man zu 58.4 g vom Schmp. 63–66°C, die zunächst aus währ. Dimethylamin-Lösung, anschließend zweimal aus Wasser umkristallisiert und über CaCl₂ i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 53.9 g Tetrahydrat.

Tetrafluoroborat **3e':** Aus 3.0 g (4.7 mmol) **3e**·4H₂O in 10 ml Äthanol und jeweils 3.25 g NaBF₄ in 10 ml Wasser erhält man nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol 1.9 g Kristalle.

[a-(Dimethylaminomethylen)-4-methylbenzyl]triphenylphosphonium-bromid (3f**):** Aus 22.4 g (0.05 mol) (4-Methylbenzyl)triphenylphosphonium-bromid (**1f**)¹⁶⁾ und 20.9 g (0.12 mol) **2** erhält man nach 15–20 min Reaktion bei 150–165°C und Abdestillieren des überschüss. **2** i. Vak. ein gelbrotes viskoses Produkt, das nach Zusatz von Wasser fest wird. Aus heißem Wasser kamen farblose Nadeln, die nach vorsichtigem Trocknen über CaCl₂ i. Vak. einen Umwandlungspunkt von 53–54°C zeigen, jedoch kein definiertes Hydrat darstellen. Nach Entwässern bei 100–120°C über CaCl₂ i. Vak. erhält man 19.5 g.

Tetrafluoroborat **3f':** Aus 3.0 g **3f** in 10 ml Äthanol und jeweils 3.4 g NaBF₄ in 10 ml Wasser erhält man nach Umkristallisieren der Kristalle aus währ. Äthanol (1:1) und Trocknen über P₂O₅ bei 100°C i. Vak. 1.75 g.

[4-Dimethylamino-a-(dimethylaminomethylen)benzyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (3g**):** Aus 9.66 g (0.02 mol) (4-Dimethylaminobenzyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**1g**) und 9.0 g (0.0517 mol) **2** erhält man nach 20 min bei 155–156°C und Abdestillieren des überschüss. **2** i. Vak. einen kristallinen Rückstand, der mit absol. Äther verrieben und gewaschen wird. Dieses Rohprodukt (6.1 g gelbe Kristalle) wird auf Ton abgepreßt (Zers.-P. 180–185°C) und aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 5.8 g.

(4-Nitrobenzyliden)triphenylphosphoran (4h**):** 18.51 g (0.387 mol) (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphonium-bromid (**1h**)¹⁵⁾, 14.0 g (0.081 mol) **2** und 40 ml absol. Benzol werden bei Raumtemp. zusammengegeben, wobei sofort Rotfärbung des Gemisches erfolgt. Nach 150 min Rühren bei 100°C (Badtemp.) wird heiß filtriert, das Filtrat bei möglichst niedriger Temp. am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand mit tiefstiedendem Petroläther gewaschen. Ausb. 11.1 g (73%), Zers.-P. 54°C (Lit.¹⁵⁾ >50°C).

4-Methoxy-4'-nitro-trans-stilben (6**):** 4.0 g (0.1 mol) **4h** und 1.36 g (0.01 mol) Anisaldehyd werden in 40 ml absol. Benzol 19 h unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Verfärbung der Lösung von rot nach gelb erfolgt. Nach Zugeben von tiefstiedendem Petroläther werden 2.8 g Rohprodukt abfiltriert. Aus wenig Äthanol 2.1 g (82%) gelbe Kristalle vom Schmp. 131–132°C (Lit.¹⁷⁾ 131–132.5°C).

(Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (4i**):** 42.9 g (0.1 mol) (Äthoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**1i**)¹⁸⁾ und 34.8 g (0.2 mol) **2** werden unter Rühren zusammengegeben und allmählich erwärmt. Bei 100°C erfolgt unter Gelbfärbung Lösung.

¹⁷⁾ R. Ketcham, D. Jambotkar und L. Matinelli, J. Org. Chem. **27**, 4666 (1962).

¹⁸⁾ G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955).

Nach 35 min Erhitzen auf 140–145°C unter Röhren und Abdestillieren von *tert*-Butylalkohol verfestigt sich beim Abkühlen unter Röhren die zurückbleibende orangefarbene viskose Masse bei 90–80°C. Nach Verreiben mit eiskaltem Äther und Absaugen erhält man 48.1 g.

Aus 5.0 g dieses Produktes erhält man nach Behandeln mit eiskaltem Aceton 1.5 g (80%) äußerst hygroskopische Nadeln an Tetramethylformamidinium-bromid vom Schmp. 115 bis 118°C nach Trocknen über KOH/CaCl₂.

[C₅H₁₃N₂]Br (181.1) Ber. C 33.17 H 7.24 N 15.47 Br 44.13
Gef. C 32.01 H 7.01 N 14.81 Br 43.73

Der nach Behandeln mit eiskaltem Aceton verbleibende Rückstand (3.5 g von 5.0 g) wird auf Ton gepreßt und aus Äther oder Essigsäure-äthylester mit tiefesied. Petroläther umgefällt. Ausb. 3.5 g (97%) **4i**, Schmp. nach wiederholtem Umfällen 124–125°C (Lit.¹⁹) 124–126°C.

[(a-(Dimethylaminomethylen)-4-methoxybenzyl)diphenylphosphinoxid] (8): 54.7 g (0.093 mol) **3b**-Tetrahydrat und 100 g 20 proz. wäßr. Kalilauge werden 20 min unter Rückfluß erhitzt, wobei Rotfärbung erfolgt. Nach Entfernen des größten Teils Wasser am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit Benzol versetzt, die benzolische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, auf 100–120 ml eingeeengt und mit tiefesied. Petroläther versetzt. Das sich zuerst abscheidende rote Öl wird verworfen, der Rückstand mit Äther verrieben und das hellgelbe Pulver (25.6 g vom Schmp. 159–160°C nach Waschen mit eiskaltem Äther) zweimal aus der Hülse mit absol. Äther heiß extrahiert. Ausb. 18.3 g (52%), Schmp. 164–165°C.

C₂₃H₂₄NO₂P (377.4) Ber. C 73.20 H 6.41 N 3.72 1OCH₃ 8.22
Gef. C 73.05 H 6.60 N 3.59 1OCH₃ 8.45

[(a-(Dimethylaminomethylen)-4-methoxybenzyl)triphenylphosphonium-hydroxid-Pentahydrat] (3b'): 18.0 g (30.5 mmol) **3b**, 8.0 g kurz auf Ton abgepreßtes Silberoxid und 50 ml Wasser werden verrührt und maximal auf 70°C erwärmt. Nach 1 h wird vom Silberbromid und unverbrauchtem Silberoxid abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand (14.0 g in Äther unlösliches und in Benzol nur sehr wenig lösliches Produkt, das sich an der Luft braun färbt) mit Äthanol in Gegenwart von A-Kohle aufgekocht. Nach Filtrieren wird die Lösung mit Äther bis zur Trübung versetzt; nach Kühlen werden die Kristalle abfiltriert, mit Äther gewaschen, 3–4 h über CaCl₂ i. Vak. getrocknet und mehrmals aus wenig Acetonitril mit Äther umgefällt. Nach Trocknen über KOH/Paraffin bei 40°C Ausb. 9.3 g (56%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 79–82°C.

[C₂₉H₂₉NOP]OH · 5H₂O (545.6) Ber. C 63.84 H 7.39 N 2.57 1OCH₃ 5.68
Gef. C 63.59 H 7.19 N 2.45 1OCH₃ 5.18

ω-(Dimethylamino)styrol (9): Zu der Lösung von 14.8 g (30.3 mmol) **3a** in 60 ml absol. Äthanol läßt man in 30 min unter Reinst-Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 0.7 g (30 mmol) Natrium in 40 ml absol. Äthanol tropfen, erhitzt 1 h unter Rückfluß, filtriert nach Abkühlen schnell vom Natriumbromid und engt das Filtrat ein. Der orangefarbene zähviskose Rückstand wird mit heißem Ligroin behandelt, wobei Triphenylphosphinoxid größtenteils ungelöst zurückbleibt; der gelöste Anteil kristallisiert bei –40°C aus der Ligroinlösung. Der ungelöste Triphenylphosphinoxid-Anteil wird nochmals mit heißem Ligroin behandelt (um eingeschlossenes **9** herauszulösen), die vereinigten Ligroin-Lösungen werden am Rotationsverdampfer eingeeengt, das zurückbleibende gelbrote Öl wird in Äther

¹⁹ A. Michaelis und H. v. Gimborn, Ber. Deut. Chem. Ges. 27, 272 (1894).

aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt und zunächst bei Normaldruck, dann i. Vak. destilliert. Ausb. 0.70 g (16%), Sdp. 120–121°C/11 Torr (Lit.²⁰⁾ Sdp. 105–110°C/20–22 Torr). Bei 100–120°C Badtemp. erfolgt größtenteils Polymerisation.

$C_{10}H_{13}N$ (147.2) Ber. C 81.59 H 8.90 N 9.51 Gef. C 80.85 H 8.83 N 9.95

²⁰⁾ *J. R. Geigy AG*, Brit. Pat. 832078 (1960) [C. A. **54**, 20877f (1960)].