

166. Die Aminoalkylierung von Carbonylverbindungen mit Hilfe der *Wittig*-Reaktion¹⁾

von Adrian Marxer²⁾ und Thomas Leutert

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
und Chemische Forschung der Division Pharma der Ciba-Geigy AG, 4002 Basel

(1.III.78)

The Aminoalkylation of Carbonyl Compounds by the *Wittig*-Reaction

Summary

The *Wittig* reaction would be a very suitable way to replace the carbonyl group in aldehydes and ketones by a 2-amino-ethylidene group if a simple and convenient method could be devised for synthesizing (2-amino-ethyl)triphenylphosphonium bromides **3**. We have synthesized compounds of type like (2-dialkylamino-ethyl)-, (2-morpholino-ethyl)-, (2-(1-imidazolyl)ethyl)-, and (2-(1-triazolyl)ethyl)-triphenylphosphonium bromides (*cf.* Table 1), by melting at 150° the hydrobromides of triphenylphosphine and of the appropriate 2-amino-ethanol. The phosphonium bromides of type **3** could be converted with ketones by the *Wittig* reaction into the desired amino-ethylidene compounds of type **2**, *e.g.* **18-22** (Table 2). In the case of the reaction with 4-chlorobenzaldehyde the steric course of the transformation was studied, and conditions were found favoring either *cis* or *trans* compounds (*e.g.* **27a** or **27b** in the reaction of the phosphonium bromide **11**, *cf.* Table 3).

Eine der meistgebrauchten Methoden zum Ersatz der Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen durch eine Aminoalkyl-Seitenkette ist die 1941 gefundene *Grignard*-Reaktion mit Dialkylaminopropyl-magnesiumchlorid [4]; sie gelingt jedoch nicht beim Verwenden von *N,N*-Dialkyl-2-chloräthylamin, da sich dessen magnesium-organische Verbindung sofort zu Äthylen fragmentiert. Zur Herstellung eines Aminoalkohols **1**, bei dem Amino- und Alkoholgruppe durch zwei C-Atome getrennt sind, müssen daher mehrstufige Wege in Kauf genommen werden (z. B. *Mannich*- oder *Reformatski*-Reaktion, gefolgt von mehreren anschliessenden Schritten). Die aus dem Aminoalkohol **1** (*Schema 1*) durch Wasserabspaltung erhältliche ungesättigte Verbindung **2** sollte aber durch *Wittig*-Reaktion einer Carbonylverbindung mit einem β -Amino-Ylid, wie **3a**, zugänglich sein. In der Literatur sind nur zwei solche Umwandlungen beschrieben [6] [7] (vgl. unten),

¹⁾ Diese Mitt. soll als 9.Mitt. der früher begonnenen Reihe gelten (s. [1]) und besteht aus Teilen der Dissertation von T. L. [2].

²⁾ Korrespondenz ist an diesen Autor erbeten.

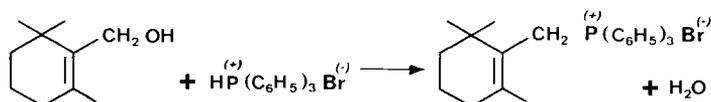
Die Addition von Dialkylamin an Vinyltriphenylphosphoniumbromid (**6**) (Weg B), verläuft in höherer Ausbeute [7-9], jedoch ist die Herstellung von **6** umständlich. Unsere Versuche ergaben, dass die in der Literatur beschriebene Abspaltung einer Phenoxy- [7], Halogen- [10] bzw. Acetoxy-Gruppe [9] aus den entsprechenden Phosphoniumverbindungen **5** ($Y = C_6H_5O, Cl, Br, CH_3COO$) mit unbefriedigender Ausbeute verläuft.

Der Umweg über **6** zur Herstellung von **3** scheint jedoch insofern unnötig, als es uns gelang, in allen Verbindungen von Typus **5** Y durch Dimethylamin zu substituieren (vgl. oben, Weg C).

Die Herstellung von **5** ($Y = Br$) aus Dibromäthan und Triphenylphosphin nach [11] konnte überhaupt nicht reproduziert werden; es entstand nur das bereits von Wittig *et al.* [12] verwendete Äthylen-1,2-bis(triphenylphosphoniumbromid) (vgl. auch [13]).

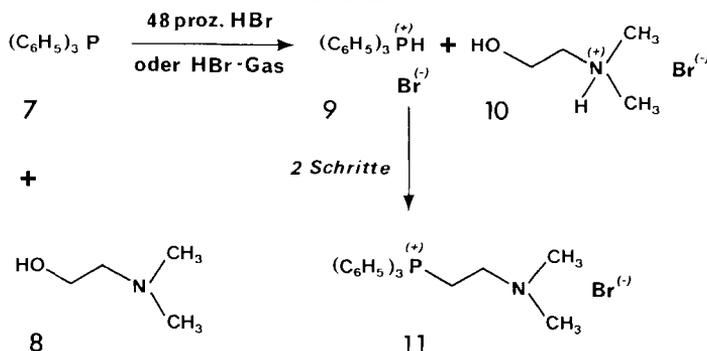
Wir haben nun eine einfache, reproduzierbare Methode zur Herstellung von β -Dialkylamino-phosphoniumsalzen **3** entwickelt mit dem Ziel, diese zur Synthese von dialkylaminoäthyliden-substituierten Verbindungen nach Wittig einzusetzen. Nach Pommer & Sarnecki [14] lassen sich reaktive Alkohole wie β -Cyclogeraniol oder β -Ionol direkt mit Triphenylphosphinhydrobromid zum entsprechenden Phosphoniumsalz umsetzen (s. Schema 3). In Anlehnung an diese Methode setzten wir 2-Dimethylaminoäthanol (**8**) mit Triphenylphosphin (**7**) und 2 mol HBr in verschiedenen Lösungsmitteln um, wobei jedoch nur die Hydrobromide **9** und **10** isoliert wurden.

Schema 3



Ein Erfolg trat schliesslich ein, als wir die festen Hydrobromide **9** und **10** ohne Lösungsmittel bei 150-160° unter starkem Rühren zusammenschmolzen (vgl. exper. Teil). Aus der Schmelze wurde nach Behandeln mit Wasser und Kaliumcarbonat das (2-Dimethylamino-äthyl)triphenylphosphoniumbromid (**11**) in 75-80% Ausbeute isoliert (Schema 4).

Schema 4



Nach der gleichen Methode wurden in guten Ausbeuten die übrigen in *Tabelle 1* aufgeführten (2-Dialkylamino-äthyl)-, (2-Alkylamino-äthyl)-, 2-Morpholino-äthyl-, (2-(1-Imidazolyl)-äthyl)- und (2-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)-äthyl)triphenylphosphoniumsalze **11-17** hergestellt. Die Charakterisierung von **11-17** erfolgte durch Elementaranalysen und ¹H-NMR.-Spektren. Letztere zeigten für die zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Methylenprotonen charakteristische Kopplungen mit ³¹P, die bei **11**, **13** und **14** für H-C(α) 12 Hz, für H-C(β) 20 Hz betragen. Die nicht lösungsmittel-freien Bromide **15** und **16** wurden als Tetra-

Tabelle 1

Nr.	Edukt	Produkt	Ausbeute %
11 ^{a)}			75
12 ^{a)}			74
13			73
14 ^{a)}			88
15 ^{b)}			78
15 ^{a)}			
16 ^{c)}			83
16 ^{a)}			
17 ^{d)}			71

a) Auch von *Charles* [16] aus (2-Phenoxyäthyl)triphenylphosphoniumbromid hergestellt.

b) (2:1)-Addukt mit Tetrahydrofuran, (2-Molekeln **15** auf 1 Molekel THF).

c) Enthält Lösungsmittelreste, die sich nicht entfernen liessen.

d) Die am Stickstoff stehende CH₃-Gruppe wurde während der Umsetzung abgespalten (vgl. exper. Teil, Analyse, ¹H- und ¹³C-Spektrum).

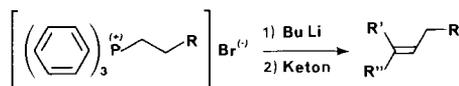
fluoroborate **15a** bzw. **16a** charakterisiert. Schon *Schöllkopf* hat über das Auftreten von Kristallsolvens bei Phosphoniumverbindungen berichtet [15].

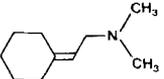
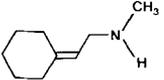
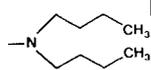
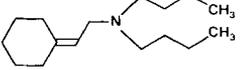
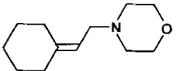
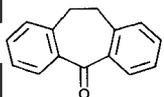
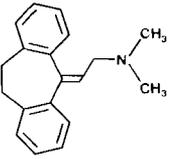
Aus den Phosphoniumsalzen **11-17** wurden mit Butyllithium die Ylide gewonnen und diese mit einer Auswahl verschiedener Ketone umgesetzt. Einige, z. T. bereits auf anderem Wege hergestellte (**18** und **22** [20] [22]) Produkte mit Cyclohexanon und 10,11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a, d*]cyclohepten-5-on) finden sich in *Tabelle 2*.

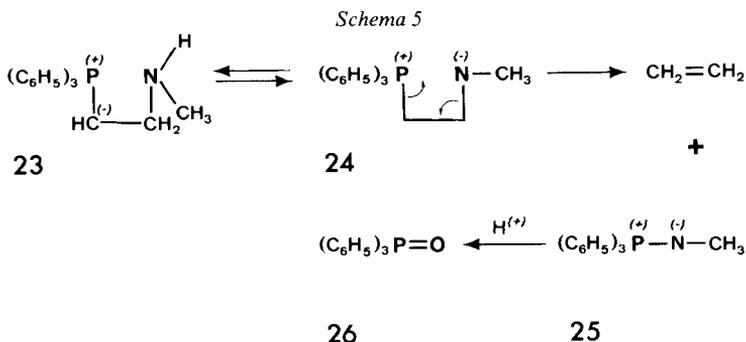
Die Ausbeuten lagen zwischen 46 und 60%. Eine Ausnahme bildete die Umsetzung von Cyclohexanon mit (2-Methylamino-äthyl)triphenylphosphoniumbromid (**12**), welche das Olefin **19** in nur 6% Ausbeute lieferte, und zwar sowohl mit einem wie auch mit zwei mol Butyllithium als Kondensationsmittel. Daneben liess sich 71% Triphenylphosphin-oxyd (**26**) isolieren. Wir nehmen an, dass die Reaktion den in *Schema 5* skizzierten Verlauf über **24** genommen hat. Nachfolgende Fragmentierung zu **25** würde die Bildung von **26** erklären.

Eine an sich naheliegende β -Eliminierung der Aminfunktion aus dem Ylid wurde nur im Falle der Umsetzung des Dibutylderivates **13** mit Cyclohexanon

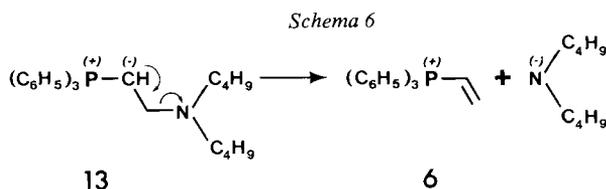
Tabelle 2



Nr.	R	Keton	Produkt	Ausbeute %
18				60
19				6
20				47
21				51
22				46



und nur in kleiner Menge nachgewiesen: Hauptprodukt war **20** und nicht **6** (Schema 6). Bei den heterocyclisch substituierten Phosphoniumverbindungen **15** und **16** scheint jedoch diese β -Eliminierung beträchtlich zu sein.

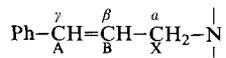


Von den *Wittig*-Reaktionen der (2-Dialkylamino-äthyl)phosphoniumsalze mit Aldehyden sei zuerst die eingehend untersuchte Umsetzung von (2-Dimethylamino-äthyl)triphenylphosphonium-bromid (**11**) mit 4-Chlorbenzaldehyd erwähnt. Das sich bei der Reaktion bildende *N,N*-Dimethyl-(4-chlorcinnamyl)amin ist ein bekanntes, bisher auf zwei andern Wegen [22] hergestelltes Produkt, welche offenbar immer zur *trans*-Verbindung (**27b**) führten.

Über die Bildung *cis/trans*-isomerer Olefine durch *Wittig*-Reaktion finden sich Literaturhinweise in der grundlegenden Zusammenfassung von Schöllkopf [15]. Eingehende Untersuchungen über die Stereochemie der *Wittig*-Reaktion stammen von Schlosser *et al.* [16] [17].

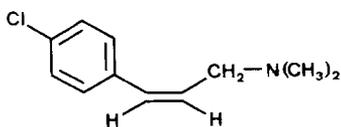
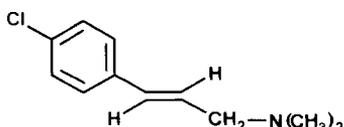
Uns interessierte vor allem eine mögliche Beeinflussung des *cis/trans*-Isomerenverhältnisses bei der *Wittig*-Reaktion durch die Anwesenheit der Aminogruppe im Ylid und durch die Wahl des Deprotonierungsmittels⁴). Tabelle 3 zeigt den Ein-

⁴) Die Zuordnung der *cis*- und *trans*-Konfiguration ergibt sich aus der Interpretation der NMR.-Spektren, wobei folgende Kurzbezeichnung verwendet wird:



Die Kopplungskonstante $J_{AX}=1,8$ im ABX_2 -System in **27a** ist typisch für eine *trans*-Kopplung der 2 H-C(α) mit H-C(γ). Die Verbindung **27a** hat daher *cis*-Konfiguration. Die Kopplungskonstante J_{AB} von 11,6 beweist zusätzlich die *cis*-Konfiguration. Nach Dr. Fuhrer J_{AB} *cis* = 11,6, vgl. z.B. [24]. In Verbindung **27b** zeigt die fehlende *trans*-Kopplung ($J_{AX}=0$) der 2 H-C(α) mit H-C(γ), dass H-C(α) und H-C(γ) in *cis*-Lage sind, der Verbindung **27b** daher die *trans*-Konfiguration zukommt. Eindeutig spricht auch $J_{AB}=16$ für eine *trans*-Lage der Vinylprotonen [24]. Die in [22] beschriebene Verbindung ist daher die *trans*-Verbindung.

fluss des Deprotonierungsmittels auf das *cis/trans*-Verhältnis **27a**:**27b**. Dieser entspricht den mit Phosphonioalkylden gemachten Beobachtungen. Die grösste Abweichung wurde bei Variante D gesehen, nach der *N*-freie Alkylide bis zu 99% an *trans*-Verbindung ergaben (*l. c.*).

**27a cis****27b trans**

Reinste *cis*-Verbindung **27a** wurde mit Natriumamid, nach Variante C, reinste *trans*-Verbindung **27b** mit 2 mol LiBr, nach Variante E erhalten⁴⁾. Für die theoretische Deutung sei auf [16] [17] verwiesen.

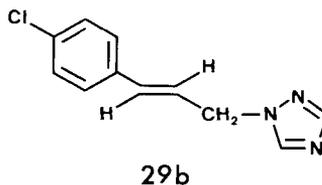
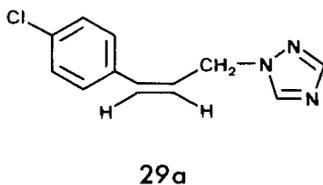
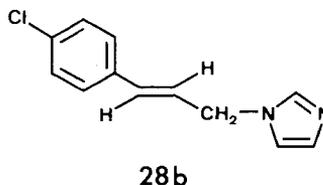
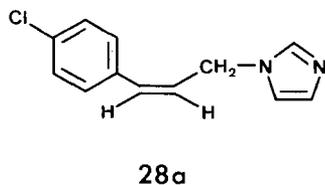
Ähnliche Umsetzungen von 4-Chlorbenzaldehyd mit (2-(1-Imidazolyl)äthyl)triphenylphosphonium-bromid **15** und (2-(1,2,4-Triazol-1-yl)äthyl)triphenylphosphonium-bromid **16** ergaben die Isomerenpaare **28a** und **28b** bzw. **29a** und **29b**⁵⁾. Mit keiner der in *Tabelle 3* beschriebenen Methoden wurden aber Ausbeuten von mehr als 35% erzielt. Einerseits ist hierfür die Metallierung der Heterocyclen als Konkurrenzreaktion zur Ylidbildung verantwortlich, andererseits tritt offenbar in vermehrtem Masse β -Eliminierung von Imidazol bzw. Triazol ein (vgl. *Schema 6*), die im Falle des Phosphoniumbromids **15** nachgewiesen wurde. Die *cis/trans*-Isomerenverhältnisse **28a/28b** und **29a/29b** sind bei gleichen Bedingungen ähnlich wie bei **27a/27b** (vgl. *Tab. 3*), doch sind die Ausbeuten für eine bindende Aussage zu schlecht (für beste Methode und Trennung der Isomeren vgl. *exper. Teil*).

Tabelle 3. Gas-chromatographisch bestimmte Zusammensetzung des Isomerengemisches 27 aus 4-Chlorbenzaldehyd und 11

Variante ^{a)}	Base/Lösungsmittel	Gesamtausbeute %	Verhältnis <i>cis/trans</i>
A	BuLi/THF	70	32:67
B	(CH ₃) ₃ COK/(CH ₃) ₃ COH/THF	64	75:25
C	NaNH ₂ /fl. NH ₃ /Äther	62	97: 3
D	BuLi (<i>via</i> Betain-Ylid)/THF	70	14:86
E	BuLi (2 mol LiBr)/THF	54	5:95
F	NaOH/CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	19	48:52

^{a)} Reaktionsbedingungen, vgl. *exper. Teil*: A: normale Arbeitsweise, z.B. nach *Schöllkopf* [15]; B: *K-t*-Butylat in *t*-Butylalkohol ohne Butyl-Lithium; C: vgl. z.B. [16b]; D: Aldehyd bei -70° zugetropft, anschliessend ein zweites mol BuLi zugegeben, nach *Schlosser et al.* [16a]; E: Ylid aus **11**·HBr mit 2 mol BuLi, d.h. mit 2 mol LiBr in der Reaktionslösung; F: Phasentransfer-Verfahren nach [23]. Die schlechte Ausbeute bei dieser Variante erklärt sich durch die Bildung von 58% (2-Dimethylaminoäthyl)diphenylphosphin-oxid, C₁₆H₂₀NOP, entstanden durch einen Angriff von OH⁻ auf P⁺ und nachfolgende Eliminierung einer Phenylgruppe.

⁵⁾ Die Zuordnung von *cis*- und *trans*-Konfiguration erfolgte nach den unter ⁴⁾ aufgezeichneten Ergebnissen der NMR.-Spektren.



Zusammenfassend stellen wir fest, dass mit dem beschriebenen Verfahren ein einfacher Weg zur Herstellung von (2-Dialkylamino-äthyl)-, (2-Morpholino-äthyl)- und anderer (2-Amino-äthyl)-phosphonium-bromide gefunden wurde. Die aliphatische Dialkylaminogruppe liess sich durch aromatische Heterocyklen ersetzen, wie durch die mit guter Ausbeute verlaufende Umsetzung von 2-(1-Imidazolyl)äthanol oder 2-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)äthanol zum entsprechenden Triphenylphosphoniumsalz **15** bzw. **16** gezeigt wurde. (2-Amino-äthyl)phosphoniumsalze, insbesondere **11**, **13** und **14**, eignen sich vorzüglich zur Ylidbildung und Umsetzung mit Carbonylverbindungen.

Der eine von uns (*Th. L.*) dankt dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie für ein 2jähriges Stipendium, dem *J.R. Geigy Jubiläumsfond* für einen Materialkredit und eine Unterstützung im dritten Doktorandenjahr. Dr. *H. Fuhrer* und Dr. *G. Rist* danken wir für die Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ - und der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, Dr. *Padowetz* für die Mikroanalysen und Prof. *P. Schiess* für eine kritische Durchsicht der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. sind nicht korrigiert. NMR.-Spektren: chemische Verschiebungen in δ , Kopplungskonstanten J in Hz; interner Standard TMS (=0 ppm); wenn nichts anderes vermerkt ist, handelt es sich um 100MHz-Spektren, aufgenommen in CDCl_3 . THF=Tetrahydrofuran (in den Versuchen ist absolutes THF verwendet worden). Gas-Chromatographie: *Perkin-Elmer* GC. 900, Säulentemp. 110–160°, Injektiontemp. 170–220°, N_2 , Detektortemp. 180–220°.

(2-Amino-äthyl)- bzw. 2-heterocyclisch substituierte Äthyltriphenylphosphonium-bromide aus 2-substituierten Äthanolen. - (2-Dimethylamino-äthyl)triphenylphosphonium-bromid (**11**). In einem 500ml-Sulfierkolben mit Rückflusskühler wurde ein Gemisch von 52,4 g (0,2 mol) Triphenylphosphin (**7**) und 17,8 g (0,2 mol) 2-Dimethylamino-äthanol (**8**) in 150 ml Benzol vorgelegt und unter langsamem Rühren und Kühlen mit Eiswasser 41 g (0,5 mol) Bromwasserstoff-Gas eingeleitet, wobei die Hydrobromide **9** und **10** ausfielen. Dann wurde das Lösungsmittel bei 110° abdestilliert und anschliessend die Aussentemp. kurz auf 200–210° erhöht, bis die Salze gerade zu schmelzen begannen. Diese zweiphasige Schmelze wurde dann in einem andern Ölbad unter heftigem Rühren 5 Std. bei 155° Innentemp. gehalten, wobei sich schon bald am oberen Kolbenrand Wassertröpfchen kondensierten⁶⁾.

⁶⁾ Während des Schmelzens darf die Innentemp. höchstens 4–5 Min. lang bis 185° ansteigen und niemals höher; andernfalls setzt eine exotherme Reaktion ein, die zu Zersetzungsprodukten mit Smp. von z.T. $\geq 210^\circ$ führt.

Das nun homogene Produkt wurde auf RT. abkühlen gelassen und die erstarrte Masse in 100 ml Wasser gelöst. Nicht umgesetztes Triphenylphosphin wurde abfiltriert, das mit Eiswasser gekühlte Filtrat durch Zugeben von wässriger, gesättigter Kaliumcarbonatlösung auf pH *ca.* 9 eingestellt und unmittelbar darauf 2mal mit je 150 ml Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und i.R.V. eingedampft, wobei meist Kristallisation eintrat. Die Kristallmasse wurde in 125 ml Essigester/Chloroform 4:1 suspendiert, 1 Std. gerührt, abgenutscht und wenn nötig aus Chloroform/Essigester umkristallisiert. Trocknung ergab 62-65 g (75-80%) farbloses Phosphoniumsalz **11** vom Smp. 196-199° ([6]; 204-205°). Produkte vom Smp. 191-193° waren ebenfalls analysenrein⁶).

In gleicher Weise wurden die folgenden Phosphoniumsalze hergestellt (vgl. *Tab. I*).

(2-Methylamino-äthyl)triphenylphosphonium-bromid (**12**). Das kristalline Rohprodukt wurde aus Äthanol/Äther umkristallisiert: 58,7 g (74%) farblose Kristalle vom Smp. 235,5-237,5° ([6]; 226°).

(2-Dibutylamino-äthyl)triphenylphosphonium-bromid (**13**). 73 g (73%) farblose Kristalle vom Smp. 141-142,5°. Eine Probe wurde aus Aceton umkristallisiert, Smp. 142-144°. - ¹H-NMR.: 0,8 (*t*, 6 H, 2 CH₃); 1,0-1,30 (*m*, 8 H, 2 C₄H₉CH₂C₄H₉N); 2,35 (*t*, 4 H, 2 C₄H₉CH₂C₄H₉N); 2,96 (*d* × *t*, *J*(1,2) = 6, *J*(2,P) = 20, 2 H, 2 H-C(2)); 3,96 (*d* × *t*, *J*(1,P) ≈ 12, 2 H, 2 H-C(1)).

C ₂₂ H ₃₇ BrNP	Ber. C 67,47	H 7,48	Br 16,03	N 2,81%
(426,42)	Gef. „ 67,54	„ 7,41	„ 16,00	„ 2,76%

(2-Morpholino-äthyl)triphenylphosphonium-bromid (**14**) Smp. 180-186° ([6]; 181-185°). Eine aus Aceton umkristallisierte Probe schmolz bei 185-187°.

(2-(1'-Imidazolyl)äthyl)triphenylphosphonium-bromid (**15**) und -tetrafluorborat (**15a**). - Herstellung von 2-(1'-Imidazolyl)äthanol. In Abänderung zu [18] wurde eine Lösung von 27,5 g (0,4 mol) Imidazol mit 43 g (0,48 mol) Äthylencarbonat in 70 ml Toluol 3,5 Std. unter Rückfluss gerührt. Die untere, ölige Schicht wurde vom Toluol abgetrennt, nochmals mit Toluol gewaschen und destilliert. Bei 130-135°/0,05 Torr gingen 32,5 g (73%) 2-(1'-Imidazolyl)äthanol als leicht gelbliches Öl über. Dieses wurde wie üblich mit Triphenylphosphin und Bromwasserstoff-Gas umgesetzt. Der dickflüssige Eindampfrückstand des Methylenechloridextraktes wurde mit 40 ml heissem THF versetzt und durch Stehen im Kühlschrank und wiederholtes Anreiben kristallisiert. Die an der Luft schnell zerfliessenden Kristalle wurden rasch abgenutscht und über Nacht bei 80°/0,05 Torr getrocknet: 73,5 g (78%) schwach gelbe, hygroskopische, lösungsmittelenthaltende Kristalle, die bei *ca.* 100° zu schmelzen begannen. Das ¹H-NMR.-Spektrum zeigte, dass ein (2:1)-Addukt mit THF, **15** · 1/2 THF, vorlag.

Tetrafluorborat **15a**. 4,3 g (0,01 mol) **15** · 1/2 THF in 10 ml Wasser wurden mit 6 g Natriumtetrafluorborat in 20 ml Wasser versetzt. Die ausfallenden Kristalle wurden abgenutscht mit viel Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 3,0 g (67%) Tetrafluorborat **15a**, Smp. 190-191°. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 4,06-4,58 (*m*, 4 H, CH₂CH₂P); 6,90 (*s*, 1 H, H-C(5')); 7,23 (*s*, 1 H, H-C(4')); 7,65 (*s*, 1 H, H-C(2')); 7,58-8,10 (*m*, 15 H, 3 C₆H₅).

C ₂₃ H ₂₂ BF ₄ N ₂ P (444,21)	Ber. C 62,19	H 4,99	N 6,31%	Gef. C 61,97	H 5,01	N 6,46%
---	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

(2-(1'H-1',2',4'-Triazol-1'-yl)äthyl)triphenylphosphoniumbromid (**16**) und -tetrafluorborat (**16a**). Aus 2-(1'H-1',2',4'-Triazol-1'-yl)äthanol [19], Triphenylphosphin und Bromwasserstoff-Gas wie oben. Das hochviskose Rohprodukt wurde in 80 ml heissem Dimethylformamid gelöst, wobei beim Stehen im Kühlschrank über Nacht Kristallisation einsetzte. Suspendieren der Kristalle in Alkohol oder Essigester ergab 73 g (83%) kristallines **16** vom Smp. 179-182°. Auch längeres Trocknen entfernte Spuren von Lösungsmittel nicht aus dem Präparat.

Tetrafluorborat **16a**. 4,4 g (0,01 mol) **16** wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit 6 g Natriumtetrafluorborat in 20 ml Wasser versetzt. Das abgeschiedene Kristallinat wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Kristallisation aus 98proz. Alkohol lieferte 3,2 g (72%) farbloses Tetrafluorborat **16a** vom Smp. 156-157,5°. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 4,05-4,40 und 4,45-4,78 (2 *m*, 4 H, CH₂CH₂P); 7,50-8,10 (*m*, 16 H, 3 C₆H₅, H-C(3')); 8,48 (*s*, 1 H, H-C(5')).

C ₂₂ H ₂₁ BF ₄ N ₃ P (445,21)	Ber. C 59,35	H 4,75	N 9,44	P 6,96%
	Gef. „ 59,59	„ 4,89	„ 9,37	„ 7,28%

2,2'-Iminodi(äthyltriphenylphosphonium-bromid) (**17**). 11,9 g (0,1 mol) 2,2'-Methylimino-diäthanol, 52,4 g (0,2 mol) Triphenylphosphin und 25,1 g (0,31 mol) Bromwasserstoff-Gas wurden wie oben umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/Essigester kristallisiert (48 Std. Kühlschrank):

53,6 g (71%) **17** vom Smp. 203–206°. Da auch nach längerem Trocknen Lösungsmittelsuren nicht zu entfernen waren, wurde eine Probe 2mal aus Acetonitril umkristallisiert: Smp. 235–236°, gemäss NMR. lösungsmittelfrei. – ¹H-NMR.: 2,7–3,35 (*m*, 4 H, 2 CH₂CH₂P); 3,35–4,0 (*m*, 5 H, nach D₂O-Austausch 4 H, 2 CH₂CH₂P, HN); 7,5–8,05 (*m*, 30 H, 6 C₆H₅); kein *s* für CH₃N. – ¹³C-NMR. (CDCl₃; Varian XL-100): 23,7 (*J* = 51, CH₂CH₂P); 41,9 (CH₂CH₂P); ferner Signale für Phenyl–C, aber nicht für CH₃N.

C₄₀H₃₉Br₂NP₂ (755,52) Ber. C 63,59 H 5,20 N 1,85% Gef. C 63,31 H 5,31 N 2,01%

Ylide aus den Triphenylphosphonium-bromiden 11–17 und Umsetzungen mit Carbonylverbindungen. – *Allgemeine Methode.* In einem 300ml-Fünfhalsulfierkolben wurden 0,05 mol gut getrocknetes und fein pulverisiertes Phosphoniumbromid in 120 ml THF unter N₂ vorgelegt. Zu der gerührten Suspension wurden bei 0° (Eiswasser/Kochsalz-Bad) innerhalb von 10 Min. 36 ml (0,05 mol) 1,4M Butyllithium in Hexan getropft, wobei sich sofort unter Auflösen des Phosphoniumsalzes die tiefrote Lösung des Ylids bildete. Nach 30 Min. bei 0° wurden bei 0°, 0,05 mol Carbonylkomponente in wenig THF zugetropft, wobei unter Entfärbung manchmal der feine Niederschlag des Betains ausfiel. Nach Erwärmenlassen auf RT. wurde über Nacht bei 60° gerührt. Nach Zugabe von 60 ml 2N wässrigem HCl wurde ein Teil THF i.V. entfernt und das Gemisch 2mal mit je 100 ml Benzol und 2mal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Trocknen der Benzolextrakte über Magnesiumsulfat und Eindampfen ergab Triphenylphosphin-oxid (meist mehr als 90%). Die wässrige Phase wurde mit Kaliumcarbonat basisch gestellt und 3mal mit Äther extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten Ätherextrakte über Kaliumcarbonat, Filtrieren und Einengen fielen die Alkylidenäthylamine meist als ölige Rohprodukte an. Destillation der freien Basen oder Kristallisation der entsprechenden Hydrochloride führte zu den reinen Verbindungen.

N,N-Dimethyl-(2-cyclohexylidenäthyl)amin (**18**). Aus **11** und Cyclohexanon. Destillation des öligen Rohproduktes ergab 4,6 g (60%) **18** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 73–75°/11 Torr. ([20]. Sdp. 72–75°/20 Torr, Herstellung aus Cyclohexylidenäthylbromid und Dimethylamin). Das Hydrochlorid wurde aus **18** in Essigester mit 3N alkoholischem HCl gebildet. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus 2-Propanol/Essigester umkristallisiert: weisses **18**·HCl vom Smp. 208–209°.

C₁₀H₂₀CIN Ber. C 63,31 H 10,63 Cl 18,69 N 7,38%
Gef. „ 63,22 „ 10,70 „ 18,70 „ 7,51%

N-Methyl-(2-cyclohexylidenäthyl)amin (**19**). Aus **12** und Cyclohexanon. Bei der Aufarbeitung des Benzoieextraktes wurden 10 g (71%) Triphenylphosphinoxid isoliert. Die Destillation der öligen Base lieferte 0,4 g (5,8%) **19** als farbloses Öl vom Sdp. 75–78°/11 Torr. – ¹H-NMR.: 1,17 (*s*, 1 H, HN); 1,53 (*m*, 6 H, 2 H–C(3'), 2 H–C(4') und 2 H–C(5')); 2,1–2,17 (*m*, 4 H, 2 H–C(2') und 2 H–C(6')); 2,40 (*s*, 3 H, CH₃N); 3,17 (*d*, *J* = 7,0, 2 H, 2 H–C(1)); 5,19 (*t*, *J* = 7,0, 1 H, H–C(2)). – MS.: 139 (*M*⁺).

C₉H₁₇N (139,23) Ber. C 77,63 H 12,31 N 10,06% Gef. C 77,17 H 12,39 N 9,94%

Die Wiederholung des Versuches mit 0,1 mol Butyllithium auf 0,05 mol **12** ergab praktisch dieselbe Ausbeute an **19**.

N,N-Dibutyl-(2-cyclohexylidenäthyl)amin (**20**). Aus **13** und Cyclohexanon. Bei der Destillation des öligen Rohproduktes i.V. wurden ein Vorlauf von 0,7 g (0,005 mol) Dibutylamin vom Sdp. 55–57°/11 Torr (Hydrochlorid: Smp. 282–285° (Zers.), MS.: 129 (*M*⁺)) und eine Hauptfraktion (Sdp. 80°/0,05 Torr) von 5,6 g (47%) **20** als farblose Flüssigkeit isoliert. – ¹H-NMR.: 0,80–1,0 (*m*, 6 H, 2 CH₃); 1,10–1,65 (*m*, 14 H, 2 C₁₁:C₁₁H₂CH₂N, 2 H–C(3'), 2 H–C(4') und 2 H–C(5')); 1,98–2,22 (*m*, 4 H, 2 H–C(2') und 2 H–C(6')); 2,37 (*t*, 4 H, 2 CH₂CH₂CH₂N); 2,99 (*d*, *J* = 7,0, 2 H, 2 H–C(1)); 5,12 (*t*, *J* = 7,0, 1 H, H–C(2)). – MS.: 237 (*M*⁺).

C₁₆H₃₁N (237,42) Ber. C 80,94 H 13,16 N 5,90% Gef. C 81,02 H 13,31 N 5,88%

20 wurde in Essigester gelöst und mit 3N alkoholischem HCl versetzt. Es schied sich ein farbloses Öl ab, das nach Sublimation bei 100°/0,05 Torr praktisch quantitativ farbloses, kristallines **20**·HCl vom Smp. 90–92° lieferte.

C₁₆H₃₂CIN Ber. C 70,17 H 11,78 Cl 5,11 N 12,94%
Gef. „ 70,35 „ 11,83 „ 5,32 „ 13,25%

N-(2-Cyclohexylidenäthyl)-morpholin (**21**). Aus **14** und Cyclohexanon. Die Destillation des öligen Rohproduktes gab 5,0 g (51%) **21** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68–69°/0,05 Torr. - MS.: 195 (M^+).

$C_{12}H_{21}NO$ (195,30) Ber. C 73,79 H 10,84 N 7,17% Gef. C 73,55 H 10,78 N 7,12%

21·HCl wurde wie **18**·HCl hergestellt. Umkristallisation aus 2-Propanol ergab farblose Kristalle vom Smp. 218–219°.

$C_{12}H_{22}ClNO$ Ber. C 62,19 H 9,57 Cl 15,30 N 6,04%
Gef. „ 62,45 „ 9,83 „ 15,12 „ 6,24%

N,N-Dimethyl-[2-(10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ylidenäthyl)amin-hydrochlorid (**22**·HCl). Aus **11** und 10,11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on. Die Ätherextrakte wurden auf ca. 60 ml eingengt und unter Kühlen mit Eis wurden 17 ml einer ca. 3*N* alkoholischen HCl zugegotropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgenutscht, mit Benzol gewaschen und aus 2-Propanol/Äther umkristallisiert: 6,5 g (46%) **22**·HCl als farblose Kristalle vom Smp. 211–212° ([21]; Smp. 213–215°, erhalten aus dem entsprechenden Dimethylamid durch Reduktion mit $LiAlH_4$).

cis/trans-N,N-Dimethyl-(4-chlorcinnamyl)amin (**27a/27b**). - Variante A: Ylid mit Butyllithium. 20,7 g (0,05 mol) **11**, 36 ml (0,05 mol) 1,4*M* Butyllithium in Hexan und 7,0 g (0,05 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF wurden nach der allgemeinen Methode umgesetzt. Die Destillation des öligen Rohproduktes lieferte 7,0 g (70%) Isomerenmisch **27** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 136–138°/11 Torr. Die analytische GC.-Untersuchung zeigte 32% *cis*- und 67% *trans*-Isomeres (längere Retentionszeit).

Variante B: Ylid mit Kalium-*t*-butylat. Zu 20,7 g (0,05 mol) **11** in 100 ml THF wurden unter N_2 bei 0° in 10 Min. 57 ml (0,05 mol) 0,88*M* Kalium-*t*-butylat in *t*-Butylalkohol getropft. Nach 30 Min. Rühren wurde die gelbe, trübe Ylidlösung bei 0° mit 7,0 g (0,05 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF versetzt. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt destilliert: 6,3 g (64%) farbloses, öliges **27**, Sdp. 131–134°/11 Torr. GC.: 75% *cis*-, 25% *trans*-Isomeres.

cis-N,N-Dimethyl-(4-chlorcinnamyl)amin-hydrochlorid (**27a**·HCl). - Variante C: Ylid mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak. In einen 500ml-Sulfierkolben wurden ca. 200 ml Ammoniak (über Natrium getrocknet) kondensiert und 1,3 g (0,054 mol) frisch geschnittenes Natrium sowie einige Körnchen Eisen(III)nitrat hinzugefügt. Nach 2 Std. Rühren färbte sich die schwarze Lösung grau unter Abscheidung von weissem Natriumamid. Dann wurden portionenweise 20,7 g (0,05 mol) festes, getrocknetes **11** zugegeben. Der Ammoniak wurde abgedampft und zum festen gelben Rückstand 150 ml abs. Äther gegossen. Nach 2 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde die gelb-grüne Ylidlösung bei 0° mit 7,0 g (0,05 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF tropfenweise versetzt und 1 Std. bei RT. weitergerührt. Nach Eindampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in 60 ml 2*N* HCl und Waschen mit Benzol wurde die saure Lösung mit Kaliumcarbonat basisch gestellt und 3mal mit Äther extrahiert. Destillation des Äther-Rückstandes bei 55–59°/0,05 Torr ergab 6,0 g (62%) **27** als farblose Flüssigkeit. GC.: >97% *cis*-Isomeres. Eine Probe **27** wurde mit Essigester verdünnt und das Hydrochlorid durch tropfenweises Zugeben von ca. 3*N* alkoholischem HCl ausgefällt. Nach 1mal Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester wurde reines **27a**·HCl vom Smp. 192–198° erhalten. - ¹H-NMR. (DMSO- d_6): 2,66 (s, 6 H, 2 CH₃N); 3,96 ($d \times d$, X-Teil des ABX₂-Systems, $J_{BX} = 7,0$, $J_{AX} = 1,8$, 2 H, 2 H-C(α)); 5,90 und 6,02 ($d \times t$, B-Teil, 1 H, H-C(β)); 6,79 ($d \times t$, A-Teil, $J_{AB} = 11,6$, 1 H, H-C(γ)); 7,24–7,48 (m, 4 H, C₆H₄). - MS.: 195 (M^+), Fragmente identisch mit denjenigen des *trans*-Isomeren **27b**·HCl.

$C_{11}H_{15}Cl_2N$ Ber. C 56,91 H 6,51 Cl 30,54 N 6,03%
(195,7) Gef. „ 56,87 „ 6,81 „ 30,81 „ 6,33%

Variante D: Ylid mit Butyllithium und Reaktion via Betain-Ylid. Zur Suspension von 20,7 g (0,05 mol) **11** in 120 ml THF wurden bei 0° innerhalb 10 Min. 36 ml (0,05 mol) 1,4*M* Butyllithium in Hexan getropft, wobei sich unter Auflösen des Phosphoniumsalzes die tiefrote Lösung des Ylides bildete. Nach 30 Min. Rühren bei 0° wurde auf –70° abgekühlt und 7 g (0,05 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF zugetropft, unter Entfärbung und Bildung eines feinen, voluminösen Betain-LiBr-Adduktes. Nach 10 Min. Rühren bei –70° wurden weitere 36 ml (0,05 mol) 1,4*M* Butyllithiumlösung zugetropft, wobei sich die Suspension unter Auflösen des Niederschlages tiefrot färbte. Die Temp. wurde innerhalb 20 Min. auf –30° ansteigen gelassen. Nach Zutropfen von 5,2 g (0,07 mol)

t-Butylalkohol in 15 ml THF wurde mit 7,8 g (0,07 mol) festem Kalium-*t*-butylat versetzt und die hellgelbe, trübe Lösung 3 Std. bei RT. weitergerührt. Nach Zugabe von 100 ml 2N HCl wurde wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation des öligen Rohproduktes lieferte 7,0 g (70%) farbloses **27** vom Sdp. 136–138°/11 Torr. GC.: 14% *cis*- und 86% *trans*-Isomeres.

trans-N,N-Dimethyl-(4-chlorcinnamyl)amin-hydrochlorid (**27b**·HCl). - Variante E: Ylid mit Butyllithium aus dem Hydrobromid des Phosphoniumsalzes. 24,8 g (0,05 mol **11**·HBr), 72 ml (0,1 mol) 1,4M Butyllithium in Hexan und 7,0 g (0,05 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF wurden wie üblich umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der Destillation des öligen Rohproduktes bei 135–137°/11 Torr wurden 5,3 g (54%) farbloses **27** isoliert. GC.: >95% *trans*-Isomeres. Daraus wurden wie beim *cis*-Isomeren 5,0 g farbloses, kristallines *trans*-Hydrochlorid **27b**·HCl vom Smp. 230–231° hergestellt ([22a]; Smp. 227–229° über die Mannich-Reaktion aus 4-Chloracetophenon hergestellt; [22b]; Smp. 231°, über Cinnamylhalogenide hergestellt). - ¹H-NMR. (CDCl₃ (DMSO-d₆)): 2,84 (*s*, 6 H, 2 CH₃N); 3,88 (*d*, *X*-Teil des ABX₂-Systems, J_{BX}=7,0, J_{AX}≈0, 2 H, 2 H-C(*α*)); 6,39 (*d*×*t*, 1 H, *B*-Teil, H-C(*β*)); 6,83 (*d*, 1 H, *A*-Teil, J_{AB}=16, H-C(*γ*)); 7,26–7,47 (*m*, 4 H, C₆H₅).

Variante F: Ylid mit NaOH-Lösung und Phasentransferkatalysierte Wittig-Reaktion. 12,4 g (0,03 mol) **11** und 4,2 g (0,03 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml Dichlormethan wurden unter heftigem Rühren auf 0° gekühlt. Dazu wurden innerhalb 1 Std. 10 ml 60proz. wässrige NaOH-Lösung getropft. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurde mit Dichlormethan verdünnt, von der wässrigen Phase abgetrennt, mit 40 ml Wasser gewaschen und die organische Phase 3mal mit je 20 ml 2N HCl extrahiert. Die vereinigten sauren Auszüge wurden mehrmals mit Benzol gewaschen (Trocknung der Benzolextrakte über Magnesiumsulfat und Eindampfen lieferte 1,7 g (20,4% bezogen auf **11**) Triphenylphosphin-oxid), mit ges. Kaliumcarbonat-Lösung basisch gestellt, 3mal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen eingedampft. Destillation des viskosen Rückstandes lieferte 1,1 g (19%) farbloses **27** vom Sdp. 133–135°/14 Torr. GC.: *cis/trans* 48:52. Umkristallisation des festen braunen Destillationsrückstandes aus Aceton/Äther ergab 4,8 g (58% bezogen auf eingesetztes Phosphoniumsalz **11**) kristalline farblose Substanz vom Smp. 115–116,5°, der die Formel eines (2-Dimethylamino-äthyl)diphenylphosphin-oxids zukommen muss. - ¹H-NMR.: 2,21 (*s*, 6 H, 2 CH₃N); 2,30–2,80 (*m*, 4 H, CH₂CH₂); 7,40–7,87 (*m*, 10 H, 2 C₆H₅). - MS.: 273 (M⁺).

C₁₆H₂₀NOP (273,32) Ber. C 70,31 H 7,38 N 5,12% Gef. C 70,48 H 7,45 N 5,14%

cis- und *trans*-1-(4-Chlorcinnamyl)imidazol (**28a**/**28b**). - Variante A: Ylid mit Butyllithium. 14,2 g (0,03 mol) **15**, 21,5 ml (0,03 mol) 1,4M Butyllithium in Hexan sowie 4,2 g (0,05 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF wurden wie bei **27**, Variante A, umgesetzt. Das angefallene, wachsartige Rohprodukt wurde i.HV. fraktioniert. Nach 0,5 g Imidazol destillierten bei 134–136°/0,05 Torr 2,3 g (35%) *cis/trans*-Isomerenmischung **28** als farbloses Öl, das sich wegen Zersetzung im GC. nicht analysieren liess. Aufgrund des ¹H-NMR.-Spektrums lag jedoch ein ca. (1:1)-Gemisch vor. 1,2 g Gemisch **28** wurden über 70 g Kieselgel (Merck, 70–230 mesh) mit Essigester chromatographiert (6ml-Fractionen). Der Reihe nach wurden 0,41 g (34%) kristalline, isomerenfreie *cis*-Verbindung **28a** 0,014 g (1,2%) Mischfraktion und 0,45 g (37,5%) öliges, reines *trans*-Isomeres **28b** isoliert (vgl. Fussnote 5). **28a** wurde einmal aus Essigester/Äther umkristallisiert: farblose Kristalle vom Smp. 105,5–106,5°. - ¹H-NMR.: 4,68 (*d*×*d*, *X*-Teil des ABX₂-Systems, J_{AX}≈2, J_{BX}≈7, 2 H, 2 H-C(*α*)); 5,72 (*d*×*t*, *B*-Teil, 1 H, H-C(*β*)); 6,57 (*d*×*t*, *A*-Teil, J_{AB}≈11, 1 H, H-C(*γ*⁴)⁵); 6,59 (*s*, 1 H, H-C(4)); 6,79 (*s*, 1 H, H-C(5)); 7,0–7,28 (*m*, 4 H, C₆H₄); 7,35 (*s*, 1 H, H-C(2)). - MS.: 218 (M⁺).

C₁₂H₁₁ClN₂ Ber. C 65,91 H 5,07 Cl 16,21 N 12,81%
(218,69) Gef. „ 66,04 „ 5,27 „ 16,02 „ 12,54%

Das ölige *trans*-Isomere **28b** wurde bei 160°/0,05 Torr im Kugelrohr destilliert und das farblose Öl, das beim Abkühlen erstarrte, direkt analysiert. - ¹H-NMR.: 4,56 (*d*, *X*-Teil des ABX₂-Systems, J_{AX}=0, J_{BX}≈5, 2 H, 2 H-C(*α*)); 6,08 (*d*×*t*, *B*-Teil, 1 H, H-C(*β*)); 6,33 (*d*, *A*-Teil, J_{AB}≈16, 1 H, H-C(*γ*⁴)⁵); 6,82 (*s*, 1 H, H-C(5)); 6,98 (*s*, 1 H, H-C(4)); 7,12 (*s*, 4 H, C₆H₄); 7,38 (*s*, 1 H, H-C(2)). - MS.: 218 (M⁺).

C₁₂H₁₁ClN₂ Ber. C 65,91 H 5,07 Cl 16,21 N 12,81%
(218,69) Gef. „ 65,64 „ 5,21 „ 16,57 „ 12,54%

cis- und *trans*-1-(4-Chlorcinnamyl)-1H-1,2,4-triazol (**29a**, **29b**). - Variante B: Ylid mit Kalium-*t*-butylat. 13,2 g (0,03 mol) **16** in 60 ml THF, 34,1 ml (0,03 mol) 0,88M Kalium-*t*-butylat in *t*-Butyl-

alkohol und 4,2 g (0,03 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF wurden wie bei 27, Variante B, umgesetzt. Bei der Destillation des dickflüssigen Rohproduktes gingen bei 136-140°/0,05 Torr 2,3 g (34%) *cis/trans*-Gemisch **29** über (¹H-NMR.: *cis/trans* 75:25). 2,0 g **29** wurden über 60 g Kieselgel (Merck, 70-230 mesh) mit Essigester chromatographiert (5ml-Fractionen. Es wurden 0,9 g (45%) isomerenfreie *cis*-Verbindung **29a**, dann 0,45 g (22,5%) Mischfraktion und anschliessend 0,3 g (15%) reines *trans*-Isomeres **29b** (vgl. Fussnote 5) aufgefangen. **29a** und **29b** wurden zur Charakterisierung mit 3*N* alkoholischem HCl in die Hydrochloride übergeführt. Das aus Äther gefällte *trans*-Hydrochlorid **29b**·HCl wurde bei 100°/0,01 Torr sublimiert, Smp. 182° (Zers.). - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 5,16 (*d*, *X*-Teil des ABX₂-Systems, J_{BX} ≈ 7,4, J_{AX} = 0, 2 H, 2 H-C(*α*)); 6,50 (*d* × *t*, *B*-Teil, 1 H, H-C(*β*)); 6,74 (*d*, *A*-Teil, J_{AB} ≈ 16, 1 H, H-C(*γ*)); 7,33-7,55 (*m*, 4 H, C₆H₄); 8,68 (*s*, 1 H, H-C(3)); 9,59 (*s*, 1 H, H-C(5)); 13,86 (*s*, 1 H, HN⁺). - MS.: 219 (M⁺ - HCl).

C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₃	Ber. C 51,58	H 4,33	Cl 27,68	N 16,41%
(256,14)	Gef. „ 51,69	„ 4,39	„ 27,70	„ 16,12%

Das aus Essigester gefällte *cis*-Hydrochlorid **29a** wurde 1mal aus Äthanol/Äther umkristallisiert, Smp.: langsame Zers. ab 161°. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 5,26 (*d* × *d*, *X*-Teil des ABX₂-Systems, J_{AX} ≈ 2, J_{BX} ≈ 7, 2 H, 2 H-C(*α*)); 5,94 (*d* × *t*, *B*-Teil, 1 H, H-C(*β*)); 6,77 (*d* × *t*, *A*-Teil, J_{AB} ≈ 12, 1 H, H-C(*γ*)); 7,46 (*s*, 4 H, C₆H₄); 8,67 (*s*, 1 H, H-C(3)); 9,52 (*s*, 1 H, H-C(5)); 10,73 (*s*, 1 H, HN⁺). - MS.: 219 (M⁺ - HCl).

C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₃	Ber. C 51,58	H 4,33	Cl 27,68	N 16,41%
(256,14)	Gef. „ 51,39	„ 4,42	„ 27,94	„ 16,27%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 8. Mitt.: A. Marxer & M. Siegrist, Helv. 57, 1988 (1974).
- [2] T. Leutert, Dissertation Universität Bern 1976.
- [4] A. Marxer, Helv. 24, 209E (1941).
- [5] ICI, Brit. Pat. 926998, 22.5.1963.
- [6] F. Charles, Wellcome Foundation Ltd., U.S. Pat. 3560494, 2.2.1971.
- [7] E. E. Schweizer & R. D. Bach, J. org. Chemistry 29, 1746 (1964); *idem*, Org. Synth., Coll. Vol. V, 1145.
- [8] J. M. Swan & S. H. B. Wright, Austral. J. Chemistry 22, 1405 (1969).
- [9] P. T. Keough & M. Grayson, U.S. Pat. 3422047, 19.1.1966; *idem*, J. org. Chemistry 29, 631 (1964).
- [10] D. Seyferth, J. S. Fogel & J. K. Heeren, J. Amer. chem. Soc. 86, 307 (1964).
- [11] K. Friedrich & H. G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959).
- [12] G. Wittig, H. Eggers & P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).
- [13] J. J. Brophy & M. J. Gallagher, Austral. J. Chemistry 22, 1405 (1969).
- [14] H. Pommer, Angew. Chem. 72, 816 (1960); W. Sarnecki & H. Pommer, DAS 1046046 (1956).
- [15] U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
- [16] M. Schlosser & K. F. Christmann, a) Angew. Chem. 78, 115 (1966); b) *idem*, *ibid.* 78, 677 (1966).
- [17] M. Schlosser & K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967); *idem*, Chem. Ber. 103, 2814 (1970).
- [18] Istituto Luso Farmaco, U.S. Pat. 3178446, 13.4.1965.
- [19] H. Gold, Angew. Chem. 72, 956 (1960).
- [20] a) M. Mousseron, R. Jacquier & A. Fontaine, Bull. Soc. chim. France 1956, 1737; b) K. Dimroth, E. Dietzel & E. Stockstrom, Liebigs Ann. Chem. 549, 256 (1941).
- [21] S. O. Winthrop, M. A. Davis, G. S. Myers, J. G. Gavin, R. Thomas & R. Barber, J. org. Chemistry 27, 230 (1962).
- [22] a) L. Turbanti, Ann. Chim. (Roma) 51, 959 (1961); b) J. A. Faust & M. Sahyun, U.S. Pat. 3094561, 4.6.1956.
- [23] G. Märkl & A. Merz, Synthesis 1973, 295.
- [24] Applications of NMR.-Spectroscopy in Org. Chemistry, L. M. Jackman & S. Sternhall (Pergamon Press) 2nd Ed., S. 301.