

Karl-Dietrich Gundermann und Alfons Garming*)

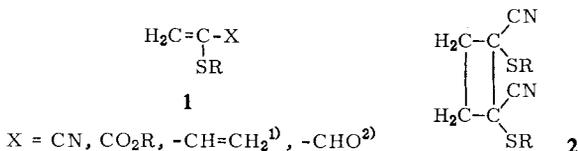
Umsetzungen einiger β -substituierter Acrylnitrile mit Diäthylphosphin. *cis*- und *trans*- β -Diäthylphosphino-acrylnitril

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Clausthal

(Eingegangen am 24. März 1969)

α - und β -Chlor-, β -Benzylmercapto- und β -Tosyloxy-acrylnitril liefern mit Diäthylphosphin *cis*- und *trans*- β -Diäthylphosphino-acrylnitril, dessen Reaktionen untersucht werden. Aus Acrylnitril und Diäthylchlorphosphin entsteht ein 1:1-Additionsprodukt mit der vermutlichen Struktur eines Epiphosphoniumsalzes.

Unter den bisher von uns dargestellten substituierten Acrylsäure-Derivaten und verwandten Verbindungen zeichnen sich die mit Thioäthergruppen substituierten des Typs **1** durch ihre im Vergleich zu den unsubstituierten Grundkörpern besonders



ausgeprägte „Kopf-Kopf“-Dimerisierungstendenz aus³⁾: die α -Alkylmercaptoacrylnitrile (**1**, X = CN) z. B. durch die sehr leicht erfolgende reversible Dimerisierung zu 1,2-Dicyan-cyclobutan-Derivaten vom Typ **2**⁴⁾. Als Ursache hierfür wurde die dualistische Natur des Thioäther-Schwefelatoms angenommen, das sowohl als Elektronendonator als auch — wegen der Möglichkeit zur Oktetterweiterung — als Elektronenacceptor wirken und damit die Polarisierung von π -Elektronen-Systemen entsprechend beeinflussen sollte^{3, 5)}.

*) Teil der Dissertat. A. Garming, Techn. Univ. Clausthal 1967.

1) K.-D. Gundermann und P. Holtmann, Angew. Chem. **78**, 678 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 668 (1966).

2) K.-D. Gundermann, K. Müller und K. Mielordt, unveröffentlicht.

3) K.-D. Gundermann, Angew. Chem. **75**, 1194 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 674 (1963).

4) K.-D. Gundermann und R. Huchting, Chem. Ber. **92**, 415 (1959).

5) H. C. Volger und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 1170 (1958).

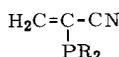
Diese Effekte traten bei den β -substituierten Alkylmercapto-acrylsäure-Derivaten vom Typ **3** nicht merklich auf; offensichtlich überwiegt hier die Donor-Eigenschaft



3

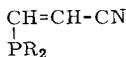
der Thioäthergruppe unter dem Einfluß des in jedem Fall elektronen-anziehenden 2. Substituenten. Die Verbindungen des Typs **3** gehen zwar auch Additionsreaktionen an die C=C-Doppelbindung ein (vgl. weiter unten), aber sie besitzen weder eine auffallende Dimerisierungs- noch eine Polymerisationsneigung.

Es erschien interessant, Acrylnitril-Derivate mit einer Dialkylphosphino-Gruppe der Typen **4** und **5** zu synthetisieren. Da auch der Phosphor zur Oktetterweiterung



4

4a: R = C₂H₅



5

5a: R = C₂H₅, *trans*

5b: R = C₂H₅, *cis*

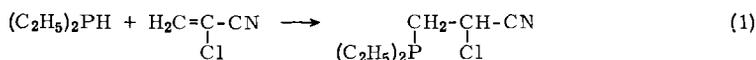
befähigt ist, war die Möglichkeit etwa der Cyclodimerisierung von Verbindungen des Typs **4** zu Analoga vom Typ **2** denkbar.

Zunächst wurde die Addition von Diäthylphosphin an α -Chlor-acrylnitril untersucht.

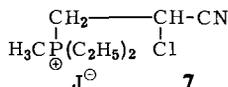
Schon beim rein Experimentellen mußte allerdings gegenüber den leicht zu handhabenden Schwefelverbindungen wegen der sehr leichten Oxydierbarkeit von Phosphinen mit erheblichen Schwierigkeiten gerechnet werden.

Rauhut und Mitarbb.⁶⁾ hatten durch alkali-katalysierte Addition von Phenylphosphin an Acrylnitril Bis- $[\beta$ -cyan-äthyl]-phenyl-phosphin erhalten. Triäthylphosphin reagiert mit Acrylnitril zu polymeren Produkten, wahrscheinlich im Sinne einer anionotropen Polymerisation⁷⁾, wogegen Salze von tert. Phosphinen 1:1-Addukte mit Acrylnitril liefern⁸⁾.

Wie wir fanden, setzt sich Diäthylphosphin mit α -Chlor-acrylnitril in ätherischer Lösung bereits bei -20° ohne Katalysator um, wobei sich offenbar zunächst das nach (1) zu erwartende Additionsprodukt **6** bildete, denn in mäßiger Ausbeute ließ



6

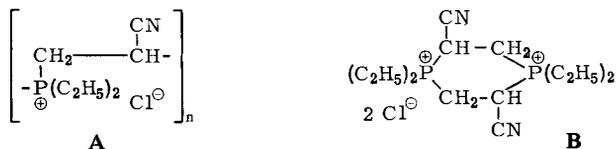


⁶⁾ M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, F. C. Schaefer und V. P. Wistrach, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1103 (1959).

⁷⁾ L. Horner, Liebigs Ann. Chem. **591**, 108 (1955).

⁸⁾ H. Hoffmann, Chem. Ber. **94**, 1331 (1961).

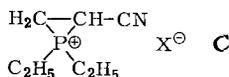
sich dessen Methojodid **7** mit Methyljodid aus dem Reaktionsgemisch abfangen. Als Hauptreaktionsprodukte entstanden jedoch schon bei -20° offenbar polymere Salze vom Typ **A** bzw. Dimere **B** (vgl. hierzu das Verhalten von [β -Acetoxy-äthyl]-dialkyl-phosphinen⁹⁾).



Verbindungen vom Typ **6** sind somit nicht als Ausgangsmaterial für eine unter Nachbargruppen-Effekt der Dialkylphosphinogruppe zu α -Dialkylphosphino-acrylnitrilen führende HCl-Abspaltungsreaktion geeignet. Auch auf anderen Wegen gelang es bisher nicht, α -Dialkylphosphino-acrylnitrile **4** zu synthetisieren.

Wir führten daher die Addition von Diäthylphosphin an α -Chlor-acrylnitril in Gegenwart von 1 Mol Triäthylamin aus; bei dieser Umsetzung entstand in bis zu 45% Ausbeute β -Diäthylphosphino-acrylnitril (**5a**).

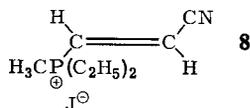
Daß dieses und nicht das entsprechende α -Isomere **4a** gebildet wurde, war nicht von vornherein sicher, denn auch hier mußte das Additionsprodukt **6** als Zwischenstufe und — im Hinblick auf die hohe Nucleophilie der Diäthylphosphinogruppe — die intermediäre Bildung eines Epiphosphonium-Ions (**C**) in Betracht gezogen werden.



Letzteres sollte in Analogie z. B. zu Äthylenimonium-Ionen¹⁰⁾ durch Deprotonierung in **4a** übergehen können. Da bei der Umsetzung von Diäthylphosphin mit α -Chlor-acrylnitril und Triäthylamin um 50% Verharzungsprodukte entstehen, ist die primäre Bildung von **4a** nicht ausgeschlossen.

Unterliegt **6** einer normalen E2-Eliminierung von HCl, so entsteht **5** — analog der Bildung von β -Alkylmercapto-acrylnitrilen aus α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrilen und Triäthylamin oder aus Mercaptan, α -Chlor-acrylnitril und Triäthylamin¹¹⁾.

Nach dem Gaschromatogramm liegt zu über 90% nur eines der isomeren β -Diäthylphosphino-acrylnitrile **5** vor, und zwar nach dem NMR-Spektrum des Methojodids **8** das *trans*-Isomere **5a**, wie die Kopplungskonstante der Vinylprotonen (18 Hz) zeigte^{12, 13)}.



⁹⁾ M. M. Rauhut, G. B. Borowitz und H. C. Gillham, J. org. Chemistry **28**, 2565 (1963).

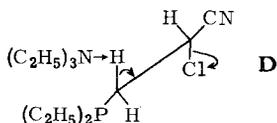
¹⁰⁾ P. L. Southwick und D. R. Christman, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4299 (1962).

¹¹⁾ K.-D. Gundermann, Liebigs Ann. Chem. **588**, 164 (1954).

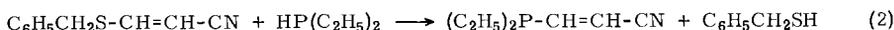
¹²⁾ H. Hogeveen, G. Maccagnani und F. Taddei, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 939 (1964).

¹³⁾ R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegel und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2526 (1966).

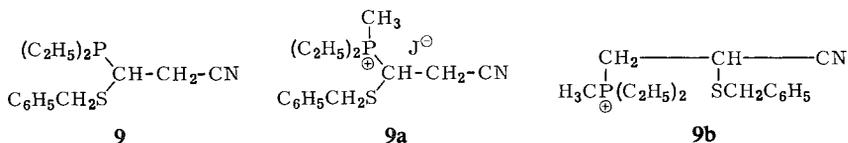
Die weitaus überwiegende Bildung von *trans*-**5** spricht dafür, daß hier tatsächlich ein E2-Mechanismus zugrunde liegt, denn bei diesem würde aus stereoelektronischen Gründen¹⁴⁾ die HCl-Abspaltung aus dem Übergangszustand **D** zum *trans*-Isomeren



energetisch am günstigsten erfolgen. *trans*-**5** entstand auch aus Diäthylphosphin und *trans*- β -Chlor-acrylnitril¹⁵⁾ oder β -Tosyloxy-acrylnitril sowie schließlich in einer komplexeren Reaktion aus Diäthylphosphin und β -Benzylmercapto-acrylnitril. Bei letzterer wird die Substitution der Benzylmercaptogruppe durch die Diäthylphosphinogruppe nach (2) begleitet von der Bildung des *S,P*-Acetals **9** (durch Addition von Benzylmercaptan an **5a** oder Diäthylphosphin an β -Benzylmercapto-acrylnitril) und von der Bildung von β,β -Bis-benzylmercapto-propionitril ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$)₂CH—CH₂CN durch Addition von Benzylmercaptan an β -Benzylmercapto-acrylnitril (vgl. dessen entsprechende Reaktion mit Ammoniak¹⁶⁾).



5a



9

9a

9b

9 läßt sich mit Methyljodid zu dem gut kristallisierenden Methojodid **9a** umsetzen. Daß die Methylgruppe am Phosphoratom sitzt, geht daraus hervor, daß β,β -Bis-benzylmercapto-propionitril *nicht* mit Methyljodid reagiert. Isomer zu **9a** ist das Additionsprodukt **9b** von Benzylmercaptan an **5a**-Methojodid (**8**). Die quartäre Phosphoniumgruppierung hat somit eine stärker elektronenziehende Wirkung als die Nitrilgruppe.

cis- β -Diäthylphosphino-acrylnitril (**5b**) entstand aus *cis*- β -Chlor-acrylnitril und Diäthylphosphin. Es zeigte wie zu erwarten einen höheren Siedepunkt und Brechungsindex als **5a**. Als Nebenprodukt erhielt man β -Diäthylphosphino-propionitril-hydrochlorid (**10**). Dieses verdankt sein Entstehen einer reduktiven Enthalogenierung des wahrscheinlich als Zwischenprodukt auftretenden β -Chlor- β -diäthylphosphino-propionitrils (**11**) durch Diäthylphosphin, wobei dieses in das Phosphinoxid übergeht (bezüglich der enthalogenierenden Wirkung tertiärer Phosphine vgl. z. B. l. c. 17, 18)).

¹⁴⁾ Vgl. E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 167, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

¹⁵⁾ F. Scotti und E. J. Franza, J. org. Chemistry **29**, 1800 (1964).

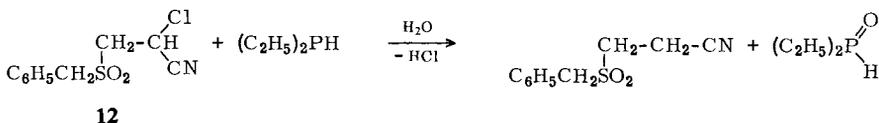
¹⁶⁾ G. Pape, Dissertat., Univ. Münster 1961.

¹⁷⁾ R. Rabinowitz und R. Marcus, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1312 (1962).

¹⁸⁾ D. W. Grisley jr., Tetrahedron Letters [London] **1963**, 435.



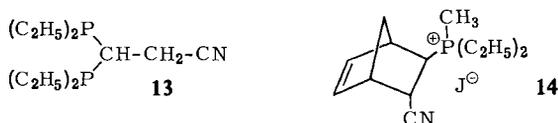
Eine reduktive Enthalogenerierung durch Diäthylphosphin beobachteten wir auch bei dessen Umsetzung mit α -Chlor- β -benzylsulfon-propionitril (**12**):



Damit war die Synthese von **4a** auch über **12** durch Substitution des Cl-Atoms und anschließende Benzylsulfinsäure-Abspaltung unmöglich. Was die Reaktionsfähigkeit der β -Diäthylphosphino-acrylnitrile betrifft, so wurde bereits auf die Addition von Benzylmercaptan zu **9** hingewiesen. Da **9** sowohl aus **5a** als auch **5b** entsteht, ergibt sich daraus die β -Stellung sowohl der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ - als auch der $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ -Gruppe im Propionitril.

Diäthylphosphin liefert mit **5a** das *P.P*-Acetal **13**, das als Bis-methojodid charakterisiert wurde.

5a reagiert nicht mit Cyclopentadien zum Diels-Alder-Addukt, wohl aber reagieren glatt die Methojodide von **5a** und **5b**. Die Konfiguration der Addukte (bei voller Gültigkeit der Alder-Regel¹⁹) sollte aus **5a**-Methojodid (= **8**) das Norbornen-Derivat **14** entstehen) wurde von uns noch nicht näher untersucht.



5a, **b**, **9** und **13** reagieren mit Luftsauerstoff; beständig gegen Sauerstoff sind die entsprechenden Methojodide.

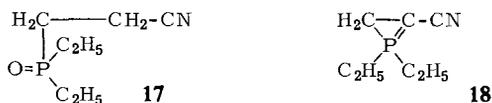
Schließlich versuchten wir, zu den α -Dialkylphosphino-acrylnitrilen über die Addition von Dialkylchlorphosphinen an Acrylnitril zu gelangen. Gab man zu einer ätherischen Lösung von Diäthylchlorphosphin eine äquimolare Menge Acrylnitril, so kristallisierte nach einiger Zeit ein farbloses, äußerst hygroskopisches Reaktionsprodukt aus, welches nach den Analysenwerten, dem IR- (CN-Bande bei 2230/cm)



und dem NMR-Spektrum (keine Signale für Vinylprotonen) ein 1:1-Addukt der vermutlichen Formeln **15** oder **16** darstellt. Dem entsprechen auch die Löslichkeitseigenschaften sowie das Verhalten bei der Hydrolyse: wären **6** oder das isomere β -Chlor- α -diäthylphosphino-propionitril entstanden, so sollten diese ätherlöslich sein.

¹⁹ K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. **50**, 510 (1937), vgl. aber J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 78 (1967).

Die eventuell aus **15** bzw. **16** entstandenen Hydrochloride von **4a** bzw. **5a** müßten mit Alkali und Methyljodid die entsprechenden Methojodide liefern. Dies war nicht der Fall — was mit der Abwesenheit von C=C-Banden im IR- und dem Fehlen von Signalen für Vinylprotonen im NMR-Spektrum in Einklang steht. Das Addukt reagiert mit Wasser zu einem schwer trennbaren Gemisch aus β -Diäthylphosphinylpropionitril (**17**) und Diäthylphosphinigsäure bzw. deren Disproportionierungsprodukten. Damit verhält sich das Additionsprodukt aus Acrylnitril und Diäthylchlorphosphin ganz analog dem kürzlich beschriebenen²⁰⁾ kristallinen Addukt aus Acryloylchlorid und Diäthylchlorphosphin, das mit Wasser die **17** entsprechende Carbonsäure liefert, für das die russischen Autoren aber keinen Strukturvorschlag angeben. Auch die lange bekannte²¹⁾ Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit α,β -ungesättigten Ketonen zu β -Diphenylphosphinyl-ketonen dürfte nach einem entsprechenden Mechanismus erfolgen, der in allen diesen Fällen entweder über die Umlagerung des **15** entsprechenden Epiphosphonium-hydroxids zum isomeren Phosphinoxid (die der häufig beobachteten alkalischen Hydrolyse von Phosphoniumsalzen zu Phosphinoxid und Kohlenwasserstoff²²⁾ entspricht) oder auch über ein cyclisches Phosphoran, z. B. **18** (vgl. Schiemenz und Engelhard²³⁾) verläuft.



Diphenylchlorphosphin reagierte auch in Gegenwart von Antimonpentachlorid nicht mit Acrylnitril.

Den Herren Professoren Dr. H. Luther, Clausthal, und Dr. W. Lüttke, Göttingen, sind wir für die Aufnahme und Diskussionen von NMR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen. Zu danken haben wir ferner der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, den *Chemischen Werken Hüls* und den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, für Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Methyl-diäthyl-[2-chlor-2-cyan-äthyl]-phosphoniumjodid (7): Zu einer Lösung von 9.0 g (0.10 Mol) *Diäthylphosphin*²⁴⁾ in 40 ccm absol. Äther und wenigen Tropfen absol. Äthanol wurde bei -20° (Eis/Kochsalz) unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff und unter Rühren eine Lösung von 7.8 g (0.10 Mol) frisch dest. α -Chlor-acrylnitril so getropft, daß die Temp. des Gemisches -15° nicht überstieg. Dabei schied sich eine amorphe gelbe Substanz ab. Nach 48 Stdn. filtrierte man von dieser ab und wusch noch zweimal mit je 30 ccm absol. Äther nach.

²⁰⁾ V. S. Tsvunin, G. Kamai und S. K. Nurdtinov, J. allg. Chem. (russ.) **36**, 1223 (1966), C. A. **65**, 16995 (1966).

²¹⁾ J. B. Conant, J. B. S. Bravermann und R. E. Hussey, J. Amer. chem. Soc. **45**, 165 (1923).

²²⁾ K. Sasse in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/1, S. 144, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963; W. E. McEwen, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2378 (1964).

²³⁾ G. P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. **94**, 578 (1961).

²⁴⁾ K. Issleib und A. Tschach, Chem. Ber. **92**, 704 (1959). Das hierbei benötigte Tetraäthylbiphosphin-disulfid wurde nach H. Niebergall, Chem. Ber. **95**, 64 (1962), dargestellt.

20 ccm der vereinigten äther. Lösungen wurden allmählich mit 4 g *Methyljodid* versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Das bald auskristallisierende *Phosphoniumsalz 7* wurde nach 12 Stdn. abgesaugt und aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (15%, bezogen auf eingesetztes Diäthylphosphin). Schmp. 109°.

$C_8H_{16}ClNPJ$ (319.5) Ber. C 30.07 H 5.05 J 39.72 N 4.38 P 9.69
Gef. C 30.06 H 5.01 J 40.20 N 4.47 P 9.00

Das oben erwähnte gelbe Produkt (Ausb. 7.6 g) löst sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion (pH 2). Gef. Gesamt-Cl: 13.9%, ionogenes Cl: 11.9%; gef. P: 13.8% (ber. für $[(C_2H_5)_2PCH_2CH(Cl)CN]_x \cdot P$ 17.44, Cl 19.96%).

trans- β -Diäthylphosphino-acrylnitril (**5a**): Eine Lösung von 10 g (0.11 Mol) *Diäthylphosphin*, 11.1 g (0.11 Mol) *Triäthylamin* und 0.1 g Hydrochinon in 80 ccm Acetonitril wurde im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rühren mit einer Lösung von 10 g (0.12 Mol) α -Chlor-acrylnitril in 50 ccm Acetonitril versetzt, wobei die Temp. des Gemisches auf etwa 27° gehalten wurde. Danach rührte man noch 90 Min. bei Raumtemp. weiter und erwärmte anschließend 90 Min. auf 70°. Die tiefbraune Mischung versetzte man mit 120 ccm absol. Äther, filtrierte vom Triäthylammoniumchlorid ab und fraktionierte. Ausb. 7.0 g (45%), Sdp._{0.8} 68–72°, n_D^{20} 1.5103; nach 5 Min. Stehenlassen an der Luft n_D^{20} 1.5094. Auch unter Stickstoff nimmt das frisch destillierte farblose **5a** in 24 Stdn. eine braune Färbung an. Gehalt an **5a** nach dem Gaschromatogramm >90% (200°, Chromosorb/Polyäthylenglykol, Trägergas: Stickstoff).

$C_7H_{12}NP$ (141.1) Ber. P 21.95 Gef. P 21.60

IR (kapillar): CN 2220; C=C 1565/cm.

b) Eine Lösung von 4.5 g (0.05 Mol) *Diäthylphosphin* in 25 ccm absol. Äther wurde im Schlenk-Rohr mit einer Lösung von 3.6 g (0.016 Mol) β -Toluolsulfonyloxy-acrylnitril (vgl. weiter unten) in 10 ccm absol. Äther umgesetzt. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. erwärmte man 3 Stdn. rückfließend auf 35° und fraktionierte die von einem gelben Öl dekanthierte äther. Lösung. Ausb. 0.70 g (31%), Sdp._{0.8} 65–70°.

c) Eine Lösung von 1.7 g *trans*- β -Chlor-acrylnitril (l.c.¹⁵), s. auch weiter unten) in 5 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 3.5 g *Diäthylphosphin* in 30 ccm Äther versetzt. Nach 4 Tagen filtrierte man vom auskristallisierten Diäthylphosphoniumchlorid ab und fraktionierte. Ausb. 0.80 g (43%), Sdp.₃ 80°.

d) Eine Lösung von 15 g (0.17 Mol) *Diäthylphosphin*, 29.1 g (0.17 Mol) β -Benzylmercapto-acrylnitril¹¹⁾ und 0.5 g *Natriummethylat* in 30 ccm Acetonitril wurde 2 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. gab man 50 ccm Äther zu und schüttelte zweimal mit je 20 ccm Wasser aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete äther. Lösung wurde fraktioniert. Man erhielt 0.5 g (2%) **5a** (identifiziert durch sein Methojodid **8**), 17.6 g (40%) β -Benzylmercapto- β -diäthylphosphino-propionitril (**9**)

$C_{14}H_{20}NPS$ (265.3) Ber. S 12.08 Gef. S 11.35

und 3.2 g (7%) β,β -Bis-benzylmercapto-propionitril¹⁶⁾, Schmp. 68–70° (aus Methanol).

Methojodid 9a: Schmp. 121° (aus Aceton).

$C_{15}H_{23}NPSJ$ (407.3) Ber. C 44.23 H 5.69 J 31.16 N 3.44 S 7.87
Gef. C 44.05 H 5.80 J 31.00 N 3.60 S 7.55

β -Benzylmercapto- β -diäthylphosphino-propionitril (**9**): Zu 3.6 g *Benzylmercaptan* und 0.1 g *Natriummethylat* tropfte man 3.75 g **5a** so, daß die Temp. zwischen 40 und 45° blieb. Danach erwärmte man noch 60 Min. auf 60° und versetzte nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. mit 5 ccm Wasser und 30 ccm Äther. Die äther. Lösung ergab nach Trocknen mit Natrium-

sulfat 4.44 g (68%) **9**, Sdp._{0.6} 150—170°. n_D^{20} 1.5647, nach 20 Min. Stehenlassen an der Luft n_D^{20} 1.5597.

$C_{14}H_{20}NPS$ (265.3) Ber. P 11.67 S 12.08 Gef. P 11.30 S 12.60

Das *Methojodid* (**9a**) vom Schmp. und Misch-Schmp. 121° ist identisch mit dem des aus β -Benzylmercapto-acrylnitril und Diäthylphosphin erhaltenen *P.S*-Acetals **9** (s. oben).

β -*Bis*-diäthylphosphino-propionitril (**13**): Aus 0.80 g **5a** und 1 g Diäthylphosphin in 5 ccm Äther mit wenig Natriummethylat nach 14 Tagen Stehenlassen bei Raumtemp. Sdp.₃ 110°, Ausb. ca. 0.6 g (48%).

$C_{11}H_{23}NP_2$ (231.4) Ber. P 26.77 Gef. P 27.00

Bis-methojodid: Schmp. 213° (aus Methanol/Aceton).

$C_{13}H_{29}NP_2J_2$ (515.1) Ber. C 30.31 H 5.67 N 2.72 Gef. C 30.24 H 6.04 N 3.15

trans- β -[Methyl-diäthyl-phosphonio]-acrylnitril-jodid (**8**): Aus **5a** und *Methyljodid* in Äther. Ausb. 76%, Schmp. 249° (aus Aceton).

$C_8H_{15}NPJ$ (283.1) Ber. C 33.94 H 5.34 N 4.95 Gef. C 33.84 H 5.63 N 4.96

IR (KBr): CN 2220, C=C 1600/cm.

α -Benzylmercapto- β -[methyl-diäthyl-phosphonio]-propionitril-jodid (**9b**): Durch kurzes Erwärmen einer Mischung von 200 mg **8**, 200 mg *Benzylmercaptan* und wenig *Natriummethylat* in möglichst wenig Acetonitril auf 50°. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde mit Äther versetzt, wobei **9b** zunächst ölig ausfiel, beim Verreiben mit wenig Äthanol jedoch kristallisierte. Ausb. 200 mg (68%), Schmp. 84° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{23}NPSJ$ (407.3) Ber. C 44.23 H 5.65 N 3.44 Gef. C 43.95 H 5.62 N 3.47

„*trans*“-3-[Methyl-diäthyl-phosphonio]-2-cyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-jodid (**14**): Eine Lösung von 200 mg **8** in 5 ccm absol. Methanol wurde mit 60 mg frisch dest. *Cyclopentadien* versetzt. Nach 48 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. waren 80 mg **14** auskristallisiert; die Hauptmenge schied sich durch Zugabe von absol. Äther aus. Ausb. 230 mg (94%), Schmp. 219° (aus *n*-Propanol).

$C_{13}H_{21}NPJ$ (349.2) Ber. C 44.72 H 6.06 N 4.01 Gef. C 44.37 H 6.13 N 3.97

cis- β -Diäthylphosphino-acrylnitril (**5b**): Aus 3.0 g *cis*- β -Chlor-acrylnitril, 3 g Diäthylphosphin und 3.5 g Triäthylamin in 30 ccm Äther. Ausb. 2.9 g (62%), Sdp._{0.8} 75—77°, n_D^{20} 1.5128.

5b-*Methojodid*: Schmp. 113° (aus Acetonitril/Äther).

$C_8H_{15}NPJ$ (283.1) Ber. C 33.94 H 5.34 N 4.95 Gef. C 33.63 H 5.54 N 4.96

Die Umsetzung von *cis*- β -Chlor-acrylnitril mit der zweifach molaren Menge Diäthylphosphin ohne Triäthylamin in Methanol lieferte neben **5b** (26%) β -Diäthylphosphino-propionitril-hydrochlorid (**10**; 30%), Schmp. 247°, aus dem mit Alkali β -Diäthylphosphino-propionitril (Sdp.₁ 80—90°) entstand, welches als *Methojodid* (Schmp. 252°) und CS_2 -Addukt charakterisiert wurde.

$C_7H_{15}NPJCl$ (179.6) Ber. C 46.81 H 8.42 Cl 19.74 N 7.80

Gef. C 47.06 H 7.88 Cl 20.00 N 7.85

„*cis*“-3-[Methyl-diäthyl-phosphonio]-2-cyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-jodid: Aus 0.30 g *cis*- β -[Methyl-diäthyl-phosphonio]-acrylnitril-jodid (**5b**-*Methojodid*) und 0.20 g frisch dest. *Cyclopentadien* in 20 ccm absol. Methanol nach 48 Stdn. bei Raumtemp. Ausb. 0.30 g (81%), Schmp. 132° (aus *n*-Propanol).

$C_{13}H_{21}NPJ$ (349.2) Ber. C 44.72 H 6.06 N 4.01 Gef. C 44.97 H 6.04 N 4.01

β -Benzylmercapto- β -[methyl-diäthyl-phosphonio]-propionitril-jodid (**9a**) aus *cis*- β -Diäthylphosphino-acrylnitril (**5b**): Eine Mischung aus 0.5 g **5b**, 0.4 g *Benzylmercaptan* und wenig gepulvertem *Kaliumhydroxid* wurde 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. nahm man mit Äther auf, schüttelte mit Wasser aus und gab zur mit Natriumsulfat getrockneten äther. Lösung *Methyljodid*. Das ölig ausfallende **9a** wurde beim Verreiben mit Aceton kristallin. Ausb. 0.2 g, Schmp. 121 (aus Aceton).

Umsetzung von Diäthylchlorphosphin mit Acrylnitril: Zu einer Lösung von 13.5 g (0.108 Mol) *Diäthylchlorphosphin*²⁵⁾ in 50 ccm absol. Äther gab man 5.8 g (0.108 Mol) *Acrylnitril*. Die nach 48 Stdn. bei Raumtemp. auskristallisierte Substanz wurde unter sorgfältig getrocknetem Stickstoff abgesaugt und 5 mal mit je 100 ccm absol. Äther verrieben. Ausb. nach Trocknen i. Vak. über P_2O_5 13.0 g (67%, ber. für 1 : 1-Addukt).

$C_7H_{13}ClNP$ (177.5) Ber. Cl 20.00 P 17.45 Gef. Cl 21.00 P 17.50

(Die C-, H- und N-Werte wichen — vermutlich aus analysentechnischen Gründen — z. T. erheblich von den berechneten Werten ab.)

Äquiv.-Gew. 177.9 (durch Titration der wäbr. Lösung mit $n/10$ NaOH).

Zugabe von *Natronlauge* bis zur Neutralisation der Lösung von 4 g des Adduktes in 10 ccm Wasser, Eindampfen i. Vak. zur Trockne, Extraktion des Rückstandes mit Chloroform und Fraktionierung des Auszugs lieferten 0.3 g einer bei $75^\circ/0.6$ Torr siedenden Mischung von *Diäthylphosphinigsäure* und *Diäthylphosphinsäure* sowie 1.4 g rohes β -*Diäthylphosphinylpropionitril* (**17**), Sdp._{-1.0} 180–200°, das durch IR-spektroskopischen Vergleich identifiziert wurde.

β -*Diäthylphosphino-propionitril* und β -*Diäthylphosphinyl-propionitril* (**17**): Zu 10.9 g *Diäthylphosphin* in 40 ccm Acetonitril und 5 ccm $10n$ KOH wurden unter kräftigem Rühren 6.5 g *Acrylnitril* so getropft, daß die Temp. bei 30° blieb. Nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemp. trennte man die organische Phase ab, wusch diese unter Stickstoff zweimal mit je 10 ccm gesätt. Natriumchloridlösung, trocknete mit Natriumsulfat und fraktionierte. Man erhielt 3.0 g (17%) β -*Diäthylphosphino-propionitril*, Sdp.₋₁₈ 120°. *Methojodid*: Schmp. 253° (aus *n*-Propanol).

$C_8H_{17}NPJ$ (285.1) Ber. C 33.70 H 6.01 N 4.91 Gef. C 33.63 H 5.95 N 5.14

Als zweite Fraktion gewann man 3.0 g (16%) **17**, Sdp._{-0.6} 160–165°, Schmp. 54–55°.

$C_7H_{14}NOP$ (159.2) Ber. C 52.81 H 8.86 N 8.80 Gef. C 52.45 H 8.85 N 8.95

Nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem Umsetzungsprodukt aus β -*Diäthylphosphino-propionitril* und Perhydrol in Eisessig bei Raumtemp.

cis- und *trans*- β -*Chlor-acrylnitril*: 220 g α,β -*Dichlor-propionitril*²⁶⁾ ließ man durch ein 60 cm langes, senkrecht in einem Röhrenofen angeordnetes Duranglasrohr tropfen, welches auf 650° erhitzt wurde und mit Glasringen gefüllt war. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 2 ccm/Min. Die Pyrolyseapparatur wurde mit Stickstoff durchströmt. Die erhaltenen 117 g Rohpyrolysat wurden über eine 40-cm-Widmer-Kolonnen fraktioniert. Nach 40 g rohem α -*Chlor-acrylnitril* (Sdp.₋₇₄₀ 70–110°) gingen 22 g bei 110–130°/740 Torr und 21 g bei 130–150°/740 Torr über. Sie wurden nochmals über eine Füllkörperkolonne von 50 cm Länge fraktioniert. Man erhielt 9 g *trans*- β -*Chlor-acrylnitril*, Sdp.₋₇₄₀ 118–120°, n_D^{25} 1.4659, und 18.7 g *cis*- β -*Chlor-acrylnitril*, Sdp.₋₇₄₀ 139–141°, n_D^{25} 1.4583.

β -*p*-*Toluolsulfonyloxy-acrylnitril*: Zu einer Suspension von 20 g rohem *Natrium-cyanacetaldehydenolat*²⁷⁾ in 100 ccm Aceton wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine

²⁵⁾ K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

²⁶⁾ H. Brintzinger und Mitarbb., Angew. Chem. **60**, 311 (1948).

²⁷⁾ L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **512**, 110 (1934).

Lösung von 40 g *p*-Toluolsulfochlorid in 150 ccm Aceton so getropft, daß die Temp. 10° nicht überstieg. Man rührte noch 1 Stde. weiter, versetzte nach 24 Stdn. mit 200 ccm Wasser und extrahierte zweimal mit je 125 ccm Chloroform. Die mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Auszüge lieferten bei der Fraktionierung 8.7 g β -*p*-Toluolsulfonyl-oxy-acrylnitril, Sdp._{0.5} 180°, Schmp. 73° (aus Äther/Petroläther).

$C_{10}H_9NO_3S$ (223.3) Ber. C 53.79 H 4.06 N 6.27 S 14.36
Gef. C 53.95 H 4.24 N 6.43 S 14.11

α -Chlor- β -benzylsulfon-propionitril (**12**): Eine Lösung von 5.0 g α -Chlor- β -benzylmercapto-propionitril²⁸⁾ in 10 ccm Äther wurde mit einer äther. Lösung von ca. 4.8 g Monoperphthal-säure²⁹⁾ (10proz. Überschuß) versetzt. Nach 48 Stdn. schüttelte man mit 1 g Natriumhydrogen-sulfid, filtrierte, dampfte zur Trockne, nahm den Rückstand mit 50 ccm Chloroform auf und filtrierte nochmals. Nach Abdampfen des Chloroforms blieben 5.0 g (96%) **12**, Schmp. 101–102° (aus Methanol).

$C_{10}H_{10}ClNO_2S$ (243.7) Ber. C 49.29 H 4.13 Cl 14.55 N 5.75 S 13.16
Gef. C 50.09 H 4.27 Cl 14.70 N 5.43 S 13.10

Durch Schütteln der Chloroformlösung von **12** mit 5proz. Natronlauge, Waschen der Chloroformlösung mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen erhält man β -Benzylsulfon-acrylnitril, Ausb. 34%, Schmp. 91° (aus Benzol).

$C_{10}H_9NO_2S$ (207.2) Ber. C 57.97 H 4.38 N 6.76 S 15.47
Gef. C 57.99 H 4.40 N 6.65 S 15.65

4stdg. Erwärmen von **12** mit der 1.5fach molaren Menge Diäthylphosphin in Acetonitril auf 60°, Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnehmen in Äthanol lieferte neben nicht näher identifizierten Produkten in 27proz. Ausb. β -Benzylsulfon-propionitril³⁰⁾, Schmp. 117° (aus Äthanol).

$C_{10}H_{11}NO_2S$ (209.3) Ber. C 57.39 H 5.30 N 6.69 Gef. C 57.43 H 5.38 N 6.70

²⁸⁾ K.-D. Gundermann, Chem. Ber. **88**, 1432 (1955).

²⁹⁾ H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 382 (1937).

³⁰⁾ L. L. Gershbein und C. D. Hurd, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2328 (1947).