

Dieter Martin und Hans-Joachim Niclas<sup>1)</sup>

Cyansäureester, XI<sup>2)</sup>

## Reaktionen von Bromcyan und Cyansäure-arylestern mit carbanionenaktiven Phosphorverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 30. Juli 1966)

■  
Bromcyan überträgt seine Nitrilgruppe unter Umylidierung zu **4a–c** auf Triphenylphosphin-alkoxycarbonylmethylene (**1a, b**) und Triphenylphosphin-cyanmethylen (**1c**). Triphenylphosphin-benzoylmethylen (**1d**) wird unter denselben Bedingungen bromiert (**9**) und cyaniert (**6**). In Gegenwart von Triäthylamin wirkt Bromcyan auf **1a** und **1b** ausschließlich bromierend. — Durch Arylcyanate werden die Phosphor-ylene **1** cyaniert (**4a–d**). Die dabei durchlaufenen Imidsäure-arylester-Zwischenstufen lassen sich bei Verwendung von **1a** und **1b** unter Bildung von Triphenyl-[2.4-diaryloxy-6-oxo-5.6-dihydro-pyrimidinyliden-(5)]-phosphoranen (**16**) abfangen. — Phosphonsäure-diäthylester-Anionen liefern mit Arylcyanaten Cyanmethanphosphonsäure-diäthylester (**19**).

■  
Bromcyan und Cyansäure-arylester<sup>3,4)</sup> haben sich zur Übertragung von Nitrilgruppen auf Verbindungen mit nucleophilen Kohlenstoffatomen bewährt<sup>5,6)</sup>. Es war daher zu erwarten, daß sich diese Eigenschaft auch zur Cyanierung von Triphenylphosphin-methylenen (**1**) und Phosphonsäureestern (**17**) ausnutzen läßt. Eine solche Untersuchung erschien besonders deshalb reizvoll, weil trotz der Vielzahl der bekannten Phosphinalkylen-Reaktionen<sup>7a–e)</sup> unseres Wissens nur eine einzige Umsetzung mit einer Nitrilverbindung beschrieben wurde.

*Bladé-Font* und Mitarbb.<sup>8)</sup> fanden, daß Methyl-äthyl-phenyl-benzyliden-phosphoran mit Benzonnitril unter Protonenverschiebung ein  $\alpha$ -Imino-phenacyl-phosphoran liefert, dessen alkalische Hydrolyse Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxid und Desoxybenzoin ergibt.

<sup>1)</sup> Diplomarb. *H.-J. Niclas*, Humboldt-Universität, Berlin 1966.

<sup>2)</sup> X. Mitteil.: *D. Martin* und *A. Weise*, Chem. Ber. **99**, 3367 (1966).

<sup>3)</sup> *D. Martin*, Chem. Ber. **97**, 2689 (1964).

<sup>4)</sup> *E. Grigat* und *R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

<sup>5)</sup> *D. Martin* und *S. Rackow*, Chem. Ber. **98**, 3662 (1965).

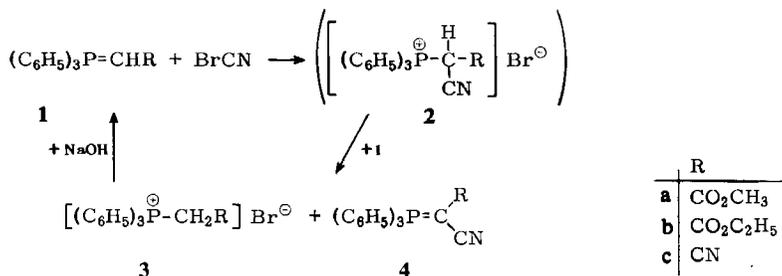
<sup>6)</sup> *E. Grigat*, *R. Pütter* und *E. Mühlbauer*, Chem. Ber. **98**, 3777 (1965).

<sup>7)</sup> Zusammenfassungen: <sup>7a)</sup> *U. Schöllkopf*, Angew. Chem. **71**, 260 (1959); <sup>7b)</sup> *S. Trippett*, Quart. Reviews **17**, 406 (1963); <sup>7c)</sup> *L. D. Bergelson* und *M. M. Schemjakin*, Angew. Chem. **76**, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 250 (1964); <sup>7d)</sup> *A. Maercker*, Org. Reactions **14**, 270 (1965); <sup>7e)</sup> *H.-J. Bestmann*, Angew. Chem. **77**, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583, 645, 830 (1965).

<sup>8)</sup> *A. Bladé-Font*, *W. E. McEwen* und *C. A. VanderWerf*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2646 (1960).

## A. Cyanierung und Bromierung von Triphenylphosphin-methylenen durch Bromcyan

Triphenylphosphin-alkoxycarbonylmethylene (**1a, b**) und Triphenylphosphin-cyanmethylen (**1c**) setzen sich mit Bromcyan (Molverhältnis 2:1) in inerten Lösungsmitteln (Benzol, Tetrahydrofuran u. ä.) bereits bei Raumtemperatur um. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von cyaniertem Ylen **4** und Phosphoniumbromid **3**. Das primär entstandene Cyanmethyl-phosphoniumbromid **2** war in keinem Falle zu isolieren: es wird durch überschüssiges Ylen **1** sofort unter Umylidierung<sup>7e)</sup> zu **4** deprotoniert.



Das aus **3** und **4** bestehende Umsetzungsgemisch wird durch Eluieren mit Wasser getrennt. Dabei hinterbleiben die cyanierten Ylene **4a–c** in Ausbeuten von 42–76%. Aus der wäßr. Lösung läßt sich durch Einengen das Phosphoniumsalz **3** isolieren (Ausb. 70–80%) oder durch Alkalibehandlung das Ylen (**1a, b**) regenerieren. Das Triphenyl-cyanmethyl-phosphoniumbromid (**3c**) ist gegen Alkalien empfindlich und liefert ein Gemisch aus Triphenylphosphinoxid und **1c**<sup>9)</sup>.

Die cyanierten Ylene **4** sind erwartungsgemäß schwach nucleophil und erweisen sich gegenüber Carbonylverbindungen<sup>10)</sup> und Bromcyan als resistent.

Triphenylphosphin-acylmethylene werden von aromatischen Säurechloriden am O-Atom, von aliphatischen Säurechloriden am C-Atom acyliert<sup>11)</sup>. Die Angriffsrichtung des Bromcyans auf Triphenylphosphin-benzoylmethylen (**1d**) war daher nicht mit Sicherheit vorherzusagen. Wir fanden, daß **1d** ausschließlich am C-Atom angegriffen wird. Das cyanierte Ylen **6** entsteht durch Umylidierung, wie die Bildung des Phosphoniumsalzes **7** beweist. Daneben konnte aber auch Triphenylphosphin-[brom-benzoyl-methylen] (**9**) isoliert werden.

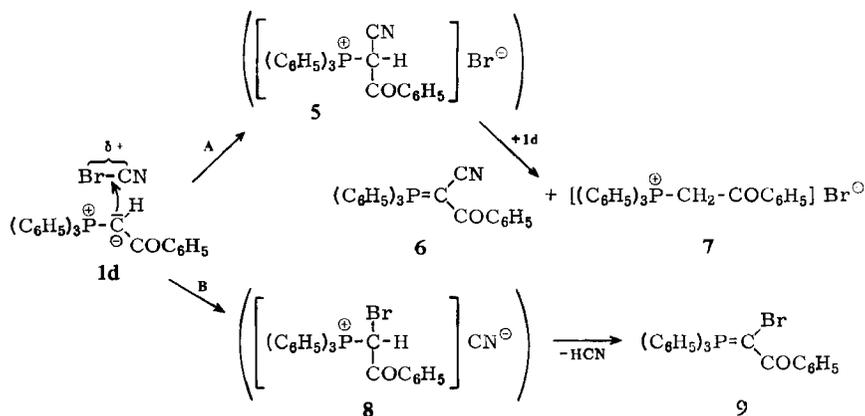
Die Produktbilanz wird plausibel, wenn man annimmt, daß **1d** das Bromcyan in zwei nebeneinander ablaufenden Mechanismen am C-Atom (Weg A) und am Brom-Atom (Weg B) angreift. Die Zwischenstufe **8** ist nicht isolierbar, da die Basizität des Cyanid-Ions ( $pK_B$  3.9) ausreicht, um das Phosphonium-Kation ( $pK_S$  5.0<sup>12)</sup>) zu deprotonieren.

<sup>9)</sup> G. P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. **94**, 578 (1961).

<sup>10)</sup> L. Horner und H. Oediger, Chem. Ber. **91**, 437 (1958).

<sup>11)</sup> S. T. D. Gough und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2333.

<sup>12)</sup> A. J. Speziale und V. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2790 (1963).



Diese Betrachtung findet ihre Erklärung in der Mittelstellung, die Bromcyan in der Reihe der Halogenocyane einnimmt<sup>13)</sup>. Während Chlorcyan fast ausschließlich cyanierend und Jodcyan jodierend wirken, sind vom Bromcyan sowohl Cyanierungs- als auch Bromierungsreaktionen bekannt<sup>14)</sup>. Dabei verläuft die Umsetzung von Nucleophilen mit Heteroatomen ausschließlich unter Cyanierung, die von C-Nucleophilen je nach Reaktionsbedingungen unter Bromierung oder Cyanierung.

Die Produktverteilung wird stark vom Lösungsmittel beeinflusst: Tetrachlorkohlenstoff läßt bevorzugt Reaktion A ablaufen, wogegen in Benzol als Lösungsmittel Reaktion B überwiegt. Über die Produktverhältnisse informiert Tab. 1.

Tab. 1. Produktverteilung bei der Umsetzung von **1d** mit Bromcyan in Tetrachlormethan bzw. Benzol

Reaktion	A		B
	6	7	9
CCl <sub>4</sub>	74%	96%	2.2%
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15%	32%	48%

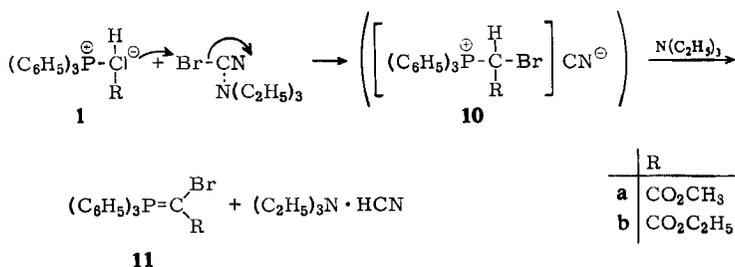
Aus diesen Beobachtungen ergab sich die Fragestellung, ob sich die Umsetzung mit Bromcyan ausschließlich in Richtung Bromierung lenken läßt. Tatsächlich werden die Ylene **1a** und **b**, auf die Bromcyan cyanierend wirkt, in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin in Ausb. zwischen 40 und 60% zu **11 a, b** bromiert. Cyanierung war unter diesen Bedingungen nicht zu beobachten. Die spezifische Wirkung des Triäthylamins ( $pK_B$  3.12<sup>15)</sup>) dürfte auf einer Blockierung des Bromcyan-C-Atoms durch Assoziatbildung beruhen, so daß das schwächer basische Ylen **1a, b** ( $pK_B$  4.80<sup>12)</sup>) nur am Brom-Atom angreifen kann. Solche Assoziate wurden bei Nitrilverbindungen spektroskopisch nachgewiesen<sup>16)</sup> und sind im Falle des Bromcyans Vorstufen der v. Braunschen Reaktion<sup>2, 13)</sup>.

<sup>13)</sup> H. A. Hageman, *Org. Reactions* 7, 198 (1953), und zwar S. 202.

<sup>14)</sup> V. Migrdichian, *The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, S. 115, Reinhold Publishing Corp., New York 1947.

<sup>15)</sup> P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

<sup>16)</sup> M. Pestemer und D. Lauerer, *Angew. Chem.* 72, 612 (1960).



Für diesen Mechanismus sprechen folgende Befunde:

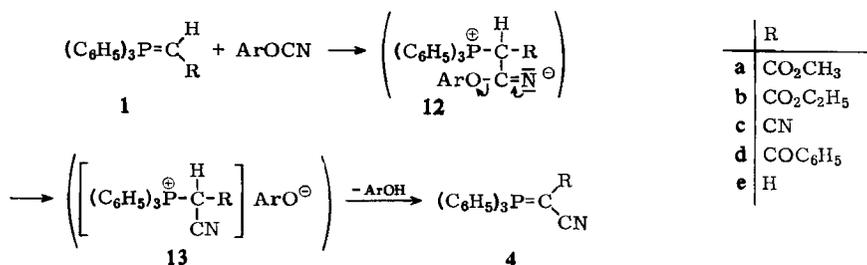
1. Katalytische Mengen Triäthylamin bewirken keine Bromierung.
2. Bei Verwendung von Aminen (z. B. Dimethylanilin,  $pK_B$  9.62<sup>15)</sup>), die schwächer basisch sind als die eingesetzten Ylene ( $pK_B$  4.80<sup>12)</sup>), findet wieder ausschließlich Cyanierung statt.
3. Wird die Umsetzung von Ylen, BrCN und Triäthylamin im Molverhältnis 1 : 2 : 1 durchgeführt, dann sind die Ausbeuten an **11** annähernd doppelt so hoch wie bei einem 1 : 1 : 1-Verhältnis.
4. Dicyan war gaschromatographisch nachweisbar und entsteht auch bei der Einwirkung von Bromcyan auf Triäthylamin-hydrogencyanid.

## B. Cyanierung von Triphenylphosphin-methylenen durch Arylcyanate

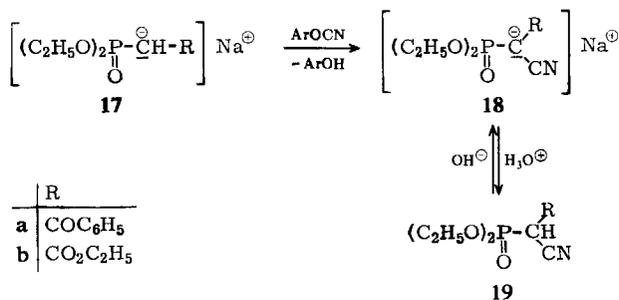
Arylcyanate reagieren bei Raumtemperatur glatt mit den Triphenylphosphin-methylenen **1a–d** unter Nitrilgruppenübertragung zu den Ylenen **4a–d**. Dabei steigt die Ausbeute an cyaniertem Ylen **4a–d** mit wachsender Elektrophilie des Cyansäure-arylesters an, wie in Tab. 2 zusammengefaßte Ergebnisse erkennen lassen.

Tab. 2. Ausbeuten an Triphenylphosphin-[methoxycarbonyl-cyan-methylen] (**4a**) bei der Cyanierung von **1a** mit Arylcyanaten

Arylcyanat	Ausb. an <b>4a</b>
<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN	38 %
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN	42 %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OCN	47 %
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN	61 %
<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN	65 %







Bei der Cyanierung von **17b** entstanden in unübersichtlicher Weise Nebenprodukte, wie sie auch *Kreutzkamp*<sup>21)</sup> bei Acylierungsreaktionen beobachtet hatte. Dieser uneinheitliche Reaktionsverlauf zeigte sich auch bei Verwendung des Äthoxymagnesiumsalzes (**17**, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OMg<sup>⊕</sup> statt Na<sup>⊕</sup>).

Die Nucleophilie von **18** ist gegenüber den Ausgangsverbindungen stark abgeschwächt. Eine Olefinierung von Benzaldehyd läßt sich auch nach 5stdg. Kochen der Reaktionspartner nicht erzwingen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. A. *Rieche* danken wir für die Förderung und Fräulein *K. Nadolski* für die experimentelle Unterstützung dieser Arbeit. Die Gaschromatogramme verdanken wir Herrn Dr. *D. Habisch*.

## Beschreibung der Versuche

Nicht mit Analysendaten versehene Verbindungen wurden durch Misch-Schmelzpunkte mit authent. Material identifiziert.

1. *Triphenylphosphin-[methoxycarbonyl-cyan-methylen]* (**4a**): 3.34 g (10.0 mMol) *Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen* (**1a**)<sup>22)</sup> in 15 ccm Benzol werden in einer Portion unter Rühren mit 0.529 g (5.0 mMol) *Bromcyan* in 5 ccm absol. Äther versetzt. **1a** löst sich dabei unter schwacher Erwärmung und Gelbfärbung der Lösung auf, und unmittelbar danach beginnt die Kristallisation. Tags darauf wird abgesaugt, das Festprodukt mit 100 ccm Wasser verrührt und abfiltriert. Der Rückstand besteht aus **4a**: 1.29 g (72%), aus Äthanol Schmp. 217–218°<sup>10)</sup>.

Die wäßr. Lösung versetzt man bis zur phenolphthaleinalkalischen Reaktion mit verd. *Natronlauge*, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus wäßr. Äthanol um: 1.20 g (72%) **1a** vom Schmp. 162–163°<sup>22)</sup>.

Die gleichen Ausbb. an **4a** und **1a** wurden erhalten, wenn mit 1.06 g (10 mMol) *Bromcyan* in Gegenwart von 1.21 g (10 mMol) *Dimethylanilin* umgesetzt wurde, vgl. S. 190. 1.15 g (95%) *Dimethylanilin* wurden zurückgewonnen.

2. *Triphenylphosphin-[äthoxycarbonyl-cyan-methylen]* (**4b**): 3.48 g (10 mMol) **1b**<sup>22)</sup> werden, wie unter 1. beschrieben, mit 0.529 g (5.0 mMol) *Bromcyan* umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an **4b** 1.42 g (76%), aus Äthanol Schmp. 204–205°.

<sup>21)</sup> *N. Kreutzkamp*, Chem. Ber. **88**, 195 (1955).

<sup>22)</sup> *O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller*, Helv. chim. Acta **40**, 1242 (1957).

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2180,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1660,  $\nu_{\text{P}=\text{C}}$  1215/cm. **4b** zeigt keine Schmp.-Depression mit einem nach l. c.<sup>10)</sup> dargestellten Präparat aus Triphenylphosphindichlorid und Cyanessigsäure-äthylester.

Die wäbr. Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft: Ausb. an **3b** 1.50 g (70%), Schmp. 157–158°<sup>22)</sup>.

3. *Triphenylphosphin-dicyanmethylen* (**4c**): Wie bereits unter 1. beschrieben, werden 3.01 g (10.0 mMol) **1c**<sup>9)</sup> mit 0.529 g (5.0 mMol) *Bromcyan* umgesetzt und aufgearbeitet. Der nach dem Eluieren mit Wasser verbleibende Rückstand wird zweimal aus Essigester/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 185–186°<sup>10)</sup>, Ausb. 0.680 g (42%).

Aus der wäbr. Lösung isoliert man nach Zugabe von *Alkali* 0.40 g eines Gemisches aus *Triphenylphosphinoxid* und **1c** vom Schmp. 135–140°<sup>9)</sup>.

4. *Triphenylphosphin-[benzoyl-cyan-methylen]* (**6**) und *Triphenylphosphin-[brom-benzoyl-methylen]* (**9**): 1.90 g (5.0 mMol) *Triphenylphosphin-benzoylmethylen* (**1d**)<sup>23)</sup> in 20 ccm absol.  $\text{CCl}_4$  werden, wie unter 1. beschrieben, mit 0.265 g (2.50 mMol) *Bromcyan* in 2.5 ccm absol. Äther umgesetzt. Am nächsten Tag saugt man den Niederschlag ab und erhitzt diesen kurz mit 20 ccm Benzol, um vom Phosphoniumsalz **7** zu trennen. Aus dem Benzolfiltrat erhält man nach Einengen i. Vak. 0.850 g eines Gemisches aus **6** und **9**. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Äthanol und nachfolgendes manuelles Auslesen isoliert man 0.750 g (74%) **6** in farblosen Prismen vom Schmp. 205–207°<sup>11)</sup> und 0.050 g (2.2%) **9** als blaßgelbe Prismen, Schmp. 167–169°<sup>24)</sup>.

Der Rückstand der Benzolbehandlung besteht aus 1.11 g (96%) *Phosphoniumbromid* **7** vom Schmp. 279–280°<sup>23)</sup>. Daraus kann man durch Behandeln mit wäbr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung annähernd 2.5 mMol **1d** zurückgewinnen. Die bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel erzielten Ausbb. an **6**, **7** und **9** s. Tab. 1.

5. *Triphenylphosphin-[brom-methoxycarbonyl-methylen]* (**11a**): 3.34 g (10 mMol) **1a**, gelöst in 25 ccm absol. Benzol, werden mit 1.01 g (10 mMol) *Triäthylamin* und danach bei 0 bis 5° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 1.06 g (10 mMol) *Bromcyan* in 10 ccm absol. Äther versetzt. Am anderen Morgen saugt man vom Triäthylammoniumhydrobromid (0.985 g, 54%) ab, engt i. Vak. ein und bringt den Rückstand durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation: 1.56 g (38%) **11a** vom Schmp. 166–168°<sup>24)</sup> (aus Äthanol).

6. *Triphenylphosphin-[brom-äthoxycarbonyl-methylen]* (**11b**): Wie unter 5. beschrieben, werden 3.48 g (10 mMol) **1b** mit 1.06 g (10 mMol) *Bromcyan* umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.32 g (31%) **11b**, Schmp. 157–158°<sup>25)</sup> (aus verd. Äthanol).

Bei Verwendung von 2.12 g (20 mMol) *Bromcyan* beträgt die Ausb. 64%.

In einer gaschromatographisch untersuchten Probe ließ sich Dicyan nachweisen: Gaschromatograph Giede (GCHF/18 —2), Trennsäule 2 m (Rheoplex), Temperatur 50°, Strömungsgeschwindigkeit 50 ccm  $\text{H}_2$ /Min., verglichen mit Dicyan.

7. *Triphenylphosphin-cyanmethylen* **4** aus *Triphenylphosphin-methylenen* (**1**) und *Arylcyanaten*

*Allgemeine Vorschrift*: 10 mMol *Triphenylphosphin-methylen* (**1a–c**) werden in 20 ccm Tetrahydrofuran bei 0 bis 5° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 10 mMol *Arylcyanat*, verdünnt mit 10 ccm Tetrahydrofuran, versetzt. Man rührt bis zum Verschwinden des Cyanat-Geruchs bei Raumtemperatur (etwa 2 Stdn.), entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. **1d** wird im Molverh. 1:1 mit *Arylcyanaten* in Benzol 1 Stde. zum Sieden erhitzt und, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Ausbb. und Analysendaten s. Tab. 2 und Tab. 3.

<sup>23)</sup> F. Ramirez und S. Dershowitz, J. org. Chemistry **22**, 41 (1957).

<sup>24)</sup> G. Märkl, Chem. Ber. **95**, 3003 (1962).

<sup>25)</sup> D. B. Denney und S. T. Ross, J. org. Chemistry **27**, 998 (1962).

Tab. 3. Dargestellte Triphenylphosphin-cyanmethylen 4

Verbin- dung	% Ausb. (bei Verwendung von C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCN)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	P
4a	47	217—218° <sup>10)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> P (359.4)	Ber. 73.52 Gef. 73.50	5.05 5.17	3.90 4.13	8.62 8.31
4b	47	204—205°	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P (373.4)	Ber. 73.98 Gef. 74.00	5.40 5.55	3.76 3.48	8.29 8.15
4c	17	188—189° <sup>10)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> P (326.3)	Ber. 77.30 Gef. 77.28	4.63 4.99	8.58 8.30	9.49 9.18
4d	26	205—207° <sup>11)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> NOP (405.4)	Ber. 79.99 Gef. 79.66	4.98 4.70	3.46 3.27	

8. Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen (1e) mit Phenylcyanat: Alle Arbeiten müssen unter Stickstoffschutz und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden<sup>7e)</sup>.

a) 0.240 g (10.0 mMol) Natriumhydrid (in 50-proz. Mineralölsuspension) werden durch mehrmaliges Waschen mit absol. Petroläther, Abpipettieren der überstehenden Lösung und Entfernen der Lösungsmittelreste i. Vak. vom Mineralöl befreit. Nun gibt man 5 ccm Dimethylsulfoxid (DMSO, über CaH<sub>2</sub> i. Wasserstrahlvak. destilliert) zu, setzt einen Rückflußkühler auf, der durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure verschlossen ist, und erwärmt langsam auf 70—80°. Nach etwa 45 Min. ist die Wasserstoff-Entwicklung beendet. Man kühlt mit Eis, versetzt mit einer 50° warmen Lösung von 3.57 g (10 mMol) Methyltriphenyl-phosphoniumbromid<sup>7a)</sup> in 20 ccm DMSO, rührt noch 20 Min. bei Raumtemperatur und gibt unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 2.38 g (20 mMol) Phenylcyanat in 10 ccm DMSO zu. Nach 1stdg. Nachrühren bei Raumtemperatur wird in 200 ccm Eiswasser gegossen und mit 2n Essigsäure abgepuffert. Das ausgeschiedene Öl wird durch sorgfältiges Verreiben mit 100 ccm Äther zur Kristallisation gebracht. Aus Äthanol 0.717 g (22%) Triphenylphosphin-dicyanmethylen 4c vom Schmp. 188—189°<sup>10)</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P (326.3) Ber. C 77.30 H 4.63 N 8.58 P 9.49  
Gef. C 77.03 H 4.45 N 8.75 P 9.50

Die abgetrennte äther. Lösung wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Den öligen Rückstand verrührt man mit 5n NaOH und saugt den Kohlensäure-diphenylester (15) ab: 0.706 g (33%, bez. auf C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCN), Schmp. 78°<sup>5)</sup>. Aus dem wäßr. Filtrat isoliert man nach Ansäuern und Fällen mit einer Kaliumbromid/Brom-Lösung das Phenol als Tribromphenol (Ausb. 60%).

b) Wie unter a) beschrieben, werden 1.20 g (50.0 mMol) Natriumhydrid in 25 ccm DMSO und 17.85 g (50 mMol) Methyltriphenyl-phosphoniumbromid in 100 ccm DMSO mit 7.95 g (66.8 mMol) Phenylcyanat umgesetzt und aufgearbeitet. Aus der Ätherfraktion isoliert man, wie vorstehend beschrieben, 57% Phenol; anstelle von 15 werden 2.0 g (9% bez. auf Methyltriphenyl-phosphoniumbromid) Triphenyl-phenoxy-phosphonium-phenolat vom Schmp. 103 bis 104°<sup>19)</sup> (aus 50-proz. Äthanol) isoliert.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>OP]OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (448.5) Ber. P 6.90 Gef. P 7.00

Die wäßr. DMSO-Lösung wird i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit konz. Kalilauge versetzt und das ausgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinterbleiben nach Entfernen des Lösungsmittels 2.05 g (19%) Methyl-diphenyl-phosphinoxid (14) vom Schmp. 111—114°<sup>17)</sup> (aus Äther).

9. *Triphenyl-[2.4-diaryloxy-6-oxo-5.6-dihydro-pyrimidinyliden-(5)]-phosphorane (16) und Triphenylphosphin-[alkoxycarbonyl-cyan-methylene] (4a, b)*

*Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Suspension von 10 mMol **1a** oder **1b** in 10 ccm Tetrahydrofuran oder Benzol gibt man unter Rühren 20 mMol *Arylcyanat*. Nach Abklingen der Reaktionswärme setzt die Kristallisation oft unmittelbar ein. Am anderen Morgen wird abgesaugt und der Filterrückstand dreimal mit Benzol ausgekocht. Aus der Benzol-Lösung werden, wie unter 7. beschrieben, **4a** bzw. **4b** isoliert. Der Extraktionsrückstand besteht aus **16**. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol.

Arylcyanat	16 (Ar)	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	P
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10—15 280—281°	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (540.6)	Ber. 75.54 Gef. 75.37	4.66 4.68	5.18 5.42	5.73 5.78
<i>p</i> -H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCN	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.0 276—277°	C <sub>36</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (568.6)	Ber. 76.04 Gef. 76.34	5.14 4.96	4.92 4.95	5.44 5.51

*Verseifung:* 2.00 g (3.70 mMol) **16** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) werden in 40 ccm absol. Methanol mit 2 g KOH 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird mit Wasser versetzt und abgeschiedenes *Triphenylphosphinoxid* (0.895 g = 87%) abgesaugt. Das alkalische Filtrat wird angesäuert und ausgeäthert. Aus der wäbr. Phase werden durch Bromieren 25% *Phenol* als Tribromphenol gefällt und aus der äther. Lösung ein stickstoffhaltiger Rückstand vom Schmp. 130—150° isoliert. Nach Abrauchen mit konz. Salzsäure erhält man daraus *Barbitursäure* vom Schmp. 248—250°.

10. [*Benzoyl-cyan-methan*]-phosphonsäure-diäthylester (**19a**): 1.20 g (50.0 mMol) *Natriumhydrid* werden, wie unter 8. beschrieben, vom Mineralöl befreit und unter Stickstoffschutz in 50 ccm Tetrahydrofuran (über CaH<sub>2</sub> oder NaH destilliert) aufgenommen. Man versetzt unter Rühren bei 20° langsam mit einer Lösung von 12.8 g (50.0 mMol) [*Benzoyl-methan*]-phosphonsäure-diäthylester<sup>26)</sup> in 20 ccm Tetrahydrofuran, rührt 1 Stde. nach und tropft unter Rühren bei -10° 5.95 g (50.0 mMol) *Phenylcyanat*, verdünnt mit 25 ccm Tetrahydrofuran, zu. Nach Istdg. Nachrühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand durch Behandeln mit absol. Äther von *Phenol* befreit. Aus der Ätherlösung können 3.11 g (66%) *Phenol* (Sdp.<sub>12</sub> 90—96°) isoliert werden. Nach Zersetzen mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das abgeschiedene Öl durch Ausäthern und Destillieren isoliert: 3.37 g (24%), Sdp.<sub>0.1-0.2</sub> 130 bis 135°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5222.

IR (CCl<sub>4</sub>): ν<sub>C≡N</sub> 2205, ν<sub>P-O-C</sub> 1160, ν<sub>C=O</sub> 1780/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub>P (281.3) Ber. C 55.50 H 5.73 N 4.98 Gef. C 55.75 H 5.47 N 4.76

Titration mit *n*/10 NaOH gegen Phenolphthalein (Einwaage 280.8 mg): ber. 9.98 ccm, gef. 9.90 ccm.

11. [*Äthoxycarbonyl-cyan-methan*]-phosphonsäure-diäthylester (**19b**): Wie unter 10. beschrieben, wird eine aus 2.40 g (0.1 Mol) NaH und 22.4 g (0.1 Mol) [*Äthoxycarbonyl-methan*]-phosphonsäure-diäthylester<sup>27)</sup> bereitete Lösung mit 11.9 g (0.1 Mol) *Phenylcyanat* umgesetzt und aufgearbeitet. Das isolierte Gemisch ließ sich destillativ nicht trennen (Sdp.<sub>0.01</sub> 90—118°), zeigte aber im IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) eine Nitrilbande bei 2260/cm.

<sup>26)</sup> A. N. Pudowik, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 2173 (1955), C. A. **50**, 8486 (1956).

<sup>27)</sup> B. A. Arbusow und W. S. Winogradowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **99**, 85 (1954); C. A. **49**, 13925 (1955).