

10.6 g Diazoketon wurden in 900ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) innerhalb 10 Stdn. zu 80 % ausbleichtet. Aufarbeitung wie bei III beschrieben. 1.3 g (16 % d. Th.) an *Säure XVII*, Schmp. 133–134°.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.94 H 6.84

*Belichtung von Diazo-acenaphthenon (XVIII)*¹³⁾: 8.04 g XVIII wurden in 660ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) bei 20° in 12½ Stdn. zu 80 % ausbleichtet. Aufarbeitung wie oben. Der Hydrogencarbonat-Auszug gab nur 0.22 g Harz. Auszüge mit Carbonat und NaOH gaben nach Ansäuern wenig *Acenaphthen-chinon*. Abdampfen der Ätherlösung und Digerieren des Rückstands mit wenig Äther gab weiteres *Acenaphthen-chinon*, zusammen 2.2 g (27 % d. Th.).

¹³⁾ L. BEREND und J. HERMS, J. prakt. Chem. [2] **60**, 16 [1899].

LEOPOLD HORNER und HERMANN OEDIGER¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, XV²⁾

Darstellung einiger neuer Phosphin- und Arsinalkylene

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. Dezember 1957)

Triphenylphosphindichlorid und Triphenylarsindichlorid reagieren mit Malonester, Cyanessigester, Malonsäuredinitril und Bis-benzolsulfonyl-methan in Gegenwart von Triäthylamin zu beständigen Derivaten des Triphenylphosphinmethylens bzw. Triphenylarsinmethylens. Aus Phenylnitromethan, Triphenylphosphindichlorid und Triphenylphosphin entsteht (über Benzonitriloxyd als Zwischenprodukt) Benzonitril. Die UV-Spektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

G. WITTIG hat sich in jüngerer Zeit in zwei zusammenfassenden Darstellungen über „Ursprung und Entwicklung in der Chemie der Phosphinalkylene“ geäußert^{3, 4)}. Bekanntlich gewinnen Vertreter dieser Stoffklasse als Olefinierungsmittel eine zunehmende Bedeutung für die präparative organische Chemie. Es fällt jedoch auf, daß Stabilität und Olefinierungsvermögen sich gegenseitig auszuschließen scheinen. Triphenylphosphin-diphenylmethylen⁵⁾, Triphenylphosphin-fluorenylid^{6–8)} und Triphenylphosphin-cyclopentadienyld⁹⁾ sind Verbindungen, die lagerbeständig sind,

¹⁾ Auszug aus der Dissertat., Univ. Mainz 1958.

²⁾ XIV. Mitteil.: L. HORNER und B. NIPPE, Chem. Ber. **91**, 67 [1958].

³⁾ Angew. Chem. **68**, 505 [1956].

⁴⁾ Festschrift Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Verlag Birkhäuser, Basel 1957.

⁵⁾ H. STAUDINGER und J. MEYER, Helv. chim. Acta **2**, 635 [1919].

⁶⁾ L. PINCK und G. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 723 [1947].

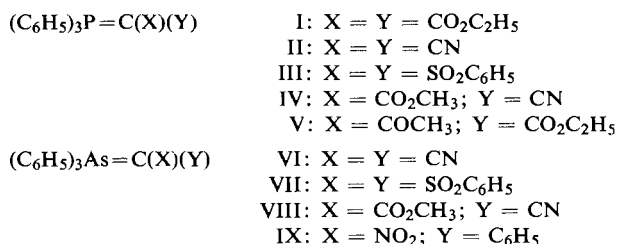
⁷⁾ L. HORNER und E. LINGNAU, Liebigs Ann. Chem. **591**, 135 [1955].

⁸⁾ J. MEYER, Helv. chim. Acta **40**, 1052 [1957].

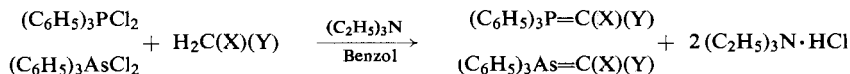
⁹⁾ F. RAMIREZ und ST. LEVY, J. org. Chemistry **21**, 488 [1956]; F. RAMIREZ und ST. LEVY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 67 [1957].

sich aber auf Grund ihrer Reaktionsträgheit für Olefinierungsreaktionen nicht eignen. Die Ursache dieser Reaktivitätsminderung scheint in der zunehmenden Einbeziehung des Elektronenpaares am Methylenkohlenstoff in andere Resonanzbezirke zu suchen zu sein. In der vorliegenden Untersuchung werden einige weitere Vertreter von Phosphin- und Arsinmethylenen dargestellt, die durch Resonanz so weitgehend stabilisiert sind, daß die Fähigkeit zur Olefinierung verlorengegangen ist.

Phosphin- bzw. Arsinmethylene der Struktur I—IX können naturgemäß nicht aus quartären Salzen und lithiumorganischen Verbindungen dargestellt werden.



Verbindungen dieser Art lassen sich jedoch leicht und in guter Ausbeute (40—80 % d. Th.) aus Triphenylphosphindichlorid bzw. Triphenylarsindichlorid im Sinne der folgenden Gleichungen darstellen¹⁰⁾:



Damit wurde erstmalig die bis jetzt noch unbekannte Klasse der Arsinmethylene erschlossen.

Für den Strukturbeweis ist es wichtig, daß die Verbindung I auch aus Brom-malonester, Triphenylphosphin und Triäthylamin in Benzol dargestellt werden kann. Hier wie bei der Triphenylphosphindichlorid-Methode wird sicherlich intermediär die Stufe des quartären Phosphoniumsalzes durchschritten, welches sich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff stabilisiert.

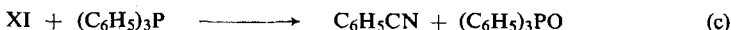
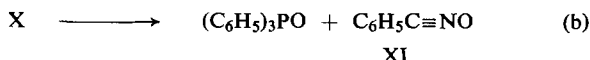
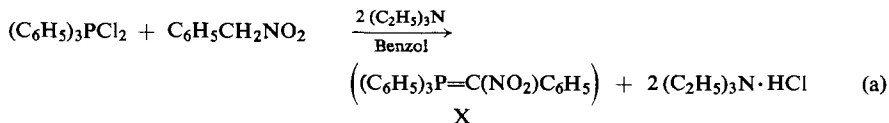
Die Beständigkeit der Benzolsulfonyl-Derivate III bzw. VII legt den Gedanken nahe, daß auch induktive Effekte für die Stabilisierung in besonderem Maße verantwortlich sind. Die Beständigkeit hängt deutlich vom Substituenten ab und nimmt in der Reihenfolge I, IV, II zu. IV und II sind z.B. gegen kaltes Wasser längere Zeit beständig.

Im Benzylcyanid sind die Methylenwasserstoffatome für die Reaktion zum Phosphinmethylen nicht mehr ausreichend labilisiert. Das gleiche gilt auch für die Umsetzung von Triphenylarsindichlorid mit Malonester. Von den 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen ist der Acetessigester ebenfalls der Phosphinmethylene-Bildung zugänglich; jedoch ist die Stabilität dieser Verbindung geringer als diejenige der Vertreter I—IV.

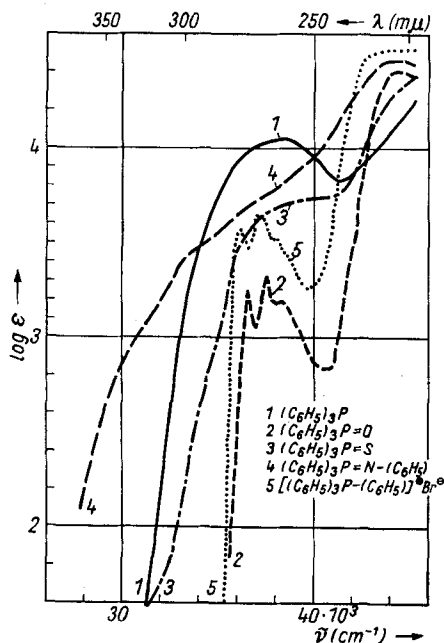
Einen Sonderfall stellt das Phenylnitromethan dar. Es reagiert unter den üblichen Bedingungen heftig mit Triphenyldichlor (bzw. -dibrom)-phosphin, wobei als End-

¹⁰⁾ In völlig analoger Weise können Mono- und Bis-phosphinimine dargestellt werden. Hierüber soll später berichtet werden.

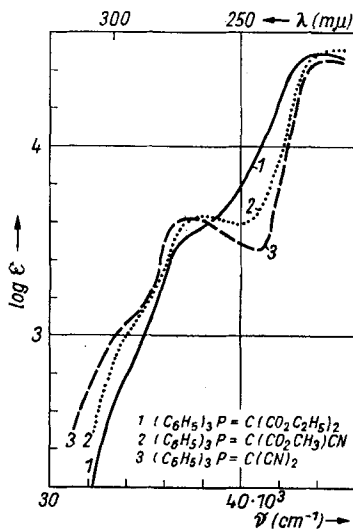
produkte Triphenylphosphinoxyd, wenig Benzonitril und ein Öl noch unbekannter Zusammensetzung entstehen. Es bestand die Vermutung, daß im Sinne der Gleichungen (a) und (b) über die Stufe des nicht isolierten Phosphinmethylens X Benzonitriloxyd XI gebildet wird, welches dann in unübersichtlicher Weise weiterreagiert.



Diese Überlegung wird dadurch gestützt, daß nach Zusatz von 1 Mol Triphenylphosphin zum reagierenden System Benzonitril in hoher Ausbeute entsteht. Triphenylphosphin desoxydiert also in bekannter Weise¹¹⁾ nach (c) Benzonitriloxyd zu



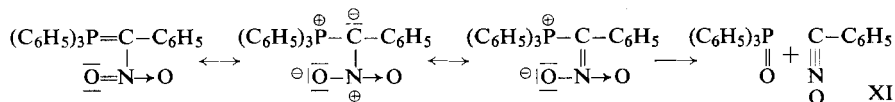
Abbild. 1. UV-Spektren von
Triphenylphosphin (—),
Triphenylphosphinoxyd (-----),
Triphenylphosphinsulfid (— · — · —),
Triphenylphosphinphenylimid (---),
u. Tetraphenylphosphoniumbromid (· · · · ·)



Abbild. 2. UV-Spektren von
Triphenylphosphin-dicarbäthoxy-
methylen (I) (—),
Triphenylphosphin-carbomethoxy-
cyanmethylen (IV) (· · · · ·)
und Triphenylphosphin-
dicyanmethylen (II) (---)

11) L. HORNER und H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **68**, 473 [1956].

Benzonitril. Der Reaktionsverlauf ist im Lichte einer modifizierten Wittig-Olefinierung verständlich:



Das entsprechende Arsinmethylen IX ist dieser innermolekularen Disproportionierung nur in untergeordnetem Maße fähig und kann daher isoliert werden.

Daß sich analog auch Arsin-imine darstellen lassen, ist verständlich.

DISKUSSION DER UV-SPEKTREN IN ABBLD. 1 UND 2

Bei allen untersuchten Beispielen ist die Absorption des Benzolkerns bei $262 \pm 5 \text{ m}\mu$ mehr oder weniger gut zu erkennen. Der Vergleich der 8 Absorptionskurven legt den Gedanken nahe, daß das beim Triphenylphosphin auftretende starke Maximum immer dann in Erscheinung tritt, wenn die Polarisierung der vom Phosphor ausgehenden Doppelbindung groß genug ist. Diese Vermutung wird besonders durch Vergleich der 3 Absorptionskurven in Abbild. 2 gestützt, wo mit steigendem Einbau von Nitrilgruppen die Polarisierung wächst.

Dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE und den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung, Herrn Professor Dr. O. BAYER, Leverkusen, für das bereitgestellte Triphenylphosphin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Triphenylphosphinmethylen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.025 Mol *Triphenylphosphin* (6.55 g) werden in 70 ccm absol. Benzol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0° mit der Lösung von 0.025 Mol *Chlor* in absol. Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Dann gibt man 0.06 Mol *Triäthylamin* in 20 ccm wasserfreiem Benzol dazu, schließlich 0.025 Mol der entsprechenden *Methylenkomponente*, entweder in 20 ccm Benzol gelöst oder auch ohne Lösungsmittel. Der Ansatz wird unter Rühren 10–15 Min. auf 80° erhitzt, dann abgekühlt und vom Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt. Das Phosphinmethylen ist entweder im Benzol gelöst und kann durch Abdampfen des Benzols i. Vak. erhalten werden, oder es fällt mit dem Triäthylamin-hydrochlorid zusammen an. In diesem Fall löst man das Hydrochlorid mit kaltem Wasser oder wenig Methanol heraus.

Triphenylphosphin-dicarbäthoxymethylen (I): Das nach der Entfernung des Benzols i. Vak. zurückbleibende Öl wird mit niedrigsiedendem Petroläther angerieben und das bald erstarrende, hellgelbe Rohprodukt aus Cyclohexan unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

0.01 Mol *Triphenylphosphin* wird in 30 ccm Benzol gelöst, mit 0.02 Mol *Triäthylamin*, dann mit der Lösung von 0.01 Mol *Brom-malonsäure-diäthylester* in 10 ccm Benzol versetzt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man saugt den Niederschlag ab und verfährt zur Gewinnung und Reinigung des Ylids wie oben. Schmp. $106-107^\circ$. Ausb. 56% d. Th.

Triphenylphosphin-dicyanmethylen (II): Man führt die Umsetzung nur bis 60° durch und reibt sowohl den Niederschlag als auch den aus der roten Benzollösung hinterbleibenden Rückstand mit wenig Methanol an. Reinigung mit Äthanol und Tierkohle.

Triphenylphosphin-carbomethoxycyanmethylen (IV): Der Niederschlag wird mit etwas Wasser vom Triäthylamin-hydrochlorid befreit, der nach Abdampfen des Benzols anfallende Rückstand mit wenig Methanol digeriert und das so gewonnene Rohprodukt aus Äthanol kristallisiert.

Triphenylphosphin-acetylcarbäthoxymethylen (V): Der nach Entfernung von Triäthylamin und Benzol verbleibende Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit niedrigsiedendem Petroläther durch und wird durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol oder durch Adsorption an neutralem Aluminiumoxyd gereinigt.

Triphenylphosphin-bis-benzolsulfonyl-methylen (III): Bis-benzolsulfonyl-methan wird in fester Form eingesetzt. III ist in Benzol löslich und wird nach dessen Entfernung und Anreiben mit Methanol direkt in reiner Form erhalten; es kann aus Chlorbenzol umkristallisiert werden.

Tab. 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der dargestellten Triphenylphosphin-methylen-Derivate $(C_6H_5)_3P=C(X)(Y)$

| | X | Y | Schmp. in °C | Ausb. in % d. Th. | P | | S bzw. N | |
|-----|---------------|---------------|-----------------|-------------------------|------|------|----------|-------|
| | | | | | ber. | gef. | ber. | gef. |
| I | $-CO_2C_2H_5$ | $-CO_2C_2H_5$ | 106–107 | 81 | 7.37 | 7.18 | — | — |
| II | $-CN$ | $-CN$ | 187–188 | 70 | 9.49 | 9.25 | 8.59 | 8.65 |
| III | $-SO_2C_6H_5$ | $-SO_2C_6H_5$ | 267–269 | 67 | 5.57 | 5.47 | 11.52 | 11.36 |
| IV | $-CO_2CH_3$ | $-CN$ | 212–213 | 83 | 8.62 | 8.42 | 3.90 | 3.69 |
| V | $-COCH_3$ | $-CO_2C_2H_5$ | 169–171 | 60 | 7.94 | 7.53 | — | — |

Umsetzung mit Phenylnitromethan: Man verfährt nach der gegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift, setzt jedoch 0.05 Mol Triphenylphosphin zu und kocht den Ansatz kurz auf. Das Benzol wird nach Entfernung des Triäthylamin-hydrochlorids unter Verwendung einer Kolonne weitgehend abdestilliert und aus dem Rückstand (Triphenylphosphinoxyd) das Benzonitril mit absol. Äther herausgelöst. Nach Abdampfen des Äthers erhält man 1.95 g (75% d. Th.) Benzonitril. Daneben entsteht in der erwarteten Menge Triphenylphosphinoxyd und Triäthylamin-hydrochlorid.

Darstellung der Triphenylarsinmethylen

Die für die Triphenylphosphinmethylen gegebene allgemeine Vorschrift ist auch zur Darstellung der Triphenylarsinmethylen geeignet.

Triphenylarsin-dicyanmethylen (VI): Ein Teil des Reaktionsproduktes befindet sich beim Triäthylamin-hydrochlorid, das durch Wasser herausgelöst wird, der andere Teil in der tiefsten Benzollösung, der nach Entfernung des Benzols in Chloroform an neutralem Aluminiumoxyd vorgereinigt wird. Die Verbindung kristallisiert aus Äthanol mit wenig Tierkohle.

Triphenylarsin-carbomethoxycyanmethylen (VIII): Die hellgrüne Benzollösung wird eingedampft, der hellgrüne, feste Rückstand in Chloroform aufgenommen und an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Abdampfen des Chloroforms bleibt ein farbloses Pulver zurück, das aus Essigester umgelöst wird.

Triphenylarsin-bis-benzolsulfonyl-methylen (VII): Man gewinnt VII sowohl aus dem bei der Umsetzung anfallenden Niederschlag durch Herauslösen des Hydrochlorids mit Wasser als auch aus der Benzollösung nach Beseitigung des Lösungsmittels durch Anreiben des roten Rückstandes mit Methanol. Aus Chlorbenzol umkristallisiert.

Triphenylarsin-nitrophenylmethylen (IX): Man erwärmt das Reaktionsgemisch in üblicher Weise auf 50° und filtriert; IX befindet sich in der Benzollösung. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und reibt das verbleibende goldgelbe Öl mit Essigester an. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester ist die Verbindung rein.

Tab. 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der dargestellten Triphenylarsin-methylen-Derivate ($C_6H_5)_3As=C(X)(Y)$

| | X | Y | Schmp. in °C | Ausb. in % d. Th. | N | | S | |
|------|--|--|--------------------|-------------------------|------|------|-------|-------|
| | | | | | ber. | gef. | ber. | gef. |
| VI | -CN | -CN | 190-191 | 54 | 7.57 | 7.60 | - | - |
| VII | -SO ₂ C ₆ H ₅ | -SO ₂ C ₆ H ₅ | 252-254 | 49 | - | - | 10.68 | 10.48 |
| VIII | -CO ₂ CH ₃ | -CN | 193-194 | 62 | 3.47 | 3.62 | - | - |
| IX | -NO ₂ | -C ₆ H ₅ | 128-129 (Zers.) | 23 | 3.18 | 3.38 | - | - |

SIEGFRIED HÜNIG und PETER RICHTERS¹⁾

N,N-Dialkyl-chinon-diimonium-Salze

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 9. Dezember 1957)

N,N-Dialkyl-*p*-phenylendiamine werden durch Dichromat in perchlorsäurehaltigem Eisessig zu den entsprechenden Chinon-diimonium-Salzen oxydiert. Entscheidend ist die Schwerlöslichkeit dieser Salze. Die Methode läßt sich auf Diphenochinon-diimonium-Salze ausdehnen.

BENZOCHINON-DIIMONIUM-SALZE

Trotz der großen Empfindlichkeit dieser Stoffklasse ist es WILLSTÄTTER und Mitarbb. gelungen, mehrere Derivate des Benzochinon-diimins teils frei, teils als Salze darzustellen. Die Iminogruppen trugen dabei als Substituenten Chlor²⁾, Wasserstoff³⁾ oder einen aromatischen Rest⁴⁾.

Chinoide Oxydationsprodukte von *N,N*-Dialkyl-*p*-phenylendiaminen, welche nur als Salze existieren können, waren seither bis auf das ebenfalls von WILLSTÄTTER⁵⁾ beschriebene *N,N*-Dimethyl-chinon-diimonium-dinitrat (Ia) nicht bekannt. Seine Darstellung ließ sich jedoch nicht reproduzieren⁶⁾.

¹⁾ Teil der Dissertat. P. RICHTERS, Univ. Marburg 1957.

²⁾ R. WILLSTÄTTER und E. MAYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1494 [1904].

³⁾ R. WILLSTÄTTER und A. PFANNENSTIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4605 [1904].

⁴⁾ R. WILLSTÄTTER und CH. W. MOORE, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2665 [1907]; R. WILLSTÄTTER und H. KUBLI, ebenda **42**, 4135 [1909].

⁵⁾ R. WILLSTÄTTER und J. PICCARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1473 [1908].

⁶⁾ S. HÜNIG und W. DAUM, Chem. Ber. **88**, 1238 [1955].