

Phosphororganische Verbindungen 5. Mitt.:¹

Zur Umsetzung von Alkylenphosphoranen mit
Tetracyanäthylen (Merocyaninartige Verbindungen)

Von

E. Zbiral

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. September 1965)

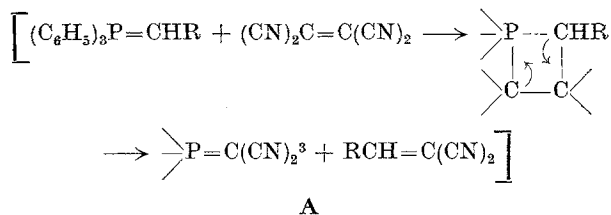
Alkylenphosphorane des allgemeinen Typs $(Ar)_3P=CHR$ reagieren mit Tetracyanäthylen unter Bildung der entsprechenden Tricyanvinyl-alkylenphosphorane $(Ar)_3P=C(R)-C(CN)=C(CN)_2$. Die Ausbeute nimmt mit steigenden Elektronenacceptoreigenschaften des Restes R zu. Eine nähere Betrachtung der Tricyanvinyl-alkylenphosphorane zeigt, daß es sich hier um Verbindungen handelt, welche jeweils eine auxochrome und eine antiauxochrome Gruppierung im Molekül in der Anordnung enthalten, wie sie bei merocyaninartigen Molekeln vorliegt. Die genannte Verbindungsklasse zeigt eine hohe Absorption zwischen 404 und 416 m μ ($\log \epsilon \sim 4,2$). Die Verbindung III (R = C₆H₅) geht im alkalischen Milieu unter Aufnahme von 1 H₂O in ein sich von einem Pyrrolon ableitendes neues orange gefärbtes Alkylenphosphoran III a über, welches wieder als eine merocyaninartige Verbindung angesehen werden kann ($\lambda_{Max} = 455 m\mu$, $\log \epsilon = 4,10$). III a stellt eine gegenüber hydrolytischen Einflüssen äußerst stabile Molekel dar.

Alkylene phosphoranes of the general type $(Ar)_3P=CHR$ react with tetracyanoethylene to form the corresponding tricyanovinylalkylene phosphoranes $(Ar)_3P=C(R)-C(CN)=C(CN)_2$. The yield improves with increasing electron acceptor properties of the group R. Closer consideration of the tricyanovinyl alkylene phosphoranes reveals that these compounds are such, that each contains an auxochromic and an anti-auxochromic group in the molecule, so situated as they occur in merocyanic type molecules. The class of compounds named absorb strongly between $\lambda_{Max} = 404$ and $416 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,20$). The compound III (R = C₆H₅) takes up one H₂O in alkaline medium and is trans-

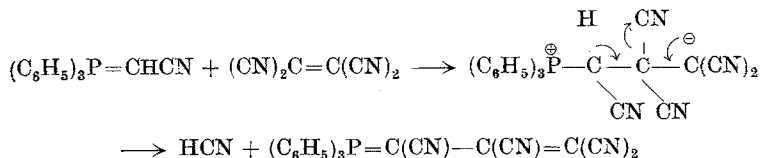
¹ 4. Mitt.: E. Zbiral, Tetrahedron Letters 1965, 1483.

formed into a new orange alkylene phosphorane III a, related to a pyrrolone. This, too, can be regarded as a merocyanic type compound ($\lambda_{\text{Max}} = 455 \text{ m}\mu$). III a is extremely resistant to hydrolysis.

Das Ergebnis früherer Arbeiten² ließ die Frage untersuchenswert erscheinen, ob etwa die hoch elektrophile >C=C< -Bindung des Tetracyanäthylens, analog zur >CO -Bindung bei der *Wittig*-Reaktion, über einen Vierring hinweg aufgespalten werden könne, entsprechend nachstehendem Schema.



Auf Grund der Untersuchungen von *Horner* und *Ödiger*³ ist bekannt, daß die Verbindung A eine stabile Molekel darstellt. Für einen Zerfall eines vorgängig zu bildenden 4-Ringes in der eben formulierten Weise bestanden also durchaus Chancen. Es ließen sich jedoch keine Anzeichen für den Ablauf einer derartigen Reaktion feststellen. An Stelle dessen isolierte man Tricyanvinyl-alkylenphosphorane $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, für die man nachstehenden Reaktionsablauf formulieren kann^{3a}. Ein Beispiel ist bereits in der Literatur beschrieben^{3b}.



Auch bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ mit Tetracyanäthylen — hier ist die konkurrierende HCN-Abspaltung unter Bildung der Tricyanvinylalkylenphosphorane nicht mehr möglich — fand sich kein Hinweis auf eine etwaige Halbierung des Tetracyanäthylens.

Bei einer Untersuchung dieser Reaktion auf breiterer Basis zeigte sich, daß die Ausbeuten an Reaktionsprodukt (vgl. Tabelle) für Reste mit abnehmenden Donoreigenschaften bzw. zunehmenden Accep-

² E. Zbiral, Mh. Chem. **95**, 1759 (1964); Tetrahedron Letters **1964**, 3963.

³ L. Horner und H. Ödiger, Chem. Ber. **91**, 437, (1958).

^{3a} H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **9**, 299 (1964).

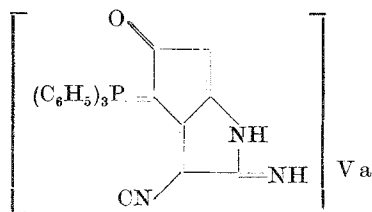
^{3b} S. Trippett, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 4733.

toreigenschaften ansteigen. Dies steht in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß durch zunehmende Beweglichkeit des Protons am α -C-Atom die synchrone HCN-Abspaltung erleichtert wird. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, liegt die Ausbeute an Tricyanvinyl-alkylenphosphoran für R = Alkyl (n-Propyl) am tiefsten und steigt über R = H bis zu R = CN auf 70% an.

Eine bemerkenswert ähnliche Kupplungsreaktion, die ebenso zu Tricyanvinyl-derivaten führt, liegt bei Phenolen⁴, Dimethylanilin⁵ und Indol⁶ vor.

Die Substanzklasse der Tricyanvinyl-alkylenphosphorane zeichnet sich durch intensive gelbe Farbe ($\lambda_{\text{Max}} = 404\text{--}414\text{ m}\mu$) mit hohen Absorptionswerten ($\log \varepsilon = 4,2$) aus. Zunächst sehr auffallend schien das Ergebnis, daß die Lage der genannten Absorptionsbande weitgehend unabhängig von der Natur des Substituenten R ist.

Verbindung V fällt durch die aus der Reihe fallende Lage ihres Absorptionsmaximums auf. Diese Tatsache veranlaßte uns zunächst, für V das Formelbild V a in Erwägung zu ziehen. Eine Entscheidung brachte das



NMR-Spektrum*, aus dem eindeutig die Konstitution V zu entnehmen ist. Weiters zeigte V auch die für die ganze Reihe typische Bande der >C=C< -Bindung bei 1475 cm^{-1} (vgl. S. 1971). Gegenwärtig können wir noch keine befriedigende Erklärung für diese Diskontinuität geben.

Eine nähere Betrachtung dieser Verbindungsklasse läßt erkennen, daß es sich hier um merocyaninartige Substanzen handelt, in denen der Substituent R nicht in entscheidender Weise das spektrale Verhalten der Verbindungen beeinflussen kann. Dabei stellen die >P=C< Gruppierung das Donorelement und die endständige Dicyanmethingruppe den Acceptor im Molekül dar. Eine derartige Betrachtungsweise wurde

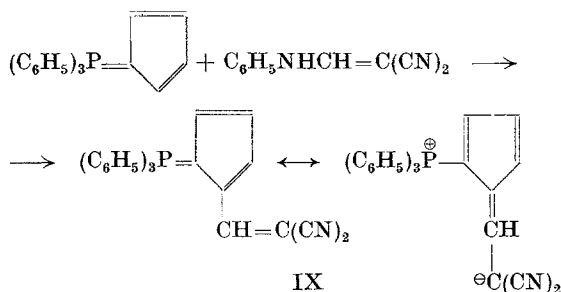
* Für die Aufnahme des Spektrums unter Zuhilfenahme des Speichergeräts C-1024 danken wir bestens der VARIAN AG, Zürich.

⁴ Z. Rappoport, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 4498; Z. Rappoport und A. Horowitz, l. c. **1964**, 1348.

⁵ B. Smith, U. Persmark und E. Edmann, Acta Chem. Scand. **17**, 709 (1963).

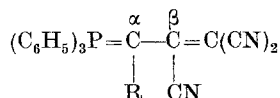
⁶ R. Foster und P. Hanson, Tetrahedron [London] **21**, 260 (1965).

bereits von *van Dormael* vorgeschlagen⁷. *Dormael*, *Deporter* und *Nys* haben als erste eine große Anzahl von P-hältigen Cyaninfarbstoffen, darunter auch solche vom Merocyanintyp beschrieben^{9, 10}. Unter diesen scheint auch als ein Vertreter nachstehender Farbstoff (IX):



mit einem Absorptionsmaximum bei 482 m μ auf⁹.

Demgegenüber fällt die Absorption unserer Verbindungen (bei 415 m μ), welche sich ja durch einen Mindergehalt zweier $\text{>C}=\text{C}<$ -Bindungen auszeichnen, auf. Allerdings ist zu betonen, daß die beiden Doppelbindungen in obiger Verbindung, die Teil eines partiell aromatischen Ringes sind, höchstwahrscheinlich in anderer Form in Rechnung zu stellen sind als „freie“ Doppelbindungen. Einen beachtlichen bathochromen Beitrag in unserer Verbindungsreihe leistet sicherlich auch die am positivierten β -C-Atom befindliche Cyangruppe.



Daß ein derartiger Substituent einen bemerkenswerten bathochromen Effekt aufweist, vermerkte bereits *Riester*⁸. Demnach zeigt z. B. der nachstehende Cyaninfarbstoff X ein Absorptionsmaximum bei 544 m μ , während das Absorptionsmaximum des gleichen Farbstoffes bei Einführung einer Nitrilgruppe an das positivierte meso-C-Atom nach 600 m μ verschoben wird.

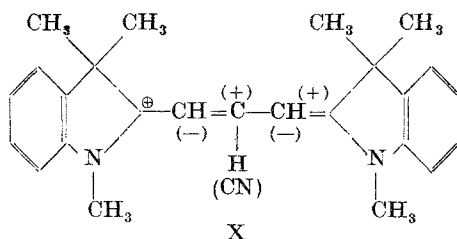
Die Darstellungsweise unserer P-Merocyaninfarbstoffe entspricht insofern weniger den landläufigen Gepflogenheiten als hier zur Ein-

⁷ *A. van Dormael*, *Chimia* [Aarau] **15**, 67 (1961).

⁸ *O. Riester*, Mitt. aus den Forschungslaboratorien der AGFA, Leverkusen-München, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 44.

⁹ *H. Deporter*, *J. M. Nys* und *A. E. van Dormael*, Deutsches Patentamt, Auslegungsschrift 1 167 997.

¹⁰ *H. Deporter*, *J. M. Nys* und *A. E. van Dormael*, *Tetrahedron Letters* **1961**, 199.



führung der Dicyanomethingruppe das Tetracyanäthylen verwendet wird. Ansonsten finden für die Einführung der Dicyanomethingruppe Verbindungen des allgemeinen Typs $XCH=C(CN)_2$ Verwendung. ($X = -NHC_6H_5^9$, $-OC_2H_5^{3b}$).

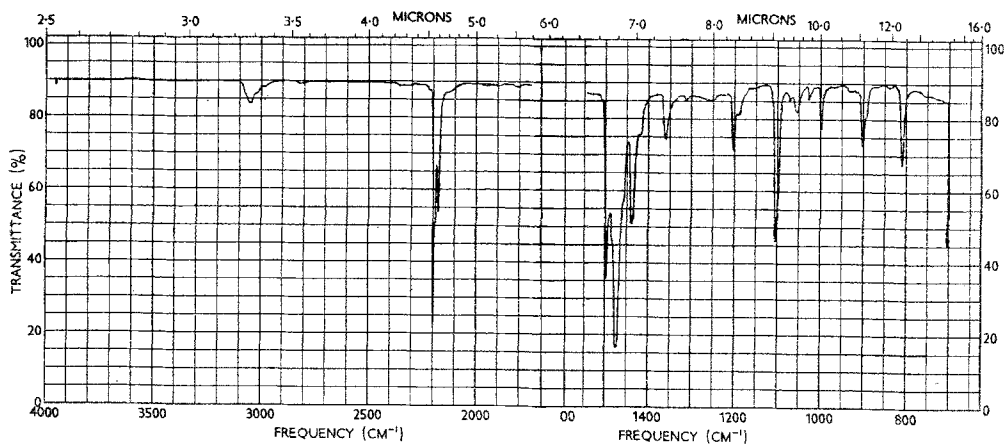


Abb. 1

Als repräsentatives IR-Spektrum unserer Verbindungsreihe sei das von III wiedergegeben (Abb. 1).

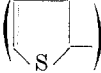
Hier sei vor allem auf die sehr intensive Bande bei 1475 cm^{-1} verwiesen. Pestemer gibt z. B. für Merocyaninverbindungen¹¹ für die $C=C$ -Bindung eine ausgeprägte Frequenz bei 1550 cm^{-1} an⁹ und bezeichnet starke Absorptionen als charakteristisch für die $C=C$ -Bindung in Polymethinfarbstoffen. In allen von uns erhaltenen Verbindungen (I–VIII) scheint eine ausgeprägte Absorption bei $1475\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese ist demnach offenbar ebenso jeweils der $C=C$ -Bindung zuzuschreiben. Aus der Tab. 1. kann man die einzelnen Absorptionswerte im Gebiet von $404\text{--}416\text{ m}\mu$ entnehmen.

Untersuchungen über die Hydrolysebeständigkeit unserer Farbstoffmolekeln zeigten, daß alle in der Tabelle angeführten Verbindungen

¹¹ M. Pestemer, *Chimia* [Aarau] **15**, 33 (1961).

mit Ausnahme von III bereits nach kurzem Erhitzen in wäßrig-methanol. Natronlauge in Triphenylphosphinoxid und einen nicht näher untersuchten Rest aufgespalten werden. Eine eigenartige Umwandlung erleidet hingegen III ($C_{30}H_{20}PN_3$) unter den eben angeführten Reaktionsbedingungen. Dabei geht die ursprünglich gelb gefärbte Verbindung unter Aufnahme von 1 H_2O in ein tief orange gefärbtes Produkt IIIa der

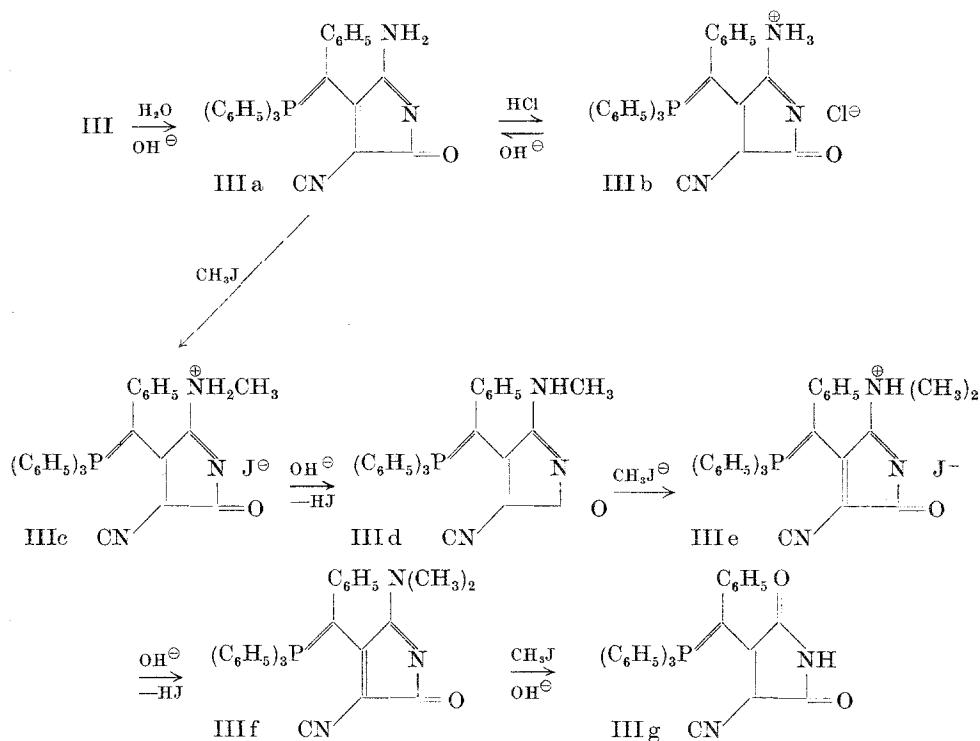
Tabelle 1

Alkylphenphosphoran (C_6H_5) ₃ P=CHR	Reaktionsprodukt $Ar_3P=C(R)-C(CN)=C(CN)_2$ Formel, Schmp. (Ausb., % d. Th.)	Absorption im Sichtbaren
R = n-Propyl	I Schmp. 226° (1,5%)	$\lambda_{Max} = 414 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,22$
R = H	II Schmp. 242° (14,5%)	$\lambda_{Max} = 403 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,22$
R = C_6H_5	III Zers. 290—320° (45%)	$\lambda_{Max} = 414 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,22$
R = $COOC_2H_5$	IV Schmp. 202° (22,5%)	$\lambda_{Max} = 416 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,18$
R = $COCH_3$	V Zers. 225—230° (60%)	$\lambda_{Max} = 437 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,00$
R = CHO	VI Zers. 225° (50%)	$\lambda_{Max} = 416 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,23$
R = CN	VII 3 b Schmp. 237° (70%)	$\lambda_{Max} = 406 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,28$
analog reagiert:		
	VIII Zers. 300—310° (40%)	

Zusammensetzung $C_{30}H_{22}N_3OP$ über. Das nachstehende Reaktionsschema soll die Reaktionen, welche mit III sowie den daraus erhaltenen Folgeprodukten durchgeführt wurden, verdeutlichen.

IIIa zeichnet sich gegenüber III durch das Vorliegen einer basischen Funktion (primäre Aminogruppe) im Molekül aus. Das Maximum der Absorption hat sich um 40 $m\mu$ bathochrom auf 455 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,10$) verschoben. Dieser Befund bestärkte die Vermutung, daß auch IIIa eine merocyaninartige Molekel darstellt. Das IR-Spektrum von IIIa zeigt zum Unterschied zu dem IR-Spektrum von III eine Absorptionsbande mit mehreren Inflexionen im Carbonylgruppen-frequenzbereich (1680—1720 cm^{-1}). Hier tritt sicherlich eine Überschneidung mit der Absorption für $-C=N-$ ein. Daraus mußte man aber schließen, daß mindestens eine der Nitrilgruppen durch die Umsetzung mit wäßrig-alkohol. Kalilauge umgewandelt worden ist. Dies wird auch unterstrichen durch

Schema der Umwandlungen



die deutliche Veränderung der Nitrilbande. Denn während III (Abb. 1) eine deutlich sichtbare Doppelbande (2200 cm^{-1} und 2180 cm^{-1}) aufweist, zeigt IIIa nur eine scharfe und an Intensität bedeutend schwächere Bande bei 2180 cm^{-1} . Die Ozonolyse von IIIa lieferte als definierte Produkte Triphenyl-phosphinoxid und Benzoesäure. Daraus war zu entnehmen, daß der Triphenylphosphorylenrest sowie die Phenylgruppe bei der Umwandlung von III in IIIa intakt geblieben sind. IIIa ist eine gegen hydrolytische Einflüsse äußerst stabile Molekel. Selbst beim Erwärmen in einem System Dioxan—Wasser—Alkali im Einschlußrohr auf 150° konnte IIIa weitgehend unverändert zurückgewonnen werden.

IIIa läßt sich mit verd. Salzsäure in ein Chlorhydrat IIIb (Zers. 303°) umwandeln, welches mit Alkali wieder IIIa bildet. IIIb zeigt zwei typische Banden im Carbonylgebiet. Die eine (bei 1740 cm^{-1}) kann man einer CO-Gruppe, die andere (bei 1660 cm^{-1}) einer C=N-Gruppierung zuordnen. Durch Umsetzung von IIIa mit CH_3J ließ sich ein gelb-orange gefärbtes Jodmethylat IIIc (Monomethyl-ammoniumsalz, vgl. Schema) herstellen. $\left[>\text{CO bei } 1740\text{ cm}^{-1} \right]$. Das NMR-Spektrum von IIIc (Abb. 2)

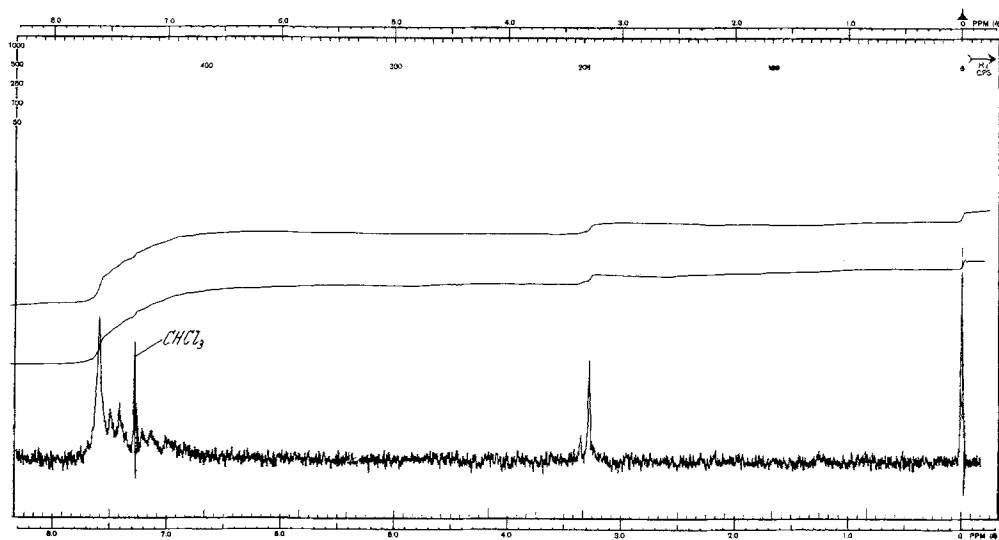


Abb. 2

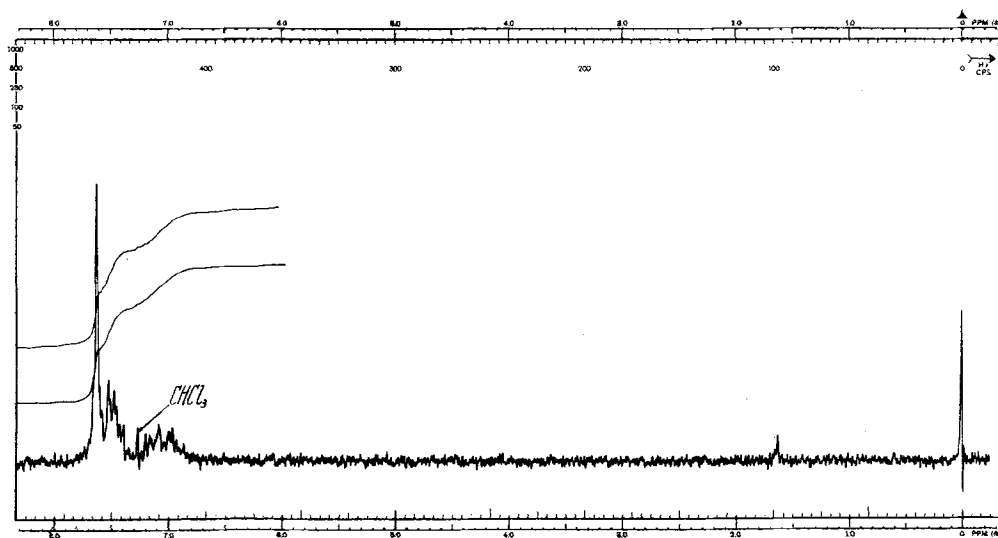


Abb. 3

zeigt neben dem bandenreichen System der 4 Phenylgruppen deutlich ein von der Methylgruppe herrührendes Singlett bei $\delta=3,28$ sowie eine knapp daneben erscheinende Signalspitze für 2 Protonen bei $\delta=3,35$ (NH_2^+CH_3).

Ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum von III (Abb. 3) läßt eine praktisch vollkommene Korrespondenz im Gebiet der Phenylprotonen erkennen.

Das IR-Spektrum von IIIc entspricht weitgehend dem von IIIb. Entzieht man IIIc mittels Alkali HJ, so entsteht das dunkelgelb gefärbte III d ($\lambda_{\text{Max}} = 440 \text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,18$). Das IR-Spektrum von III d zeigt eine Bande bei 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) und eine Bande für $\text{C}=\text{N}$ — bei 1630 cm^{-1} . Außerdem kann man das Vorliegen einer NH-Gruppe bei

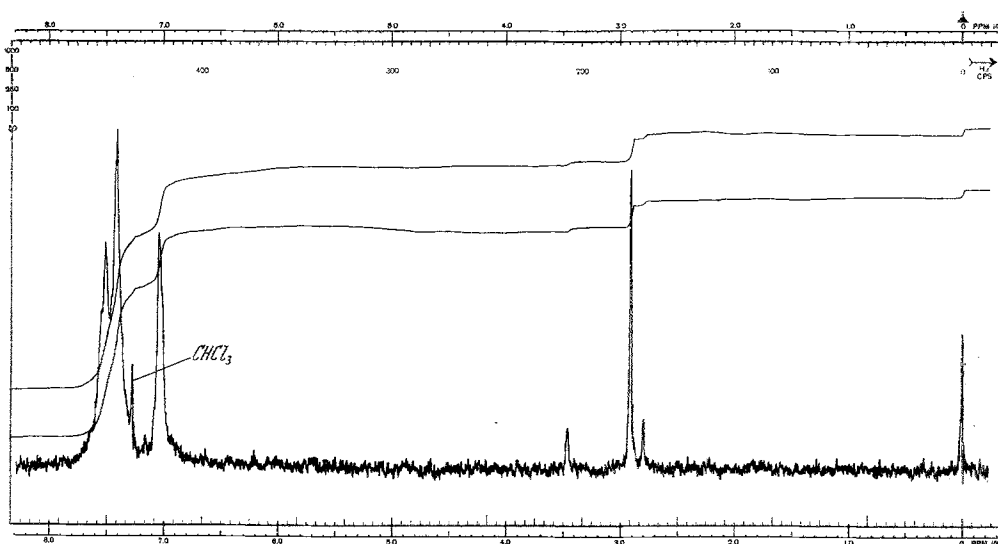
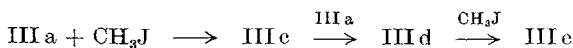


Abb. 4

3300 cm^{-1} feststellen. Das NMR-Spektrum von III d (Abb. 4) zeichnet sich gegenüber dem von III c durch ein bei niedrigerer Frequenz aufscheinendes CH_3 -Signal ($\delta=2,92$) aus, sowie durch ein, einem Proton zuzuordnendes Signal bei $\delta=3,45$ (NH).

Eine derartige chemische Verschiebung ist typisch für den Übergang einer quartären Methyl-ammoniumverbindung in eine neutrale N-Methylamino-Gruppierung¹².

Die Signalspitze bei $\delta=2,80$ ist auf in geringen Mengen (ca. 10%) beigemengtes III f (Dimethylamino-Gruppierung, vgl. S. 1973) zurückzuführen. Dies ist so zu erklären, daß bei der Methylierung von III a neben Monomethylammoniumverbindung III c bereits auch Dimethylammoniumverbindung III e gemäß



¹² L. M. Jackman, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press 1959, S. 57.

entsteht. Bei der anschließenden Umsetzung mit NaOH zur Gewinnung von III d entsteht daher auch III f (vgl. weiter unten), auf dessen $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe das Signal bei $\delta = 2,80$ zurückgeführt werden kann. Dies wird vor allem dadurch bestätigt, daß dieses Signal, das ursprünglich zu dem bei $\delta = 2,92$ im Verhältnis 1:2 stand, bei verlustreich umkristallisierten Proben auf das Intensitätsverhältnis 1:8 (Abb. 4) absank.

Auf die augenscheinliche Veränderung des Spektrums von III d im Bereich der Phenylprotonen gegenüber dem entsprechenden Multiplettsignalkomplex in III c sei hier hingewiesen. Wir werden weiter unten noch darauf zurückkommen.

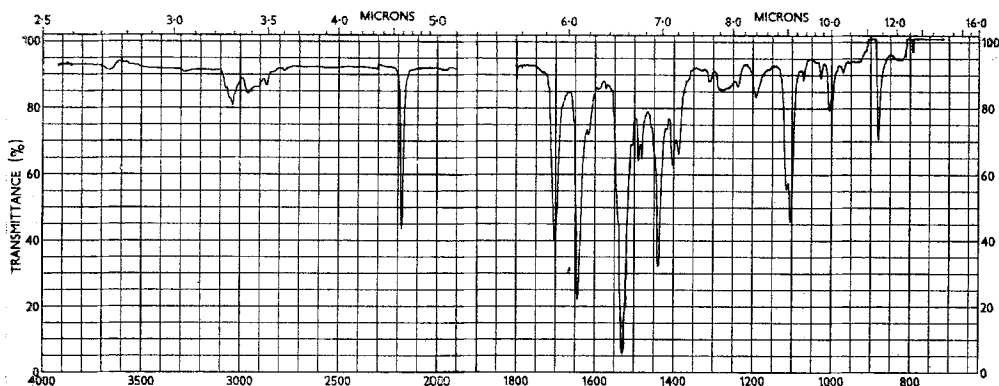


Abb. 5

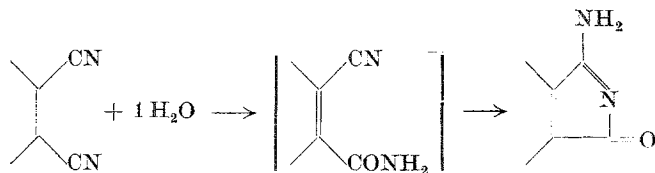
III d kann mit Methyljodid zur Dimethyl-ammoniumverbindung III e (Zers. 278—280°) $[\text{C}=\text{O}$ bei 1740 cm^{-1}] umgesetzt werden, welche schließlich mit Alkali die freie Base III f (Zers. 296—298°, $\lambda_{\text{max}} = 440\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,20$) liefert. Das IR-Spektrum von III f fällt vor allem durch das Fehlen der NH-Bande auf. Die CO-Bande liegt bei 1700 cm^{-1} und die C=N-Bande scheint bei 1645 cm^{-1} auf. Besonders ausgeprägt erscheint eine Frequenz bei 1530 cm^{-1} (Abb. 5), die man wiederum nach *Pestemer*¹¹ einer C=C-Bindung einer merocyaninartigen Molekel unschwer zuordnen kann. Die letztgenannte Bande ist im übrigen typisch für die gesamte Reihe der Verbindungen III c—III f (vgl. Abb. 5).

Nach neuerlicher Methylierung von III f und anschließender Behandlung des resultierenden Phosphoniumsalzes mit NaOH erhält man eine Verbindung III g der Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (Schmp. 312—315°). Diese Verbindung fällt vor allem durch den Verlust der Dimethylaminogruppe in III f auf und zeigt keine basischen Eigenschaften mehr.

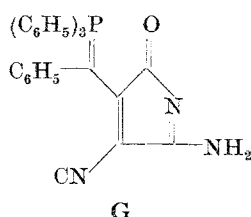
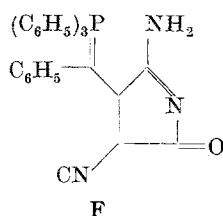
Die Reaktionsfolge, die von III a bis zu III g geführt hat, zeigt an, daß erschöpfende Methylierung einer primären Aminogruppe, gefolgt von einem *Hofmannschen* Abbau eingetreten ist. Die in III a vorliegende primäre Aminogruppe manifestiert sich auch bei einem Versuch, das Hydrochlorid III b zu diazotieren; dabei entsteht ein tief karminroter Farbstoff, dessen

Aufklärung noch im Gange ist. Diese Diazotierungsreaktion bleibt, wie zu erwarten stand, bei den Chlorhydraten von III d und III f aus.

Die vorgelegten Daten lassen eindeutig den Schluß zu, daß in III unter Aufnahme von 1 H₂O zunächst eine Nitrilgruppe in eine Amidfunktion umgewandelt wurde und diese ihrerseits sich mit einem zweiten Nitrilrest unter Entstehung einer Aminogruppe zu einem Pyrrolonderivat cyclisiert hat.



Dementsprechend sind nur noch zwei Formelbilder F und G für die Konstitution von IIIa möglich.



Für die Bildung von G wäre die Hydratisierung der in o-Position zum Phenylsubstituenten stehenden Nitrilgruppe in III notwendig, was energetisch aufwendiger sein dürfte. Weiters ist auch im Hinblick auf den eingangs erwähnten merocyaninartigen Charakter der Tricyanovinylalkylenphosphorane darauf hinzuweisen, daß das C-Atom der in γ -Position befindlichen Nitrilgruppe von III elektropositiver ist und mithin für einen nucleophilen Angriff geeigneter erscheint als das C-Atom der β -ständigen Nitrilgruppe.

Auch für das bereits oben erwähnte eigenartige Verschwinden des Multiplettsignalkomplexes der 4 Phenylgruppen und das Auftreten dreier Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1 beim Übergang von IIIc zu III d kann man eine plausible Deutung bei Annahme der Struktur F geben. III d stellt ja nichts anderes als das N-Methylprodukt von IIIa dar und ist daher zur Ableitung der Konstitution von IIIa ebenso geeignet.

Im übrigen zeigt III ebenso das gleiche Multiplett für die 4 Phenylgruppen (vgl. Abb. 2) wie IIIc. IIIa zeigt leider in den für NMR-Spektren gebräuchlichen Lösungsmitteln zu geringe Löslichkeit. Trotzdem konnte man aber bereits in einem Spektrum der sehr verdünnten Lösung von IIIa den gleichen Spektrcharakter, wie ihn die Phenylreste von III d zeigen, angedeutet finden.

Es sind offenbar die Donoreigenschaften des basischen N in IIIa und IIIId (für IIIf wurde dies augenblicklich nicht mehr nachgeprüft) für die auffallende spektrale Änderung verantwortlich. In IIIc fehlt dem N infolge seines quartären Charakters diese Eigenschaft. Das NMR-Spektrum zeigt daher bezüglich der Phenylprotonen den gleichen Charakter (vgl. Abb. 2 und 3). Ein derartiger Effekt des N ist mit Formelbild F in Einklang.

Diese intramolekulare Koordination P—N ist offensichtlich auch mit einer bestimmten Vorzugsorientierung der Phenylgruppen am Phosphor verbunden; dies wird nahegelegt durch die beiden im Intensitätsverhältnis 2:1 aufscheinenden Signale bei $\delta = 7,41$ bzw. 7,51.

Alle hier angeführten Verbindungen stellen Molekeln vom Mero-cyanintyp dar, in denen die Acceptorgruppe durch die dem Ringsystem angehörende CO-Gruppe repräsentiert wird.

Versuche, analoge merocyaninartige Verbindungen in der Reihe der Arsenverbindungen herzustellen, führten zu keinem Ergebnis. Die dargestellten Ergebnisse luden dazu ein, Versuche zur Synthese von Mero-cyaninen mit mehreren Doppelbindungen zwischen der Dicyanomethin-gruppe und dem Phosphor zu unternehmen. Mit diesen sind wir zur Zeit beschäftigt.

Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium von Herrn Dr. J. Zak (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Wien) sowie von Herrn H. Bieler (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien) durchgeführt.

Für die großzügige Überlassung von Triphenylphosphin sei an dieser Stelle der BASF, Ludwigshafen, bestens gedankt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren im Laboratorium von Pd. Dr. W. Simon (E.T.H. Zürich) sowie für die freundliche Vermittlung durch Herrn Prof. Dr. O. Jeger (E.T.H. Zürich) möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Experimenteller Teil

Gewinnung von I

0,015 Mol Triphenylbutylphosphoniumbromid, d. i. 6 g, wurden mit 50 ml absol. Äther überschichtet und mit der stöchiometrischen Menge Phenyllithium in die Phosphorylenbase umgewandelt. Anschließend fügte man 0,0075 Mol (1 g) Tetracyanäthylen (TCA), in 80 ml absol. Anisol gelöst (tiefrot gefärbte Lösung), zu. Die momentane Reaktion ist an der sofort verschwindenden Farbe an der Eintropfstelle zu beobachten. Anschließend versetzte man mit 50 ml 5proz. HCl, wusch die organische Phase mehrmals mit Wasser, trocknete über Na_2SO_4 und chromatographierte den nach Abdampfen i. Vak. resultierenden Rückstand an Al_2O_3 (Akt. I neutral, Woelm, Säulendurchmesser $d = 1,6$ cm, 100 g Al_2O_3 , $h = 20$ cm). Wir eluierten mit CHCl_3 . Die erste orange gefärbte Zone untersuchten wir nicht. Die zweite gelb

gefärbte Zone lieferte nach dem Eindampfen das Rohprodukt I, welches noch aus CHCl_3 —Essigester umkristallisiert wurde. 0,15 g I, Schmp. 227° (geringe Zersetzung).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{P}$. Ber. C 77,32, H 5,22, N 10,01, P 7,39.

Gef. C 77,03, H 5,43, N 10,07, P 7,24.

$\lambda_{\text{Max}} = 413 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,22$) in Dioxan

Darstellung von II

0,015 Mol Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid (5 g) überschichtete man mit 30 ml absol. Äther und führte mit 25 ml 0,6 m-Phenyl-lithiumlösung in die Phosphorylenbase über. Anschließend erfolgte die Zugabe einer 40 — 50° warmen Lösung von 1,9 g *TCÄ* in 50 ml absol. Anisol. Es bildete sich eine größere Niederschlagsmenge, die nach Zusatz von 80 ml 10proz. HCl verschwand. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 resultierten 4—5 g eines rötlich-schwarz gefärbten Abdampfrückstandes, welcher in einigen ml CHCl_3 gelöst, auf eine mit Al_2O_3 gefüllte Säule aufgezogen wurde ($d = 55 \text{ mm}$, 300 g Al_2O_3 neutral, Woelm, Akt. I). Bei der Elution mit CHCl_3 folgte einer rasch wandernden, orange gefärbten Zone nach 2 Stdn. eine zweite, schmale, orange gefärbte Front. 1 l Eluat lieferte nach dem Abdampfen 1 g eines gänzlich kristallinen Rückstandes. Nach Umkristallisieren aus CHCl_3 —Essigester lagen 0,8 g gelborange gefärbte Kristalle vor, d. i. 14,5% d. Th.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}$. Ber. C 76,36, H 4,24, N 11,13.

Gef. C 75,94, H 4,20, N 10,74.

$\lambda_{\text{Max}} = 404 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,22$, in Dioxan).

Gewinnung von III

13,35 g Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid (0,035 Mol) wurden in der üblichen Weise in die Phosphorylenbase umgewandelt. Dazu fügten wir 4,3 g *TCÄ*, welches in 100 ml absol. Anisol (40°) gelöst war (Niederschlagsbildung, Verfärbung). 10 Min. nach Beendigung des Zusatzes gaben wir 100 ml verd. HCl zu und saugten den grünlich verfärbten Niederschlag ab, welcher nach mehrmaligem Waschen mit Essigester hellgelbe Farbe annahm. 7,2 g rohes III gaben beim Umkristallisieren aus CHCl_3 —Essigester 5,9 g III (38% d. Th.) als zitronengelb gefärbtes Produkt, Zersp. 290 bis 320° .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}$. Ber. C 79,41, H 4,43, P 6,84.

Gef. C 79,33, H 4,54, P 7,28.

$\lambda_{\text{Max}} = 414 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,22$ in Dioxan).

Darstellung von IV

2,5 g Triphenyl-carbäthoxymethylenphosphoran brachte man in 40 ml absol. Anisol unter teilweiser Lösung ein. Unter guter Rührung fügten wir dazu 1 g *TCÄ* (in 40 ml absol. Anisol). Es erfolgte rascher Farbwechsel über gelb nach rot. Das nach dem Absaugen des Lösungsmittels verbleibende zähe Öl (5 g) wurde an 400 g Al_2O_3 (Woelm, Akt. I, neutral, $d = 55 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ cm}$) aufgezogen und mit CHCl_3 entwickelt. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt wanderte als unterste Zone. Abdampfen gab 0,9 g kristallisiertes Rohprodukt; aus CHCl_3 —Essigester 0,7 g IV (22,5% d. Th.), Schmp. 202° .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$. Ber. C 72,16, H 4,45. Gef. C 72,23, H 4,51.

$\lambda_{\text{Max}} = 416 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,18$).

Darstellung von V

3,18 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOCH}_3$ (0,01 Mol) löste man in 100 ml absol. Anisol und gab dazu 1,2 g *TCA*, gelöst in 50 ml absol. Anisol, wobei momentane Entfärbung an der Eintropfstelle auftrat. Am Ende des Zusetzens lag eine dunkelorange gefärbte Reaktionslösung vor. Nach Abdestillieren des Anisols i. V. und Digerieren des kristallinen Rückstandes mit Essigester erhielten wir 2,7 g (64% d. Th.) Rohprodukt von V. Nach Umkristallisieren aus CHCl_3 —Essigester resultierten tieforange gefärbte Kristalle vom Schmp. 220—222° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$. Ber. C 74,48, H 4,29, N 10,02.
Gef. C 74,37, H 4,39, N 10,22.

IR-Spektrum: $\lambda_{\text{Max}} = 437 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,00$) in Dioxan

NMR-Spektrum: COCH_3 bei $\delta = 2,38$

Gewinnung von VI

0,7 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCHO}^{13}$, d. i. 2,3 mMol, löste man in 50 ml absol. Anisol und fügte 0,29 g *TCA* (gelöst in 20 ml absol. Anisol) zu. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende schwarze kristalline Rückstand (0,8 g) wurde in 5 ml CHCl_3 aufgenommen und an 35 g Al_2O_3 (Woelm, Akt. I, neutral, $d = 15 \text{ mm}$, $h = 150 \text{ mm}$) chromatographiert. Eluiert wurde mit CHCl_3 . Die Verunreinigungen blieben am Säulenkopf haften. Nach dem Eindampfen des gelb gefärbten Eluats kristallisierten wir aus CHCl_3 —Essigester um und erhielten 0,45 g (50% d. Th.) gelb gefärbte Kristalle (VI, Zers. 225°).

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OP}$. Ber. C 74,07, H 3,95, N 10,37.
Gef. C 73,72, H 4,02, N 10,59.

$\lambda_{\text{Max}} = 416 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,23$) in Dioxan

Darstellung von VII und VIII

Aus 3,6 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCN}$, welches teilweise in 40 ml absol. Anisol gelöst war, und 1,5 g *TCA* erhielten wir nach der Aufarbeitung 4,9 g Rohprodukt, aus welchem mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ die tieforange gefärbte Phosphorylenbase dargestellt wurde. Es wurden nach zu III analoger Aufarbeitung 1,7 g (38%) VIII erhalten. Zers. 300—310°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{P}$. Ber. C 76,62, H 3,73, N 13,93.
Gef. C 76,43, H 3,82, N 13,63.

$\lambda_{\text{Max}} = 406 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,28$) in Dioxan

Die Präparierung von VIII erfolgte ganz analog zu der von III. Zum Einsatz gelangten 3,7 g Tri- α -thienyl-benzyl-phosphoniumchlorid (9 mMol), aus welchem mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ die tieforange gefärbte Phosphorylenbase dargestellt wurde. Es wurden nach zu III analoger Aufarbeitung 1,7 g (38%) VIII erhalten. Zers. 300—310°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{PS}_3$. Ber. C 61,15, H 2,97, P 6,03.
Gef. C 60,80, H 3,18, P 6,53.

Die Herstellung des Tri- α -thienyl-benzylphosphoniumchlorids (Schmp. 285—290°) erfolgte in üblicher Weise durch Erhitzen einer benzol. Lösung

¹³ S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. [London] 1961, (1266).

von Tri- α -thienylphosphin¹⁴ mit dem Doppelten der stöchiometrischen Menge Benzylchlorid (in Benzol).

Darstellung von III a

2,5 g III wurden in 120 ml 96proz. Methanol durch Erhitzen teilweise gelöst. Dazu gaben wir eine Lösung von 13 g KOH in 30 ml 96proz. Methanol. Innerhalb von einigen Min. verschwand der ungelöste Niederschlag, wobei die ursprünglich gelb gefärbte Lösung eine tieforange Farbe annahm. Nach 1,5 Stdn. Rückflußkochen dampfte man auf ein Viertel des Ausgangsvolumens ein und füllte mit 400 ml Wasser auf. Den orange gefärbten kristallinen Niederschlag nahmen wir mit CHCl_3 auf, trockneten über Na_2SO_4 , dampften i. V. ein und digerierten den kristallinen Rückstand mit Essigester. Während sich im Essigester 0,6 g Triphenylphosphinoxid (37%) befanden, stellten die ungelösten Nadeln (1,25 g, 50%) das Rohprodukt III a dar. Aus CHCl_3 —Essigester tieforange gefärbte Nadeln, die hartnäckig CHCl_3 festhalten. Ein analysenreines Präparat erhält man erst durch Trocknen bei 150° (0,01 Torr, 14 Stdn). Zers. 290—305°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{NOP}$. Ber. C 76,43, H 4,67, N 8,91, P 6,58.

Gef. C 76,18, H 4,73, N 9,36, P 6,89.

$\lambda_{\text{Max}} = 455 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,10$) in Dioxan

Ozonolyse von III a

1 g III a wurde in 150 ml CHCl_3 gelöst und elektrolytisch entwickeltes 17proz. O_3 ¹⁵ eingeleitet. Nach 20 Min. war vollständige Entfärbung eingetreten und ein gelber Niederschlag (0,25 g) ausgefallen, der nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat schüttelten wir mit 20 ml 10proz. NaOH + 10 ml 35proz. H_2O_2 10 Min. kräftig durch. Die alkalische Phase säuerten wir anschließend mit 10proz. H_2SO_4 an (Geruch nach HCN) und schüttelten mit Äther aus. Der Abdampfrückstand der Ätherlösung stellt Benzoesäure dar.

Die CHCl_3 -Lösung hinterließ nach dem Abdampfen 0,38 g Triphenylphosphinoxid (63%).

Darstellung von III b

0,1 g III a nahm man in CHCl_3 auf und schüttelte mit verd. HCl kräftig durch. Dabei kam es zu einem Farbumschlag von tieforange nach hellgelb. Nach Trocknen der CHCl_3 -Lösung über Na_2SO_4 , weitgehendem Abdampfen des Lösungsmittels und Zusatz von Essigester fiel ein mikrokristallines Pulver (III b, Zers. 303°) an.

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{OP}$. Ber. C 71,00, H 4,53. Gef. C 70,48, H 4,73.

IR-Spektrum (KBr Preßling): C=N— bei 1660 cm^{-1} , C=O bei 1740 cm^{-1} .

Darstellung von III c

2,8 g III a löste man in 50 ml CHCl_3 (etwa die Hälfte davon bleibt anfänglich ungelöst) und erhitzte mit 20 g CH_3J 15 Stdn. unter Rückfluß. Die rot gefärbte Reaktionslösung lieferte nach Zusatz von 200 ml Essigester ein tieforange gefärbtes Phosphoniumsalz (2,6 g), welches aus 500 ml H_2O umkristallisiert wurde. Es resultierten 1,3 g III c, Zers. 267—269°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OJP}$. Ber. C 60,68, H 4,07, N 6,85.

Gef. C 60,61, H 4,22, N 6,97.

¹⁴ K. Issleib, Z. Anorg. allgem. Chemie **292**, 245 (1957).

¹⁵ H. Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **70**, 1020 (1951).

Darstellung von III d

1,3 g III c löste man in 200 ml kochendem Wasser und fügte dazu einige Tropfen 10proz. NaOH, bis quantitative Fällung des gelben Niederschlages eingetreten war. Wir erhielten nach Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Methanol—Wasser 0,7 g III d, Zers. 289—290°. Analysen und Spektren wurden an Proben durchgeführt, welche 14 Stdn. i. V. bei 150° getrocknet worden waren.

$C_{31}H_{24}N_3OP$. Ber. C 76,54, H 5,17, N 8,65.

Gef. C 76,86, H 5,15, N 9,11.

$\lambda_{\text{Max}} = 440 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,25$) in Dioxan

IR-Spektrum: C=O (1700 cm^{-1}), C=N (1630 cm^{-1}), NH (3300 cm^{-1})

NMR-Spektrum: vgl. Abb. 4.

Darstellung von III e

0,4 g III d lösten wir in 30 ml Benzol + 5 ml CH_3J und hielten 3 Stdn. am Rückfluß. Nach Abdestillieren i. V., Aufnehmen des dunkel gefärbten Rückstandes in CHCl_3 und Zusetzen von Essigester resultierten 0,32 g braun verfärbte Kristalle; nach Umkristallisieren aus Wasser 0,18 g orange gefärbtes N-Dimethylammoniumsalz III e, Schmp. 278—280° (Zers.).

$C_{32}H_{27}N_3OJP$. Ber. C 61,24, H 4,30. Gef. C 60,95, H 4,53.

Darstellung von III f

Aus einer Lösung von 0,18 g III e in 200 ml kochendem Wasser konnten wir nach Zusatz von einigen Tropfen NaOH das hellgelbe III f isolieren, das nach Umkristallisieren aus Methanol—Wasser den Schmp. 296—298° (Zers.) zeigte.

$C_{32}H_{26}N_3OP$. Ber. C 76,95, H 5,21. Gef. C 76,84, H 5,31.

$\lambda_{\text{Max}} = 440 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,23$) in Dioxan

IR-Spektrum: vgl. Abb. 5.

Entstehung von III g (Hofmannscher Abbau von III f)

0,2 g III f wurden mit 2 g CH_3J 3 Stdn. im Einschlußrohr im kochendem Wasserbad belassen. Nach Ausspülen mit CHCl_3 —Essigester war keine Kristallisation zu erreichen. Wir dampften daher i. V. das gesamte Lösungsmittel ab, nahmen in 50 ml kochendem Wasser auf, filtrierten ungelöste Anteile ab und versetzten mit 2 ml 40proz. NaOH. Zunächst schied sich ein brauner, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen zu Klümpchen zusammenbackte. An dessen Stelle begannen sich beim Abkühlen gelbe Nadeln abzuscheiden, die nach Umkristallisieren aus Methanol—Wasser den Schmp. 312—315° (geringfügige Zers.) zeigten.

$C_{30}H_{21}N_2O_2P$. Ber. C 76,27, H 4,44, N 5,95.

Gef. C 76,18, H 4,84, N 6,25.

Alle Versuche, zur Verbindung III a analoge Pyrrolonabkömmlinge von I, II, IV, VI, VII und VIII darzustellen, führten bei den gleichen Reaktionsbedingungen zu keinem Ergebnis.