



Wie früher gezeigt<sup>4)</sup>, setzen sich jedoch *N*-Chlormethyl-piperidin sowie *N*-Brommethyl-piperidin oder -morpholin (**1b** bzw. **1c**) mit Pyridin ins Gleichgewicht zu den thermolabilen Salzen **2b** bzw. **2c**, die durch Abkühlen des Reaktionsgemisches in guten Ausbeuten zu isolieren sind. Diesen Befund konnten ausgehend von anderen Methyleniminiumsalzen kürzlich auch *Volz* und *Kiltz*<sup>5)</sup> NMR-spektroskopisch bestätigen. Auch aus Dimethyl-chlormethyl-amin (**1a**) und Pyridin erhielten wir das entsprechende Pyridinium-Salz **2a**, das sich wie **2b** und **2c** verhielt und bei Raumtemperatur, insbesondere bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit, rasch unter Abspaltung von Pyridin und Formaldehyd zerfloß.

Analoge Verhältnisse findet man auch bei der Einwirkung von Methylen-iminiumsalzen **1** auf das noch weniger basische Triphenylphosphin. Gaben wir zu einer Suspension von Dimethyl-brommethyl- oder -chlormethyl-amin (**1a**) in Methylenchlorid Triphenylphosphin, so erhielten wir rasch eine klare Lösung, aus der durch Zugabe von Äther bei Raumtemperatur aber nur unverändertes Methyleniminiumsalz abgeschieden wurde. Wiederholten wir den Versuch jedoch bei  $-50^{\circ}$ , so fiel in guter Ausbeute farbloses Phosphonium-Salz **3a** aus, das sich an der Luft unter Abgabe von Formaldehyd zersetzte. Bei Raumtemperatur zerfiel **3a** auch unter Feuchtigkeitsausschluß beim Waschen mit einem Methylenchlorid/Äther-Gemisch (1:1) wieder in die Ausgangskomponenten; als Rückstand hinterblieb ungelöstes, nur wenig verunreinigtes **1a**, während aus der Lösung über 80% reines Triphenylphosphin zu isolieren waren. Mit Wasser hydrolysierte **3a** sofort unter Abscheidung von kristallinem Triphenylphosphin und Bildung von Formaldehyd. Die Stabilität der auf analoge Weise gewonnenen Phosphoniumsalze **3b** und **3c** zeigte Unterschiede; am beständigsten war das Morpholin-Derivat **3c**, seine Isolierung gelang auch bei Raumtemperatur.

Frühere Angaben über das als stabil beschriebene Salz **3b**<sup>6)</sup> wurden überprüft. Arbeitete man, wie angegeben, bei Raumtemperatur in Acetonitril, so war nur ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **3b** und unverändertem Ausgangsprodukt **1b** zu isolieren.

Die Hydrolyse dieses Gemisches in 2 *n* NaOH führte genau wie die des von uns bei  $-50^{\circ}$  gewonnenen reinen Salzes **3b** lediglich zu Triphenylphosphin, Formaldehyd und Piperidin; trotz wiederholter Bemühungen war die angebliche Entstehung von Triphenylphosphin-oxid und *N*-Methyl-piperidin nicht nachzuweisen.

Offensichtlich sind Methyleniminiumsalze also auch gegenüber schwach basischen Aminen und Phosphinen reaktiv, die entstehenden Salze sind bei Raumtemperatur allerdings relativ instabil, da die Gleichgewichtslage<sup>4)</sup> sich mit steigender Temperatur zugunsten der Ausgangsprodukte verschiebt. Den Effekt einer Substitution an der Methylengruppe des Iminiumsalzes demonstriert ein Vergleich des früher beschriebenen, aromatisch substituierten Triäthylphosphoniumsalzes **4**<sup>7)</sup> mit dem ausgehend von *N*-Brommethyl-morpholin gewonnenen Triäthylphosphoniumsalz **5**. Während **4** bei Raumtemperatur in die Ausgangsprodukte zerfällt und in Berührung mit Luftfeuchtigkeit hydrolysiert wird, schmilzt **5** erst um  $140^{\circ}$ , löst sich unzersetzt in Wasser

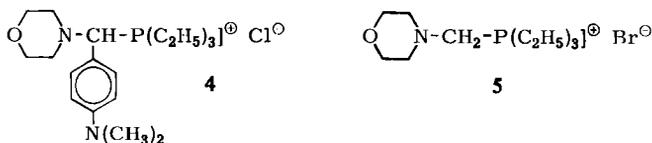
<sup>4)</sup> H. Böhme und M. Haake, Liebigs Ann. Chem. **705**, 147 (1967).

<sup>5)</sup> H. Volz und H. H. Kiltz, Liebigs Ann. Chem. **752**, 86 (1971).

<sup>6)</sup> G. Opitz, A. Griesinger und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. **665**, 91 (1963).

<sup>7)</sup> H. Böhme und M. Haake, Chem. Ber. **100**, 3609 (1967).

und kann in ein um  $165^\circ$  schmelzendes Pikrylsulfonat übergeführt werden. Auch in saurer Lösung unterliegt **5** keiner Hydrolyse, während mit Alkali sofort Verdrängung des Triäthylphosphins und Abspaltung von Formaldehyd nachweisbar ist.

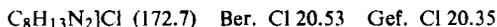


### Beschreibung der Versuche

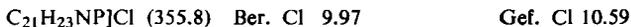
Reaktionen mit Methyleniminiumsalzen sind unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit durchzuführen. Zu verwenden sind Schliffapparaturen, die es erlauben, sowohl Umsetzungen als auch Absaugen, Reinigen und Trocknen unter trockenem Stickstoff vorzunehmen. Die benutzten Lösungsmittel sind sorgfältig zu trocknen und vor Gebrauch frisch zu destillieren.

Zur Analyse werden die Salze durch Einwiegen in Wasser gelöst bzw. hydrolysiert und Halogenidionen nach Volhard sowie Formaldehyd nach der Oxim- oder Dimedon-Methode<sup>8,9)</sup> bestimmt.

*1-Dimethylaminomethyl-pyridiniumchlorid (2a)*: Unter Rühren und schwachem Erwärmen auf höchstens  $+40^\circ$  wurde eine gesättigte Lösung von *Dimethyl-chlormethyl-amin*<sup>3)</sup> (ca. 30 mMol) in 70 ccm trockenem *Pyridin* hergestellt und die über eine Umkehrfritte filtrierte, klare Lösung mehrere Std. auf  $-40^\circ$  gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden über eine Tauchfritte vom *Pyridin* befreit und dreimal mit gekühltem Äther gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. unterhalb von  $0^\circ$  wurden farblose, filzige Kristalle erhalten, die bei Raumtemperatur wenig beständig waren und bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit rasch unter Auftreten von *Pyridin*- und *Formaldehyd*-Geruch zerflossen.



*Dimethylaminomethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid und -bromid (3a)*: Eine Mischung von 35 mMol *Dimethyl-bromomethyl-amin* (5.0 g) bzw. *Dimethyl-chlormethyl-amin* (3.4 g) und 40 mMol *Triphenylphosphin* (10.5 g) wurde mit 30 ccm *Methylenchlorid* versetzt und bei  $-50^\circ$  bis zur klaren Lösung gerührt. Durch Zugabe von vorgekühltem Äther wurde das Phosphoniumsalz ausgefällt, über eine Tauchfritte vom Lösungsmittel befreit, dreimal mit gekühltem Äther gewaschen und i. Vak. unterhalb von  $0^\circ$  getrocknet. Ausb. um 90% **3a**, farblose Kristalle, die an der Luft nach *Formaldehyd* rochen und in Wasser sofort unter Abscheidung von *Triphenylphosphin* hydrolysierten.



Extrahierte man 4.3 g des Bromids **3a** bei Raumtemp. fünfmal mit je 20 ccm eines 1:1-Gemisches aus *Methylenchlorid*/Äther unter kräftigem Rühren, so wurden aus der Lösung nach Entfernen des Lösungsmittels 2.33 g (83%) *Triphenylphosphin* (Schmp./Misch-Schmp.  $78-79^\circ$ ) isoliert. Als extrahierter Rückstand verblieben 1.8 g durch nur wenig **3a** verunreinigtes *Dimethyl-bromomethyl-amin* (**1a**).



<sup>8)</sup> W. Krause, *Pharmaz. Zentralhalle Deutschland* **90**, 218 (1951), C. **123**, 2396 (1952).

<sup>9)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, S. 456, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

*Piperidinomethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid und -bromid (3b)*

1. Analog **3a** in über 90proz. Ausb. aus **1b** gewonnen. Farblose Kristalle, die an der Luft nach Formaldehyd rochen und in Wasser sofort unter Abscheidung von Triphenylphosphin hydrolysierten.

$C_{24}H_{27}NPjBr$  (440.4) Ber. Br 18.15  $CH_2O$  6.82 Gef. Br 18.58  $CH_2O$  6.70  
 $C_{24}H_{27}NPjCl$  (395.9) Ber. Cl 8.96 Gef. Cl 9.12

396 mg *Chlorid 3b* wurden 1 Stde. in 10 ccm *Wasser* erhitzt. Es wurden 229 mg (87%) *Triphenylphosphin* (Schmp./Misch-Schmp. 78–79°) und 29.4 mg (98%) *Formaldehyd* (Dime-don-Methode<sup>9)</sup>) isoliert.

Erhitzte man 4.0 g *Chlorid 3b* 1 Stde. in 100 ccm 2 n *NaOH* zum Sieden, so wurden nach dem Erkalten 2.1 g (80%) *Triphenylphosphin* (Schmp./Misch-Schmp. 78–79°) isoliert. Die wäbr. Lösung wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mehrfach mit Äther extrahiert, die mit Kaliumcarbonat getrocknete Ätherphase wurde zunächst über eine Vigreux-Kolonne vom Äther befreit und der Rückstand anschließend aus einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert. In der Fraktion 80–120° ließ sich NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch (Polyäthylenglykol-Säule bei 84° und 120 ccm He/Min.) als Hauptbestandteil *Piperidin* nachweisen, jedoch kein *N*-Methyl-piperidin (getestet mit Vergleichssubstanz).

2. Ein Ansatz nach früherer Vorschrift<sup>6)</sup>, bei dem 7.3 g *N*-Chlormethyl-piperidin (**1b**), 15.7 g *Triphenylphosphin* und 300 ccm Acetonitril bei 20° 4 Stdn. gerührt, dann nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. mit Äther gewaschen und aus Chloroform/Äther umgefällt wurde, hinterließ 10.6 g eines Gemisches aus etwa gleichen Teilen **1b** und **3b** (Gef. Cl 16.3%).

Aus 2.6 g dieses Gemisches entstanden bei der Hydrolyse in siedender 2 n *NaOH* 0.8 g *Triphenylphosphin* (Schmp./Misch-Schmp. 78–79°). Die vereinigten Äther/Chloroform-Phasen hinterließen als Rückstand 12 g *Triphenylphosphin* (Schmp./Misch-Schmp. 78–79°).

*Morpholinomethyl-triphenyl-phosphoniumbromid (3c)*

a) Analog **3a** wurden 5.0 g *N*-Brommethyl-morpholin in **3c** übergeführt (Ausb. 84%), das an der Luft nur schwachen Formaldehydgeruch entwickelte, aber in Wasser sofort unter Abscheidung von Triphenylphosphin zerfiel.

$C_{23}H_{25}NOPjBr$  (442.3) Ber. Br 18.07  $CH_2O$  6.79 Gef. Br 18.68  $CH_2O$  6.57

b) 3.3 g **3c** wurden bei Raumtemperatur in 10 ccm Methylenechlorid gelöst. Das durch Zugabe von 100 ccm Äther wieder ausgefällte Salz (3.1 g) erwies sich nach dreimaligem Waschen mit Äther und Trocknen i. Vak. als nahezu unverändertes **3c** (Gef. Br 19.55,  $CH_2O$  7.67).

*Morpholinomethyl-triäthyl-phosphoniumbromid (5)*: Zur Suspension von 3.6 g *N*-Brommethyl-morpholin in 10 ccm Methylenechlorid wurde unter Rühren eine Lösung von 2.4 g *Triäthylphosphin* in 10 ccm Methylenechlorid getropft. Unter Erwärmung entstand eine klare Lösung, die, i. Vak. eingengt, 6.0 g (100%) farblose, stark hygroskopische Kristalle lieferte. Schmp. 140–142° (aus Tetrahydrofuran/Acetonitril).

$C_{11}H_{25}NOPjBr$  (298.2) Ber. C 44.31 H 8.45 Br 26.80 N 4.70  
 Gef. C 43.96 H 8.34 Br 26.50 N 4.88

**5** zerfiel weder in neutraler, noch saurer, wäbr. Lösung; in alkalischer trat hingegen sofort Geruch nach Triäthylphosphin auf, und es war Formaldehyd nachzuweisen.

Beim Zusammengeben wäbr. Lösungen von **5** und *Natriumpikrylsulfonat* fielen farblose Kristalle des Pikrylsulfonats vom Schmp. 165–167° (aus Dioxan) aus.

$C_{11}H_{25}NOPjC_6H_2N_3O_9S$  (510.5) Ber. C 40.00 H 5.34 Gef. C 39.96 H 5.51