

Pseudooxokohlenstoff-Anionen der Semidreiecksäure

Andreas Landau und Gunther Seitz*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 31. August 1990

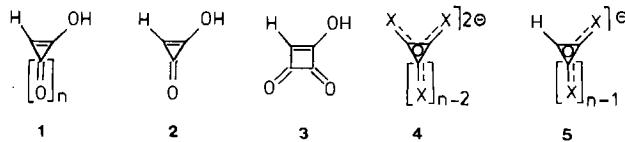
Key Words: Semideltic acid / Cyclopropenylium cations / Pseudooxocarbon anions / Semideltate anions

Pseudooxocarbon Anions of Semideltic Acid

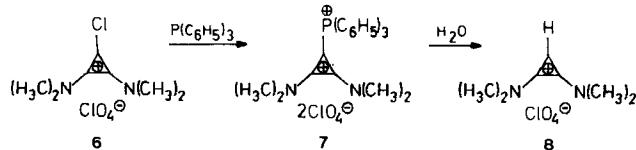
Novel pseudooxocarbon anions of semideltic acid (2) can easily be obtained by stepwise substitution of the dimethylamino groups of the cyclopropenium perchlorate 8. Treatment of 8 with cyanamide or malononitrile in the presence of triethylamine leads to the triafulvenes 9 and 13. Two cyanoimino groups are successfully introduced into the cyclopropenylium system by treating 9 with excess cyanamide/potassium ethoxide. Under the same conditions malononitrile reacts with 13

to yield the potassium salts 14 and 17. The thioamide 26 of semideltic acid is obtained by treating the triphenylphosphonium salt 24 with H_2S /pyridine and subsequent hydrolysis of the intermediate 25. With the anions of cyanamide or malononitrile ring-opening reaction of the cyclopropenylium system of 24 occurs to yield the push-pull phosphonium salts 28 and 29.

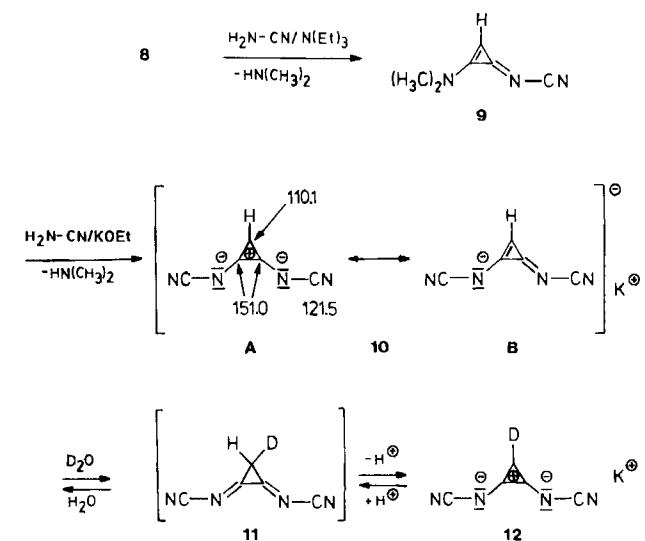
Semidreiecksäure (Hydroxycyclopropenon) (2) ist als erstes Glied der Serie von Semioxokohlenstoffsäuren mit der allgemeinen Formel 1 besonders interessant und wurde kürzlich erstmals als Photoprodukt der UV-Bestrahlung des nächst höheren Homologen, der Semiquadratsäure (3), in einer Argon-Matrix IR-spektroskopisch nachgewiesen¹⁾. Im Rahmen von Arbeiten über chemische und spektroskopische Eigenschaften von Pseudooxokohlenstoff-Dianionen des Typs 4 [X = S, NCN, C(CN)₂, etc.]²⁾ haben wir uns mit der Chemie von Vertretern der entsprechenden Semi-Verbindungen 5^{3,4)} beschäftigt und berichten hier über die Synthese bisher unbekannter Derivate der Semidreiecksäure.



Als Edukt zur Gewinnung neuer Pseudooxokohlenstoff-Derivate des Semideltats erschien uns das stabile Perchlorat des Cyclopropenium-Kations 8 besonders geeignet^{5,6)}. Es ist einerseits aus dem Chlorcyclopropenium-perchlorat 6 durch Redoxhydrolyse mit Triphenylphosphan/Wasser nach der Reaktionsfolge 6 → 7 → 8 unter milden Reaktionsbedingungen relativ leicht zugänglich⁷⁾, andererseits blieb das synthetische Potential dieses Semipseudooxokohlenstoff-Kations der C₃-Reihe bisher ungenutzt. Zudem ist das Vinamidinium-System in 8 entsprechend unseren Erfahrungen aus der Phenyl dreiecksäure-Reihe⁸⁻¹⁰⁾ zu nucleophilen Austauschreaktionen besonders gut geeignet.

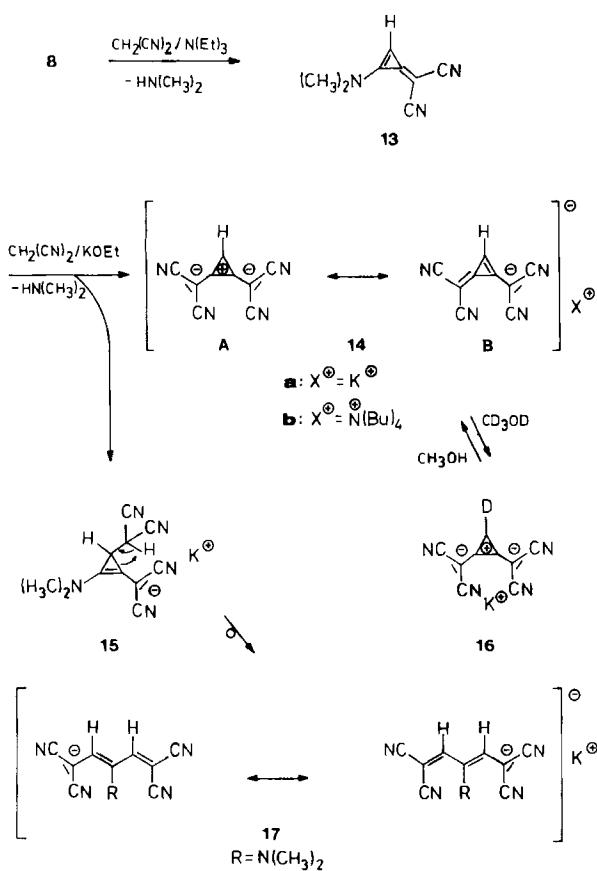


Mit dem Anion des Cyanamids lässt sich dementsprechend in brauchbaren Ausbeuten zunächst eine Amin-Funktion verdrängen unter Bildung des Azatriafulvens 9. In Gegenwart von Kaliummethanolat wird in einem nachfolgenden Reaktionsschritt auch die zweite Dimethylamin-Funktion substituiert. Dabei entsteht das Kalium-Salz des Semiimokohlenstoff-Anions 10, dessen spektroskopische und chemische Eigenschaften eine symmetrische Ladungsverteilung im Sinne von Grenzformel 10A anzeigen. Ein wichtiges Indiz für den Cyclopropenylium-Charakter des Dreirings von 10 ist der leichte und quantitative Austausch des ringständigen Protons durch Deuterium zu 12 beim Lösen von 10 in D₂O. In Analogie zu Befunden des H/D-Austausches an 8⁷⁾ dürfte auch hier ein Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus mit Cyclopropenyliden-Zwischenstufe auszuschließen sein. Plausibel erscheint vielmehr ein elektrophiler Angriff am Cyclopropenylium- π -System mit 11 als Zwi-



schenstufe, die spektroskopisch wegen zu geringer Stationärkonzentration jedoch nicht nachweisbar ist.

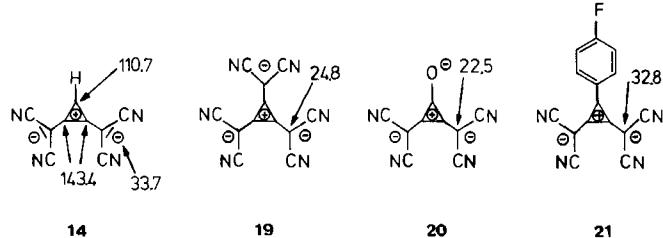
Die Umsetzung des Cyclopropenylum-Salzes **8** mit Malononitril/Triethylamin verläuft analog unter Bildung des „push-pull“-substituierten Cyclopropen-Derivates **13**. Die anschließende Reaktion von **13** mit Malononitril/Kaliumethanolat zeigt einen komplizierten Verlauf und führt zu zwei konstitutionell verschiedenen Kalium-Salzen wie **14a** und **17a**. Das Salz **14a** mit dem symmetrisch substituierten Semipseudooxokohlenstoff-Anion fällt in etwa 30proz. Ausbeute an und läßt sich nur sehr verlustreich vom Hauptreaktionsprodukt **17a** trennen. Die Trennung gelingt besser, wenn man die Kalium-Salze durch Kationenaustausch in die entsprechenden Tetrabutylammonium-Salze **14b** bzw. **17b** umwandelt. Nachteilig ist jedoch, daß bei der damit verbundenen Aufarbeitung **17a** zu einer Substanz mit bisher ungeklärter Konstitution reagiert.



Analog wie bei **10** läßt sich auch in **14a** ein reversibler H/D-Austausch erzielen. In deuteriertem Methanol als Lösungsmittel beobachtet man eine Gleichgewichtseinstellung **14a** \rightleftharpoons **16**. Dies wird aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ersichtlich, das Signale beider Anionen nebeneinander aufweist (s. Exp. Teil).

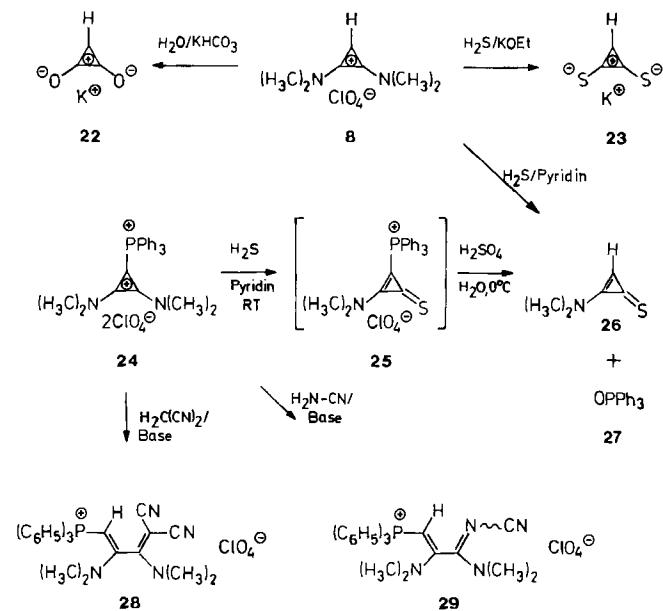
Die Grenzformeln **14A** \leftrightarrow **14B** machen sichtbar, daß die Cyclopropenylum-Strukturen im Sinne von **14A** (Analoges gilt für **10A**) mit aromatischem 3C-2π-Hückel-System wesentlich zur Stabilisierung der neuen Semideltate beitragen; eine hohe Beteiligung von **14A** am Grundzustand des An-

ions erklärt auch die extreme Hochfeldverschiebung der Signale für die exocyclischen Methylen-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum von **14a**, die bei $\delta = 33.7$ registriert werden. Ähnliche Phänomene beobachtet man bekanntlich auch bei anderen Pseudooxokohlenstoffen der C_3 -Serie wie **19**¹¹, **20**¹² und **21**⁸.



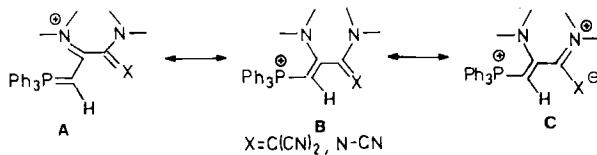
Die Bildung des Salzes **17a** mit symmetrischem Anion zeigt, daß der nucleophile Angriff des Malononitrils mit nur geringer Regioselektivität verläuft. Aus sterischen Gründen dürfte C-3 des Cyclopropen-Systems in **13** bevorzugtes Ziel des Nucleophils sein unter Bildung von **15** als nicht isolierbarer Zwischenstufe. Diese wandelt sich unter Öffnung des Dreirings und anschließender Wasserstoff-Verschiebung in das Kalium-Salz **17a** um, mit spannungsfreiem, sehr gut resonanzstabilisiertem Anion.

Weitere interessante Ziele unserer Untersuchungen in der Semidreiecksäure-Reihe wie die Synthese von Salzen des bisher unbekannten Semideltats **22** oder des ebenso attraktiven Thiosemideltats **23** konnten bisher nicht realisiert werden. Erfolgreicher war der Versuch, das vinyloge Thioamid **26** als Vorstufe zur Gewinnung von **23** herzustellen. Die Umsetzung von **8** mit Schwefelwasserstoff in Pyridin führt zwar zur Bildung des Cyclopropenthions, eine Reihe von auftretenden Nebenprodukten verhindern jedoch eine Reindarstellung. Deswegen wählten wir das (Triphenylphosphonio)-cyclopropenylum-diperchlorat **24** als weiteres Edukt, das mit H_2S in Pyridin unter Verdrängung einer Dimethylamin-Funktion zum nicht isolierten Salz **25** reagiert. Zugabe von



verdünnter Schwefelsäure führt zur Spaltung der C–P-Bindung in **25** unter Freisetzung von temperaturlabilem **26** und Triphenylphosphinoxid, die säulenchromatographisch an Kieselgel voneinander getrennt werden können.

Überraschenderweise verlaufen Umsetzungen von **24** mit Malononitril oder Cyanamid in Gegenwart von Triethylamin nicht unter Substitution auch nur *einer* der Dimethylamin-Funktionen. Vielmehr erfolgt Öffnung des Cyclopropen-Ringes und Bildung von Salzen wie **28** und **29** mit bisher unbekanntem kationischen „push-pull“-Butadien-System, dessen Grundzustand durch verschiedene mesomere Grenzformeln wie **A** ↔ **B** ↔ **C** charakterisiert ist.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der Farbwerke Hoechst AG und der BAYER AG für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Schmp.: Leitz-Heiztischmikroskop Hm-Lux. — IR: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. — NMR (TMS als interner Standard): Geräte T 60 und XL 100 der Fa. Varian sowie INM-FX 100 und GX 400 der Fa. Jeol. — MS: Geräte Vacuum Generators 7070 (70 eV).

1-Chlor-2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenylum-perchlorat (6). — a) *Gewinnung der Vorstufe 1-Chlor-2,3-bis(dimethylamino)-cyclopropenylum-chlorid:* 7.0 g (50 mmol) Bis(dimethylamino)cyclopropenon¹³ werden unter Kühlung auf 0°C vorsichtig mit 14 ml (160 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Dabei beobachtet man heftige Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch läßt man 15 min bei Raumtemp. stehen, dann wird überschüssiges Oxalylchlorid bei 50°C i. Vak. zunächst im Rotationsverdampfer, anschließend mit der Ölspalte entfernt. Der braune, kristalline, hygroskopische Feststoff wird durch Umfällung aus Dichlormethan/Diethylether gereinigt; Ausb. 7.9 g (81%) farblose, an der Luft zerfließende Kristalle vom Schmp. 80°C, für die keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden konnte. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹, 1930, 1630, 1620. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.43 (s, 6H, NCH₃), 3.33 (s, 6H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.3 (C-2/C-3), 91.4 (C-1), 42.5 (NCH₃), 41.7 (NCH₃).

b) *Zur Erhöhung der Lagerstabilität wird das Cyclopropenylum-chlorid in das Perchlorat **6** übergeführt:* Eine Lösung von 5.6 g (25 mmol) Magnesiumperchlorat in 70 ml Acetonitril wird unter Umschwenken zu einer Lösung von 9.9 g (50 mmol) des Cyclopropenylum-chlorids in 100 ml Acetonitril gegeben. Es beginnt sofort eine Ausfällung von Magnesiumchlorid. Zur Vervollständigung wird das Reaktionsgemisch bei 5°C im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird das Magnesiumchlorid abfiltriert, der Filterrückstand mehrmals mit Acetonitril gewaschen, die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer eingeengt, und der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 10 g (77%) farblose Nadeln vom Schmp. 125°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹, 2970, 2930, 1940, 1630, 1090 (br). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.30 (s, 6H, NCH₃), 3.27 (s, 6H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 135.9

(C-2/C-3), 92.6 (C-1), 42.4 (NCH₃), 41.7 (NCH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 159 (10) [M⁺].

C₇H₁₂Cl₂N₂O₄ (259.1) Ber. C 32.45 H 4.67 N 10.81
Gef. C 32.50 H 4.69 N 10.64

1,2-Bis(dimethylamino)-3-(triphenylphosphonio)cyclopropenylum-diperchlorat (7): Eine Lösung von 10.0 g (39 mmol) **6** und 10.1 g (39 mmol) Triphenylphosphoran in 150 ml Acetonitril läßt man 24 h bei Raumtemp. reagieren. Man versetzt das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 7.00 g (49 mmol) 70proz. Perchlorsäure, gibt zur Trocknung Magnesiumsulfat zu, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende braungelbe, zähe Öl wird in möglichst wenig getrocknetem Dichlormethan gelöst; dabei fällt das Produkt in Form von farblosen Kristallen aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Lösung 2 h bei 5°C aufbewahrt. Die analysenreinen Kristalle werden abgesaugt, mehrmals mit wenig Dichlormethan gewaschen und getrocknet; Ausb. 17.4 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 140°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 3010, 2980, 2930, 1900, 1640, 1580, 1085 (br). — ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 8.20–7.73 (m, 15H, Aromaten-H), 3.47 (s, 6H, NCH₃), 2.93 (s, 6H, NCH₃).

1,2-Bis(dimethylamino)cyclopropenylum-perchlorat (8): 5.3 g (9 mmol) **7** werden in 100 ml Dichlormethan suspendiert. Das nach Zugabe von 50 ml Wasser gebildete Zweiphasensystem wird 4 h ultrabeschallt und gleichzeitig durch einen KPG-Rührer intensiv gerührt. Anschließend wird die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase fünfmal mit Wasser extrahiert; die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Diethylether gewaschen und anschließend bei 40°C im Rotationsverdampfer eingeengt. Der ölige Rückstand wird in 10 ml getrocknetem Methanol aufgenommen und die nach Filtration gewonnene Methanol-Lösung 24 h über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Nach Abfiltrieren des Molekularsiebes wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Als Rückstand erhält man ein hellgelbes Öl, das i. Vak. von Methanol-Resten befreit — nach kurzer Lagerung kristallisiert. Eine weitere Reinigung durch Umkristallisation oder Umfällung erwies sich als nicht durchführbar; Ausb. 1.9 g (93%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 70–80°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140 cm⁻¹, 2960, 2930, 1900, 1610, 1090 (br). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.32 (s, 1H, Dreiring-H), 3.39 (s, 6H, NCH₃), 3.33 (s, 6H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 139.5 (C-1/C-2), 96.6 (C-3), 42.6 (NCH₃), 41.5 (NCH₃).

3-Cyaninino-1-(dimethylamino)cyclopropen (9): Zu einer Suspension von 0.50 g (2.2 mmol) **8** in 25 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man unter Argon 0.10 g (2.4 mmol) Cyanamid und tropft eine Lösung von 0.25 g (2.4 mmol) Triethylamin in 20 ml getrocknetem Dichlormethan hinzu. Anschließend erhitzt man 2 h zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Wasser versetzt, geschüttelt, die wäßrige Phase abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene dunkelbraune, ölige Rückstand wird zur weiteren Reinigung durch eine kurze Kieselgelsäule (10 × 2 cm) filtriert [Fließmittel: Ethanol/Essigsäure-ethylester (1:3)]. Das nach Entfernen des Eluens erhaltene hellgelbe Öl kristallisiert nach längerer Lagerung teilweise. Eine weitere Reinigung durch Destillation im Kugelrohr bei 140°C/10⁻³ Torr ist sehr verlustreich. Das farblose Destillat erstarrt zu farblosen Kristallen; Ausb. 133 mg (49%), Schmp. 62°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹, 2920, 2170, 1870. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.65 (s, 1H, Dreiring-H), 3.47 (s, 3H, NCH₃), 3.33 (s, 3H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CD₃NO₂, Meßtemperatur +85°C): δ = 146.85 (C-1), 146.47 (C-3), 122.4 (CN), 100.5 (C-2), 43.3 (NCH₃), 40.8 (NCH₃). — MS (70 eV, 50°C): m/z (%) = 121 (58) [M⁺], 106 (100) [M⁺ – CH₃].

C₆H₇N₃ (121.14) Ber. 121.063992 Gef. 121.063250 (MS)

Kalium-[1,2-bis(cyanimino)cyclopropanid] (10): Zu einer Lösung von 400 mg (3.3 mmol) **9** in 20 ml getrocknetem Ethanol gibt man unter Argon 140 mg (3.3 mmol) Cyanamid und läßt 22 ml einer 0.15 M ethanolischen Kaliummethanolat-Lösung bei Raumtemp. zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei Raumtemp. gerührt, im Rotationsverdampfer auf ein Viertel seines Volumens eingeengt, das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Dichthylether ausgefällt und abgesaugt. Der Rückstand wird in Aceton gelöst, ungelöste Bestandteile werden durch Absaugen entfernt, das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand aus wenig trockenem Ethanol umkristallisiert; Ausb. 240 mg (47%) hellbeiges Pulver vom Schmp. 223°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 2210, 2200, 2180, 2130, 1820. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.17 (s). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 151.0 (C-1/C-2), 121.5 (CN), 110.1 (C-3).

¹³C-NMR von **12**: (D₂O, Meßtemperatur + 90°C): δ = 152.9 (C-1/C-2), 124.9 (CN), 114.9 (t, C-3, J = 34.7 Hz).

C₅HKN₄ · 0.2 H₂O (120.69) Ber. C 37.58 H 0.88 N 35.06
Gef. C 37.53 H 0.81 N 35.32

1-(Dimethylamino)-3-(dicyanmethylen)cyclopropen (13): Zu einer Suspension von 3.00 g (13 mmol) **8** in 150 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man unter Inertgas 0.88 g (13 mmol) Malonsäuredinitril und tropft eine Lösung von 1.35 g (13 mmol) Triethylamin in 20 ml getrocknetem Dichlormethan hinzu. Anschließend erhitzt man 0.5 h zum Sieden, fügt 30 ml Wasser hinzu, schüttelt, trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert sie dreimal mit je 20 ml Dichlormethan und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der braune, kristalline Rückstand wird in 2 ml eines Gemisches aus Essigsäure-ethylester und Aceton (9:1) suspendiert, Unlösliches abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man isoliert 0.64 g **13** in Form eines hellbeigen, feinkristallinen Pulvers. Die Mutterlauge wird erneut eingeengt, der feste Rückstand in wenig Essigsäure-ethylester suspendiert, abgesaugt und gewaschen. Man isoliert weitere 0.22 g leicht verunreinigtes **13** in Form eines braunbeigen, feinkristallinen Pulvers. Analysenreines **13** kann durch verlustreiches Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methanol gewonnen werden; Ausb. 0.86 g (44%) beiges Pulver vom Schmp. 169°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3120 cm⁻¹, 2200, 2180, 1865. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.93 (s, 1 H, Dreiring-H), 3.37 (s, 3 H, NCH₃), 3.23 (s, 3 H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.40 (C-1), 138.82 (C-3), 118.34 (CN), 117.07 (CN), 99.92 (C-2), 42.19 (NCH₃), 41.31 (NCH₃), 35.11 [C(CN)₂]. — MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 145 (21) [M⁺], 130 (40) [M⁺ - CH₃].

C₈H₇N₃ (145.17) Ber. C 66.19 H 4.86 N 28.95
Gef. C 66.04 H 4.89 N 28.66

Kalium-[1,2-bis(dicyanmethylen)cyclopropanid] (14a): Zu einer Suspension von 275 mg (1.9 mmol) **13** in 30 ml getrocknetem Ethanol gibt man unter Argon 140 mg (2.1 mmol) Malonsäuredinitril, tropft bei 0°C 12 ml einer 0.2 M ethanolischen Kaliummethanolat-Lösung langsam zu, läßt 2.5 h bei 0°C, anschließend noch 4.5 h bei Raumtemp. reagieren und engt danach im Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Der rotviolette, kristalline Rückstand wird in wenig heißem Methanol gelöst und die nach Abkühlung der Lösung ausgesallene geringe Menge an **14a** abgesaugt. Das ockergelbe Pulver wird mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Das dunkelrote Filtrat enthält neben weiterem **14a** das ringoffene Produkt **17a**. Eine quantitative Fällung von **14a** kann nicht erreicht werden. Die chromatographische Trennung von **14a** und **17a** gelingt nicht. Daher kann auf diesem Wege die Gesamtausbeute an **14a** nicht ermittelt werden. Die Separierung der beiden Salze gelingt über die unten beschriebene Umsalzung zu **14b**; Ausb. 30 mg (8%) **14a** als ockergelbes Pulver vom Schmp. 220°C (Zers.). — IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3140 cm⁻¹, 2220, 2210, 2190, 1810, 1600, 1450, 1280, 1160, 970, 735. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.40 (s). — ¹³C-NMR (CD₃OD): **14a** und **16** liegen nebeneinander im Gleichgewicht vor, so daß zwei Sätze von Signalen registriert werden (^d) Signalsatz von **16**. — ^h) Signalsatz von **14a**: δ = 143.5^d (C-1/C-2) 143.4^h (C-1/C-2), 119.8^{d/h} (CN), 119.3^{d/h} (CN), 110.7^h (C-3), 110.5^d (t, C-3, J = 37.0 Hz), 33.8^d [C(CN)₂], 33.7^h [C(CN)].

Tetrabutylammonium-[1,2-bis(dicyanmethylen)cyclopropanid] (14b): Das bei obiger Umsetzung gewonnene rotviolette Rohprodukt wird in Wasser gelöst und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden verworfen, die wäßrige wird mit einer wäßrigen Tetrabutylammonium-bromid-Lösung versetzt. Es entsteht ein sehr feiner, nicht absaugbarer Niederschlag der Salze **14b** und **17b**. Beide werden durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform vollständig aus der wäßrigen Phase extrahiert, die vereinigten organischen Phasen nach Trocknen mit Magnesiumsulfat eingeengt, und der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule [20 × 2.5 cm, Methanol/Essigsäure-ethylester (1:4)] chromatographiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand (545 mg) wird in Chloroform gelöst und die Lösung so oft mit 7proz. Salzsäure extrahiert, bis die organische Phase nicht mehr rot ist. Man trennt die organische Phase ab und wäscht sie viermal mit je 20 ml Wasser, trocknet sie mit Magnesiumsulfat und filtriert. Der nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibende kristalline Rückstand besteht aus 200 mg **14b**. **17b** hat sich in der wäßrigen Phase zu einer Substanz ungeklärter Konstitution umgewandelt¹⁴⁾. Die ursprünglich im Gemisch enthaltene Menge an **17a** kann durch Subtraktion der isolierten Menge an **14b** von der Gesamtmasse des säulenchromatographisch gereinigten Gemisches ermittelt werden; sie beträgt 345 mg (40%). Zur Gewinnung von analysenreinem **14b** wird eine präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit einem Chromatotron-Gerät durchgeführt [Eluens: Essigsäureethylester/Methanol (97:3)]. Das Produkt befindet sich in der Zone, die bei λ = 254 nm die stärkste Fluoreszenzlösung zeigt. Nach Entfernung des Eluens erhält man 200 mg (36%) eines ockergelben Pulvers vom Schmp. 117°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140 cm⁻¹, 2960, 2930, 2880, 2210, 2200, 1815, 1490, 1440, 1150.

C₂₅H₃₇N₅ (407.61) Ber. C 73.67 H 9.15 N 17.18
Gef. C 73.52 H 9.00 N 17.30

Kalium-[1,1,5,5-tetracyan-3-(dimethylamino)pentadienid] (17a): Die nach Abtrennung von **14a** erhaltene rote Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockne eingeengt, der rote feste Rückstand in 3 ml Methanol gelöst und an 10 g Kieselgel zur Trockensäulenchromatographie adsorbiert. Nach Entfernung des im Adsorbat enthaltenen Methanols wird das getrocknete Adsorbat auf eine Trockensäule (30 × 2.5 cm) aufgebracht. Die Entwicklung der Säule erfolgt mit Essigsäure-ethylester. Die breite rote Zone enthält in ihrer dunkelroten vorderen Hälfte das ungetrennte Gemisch aus **14a** und **17a**. Die hellrote hintere Zonenhälfte mit reinem **17a** wird herausgeschnitten und das Sorbens bis zur Entfärbung mit Methanol extrahiert. Das Lösungsmittel der filtrierten Extraktionslösung wird im Rotationsverdampfer entfernt und das dunkelrote Pulver charakterisiert. Da auf diesem Wege nur ein Teil des entstandenen **17a** isoliert wird, ist hier keine Ausbeute angegeben; Schmp. > 250°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2180 cm⁻¹, 1460, 1325, 1240, 1155, 1125, 930, 900, 685, 670, 620. — ¹H-NMR (D₂O): δ = 7.05 (s, 2 H, Vinyl-H), 2.57 (s, 6 H, NCH₃). — ¹³C-NMR (D₂O): δ = 157.6 (C-2/C-4), 133.2 (C-3), 122.8 (CN), 52.0 (C-1/C-5), 43.4 (NCH₃).

Tetrabutylammonium-[1,1,5,5-tetracyan-3-(dimethylamino)pentadienid] (17b): Da für **17a** keine korrekte Elementaranalyse erhältlich war, wurde es in das Tetrabutylammonium-Salz **17b** über-

geführt. Eine Lösung von 220 mg (0.9 mmol) des nach Trockensäulenchromatographie gewonnenen **17a** in 10 ml Wasser versetzt man mit einer Lösung von 285 mg (0.9 mmol) Tetrabutylammonium-bromid in 10 ml Wasser. Die wäßrige Lösung wird dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der kristalline Rückstand mit Essigsäure-ethylester durch eine kurze Kieselgelsäule (10 × 2.5 cm) filtriert. Das Eluat wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand in wenig Methanol gelöst. Der bei Zugabe von Wasser ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 270 mg (68%) eines orangefarbenen Pulvers vom Schmp. 122°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2920, 2860, 2770, 2180, 2170, 1495, 1335, 1240, 1145, 930, 670.

$C_{27}H_{44}N_6 \cdot 0.25 H_2O$ (457.20) Ber. C 70.93 H 9.81 N 18.56
Gef. C 70.95 H 9.93 N 18.69

2-(Dimethylamino)-2-cyclopropenthion (26): In 30 ml getrocknetes Pyridin leitet man bei Raumtemp. 15 min trockenen Schwefelwasserstoff ein, kühlt die Lösung auf 0°C ab und tropft bei dieser Temperatur eine Lösung von 5.00 g (8.5 mmol) **24** in 70 ml getrocknetem Methanol zu. Anschließend leitet man bei Raumtemp. 30 min Schwefelwasserstoff ein, lässt das Reaktionsgemisch 1.5 h bei Raumtemp. reagieren, kühlt dann auf 0°C ab, versetzt mit 100 ml eiskaltem Wasser und tropft bei dieser Temperatur langsam 40proz. Schwefelsäure zu, bis die Lösung pH = 3 erreicht hat. Nach Zugabe von weiteren 200 ml Wasser wird der beim Ansäuern ausgefallene hellgelbe Niederschlag abfiltriert, das Filtrat viermal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, und nach Filtration wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Temperatur < 35°C) entfernt. Das als dunkelbrauner Rückstand erhaltene Öl wird säulenchromatographisch an einer Kieselgelsäule (40 × 2.5 cm, Elutionsmittel Dichlormethan) getrennt. Die erste Fraktion besteht aus Triphenylphosphanoxid, das nachfolgende hellbraune Eluat enthält **26**. Nach Entfernen des Solvens gewinnt man 0.54 g (56%) eines tcmpcraturlabilen, beigefarbenen Pulvers vom Schmp. 76°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2980, 2940, 2910, 1785, 1370, 1225, 1050, 960. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.27 (s, 1 H, Dreiring-H), 3.37 (s, 3 H, NCH₃), 3.19 (s, 3 H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.8 (C-1), 154.2 (C-2), 116.6 (C-3), 40.7 (NCH₃), 40.6 (NCH₃). — MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 113 (100) [M⁺], 98 (88) [M⁺ - CH₃].

C_5H_7NS (113.18) Ber. 113.029918 Gef. 113.028308 (MS)

[4,4-Dicyan-2,3-bis(dimethylamino)-1,3-butadienyl]triphenylphosphonium-perchlorat (28): Zu einer Suspension von 2.00 g (3.4 mmol) **24** in 30 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man unter Inertgas 0.20 g (3.0 mmol) Malonsäuredinitril und lässt bei Raumtemp. eine Lösung von 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin in 20 ml getrocknetem Dichlormethan zutropfen. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der feste Rückstand in 5 ml Methanol suspendiert und der unlösliche Anteil abgesaugt. Nach Trocknung erhält man 1.45 g (77%) farbloses, feinkristallines Pulver vom Schmp. 295°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140 cm, 3120, 2920, 2880, 2200, 2180, 1575, 1555, 1090, 1020. — ¹H-NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 8.43 – 7.83 (m, 15H, Aromaten-H), 5.37 (d, 1 H, Vinyl-H, J = 4 Hz), 3.57 (s, 3 H, NCH₃), 3.30 (s, 3 H, NCH₃), 3.23 (s, 3 H, NCH₃), 3.00 (s, 3 H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 160.4 (d, C-3, $^3J_{CP}$ = 3.82 Hz), 159.2 (d, C-2, $^2J_{CP}$ = 12.21 Hz), 136.2 (d, C-p, $^4J_{CP}$ = 3.05 Hz), 135.3 (d, 2 C-o', $^2J_{CP}$ = 10.68 Hz),

131.2 (d, 2 C-m, $^3J_{CP}$ = 12.97 Hz), 122.8 (d, C-i, $^1J_{CP}$ = 92.31 Hz), 117.6 (CN), 116.2 (CN), 63.50 (d, C-1, $^1J_{CP}$ = 119.65 Hz), 54.2 (C-4), 45.0 (NCH₃), 41.6 (NCH₃), 41.1 (NCH₃).

$C_{28}H_{28}ClN_4PO_4$ (550.99) Ber. C 61.04 H 5.12 N 10.17
Gef. C 60.82 H 5.15 N 10.20

[3-(Cyanimino)-2,3-bis(dimethylamino)-1-propenyl]triphenylphosphonium-perchlorat (29): Zu einer Suspension von 2.00 g (3.4 mmol) **24** in 30 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man unter Inertgas 0.15 g (3.6 mmol) Cyanamid und lässt bei Raumtemp. eine Lösung von 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin in 20 ml getrocknetem Dichlormethan zutropfen. Nach 8 h wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in 5 ml Methanol aufgenommen. Die aus der Lösung ausfallenden farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.44 g (24%), Schmp. 265°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2910 cm⁻¹, 2180, 1600, 1570, 1550, 1090. — ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.87 – 7.81 (m, 9 H, Aromaten-H), 7.75 – 7.70 (m, 6 H, Aromaten-H), 5.15 (d, 1 H, Vinyl-H, J = 4.03 Hz), 3.32 (s, 3 H, NCH₃), 2.94 (s, 3 H, NCH₃), 2.89 (s, 3 H, NCH₃), 2.31 (s, 3 H, NCH₃). — ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 164.5 (d, C-3, $^3J_{CP}$ = 3.81 Hz), 158.6 (d, C-2, $^2J_{CP}$ = 13.73 Hz), 136.0 (d, C-p, $^4J_{CP}$ = 3.05 Hz), 135.4 (d, 2 C-o, $^2J_{CP}$ = 10.58 Hz), 131.1 (d, 2 C-m, $^3J_{CP}$ = 12.97 Hz), 122.8 (d, C-i, $^1J_{CP}$ = 93.08 Hz), 117.0 (CN), 62.2 (d, C-1, $^1J_{CP}$ = 120.54 Hz), 41.2 (NCH₃), 40.6 (NCH₃), 40.5 (NCH₃), 37.7 (NCH₃).

$C_{26}H_{28}ClN_4PO_4$ (526.97) Ber. C 59.26 H 5.36 N 10.63
Gef. C 59.03 H 5.40 N 10.61

CAS-Registry-Nummern

6: 74507-77-0 / 7: 70288-00-5 / 8: 130380-25-5 / 9: 130380-13-1 / 10: 130380-14-2 / 13: 130380-17-5 / 14a: 130380-18-6 / 14b: 130380-10-8 / 15a: 130380-19-7 / 17a: 130380-21-1 / 17b: 130380-12-0 / 26: 130380-20-0 / 28: 130380-23-3 / 29: 130380-16-4 / Bis(dimethylamino)cyclopropenon: 50338-18-6 / 1-Chlor-2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenylum-chlorid: 70287-96-6

- ¹ R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 181.
- ² Neuere Zusammenfassungen: G. Seitz, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **43** (1989) 311; A. H. Schmidt, *Janssen Chim. Acta* **4** (1986) 3.
- ³ Neuere Zusammenfassungen: D. Bellus, H. P. Fischer in *Advances in Pesticide Science* (H. Geissbühler, Ed.), S. 373, Pergamon Press, Oxford 1979; H. D. Scharf, H. Frauenrath in *Oxocarbons* (R. West, Ed.), Kap. 6, S. 101, Academic Press, New York 1980; D. Bellus in *Oxocarbons* (R. West, Ed.), Kap. 9, S. 169, Academic Press, New York 1980.
- ⁴ A. H. Schmidt, M. Debo, B. Wehner, *Synthesis* **1990**, 237 und dort zit. Lit.
- ⁵ R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, *Angew. Chem.* **91** (1979) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 472 und dort zit. Lit.
- ⁶ Zusammenfassungen: Z. Yoshida, *Fortschr. Chem. Forsch.* **40** (1973) 47; *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1059; Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 139.
- ⁷ R. Weiss, C. Priesner, *Angew. Chem.* **90** (1978) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 445.
- ⁸ A. Landau, G. Offermann, G. Seitz, *Synthesis* **1984**, 686.
- ⁹ G. Arndt, G. Seitz, T. Kämpchen, *Chem. Ber.* **114** (1981) 660; G. Seitz, G. Arndt, *Synthesis* **1976**, 692.
- ¹⁰ G. Seitz, G. Kaiser, *Chem.-Ztg.* **105** (1981) 60.
- ¹¹ T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 610.
- ¹² B. Gerecht, G. Offermann, G. Seitz, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 185.
- ¹³ C. Wilcox, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3241.
- ¹⁴ A. Landau, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1988.

[293/90]