

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XLV¹⁾

Reaktionen von Alkylidetriphenylphosphoranen mit Tetramethylformamidinium-chlorid. Synthese von [2-(Dimethylamino)vinyl]triphenylphosphonium-chloriden und (Formylalkyliden)triphenylphosphoranen

Hans Jürgen Bestmann*, Günter Schmid²⁾, Helmut Oechsner und Peter Ermann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 8. Juli 1983

Phosphonium-ylide **1** reagieren mit Tetramethylformamidinium-chlorid (**2**) zu Enaminphosphonium-chloriden **8** und dem Ameisensäureorthoamid **7**. Die Salze **8** zeigen ein temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum für die Protonen der Dimethylaminogruppe (gehinderte Rotation um die C–N(CH₃)₂-Bindung). Durch Behandeln von **8** mit Säuren und anschließend mit Basen erhält man die Formyl-ylide **19**. Aus **8a** läßt sich mit Natriumamid das Phosphaallen-ylid **20** darstellen, das mit Wasser zum Phosphanoxid **21** und mit Methyljodid stereospezifisch zu **8b** reagiert.

Reactions with Phosphine Alkenes, XLV¹⁾

Reactions of Alkylidetriphenylphosphoranes with Tetramethylformamidinium Chloride. Synthesis of [2-(Dimethylamino)vinyl]triphenylphosphonium Chloride and (Formylalkylidene)triphenylphosphoranes

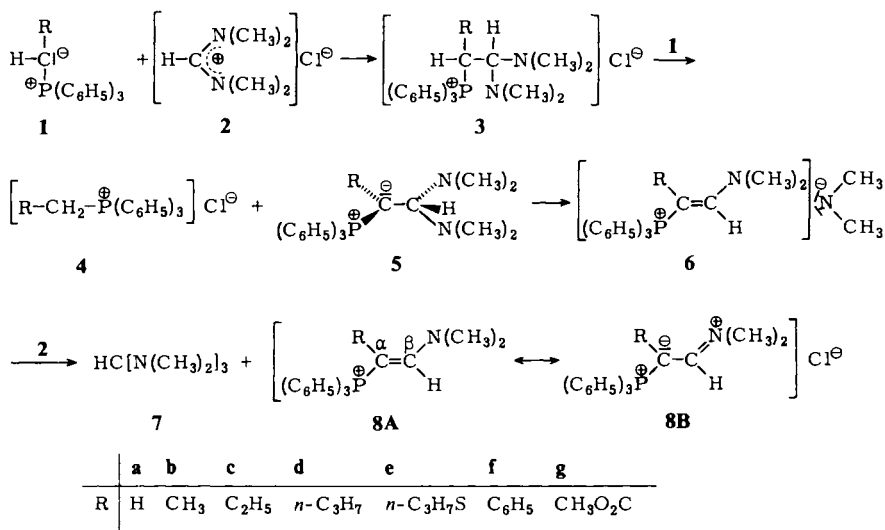
Phosphonium ylides **1** react with tetramethylformamidinium chloride (**2**) to form enamine phosphonium chlorides **8** and the formic orthoamide **7**. The salts **8** show temperature depending ¹H-NMR spectra with respect to the protons of the dimethylamino group (hindered rotation around the C–N(CH₃)₂ bond). Treatment of **8** with acids and subsequently with bases gives rise to the formation of the formyl ylides **19**. **8a** is deprotonated with sodium amide to give the phosphallene ylide **20**, which reacts with water to yield the phosphane oxide **21**, and with methyl iodide stereospecifically to form **8b**.

A) Umsetzung von Phosphonium-yliden **1** mit Tetramethylformamidinium-chlorid (**2**)

a) Bildung von Enaminphosphonium-Salzen **8** und Ameisensäureorthoamid **7**

Alkylidetriphenylphosphorane **1** reagieren mit (Chlormethylen)dimethylammonium-chlorid unter Umylidierung³⁾ zu Enaminphosphonium-chloriden **8**^{4,5)} und Alkyltriphenylphosphonium-Salzen **4**. Diese Reaktion verläuft, wie wir fanden, jedoch nur dann einheitlich, wenn R ein aromatischer Rest oder eine Gruppierung mit Elektronenakzeptorcharakter (z. B. CO₂CH₃, CN) ist.

Stark basische Ylide **1** (R = H, Alkyl) setzen sich jedoch mit Tetramethylformamidium-chlorid (**2**) (verbesserte Darstellung vgl. exp. Teil) glatt zu **8** und **4** um. Weiter entsteht Tris(dimethylamino)methan (**7**).



Man darf annehmen, daß aus **1** und **2** zunächst **3** gebildet wird^{3b)}, das mit einem zweiten Molekül **1** die Umylidierungsreaktion zu **4** und **5** eingeht. Es folgt eine Eliminierung des Dimethylamid-Anions aus **5** unter Bildung des Phosphonium-dimethylamids **6**. **2** und **6** setzen sich dann zum Orthoamid **7** und dem Enaminphosphoniumchlorid **8** um. Für R = H tritt als Konkurrenz der Angriff des Anions von **6** auf das Phosphoniumsalz **4** (R = H) in untergeordnetem Maße **4** und **7**, dafür findet man die doppelte Menge an **8** (R = H) neben Dimethylamin. Die Salze **4** und **8** lassen sich durch fraktionierte Fällung aus Chloroform mit Essigester trennen.

Tab. 1. Enaminphosphonium-chloride **8** durch Umsetzung der Ylide **1** mit **2**. Formyl-ylide **19** durch saure Hydrolyse von **8** und anschließende Behandlung mit Natronlauge (ohne Isolierung von **18**)

R	Ausb. an 8 (%)	Schmp. von 8 (°C) (Zers.)	Ausb. an 19 (%) ^{b)}	Schmp. von 19 (°C)
a	H	75 ^{a)}	87	187–188 ^{c)}
b	CH ₃	76	77	218–219 ^{d)}
c	C ₂ H ₅	72	79	185–186
d	<i>n</i> -C ₃ H ₇	67	81	155–156
e	<i>n</i> -C ₃ H ₇ S	28		172–174
f	C ₆ H ₅ ^{e)}	74		186–188
g	CH ₃ O ₂ C ^{e)}	55		148–150

^{a)} Bezogen auf die im Text erwähnte Umsetzung 1 : 1. – ^{b)} Ohne Isolierung von **8**, bezogen auf eingesetztes Ylid **1**. – ^{c)} Lit.¹⁷⁾ Schmp. 186–187°C. – ^{d)} Lit.¹⁷⁾ Schmp. 220–222°C. – ^{e)} Dargestellt nach Lit.⁴⁾

Tab. 2. ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Enaminphosphonium-Salze **8**

R	^{13}C -NMR			^1H -NMR			^{31}P -NMR ppm		
	C_α (d) ppm	$^1J_{\text{PC}}$ Hz	C_β (d) ppm	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) ppm	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ppm	H_β (d) ppm		$^3J_{\text{PH}}$ Hz	
a H	59.1	117	156.5	45.5 37.8	3.1 ^{a)} 3.15 ^{a)}	6.4 ^{b)}	16 ^{b)}	+40	20.7
b CH_3	67.3	108	154.4	43.5	3.15 ^{c)}	6.0	18	-35 bis -40	31.7
c C_2H_5	74.5	104	153.6	43.4	3.15 ^{c)}	6.2	19	-40 bis -45	30.9
d $n\text{-C}_3\text{H}_7$	73.3	103	153.6	43.4	3.15 ^{c)}	6.2	20	-40 bis -45	30.8
e $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}$	64.2	111	157.3	41.7 36.8	3.4 ^{d)}	6.85	13	+20	25.2
f C_6H_5	75.8	100	152.2	41.4	3.7	6.7	17	-40 bis -45	29.5
g $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$	69.9	111	165.3	46.2 43.7	3.05 2.9	6.4	14	über 110	25.8

a) Bei 60°C ein Singulett bei $\delta = 3.1$. — b) Feinstruktur siehe Text. — c) Singulett, das sich beim Abkühlen verbreitert. Koaleszenz wie angegeben. Bei -65°C zwei Singuletts bei $\delta = 2.95$ und 3.45. — d) Breites Signal bei Raumtemp., das bei 60°C scharf erscheint. Bei -10°C zwei Singuletts bei $\delta = 3.1$ und 3.7.

schiebung bemerkbar macht. Die PC-Kopplungskonstante ist jedoch größer, wie im Vergleich zu den anderen Beispielen erwartet. Dies könnte auf einem unterschiedlichen Hybridisierungsgrad beruhen¹²⁾.

Der carbanionstabilisierende Charakter der Phenylgruppe kommt in **8f** ($R = C_6H_5$) offensichtlich nicht zum Tragen, wie sich in dem relativ hohen Wert für δC_α und der entsprechend kleinen Kopplungskonstante $^1J_{PC}$ sowie der niedrigen Koaleszenztemperatur zeigt. Dies kann mit einer durch sterische Wechselwirkung mit einer *N*-Methylgruppe erzwungenen Verdrillung des Phenylrestes senkrecht zum π -Elektronensystem erklärt werden. Eine relative Tieffeldverschiebung der Protonensignale der *N*-Methylgruppen deutet dies ebenfalls an.

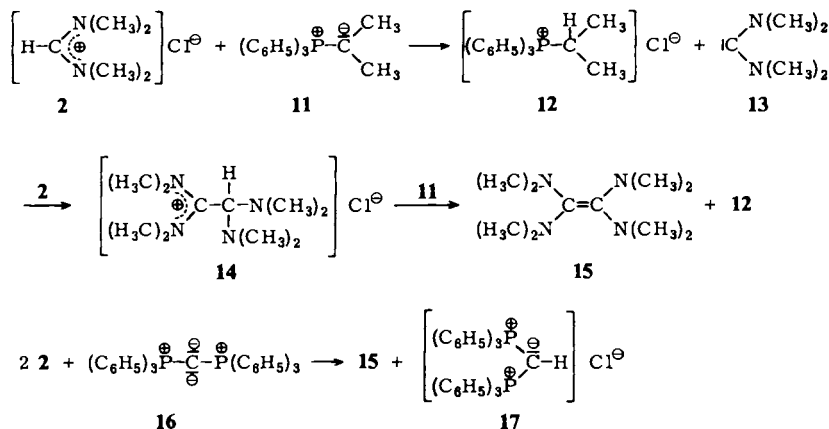
Am schwersten erklärbar erscheinen uns die Daten für **8a** ($R = H$), die eine hohe Ladungsdichte an C_α (hohe Kopplungskonstante) sowie hohe Koaleszenztemperatur zeigen. Wir vermuten auch hier sterische Gründe. Modellbetrachtungen zeigen, daß sich nur in **8a** das gesamte π -Elektronensystem maximal koplanar einstellen kann, was eine besonders starke Beteiligung von **8B** bewirken könnte.

Eine freie Rotation um die C–C-Achse, die sich durch das Auftreten weiterer geometrischer Isomere bei Temperaturvariation im NMR, insbesondere bei der PH-Kopplungskonstante, zu erkennen geben sollte, haben wir auch für **8g** bisher nicht beobachtet¹³⁾.

In der ³¹P-Kernresonanz erscheint das Signal im Vergleich zu anderen Vinylphosphoniumsalzen¹²⁾ bei tieferem Feld.

b) Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**15**)

Isopropylidientriphenylphosphoran (**11**), das keine Umylidierung eingehen kann, reagiert mit **2** unter Bildung des korrespondierenden Phosphonium-chlorids **12** und Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**15**)¹⁴⁾ (Ausb. 57%).



Es ist anzunehmen, daß aus **2** unter Einwirkung von **11** als Base durch α -Eliminierung das nucleophile Carben **13** entsteht, das entweder zu **15** dimerisiert oder sich zunächst mit **2** zu **14** umsetzt und nach weiterer Deprotonierung durch **11** in **15** übergeht,

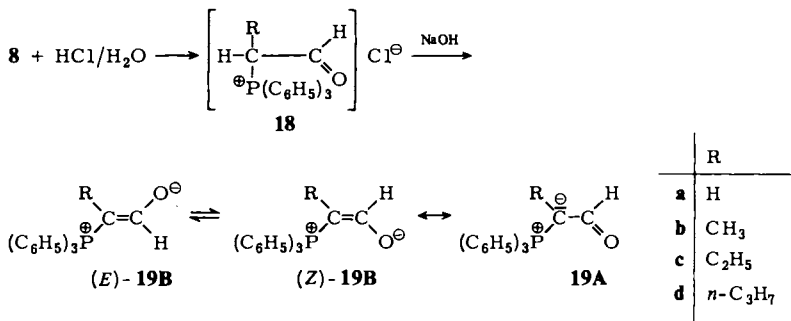
wobei gleichzeitig das Phosphoniumsalz **12** gebildet wird. Letzterem Weg geben wir den Vorzug¹⁵⁾.

Analog **11** reagiert Hexaphenylcarbodiphosphoran (**16**) mit **2** zu **15** und dem diphosphaallylkationischen Salz **17**¹⁶⁾.

B) Reaktionen der Enaminphosphonium-Salze **8**

a) Synthese von (Formylalkyliden)triphenylphosphoranen

In saurem wäßrigen Medium werden die Salze **8** als Enamine in die (Formylalkyl)-triphenylphosphonium-Salze **18** übergeführt, aus denen mit Basen die (Formylalkyliden)triphenylphosphorane **19** entstehen⁴⁾. Die Reaktionsfolge **1** + **2** → **8** → **18** → **19** stellt eine sehr leistungsfähige Methode zur Formylierung von Yliden **1** dar, insbesondere, da man, wie im experimentellen Teil unter Methode b) beschrieben, auf die Isolierung der Salze **8** und **18** verzichten kann¹⁷⁾ (Ausbeuten und Schmelzpunkte vgl. Tab. 1).



Die Formyl-ylide **19** lassen sich durch die Mesomerie **19A** ↔ **19B** beschreiben, wobei für **19B** eine *Z*- und eine *E*-Form auftreten kann, wie wir dies für **19a** (R = H) schon früher bewiesen haben^{6,18)}. Auch für die Verbindungen **19c** und **d** findet man im ¹H-NMR das Vorliegen von (*Z*)- und (*E*)-**19B**. Die Kopplungskonstante zwischen Phosphor und dem „aldehydisch-olefinischen“ Proton beträgt in der *Z*-Form 32–33 und in der *E*-Form 4–5 Hz. **19b** konnten wir als reine *E*-Form erhalten ($J_{\text{PH}} = 5$ Hz). Eine Erklärung dafür, daß die *Z*-Form nicht auftritt, können wir bisher nicht geben. Die Verbindungen **19** sind interessante, vielseitig verwendbare Synthesebausteine^{17,19,20,21)}.

Reaktionen mit Basen

Setzt man **8a** mit Natriumamid um, so entsteht das Phosphaallen-ylid **20**²²⁾.

Aus **20** entsteht mit Wasser das Phosphanoxid **21** unter gleichzeitiger Bildung von Benzol²³⁾. Mit Methylodid reagiert **20** unter stereoselektivem Eintritt der Methylgruppe zu **8a** (I[⊖] anstelle von Cl[⊖]), das nach dem ¹H-NMR-Spektrum mit dem oben gewonnenen Chlorid identisch ist^{23,24)}.

Damit deutet sich ein weiterer allgemeiner Weg der Synthese von substituierten Enaminophosphonium-Salzen **8** und (Formylalkyliden)triphenylphosphoranen **19** an,

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von [2-(Dimethylamino)vinyl]triphenylphosphonium-chloriden 8 aus Alkylidetriphenylphosphoranen 1 und 2: Zu einer Lösung von 50 mmol eines Phosphorans **1**, hergestellt nach der Natriumamid-^{3b)} oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode²⁷⁾ in 150 ml Benzol/Tetrahydrofuran (1 : 1) gibt man 7.00 g (50 mmol) **2** und läßt unter Stickstoffschutz 20 h rühren. Wenn die Ylidfarbe verschwunden ist, filtriert man das ausgefallene Phosphoniumsalzgemisch ab. Bis zu diesem Zeitpunkt sind alle Operationen unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Der Rückstand wird mit der gerade zum Lösen notwendigen Menge Chloroform versetzt. Dann gibt man solange vorsichtig Essigester zu, bis die übersättigte Lösung Opaleszenz zeigt. Unter diesen Bedingungen fällt nur das Alkyltriphenylphosphonium-chlorid **4** aus (Ausbeuten 80–90%). Man filtriert ab und versetzt die Lösung mit Ether bis zur vollständigen Fällung des Enaminphosphoniumsalzes **8**. Durch zweimaliges Umfällen aus Chloroform/Ether erhält man ein analysenreines Produkt.

Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylameisensäureorthoamids (**7**) kann man das Filtrat der Reaktionslösung einengen und anschließend im Wasserstrahlvakuum destillieren. Ausb. 65–75%, Sdp. 40–42 °C/12 Torr (Lit.²⁸⁾ Sdp. 67 °C/49 Torr).

Nach dieser Methode wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausbeuten und Schmelzpunkte vgl. Tab. 1, die wichtigsten NMR-Daten Tab. 2):

[2-(Dimethylamino)vinyl]triphenylphosphonium-chlorid (8a): Aus Methyltriphenylphosphoran (**1a**). Aus den im Text angegebenen Gründen erhält man in diesem Beispiel nur sehr geringe Mengen an Salz **4a** und **7**.

C₂₂H₂₃ClNP (367.8) Ber. C 71.81 H 6.30 N 3.11 Gef. C 71.85 H 6.33 N 3.54

[2-(Dimethylamino)-1-methylvinyl]triphenylphosphonium-chlorid (8b): Aus Ethylidetriphenylphosphoran (**1b**).

C₂₃H₂₅ClNP (381.9) Ber. C 72.34 H 6.60 N 3.67 Gef. C 72.32 H 6.56 N 3.85

[2-(Dimethylamino)-1-ethylvinyl]triphenylphosphonium-chlorid (8c): Aus Propylidetriphenylphosphoran (**1c**).

C₂₄H₂₇ClNP (395.9) Ber. C 72.81 H 6.87 N 3.54 Gef. C 72.90 H 6.71 N 3.38

[1-Butyl-2-(dimethylamino)vinyl]triphenylphosphonium-chlorid (8d): Aus Butylidetriphenylphosphoran (**1d**).

C₂₅H₂₉ClNP (409.9) Ber. C 73.25 H 7.12 N 3.42 Gef. C 73.66 H 7.45 N 4.03

[2-(Dimethylamino)-1-(propylthio)vinyl]triphenylphosphonium-chlorid (8e): Aus Triphenyl-[(propylthio)methylen]phosphoran (**1e**). Die Reaktion verläuft in diesem Fall sehr langsam. Reaktionszeit 30 Tage.

C₂₅H₂₉CINPS (442.0) Ber. C 67.93 H 6.61 N 3.17 Gef. C 67.57 H 6.31 N 3.01

Phosphonium-chloride 8 aus 1 und (Chlormethylen)dimethylammonium-chlorid: Man verfährt wie bei der Darstellung von **8** aus **1** und **2**, setzt jedoch anstelle von **2** (Chlormethylen)dimethylammonium-chlorid ein. Die Reaktionszeiten sind im allgemeinen wesentlich länger als bei den Umsetzungen mit **2**. Folgende Verbindungen wurden so hergestellt (Siedepunkte und Schmelzpunkte vgl. Tab. 1, die wichtigsten NMR-Daten Tab. 2).

8e: Reaktionszeit 30 Tage, identisch mit der oben dargestellten Verbindung.

[2-(Dimethylamino)-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-chlorid (8f): Aus Benzylidetriphenylphosphoran (**1f**), Reaktionszeit 3 Tage.

C₂₈H₂₇ClNP (444.0) Ber. C 75.75 H 6.13 N 3.15 Gef. C 75.65 H 5.83 N 3.10

[2-(Dimethylamino)-1-(methoxycarbonyl)vinyl]triphenylphosphonium-chlorid (**8g**): Aus (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**1g**), Reaktionszeit 4 Tage.

$C_{24}H_{25}ClNO_2P$ (425.9) Ber. C 67.68 H 5.92 N 3.29 Gef. C 68.02 H 6.10 N 3.12

Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**15**): In eine Lösung von 7.61 g (25.00 mmol) Isopropylidientriphenylphosphoran (**11**) (dargestellt nach der Natriumamid-^{3b}) oder der Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode²⁷) in 200 ml wasserfreiem Benzol gibt man unter Stickstoff 3.50 mmol **2** und läßt bis zum Verschwinden der Ylidfarbe reagieren. Dann wird das ausgefallene Phosphoniumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel unter Stickstoff abdestilliert. Den flüssigen Rückstand destilliert man i. Vak.; Ausb. 1.11 g (57%), Sdp. 51 °C/0.5 Torr (Lit.²⁹) 30 °C/0.01 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.40 (s) (Lit.²⁹) 2.32 (s). – MS: *m/e* = 200 (M⁺).

Anstelle von **11** kann auch Hexaphenylcarbodiphosphoran (**16**) eingesetzt werden.

(1-Formylalkyliden)triphenylphosphorane **19**

a) *Aus isoliertem Phosphoniumsalz 8*: Man löst bzw. suspendiert 25 mmol Phosphoniumchlorid **8** in 50 ml Wasser, überschichtet mit 50 ml Benzol und 5–10 ml Methylenchlorid und versetzt mit 10 ml 2 N H₂SO₄. Man fügt nach 5 min langsam 0.5 N NaOH bis zur alkalischen Reaktion der wäßrigen Phase zu. Die benzolische Lösung wird abgetrennt, 1 h über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der feste Rückstand läßt sich aus Benzol/Essigester umkristallisieren oder aus Chloroform/Ether umfällen.

b) *Ohne Isolierung von 8*: Zu einer aus 500 mmol Phosphoniumsalz nach der Natriumamid-^{3b}) oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode²⁷) dargestellten Lösung eines Phosphorans **1** in Benzol/Tetrahydrofuran (3:2) gibt man auf einmal 71.6 g (525 mmol) **2** und läßt solange bei Raumtemp. rühren, bis die Ylidfarbe verschwunden ist (ca. 20–30 h). Das ausgefallene Phosphoniumsalzgemisch wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und im Hochvak. getrocknet. Man löst das Salzgemisch in 700 ml Wasser (wenn diese Lösung nicht klar ist, wird sie filtriert) und überschichtet mit 300 ml Benzol und 50 ml Methylenchlorid. Unter Rühren läßt man 100 ml 2 N H₂SO₄ zulaufen. Nach ca. 5–10 min wird nun soviel 0.5 N NaOH zugetropft, daß die Lösung gerade alkalisch reagiert (ca. 350 ml). Das Benzol wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Benzol gewaschen, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das Formylphosphoran **19** als meistens blaßgelbes Pulver zurück. Es läßt sich aus Benzol/Essigester umkristallisieren oder aus Chloroform/Ether umfällen.

Folgende Verbindungen wurden nach Methode a) und b) hergestellt. Schmelzpunkte und Ausbeuten nach Methode b) vgl. Tab. 1.

(Formylmethylen)triphenylphosphoran (**19a**): Aus **1a** über **8a**. Ausb. nach a) 76%. Schmp. und Misch.-Schmp. mit authentischem Material. – IR (KBr): 1550 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR-Daten übereinstimmend mit denen in Lit.⁶).

(1-Formylethyliden)triphenylphosphoran (**19b**): In Abweichung von der oben angeführten allgemeinen Methode wird die wäßrige Lösung des Phosphoniumsalzgemisches nicht mit Benzol überschichtet. Die Natronlauge wird erst 30 min nach Zugabe der Schwefelsäure zugetropft, das dabei ausfallende Phosphoran abfiltriert, in Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. – IR (KBr): 1538 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.05 (d, *J*_{PH} = 5 Hz, CHO), 7.62 (mc, 15 arom. H), 1.85 (d, *J*_{PH} = 13 Hz, CH₃).

$C_{21}H_{19}OP$ (318.3) Ber. C 79.23 H 6.01 Gef. C 79.24 H 5.80

(1-Formylpropyliden)triphenylphosphoran (**19c**): Aus **1c** über **8c**. Ausb. nach a) 67%. – IR (KBr): 1538 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.0 (d, *J*_{PH} = 32 Hz, CHO), 8.26 (d, *J*_{PH} =

4 Hz, CHO), 7.55 (mc, arom. H), 2.32 (qq, $J_{\text{HH}} = 7$, $J_{\text{PH}} = 18$ Hz, CH_2), 0.95 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{OP}$ (332.4) Ber. C 79.50 H 6.36 Gef. C 79.55 H 6.41

(1-Formylbutyliden)triphenylphosphoran (**19d**): Aus **1d** über **8d**. Ausb. nach a) 59%. – IR (KBr): 1548 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.04$ (d, $J_{\text{PH}} = 33$ Hz mc, aliph. H). – MS: $m/e = 346$ (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{OP}$ (346.4) Ber. C 79.75 H 6.69 Gef. C 79.56 H 6.79

[2-(Dimethylamino)vinylden]triphenylphosphoran (**20**): Nach der Natriumamid-Methode setzt man 7.30 g (20 mmol) **8a** mit einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak um, die aus 0.46 g (20 mmol) Metall hergestellt wurde. Nach Vertreiben des Ammoniaks wird mit 75 ml Benzol ausgekocht und unter Stickstoff filtriert. Die Lösung wird für die beiden folgenden Umsetzungen verwendet.

[2-(Dimethylamino)vinyl]diphenylphosphanoxid (**21**): Man setzt die benzolische Lösung von **20** mit ca. 10 ml Wasser um und läßt 1 h rühren. Die benzolische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat 1 h getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird aus Essigester/Cyclohexan (1:2) umkristallisiert. Farblose Kristalle, die sich nach einiger Zeit gelb färben. Ausb. 57%, Schmp. 260°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35$ (mc, arom. H), 6.80 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{PH}} = 15$ Hz, PCH), 4.27 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{PH}} = 18$ Hz, =CHN), 2.77 (s, NCH_3). – MS: $m/e = 271$ (M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NOP}$ (271.3) Ber. C 70.84 H 6.65 N 5.16 Gef. C 71.03 H 6.69 N 5.29

[2-(Dimethylamino)-1-methylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**8b**) (I^\ominus statt Cl^\ominus): Zur benzolischen Lösung von **20** läßt man unter Stickstoff eine überschüssige Menge Methylidiod tropfen. Das ausgefallene Salz wird aus Chloroform/Essigester umgefällt. Ausb. 75%, Schmp. $173 - 175^\circ\text{C}$ (Zers.). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des entsprechenden, oben hergestellten Chlorids **8b** überein.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{INP}$ (473.3) Ber. C 59.72 H 5.32 N 2.96 Gef. C 59.46 H 5.01 N 2.54

1-tert-Butoxy-N,N-dimethyl-2-propen-1-amin (**26**): Man erhitzt 6.50 g (20 mmol) **8b** und 3.20 g (20 mmol) Kalium-tert-butylat in einer Kugelrohrdestillationsapparatur im Wasserstrahlvak. auf 70°C , wobei die Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das erhaltene Destillat wird in einer Mikrodestillationsapparatur rektifiziert. Man destilliert bei Normaldruck und 80°C tert-Butylalkohol ab und treibt **26** im Wasserstrahlvak. über. Ausb. 1.7 g (55%), Sdp. $90 - 93^\circ\text{C}/18$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.45$ (mc, 4H, $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}$), 2.2 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.1 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – MS: $m/e = 157$ (M^+). – Eine Elementaranalyse konnte wegen der äußerst großen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung nicht erhalten werden.

Versetzt man die Verbindung mit Wasser, so lassen sich mit den üblichen Reagentien folgende Hydrolyseprodukte nachweisen (Misch.-Schmp. mit authentischem Material): Acrolein-2,4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. $163 - 164^\circ\text{C}$. – Dimethylammonium-pikrat: Schmp. 193°C . – 3,5-Dinitrobenzoesäure-tert-butylester: Schmp. $141 - 142^\circ\text{C}$.

¹⁾ XLIV. Mitteil.: H. J. Bestmann und P. Ermann, Chem. Ber. **116**, 3264 (1983).

²⁾ Teilweise aus der Dissertation G. Schmid, Univ. Erlangen-Nürnberg 1974.

³⁾ ^{3a)} H. J. Bestmann, Chem. Ber. **95**, 58 (1962). – ^{3b)} H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609, 651 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 583, 645 (1965).

⁴⁾ G. Märkl, Tetrahedron Lett. **1962**, 1027.

⁵⁾ Weitere Synthesen von Enaminphosphonium-Salzen: ^{5a)} H. Hoffmann und H. Förster, Tetrahedron Lett. **1964**, 983. – ^{5b)} E. E. Schweizer, S. De VoeGoff und W. P. Murray, J. Org. Chem. **42**, 200 (1977). – ^{5c)} H. Bredereck, G. Simchen und W. Gribenow, Chem. Ber. **106**,

- 3722 (1973). – ^{5d} M. A. Calcagno und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **43**, 4207 (1978). – ^{5e} R. F. Abdalla und R. S. Brinkmayer, *Tetrahedron Lett.* **35**, 1675 (1979). – ^{5f} R. Gompper, E. Kujath und H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **94**, 559 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 543 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1302.
- ⁶ J. P. Snyder und H. J. Bestmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3317.
- ⁷ H. J. Bestmann und K. Roth, unveröffentlicht; K. Roth, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1981.
- ⁸ Weitere Kopplungskonstanten von Vinylphosphonium-Salzen, die die sterische Zuordnung von **8** bekräftigen, vgl. D. Seiferth und J. Fogel, *J. Organomet. Chem.* **6**, 205 (1966).
- ⁹ Vgl. die Zusammenfassung H. O. Kalinowski und H. Keßler, *Top. Stereochem.* **7**, 295 (1973); L. M. Jackmann in L. M. Jackmann und F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 203, Academic Press, New York 1975, sowie U. Kolle, B. Kolp und A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **113**, 2545 (1980).
- ¹⁰ T. A. Albright, S. V. De Voe, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **40**, 165 (1975); E. E. Schweizer und M. A. Calcagno, ebenda **42**, 2641 (1977).
- ¹¹ D. M. Grant und W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3994 (1965).
- ¹² T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2942, 2946 (1975).
- ¹³ Vgl. dazu H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, *J. Chem. Res.* **1979**, 13.
- ¹⁴ Vgl. die Übersicht von N. Wiberg, *Angew. Chem.* **80**, 809 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 766 (1968).
- ¹⁵ Vgl. dazu H. W. Wanzlick, B. Lachmann und E. Schikora, *Chem. Ber.* **98**, 3170 (1965); H. Quast und S. Hünig, ebenda **99**, 2017 (1966), dort weitere Literatur.
- ¹⁶ Über diphosphaallylkationische Salze vgl. H. J. Bestmann und H. Oechsner, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 861 (1983).
- ¹⁷ Weitere Methoden zur Darstellung von **19** vgl. Lit.⁴⁾ sowie H. A. Staab und N. Sommer, *Angew. Chem.* **74**, 294 (1962).
- ¹⁸ Vgl. dazu auch H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi und H. Weitkamp, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3355; H. J. Zelinger, J. Snyder und H. J. Bestmann, ebenda **1969**, 2199; **1970**, 3313.
- ¹⁹ S. Trippett und D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1266.
- ²⁰ H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, W. Schätzke, J. Süß und O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1705.
- ²¹ H. J. Bestmann, K. Roth und M. Ettliger, *Chem. Ber.* **115**, 161 (1982).
- ²² Vgl. dazu die Zusammenfassung H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89**, 361 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 349 (1977).
- ²³ Vgl. dazu auch ^{23a} H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **106**, 2601 (1973). – ^{23b} H. J. Bestmann und K. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1681.
- ²⁴ Weitere nucleophile Reaktionen mit **20** wurden inzwischen durchgeführt, vgl. Lit.^{5f}. Auch sie verlaufen, wie aus dem angegebenen ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen ist, offensichtlich unter alleiniger Bildung des *E*-Isomeren.
- ²⁵ Regeln über Anlagerungsreaktionen an Allene vgl. R. W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow, *Angew. Chem.* **92**, 47 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 713 (1980).
- ²⁶ Verbesserte Vorschrift nach Z. Arnold, *Chem. Commun.* **24**, 67 (1959).
- ²⁷ H. J. Bestmann, O. Vostrowsky und W. Stransky, *Chem. Ber.* **109**, 1694 (1976).
- ²⁸ H. Bredereck, G. Simchen und H. U. Schenck, *Chem. Ber.* **101**, 3058 (1968).
- ²⁹ N. Wiberg und J. W. Buchler, *Z. Naturforsch., Teil B* **19**, 5 (1964).