

## Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 11. Mitt.<sup>1</sup>:

Über die Umsetzung von Triphenyldibromphosphin mit nucleophilen Substraten

Von

**E. Zbiral\* und Lisbeth Berner-Fenz**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 10. Februar 1967)

Primäre metallierte Amine  $\text{RNHMgX}$  setzen sich in bisweilen guten Ausbeuten mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$  unter Bildung von Triphenylaminophosphoniumsalzen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus\text{-NHR Br}^\ominus$  um. Ebenso erhält man bei der Umsetzung von metallierten Pyrrol- und Indolverbindungen mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$  die bisher noch unbekanntenen Triphenylpyrrylphosphoniumsalze bzw. das  $\beta$ -Indolylphosphoniumhalogenid. Die letztgenannten Verbindungen lassen sich leicht in äußerst stabile Phosphonium-ylide umwandeln. Die Triphenylpyrrylphosphonium-ylide sind isoelektronisch zum Triphenylphosphoniumcyclopentadienyld<sup>2</sup>. Metallorganische Aryl- und Alkylverbindungen liefern mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$  keine Phosphoniumsalze, sondern reduzieren es zum  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ .

Primary by metal substituted amines  $\text{RNHMgX}$  react with  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$  in partly good yields to form triphenylaminophosphonium salts  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus\text{NHR Br}^\ominus$ . The reaction of metal-substituted pyrrole and indole compounds leads to the yet unknown triphenylpyrrylphosphonium salts and the triphenyl- $\beta$ -indolylphosphonium halide. These can easily be transformed to the extremely stable phosphonium ylides. The triphenylpyrrylphosphonium ylides are isoelectronic with the triphenylphosphoniumcyclopentadienyld<sup>2</sup>. Metal organic aryl- and alkyl compounds do not react with  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$  to form phosphonium salts but reduce the dibromo compound to  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ .

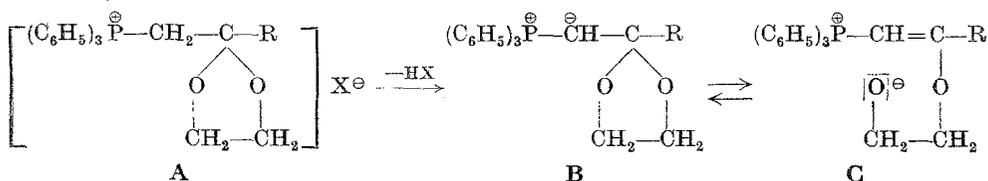
\* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *F. Wessely*, zum 70. Geburtstag in dankbarer Verbundenheit!

<sup>1</sup> 10. Mitt.: *E. Zbiral* und *Elisabeth Werner*, *Mh. Chem.* **97**, 1797 (1966).

<sup>2</sup> *F. Ramirez* und *S. Levy*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 67 (1957).

<sup>3</sup> *G. Wittig*, *H. Eggers* und *P. Duffner*, *Ann. Chem.* **619**, 10 (1958).

Ketoalkylenphosphorane des Typs  $(C_6H_5)_3P=CHCOR$  zeichnen sich durch eine bedeutende Reaktivitätsverminderung gegenüber Alkylenphosphoranen aus. Wir dachten daher daran, Phosphoniumsalze vom Typ A mit maskierter Carbonylfunktion zu synthetisieren.

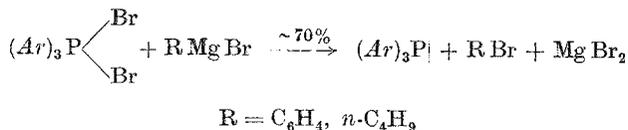


Diese sollten dann — abgesehen von der induktiven Wirkung der Sauerstoffe — nach Deprotonierung am  $\alpha$ -C-Atom sich angenähert so verhalten wie Alkylenphosphorane. Die nucleofuge Ablösung des einen Sauerstoffs vom  $\beta$ -Kohlenstoffatom, wie dies ja für Ylide mit analoger Struktur bekannt ist<sup>3</sup>, sollte deshalb nicht so störend sein, weil das bei einem solchen Prozeß resultierende C wieder im Zuge einer intramolekularen *Michael*-artigen Addition B zurückliefern könnte.

Ein naheliegender Versuch, Triphenylphosphin mit entsprechenden Brommethyldioxolanen zu quartären Verbindungen umzusetzen, scheiterte an der für diese Verbindungsklasse typischen Reaktionsträgheit des Halogens<sup>4</sup>. Wir dachten daher daran, metallorganische Derivate der 1,1-Brommethylmethyl-2,2-dioxolane mit Triphenyldibromphosphin nach Art einer Substitutionsreaktion umzusetzen und auf diese Weise das gewünschte Salz zu erhalten.

Dieser Weg führte nicht zu dem gesteckten Ziel. Es traten jedoch andersgelagerte präparative Aspekte in den Vordergrund, über welche in vorliegender Arbeit berichtet werden soll.

Als wir  $C_6H_5MgBr$  bzw.  $n-C_4H_9MgBr$  mit  $(C_6H_5)_3PBr_2$  zur Reaktion brachten, bemerkten wir zu unserer Überraschung, daß keine Phosphoniumsalze entstanden, sondern daß das Triphenyldibromphosphin zu Triphenylphosphin reduziert worden war.



Im wesentlichen dasselbe Bild bot sich uns dar, als wir Li-Butyl bzw. Li-Phenyl anboten und als wir des weiteren anstelle von Dibromphosphin die analoge Chlorverbindung einsetzten. Eine derartige Reaktion ist bisher nicht beschrieben worden. Nur *Horner*<sup>5</sup> setzte einmal  $LiAlH_4$  mit Dihalogenphosphin um und erhielt — in diesem Falle erwartungsgemäß — Triphenylphosphin. Diese Reaktion läßt sich ohne weiteres mit der bekann-

<sup>4</sup> M. Kühn, J. prakt. Chem. **156**, 103 (1940).

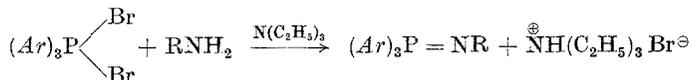
<sup>5</sup> L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).

ten Auffassung auf einen gemeinsamen Nenner bringen, wonach  $\text{LiAlH}_4$  den Hydridwasserstoff substituierend<sup>6</sup> zur Verfügung stellt. Eine befriedigende Deutung unserer Ergebnisse läßt sich zurzeit schwer geben.

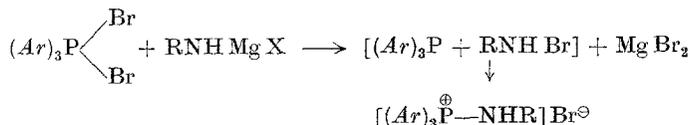
Wir wurden dadurch veranlaßt, auch andere metallierte Substrate auf ihr Verhalten gegenüber Triphenyldibromphosphin zu untersuchen.

### 1. Umsetzung von metallierten primären Aminen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$

Führt man primäre Amine in die entsprechenden N-metallierten Verbindungen  $\text{RNHMgX}$  über und setzt diese mit Triphenyldibromphosphin um, so entstehen in zum Teil guten Ausbeuten Triphenylaminophosphoniumsalze (Tab. 1). Diese Darstellungsweise stellt im Hinblick auf die leichte und rasche Durchführung der Umsetzung eine neue Variante zu der von *Horner*<sup>7</sup> dar.



Unsere Methode scheint auch den Zugang zu sterisch gehinderten Aminophosphoniumsalzen zu eröffnen (vgl. Verbindungen **5** und **6**). Nach dem Verfahren von *Horner*<sup>7</sup> ist es beispielsweise nicht möglich, das 2,4,6-Trimethylanilinophosphoniumsalz herzustellen. Dieses Ergebnis läßt sich so deuten, daß bei unserer Darstellungsweise der Stickstoff der Amine durch die Metallierung besonders starke nucleophile Eigenschaften aufgeprägt bekommt und daher bedeutend aggressiver gegenüber dem Triphenyldibromphosphin in Erscheinung treten kann. Die zweite nicht ganz von der Hand zu weisende Interpretationsmöglichkeit ist die, daß der anionierte Stickstoff analog den Carbanionen (vgl. oben) reagiert. In diesem Falle würde primär ein N-Halogenanion entstehen



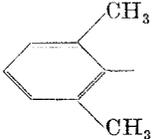
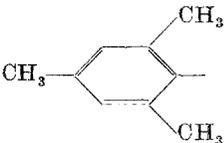
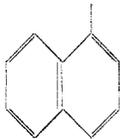
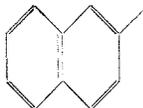
welches sich sofort mit Triphenylphosphin zum Aminophosphoniumsalz umsetzen könnte.

Die nachstehende Tab. 1 gibt einen Überblick über die nach unserer Methode dargestellten Aminophosphoniumsalze:

<sup>6</sup> A. Hajos, Komplexe Hydride in org. präp. Methoden, Band 4, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966, S. 209.

<sup>7</sup> L. Horner und H. Oediger, Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

Tabelle 1.  $[(C_6H_5)_3P^{\oplus}-NHR] Br^{\ominus}$ 

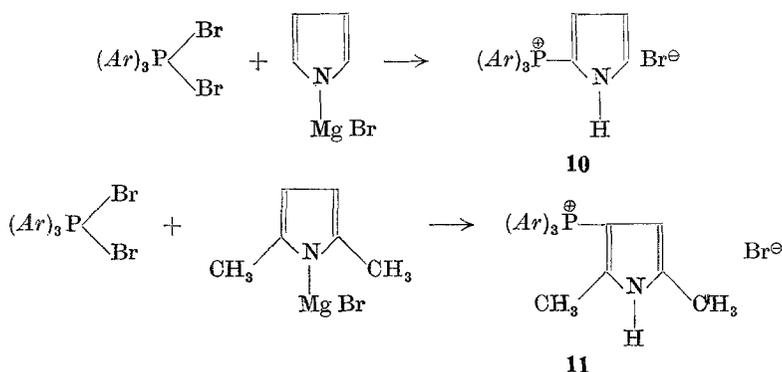
Verb.	R	Schmp., °C (Ausb. in % d. Th.)
1	H	248—250 <sup>7</sup> , (54,7)
2	NH <sub>2</sub>	227—230 <sup>7</sup> , (33)
3	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	151—153 <sup>7</sup> , (63)
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	203—205 <sup>7</sup> , (74)
5		257—260 (33)
6		224—227 (30)
7	$\alpha$ -Py	145—149 <sup>o</sup> (55)
8		268—271 (47)
9		215—220 (60)

Im Anschluß an die obigen Ergebnisse machten wir auch Versuche mit sekundären Aminen. Die Umsetzungen mit *N*-Methylanilin und symmetrischem Dimethylhydrazin verliefen negativ.

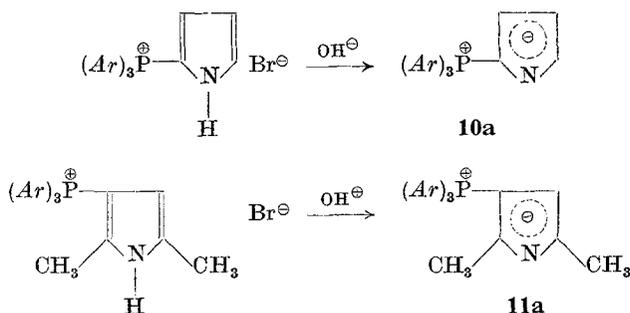
In der weiteren Folge setzten wir auch andere metallierte Verbindungen mit Triphenyldibromphosphin um.

## 2. Umsetzung von metallierten Pyrrolen und Indol mit $(C_6H_5)_3PBr_2$

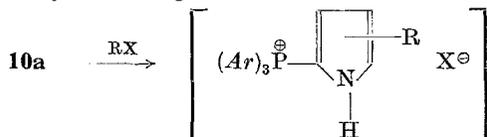
Als wir metalliertes Pyrrol bzw. 2,5-Dimethylpyrrol mit Triphenyldibromphosphin umsetzten, erhielten wir in guten Ausbeuten die entsprechenden bisher noch unbekanntenen Triphenylpyrrolphosphoniumsalze **10** und **11**:



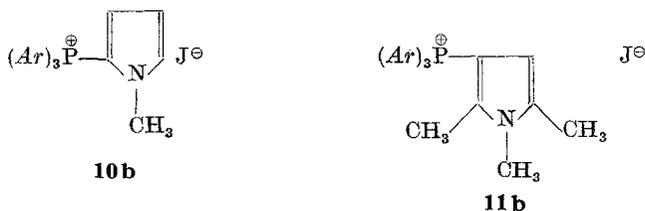
Die  $\alpha$ -Verknüpfung des Triphenylphosphorrestes in **10** nehmen wir in Analogie zu der Substitutionsreaktion am unsubstituierten Pyrrol an, welche alle in  $\alpha$ -Position erfolgen. Diese Salze **10** und **11** lassen sich leicht mit wässrigem Alkali in die sehr stabilen Ylide **10 a** und **11 a** umwandeln.



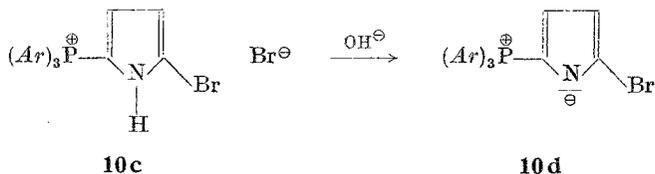
Diese sind isoelektronisch mit dem von Ramirez hergestellten Triphenylphosphoniumcyclopentadienylylid<sup>2</sup>. Alle Versuche, elektrophile Substituenten in den Pyrrolkern, gemäß



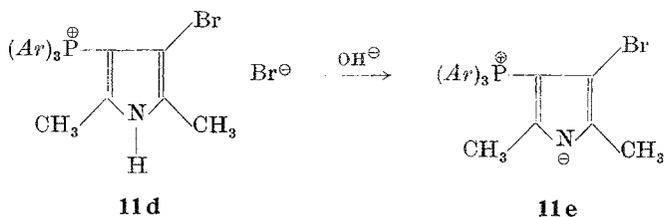
einzuführen, schlugen fehl. Es trat immer Reaktion am N ein. So entsteht mit  $\text{CH}_3\text{J}$  **10 b** und **11 b**



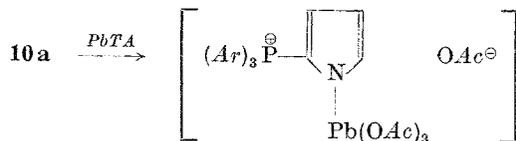
Mit  $\text{Br}_2$  läßt sich **10 a** in ein Monobromsubstitutionsprodukt **10 c** umwandeln, das mit Alkali in das bromhaltige stabile Ylid **10 d** transformierbar ist.



Auch in **11 a** ist auf diese Weise ein Brom einzuführen; man erhält dabei **11 d** und **11 e**.

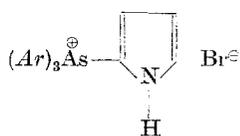


Bei den beiden letztgenannten Bromierungen scheint es naheliegend, daß primär das Halogen wieder am Stickstoff angreift und daß erst in weiterer Folge aus der N-Halogenverbindung das kernhalogenierte Produkt entsteht. Es erscheint uns bemerkenswert, daß wohl metallierte Pyrrole (besonders mit  $\text{MgX}$  metallierte) ambidente Eigenschaften aufweisen — man kann bei diesen ohne weiters elektrophile Partner nicht nur mit dem Stickstoff verknüpfen, sondern auch in den Kern einführen —, daß hingegen in **10 a** und **11 a** alle Attacken elektrophiler Partner offenbar ausschließlich am N erfolgen. Selbst Bleitetraacetat greift die Pyrrol-ylide nicht an; freie Pyrrole hingegen werden durch dieses Oxydationsmittel vollkommen abgebaut<sup>8</sup>. Es ist wahrscheinlich, daß sich das *PbTA* mit dem Ylid **10 a** unter Verdrängung eines Acetatrestes, wie folgt, umsetzt:

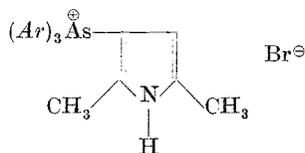


Bei der nachfolgenden Aufarbeitung wird der Komplex zerstört und **10 a** wieder zurückgewonnen. Nach dem oben erwähnten Syntheschema gelingt es auch, Triphenylpyrrylarsoniumsalze (**12** und **13**) herzustellen:

<sup>8</sup> E. Zbiral, unveröffentlichte Ergebnisse.

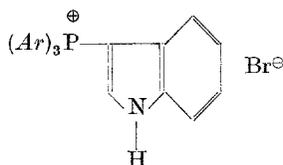


12

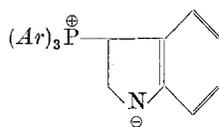


13

Schließlich erhielten wir nach dem genannten Aufbauprinzip auch das bisher noch nicht beschriebene Triphenyl- $\beta$ -indolyl-phosphoniumbromid (**14**) in einer Ausbeute von 70—80%.

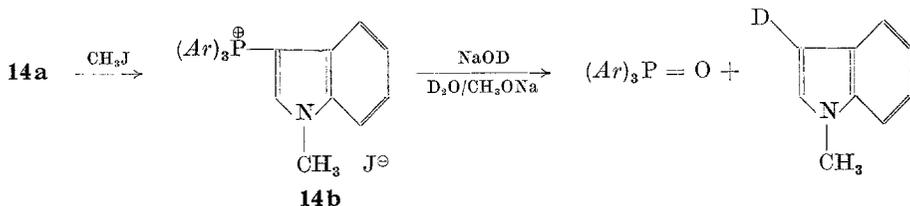


14



14a

Auch **14** läßt sich durch Deprotonierung in das äußerst stabile Ylid **14 a** überführen. **14** gibt keine *Ehrlich*-reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, so daß zunächst Zweifel hinsichtlich der Verknüpfung des Phosphorrestes mit der  $\beta$ -Position des Indolrestes bestand. Daß jedoch die für **14** formulierte Konstitution zutreffend ist, beweist die nachstehende Reaktionsfolge:

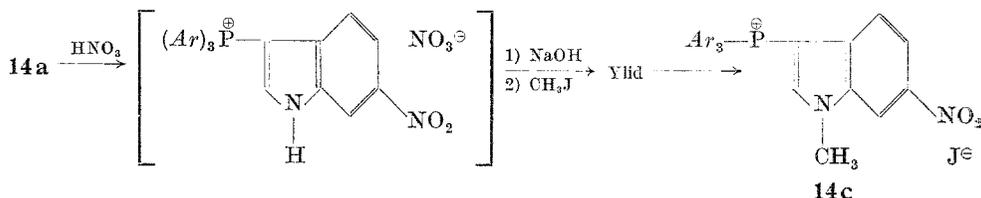


Das nach der Alkylierung von **14 a** resultierende N-Methyl- $\beta$ -Indolyl-phosphoniumsalz **14 b** erleidet im deuteriumhaltigen alkalischen Reaktionsmilieu Aufspaltung in Triphenylphosphinoxid und das in der  $\beta$ -Position deuterierte N-Methylindol. Diese Aufspaltung steht in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß jeweils *der* Rest abgespalten wird, an dem eine anionische Ladung am besten stabilisiert werden kann<sup>9</sup>. Die Zuordnung läßt sich unschwer aufgrund des NMR-Spektrums treffen, das sich durch das Fehlen des  $\beta$ -ständigen H auszeichnet<sup>10</sup>.

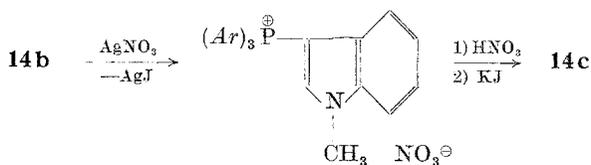
<sup>9</sup> L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).

<sup>10</sup> L. A. Cohen, J. W. Daly, H. Kny und B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2184 (1960).

Der Triphenylphosphoniumrest in **14** läßt sich als stabilisierender Substituent für den Indolrest betrachten. So gelingt es beispielsweise, durch Eintragen von **14 a** in  $\text{HNO}_3$  ohne größere Verharzung eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe einzuführen. Am Indol selbst ist das nicht möglich.

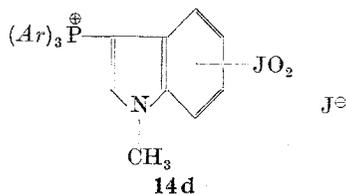


**14 c** kann auch auf anderem Wege hergestellt werden: **14 a** läßt sich mit  $\text{CH}_3\text{J}$  leicht in **14 b** umwandeln; daraus erhält man nach Austausch des  $\text{J}^-$  gegen  $\text{NO}_3^-$  und anschließender Umsetzung mit  $\text{HNO}_3$  **14 c**.



**14 c** kann dann den Erwartungen entsprechend in wäßrigem Alkali in Triphenylphosphinoxid und das 6-Nitro-N-methylindol aufgespalten werden, dessen Identität mit einem entsprechenden in der Literatur beschriebenen Präparat<sup>11</sup> erwiesen werden konnte (Mischschmp, Kernresonanzspektren).

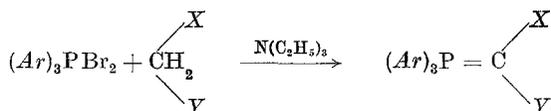
Setzt man **14 b** direkt zur Nitrierung ein, so tritt keine Nitrogruppe in das Molekül ein, sondern offensichtlich ein  $\text{JO}_2^+$ -Ion, dessen Entstehung aus  $\text{J}^-$  im oxydierenden salpetersauren Milieu durchaus verständlich ist. Man erhält ein mit  $\text{JO}_2$  substituiertes Phosphoniumsalz (**14 d**).



Auch eine Sulfurierungsreaktion wurde an **14 a** ohne Verharzung durchgeführt, es gelang aber bisher noch keine Isolierung eines einheitlichen Produktes. Mit metalliertem Skatol, Imidazol und Pyrazol gelang die Reaktion nicht.

<sup>11</sup> A. P. Terentév, M. N. Preobrazhenskaya, A. S. Bobkov und G. M. Sorokina, Zhur. Obshchei Khim. **29**, 2541 (1959); Chem. Abstr. **54**, 10 991 df.

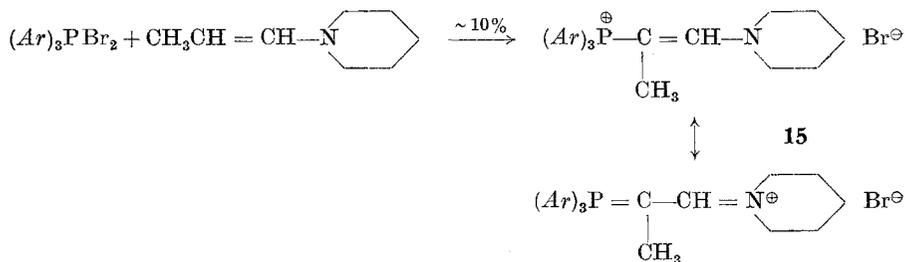
Die gelungene Darstellung der Pyrrol- und Indolphosphoniumsalze aus Triphenyldibromphosphin und metallierten Pyrrol- bzw. Indolverbindungen gegenüber dem völlig andersgearteten Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Aryl- und Alkylcarbanionen mit dem Dibromphosphin legt die Vermutung nahe, daß eine wesentliche Bedingung für die Knüpfung einer P—C-Bindung im ambidenten Charakter des C-Nucleophils gelegen ist. Mit dieser Vorstellung läßt sich auch das Ergebnis von *Horner* auf einen gemeinsamen Nenner bringen, der bekanntlich Triphenyldibromphosphin mit aktiven Methylenverbindungen umsetzte und dabei



X und Y sind negative mesomere Reste

stabile Phosphorane erhielt<sup>12</sup>.

Dieser zuletzt genannte Gesichtspunkt veranlaßte uns, auch noch das Verhalten von Triphenyldibromphosphin gegenüber neutralen C-Nucleophilen zu überprüfen. Als Modell hierfür schienen uns Enamine geeignet zu sein. Es ließ sich in der Tat zeigen, daß diese Vorstellung prinzipiell zutreffend ist. Wir erhielten nämlich bei der Umsetzung von Triphenyldibromphosphin mit dem Enamin des Propionaldehyds



in ca. 10% Ausbeute das Enaminophosphoniumsalz **15**, das man als Grundkörper der N—P-Cyaninverbindungen auffassen kann, von denen eine Reihe von Vertretern von *Dormael*, *Nys* und *Deporter* präpariert worden sind<sup>13</sup>.

Die Analysen wurden von Herrn *H. Bieler* am Mikroanalytischen Laboratorium des Org. Chem. Instituts durchgeführt.

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren danken wir *Fr. I. Schuster* bestens.

Ebenso gilt unser Dank der BASF, Ludwigshafen, für die Bereitstellung von Triphenylphosphin.

<sup>12</sup> *L. Horner* und *H. Oediger*, Chem. Ber. **91**, 437 (1958).

<sup>13</sup> *H. Deporter*, *J. Nys* und *A. Van Dormael*, Tetrahedron Lett. **1961**, 199.

## Experimenteller Teil

### 1. Umsetzungen von Triphenyldihalogenphosphin mit Aryl- bzw. Alkylgrignard-reagens:

Zu der nach Horner<sup>14</sup> präparierten Suspension von 0,025 Mol Triphenyldibromphosphin in absol. Benzol wurde unter Rühren eine äther. Lösung von 0,025 Mol RMgX zugetropft. Es wurde kurz auf Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser zersetzt und aus der organischen Phase das Triphenylphosphin in 70% Ausb. isoliert.

Ebenso wurde mit Li-Phenyl statt mit RMgX gearbeitet. Zur Darstellung von Triphenyldichlorphosphin setzten wir 0,02 Mol Triphenylphosphin mit 0,02 Mol Phenyljodiddichlorid in absol. Benzol um. Dann wurde wie oben weitergearbeitet.

### 2. Umsetzung von metallierten Aminen zu den Verbindungen 1—14:

a) *Darstellung der metallierten Amine:* Zu einer äther. Lösung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr wurde das in absol. Äther gelöste Amin unter Rühren zugetropft, wobei ein 20proz. Überschuß an Grignard verwendet wurde.

b) *Umsetzung mit Triphenyldibromphosphin:* Metalliertes Amin in absol. Äther und die Suspension von Dibromtriphenylphosphin in absol. Benzol wurden vereinigt. Dabei konnten wir eine deutliche Veränderung des Niederschlages feststellen. Beim Erhitzen löste sich ein Großteil des Niederschlages auf. Es wurde etwa 30 Min. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser zersetzt. Die organische Phase wurde verworfen und aus der wäßrigen Phase das Phosphoniumsalz mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde im Vak. eingedampft. Die Aminophosphoniumsalze kristallisierten meist sofort nach Zugabe von etwas Essigester. Umkristallisiert wurde aus CHCl<sub>3</sub>/Essigester oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester.

c) *Umsetzung mit Triphenylarsindibromid:* Triphenyldibromarsin wurde nach Horner<sup>14</sup> dargestellt. Weiter wurde wie unter b) gearbeitet.

### Spezielles

*Darstellung von 1:* Zu einer 0,025 mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr-Lösung wurde mit NH<sub>3</sub> gesätt. Äther zutropfen lassen, bis kein Äthan mehr entwich und die überstehende Lösung deutlich nach freiem NH<sub>3</sub> roch. Dann wurde nach 2b) weitergearbeitet. Schmp. 248—250°, Ausb. 54%.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>PNBr. Ber. C 60,33, H 4,74, N 3,94.  
Gef. C 59,56, H 4,70, N 3,84.

*Darstellung von 2:* nach 2a) und 2b). Schmp. 227—230°, Ausb. 33%.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>PBr. Ber. C 57,90, H 5,09, N 7,50.  
Gef. C 57,92, H 4,86, N 7,52.

*Darstellung von 3:* nach 2a) und 2b). Schmp. 203—205°, Ausb. 74%.  
C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>PNBr\*.

\* Die Analysen (CH,N) gaben Werte, die mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

<sup>14</sup> L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, Ann. Chem. **626**, 26 (1959).

*Darstellung von 4:* nach 2a) und 2b). Schmp. 151—153°, Ausb. 68%.

$C_{22}H_{25}PNBr$ . Ber. N 3,38. Gef. N 3,32.

*Darstellung von 5:* nach 2a) und 2b). Schmp. 257—260°, Ausb. 33%.  
 $C_{26}H_{25}PNBr^*$ .

*Darstellung von 6:* nach 2a) und 2b). Schmp. 224—227°, Ausb. 30%.  
 $C_{27}H_{27}PNBr^*$ .

*Darstellung von 7:* nach 2a) und 2b). Schmp. 145—149°, Ausb. 55%.  
 $C_{23}H_{20}PN_2Br^*$ .

*Darstellung von 8:* nach 2a) und 2b). Schmp. 268—271°, Ausb. 47%.  
 $C_{28}H_{23}PNBr^*$ .

*Darstellung von 9:* nach 2a) und 2b). Schmp. 215—220°, Ausb. 60%.  
 $C_{28}H_{23}PNBr^*$ .

*Darstellung von 10:* nach 2a) und 2b). Schmp. 280—282°, Ausb. 50%.  
 $C_{22}H_{19}PNBr^*$ .

*Darstellung von 10a:* **10** wurde in heißem Wasser gelöst und mit 10proz. NaOH behandelt. Der weiße, flockige Niederschlag wurde mit Benzol extrahiert und nach Trocknen im Vak. verdampft. Weiße Kristalle, umkristallisiert aus Essigester/*P.A.* Schmp. 255—260° (Zers.).

$C_{22}H_{18}PN$ . Ber. C 80,73, H 5,50, N 4,28.

Gef. C 80,65, H 4,98, N 4,41.

*Darstellung von 10b:* Eine Probe von **10a** wurde in absol. Benzol gelöst und in der Hitze mit  $CH_3J$  versetzt. Das Phosphoniumjodid fällt sofort aus. Umkristallisiert aus  $CH_2Cl_2$ /Essigester. Schmp. 251—256°.  $C_{23}H_{21}PNJ^*$ .

*Darstellung von 10c:* 1 g **10a** wurde in etwa 50 cm<sup>3</sup>  $CH_2Cl_2$  gelöst und unter Rühren mit 0,4 g Brom in  $CH_2Cl_2$  versetzt. Bis zur Aufnahme der molaren Menge deutliche Reaktion unter Entfärbung des eintropfenden Broms, dann Geruch nach freiem Brom. Nach kurzem Aufkochen Einengen im Vak. Schmp. 213—216° (Zers.), Ausb. 67%.

$C_{22}H_{18}PNBr_2$ . Ber. C 54,20, H 3,69, N 2,87.

Gef. C 54,09, H 3,58, N 2,65.

*Darstellung von 10d:* **10c** wurde in heißem Wasser gelöst (sehr schwer löslich) und mit verd. NaOH das Ylid ausgefällt. Nach Ausschütteln mit Benzol, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Abd. i. V isolierte man **10d** mit Schmp. 250—255° (Zers.).

*Darstellung von 11:* nach 2a) und 2b). Schmp. 253—257°, Ausb. 55%.

$C_{24}H_{23}PNBr$ . Ber. C 66,05, H 5,27, N 3,21.

Gef. C 65,88, H 5,54, N 3,26.

*Darstellung von 11a:* Probe von **11** wie unter **10a** behandelt. Schmp. 250—253° (Zers.).

$C_{24}H_{22}PN$ . Ber. C 81,12, H 6,19, N 3,94.

Gef. C 79,95, H 6,09, N 3,87.

*Darstellung von 11b:* wie unter **10b**. Schmp. 321—325° (Zers.).  $C_{25}H_{25}PNJ^*$ .

\* Die Analysen (CH,N) gaben Werte, die mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

*Darstellung von 11d:* wie **10c**. umkristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Essigester}$ , Schmp. 212—215°, Ausb. 61,5%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{PNBr}$ . Ber. C 55,92, H 4,27, N 2,71.  
Gef. C 55,52, H 3,95, N 2,76.

*Darstellung von 11e:* wie unter **10d**. Schmp. 215—221°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{PNBr}$ . Ber. C 66,35, H 4,83, N 3,22.  
Gef. C 66,00, H 4,48, N 3,04.

*Darstellung von 12:* wie unter 2a) bis 2c) beschrieben, 0,025 mol. Ansatz. Schmp. 254—257° (Zers.), Ausb. 10%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{AsNBr}$ . Ber. C 58,40, H 4,20, N 3,09.  
Gef. C 57,95, H 4,06, N 3,08.

*Darstellung von 13:* nach 2a) bis 2c). Schmp. 210—211°, Ausb. 42%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{AsNBr}$ . Ber. C 60,00, H 4,78, N 2,91.  
Gef. C 60,80, H 4,68, N 2,85.

*Darstellung von 14:* nach 2a) und 2b). Schmp. 226—228°, Ausb. 82%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{PNBr}$ . Ber. C 68,12, H 4,58, N 3,05.  
Gef. C 67,87, H 4,40, N 3,10.

*Chlorid:* Schmp. 160—164°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{PNCl}$ . Ber. C 75,36, H 5,07, N 3,38.  
Gef. C 75,52, H 5,03, N 3,54.

*Darstellung von 14a:* **14** wurde in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit verd. NaOH geschüttelt, dann 2mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und abgedampft. Schmp. 287—289° (aus Aceton).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{PN}$ . Ber. C 82,76, H 5,30, N 3,71.  
Gef. C 83,00, H 4,92, N 3,67.

*Darstellung von 14b:* wie bei **10b**. Schmp. 265—267°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{PNJ}$ . Ber. C 62,42, H 4,43, N 2,69.  
Gef. C 62,52, H 4,01, N 2,58.

*Darstellung von 14c*

a) 0,0273 Mol **14a** wurden bei 0° zu etwa 80 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{HNO}_3$  hinzugefügt. Nach mehreren Stdn. setzte sich an der Oberfläche ein dunkles Öl ab. Es wurde 12 Stdn. stehengelassen und dann kurz auf 40° erwärmt. Hierauf wurde in 300 cm<sup>3</sup> Wasser eingegossen. Aus der stark sauren Lösung wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die org. Phase mit verd. NaOH geschüttelt und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Nitro-ylid konnte nach Eindampfen zur Kristallisation gebracht werden.

Zur leichteren Handhabung wurde es aber mit  $\text{CH}_3\text{J}$  am N methyliert. Schmp. (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Essigester}$ ) 290—298° (Zers.), Ausb. 42%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{PO}_2\text{N}_2\text{J}$ . Ber. C 57,44, H 3,90, N 4,96.  
Gef. C 57,30, H 4,07, N 5,17.

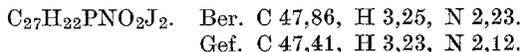
b) 0,45 g **14b** wurden in  $\text{CHCl}_3$  gelöst und rasch unter Rühren mit einer wäbr. Lösung von  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Vom ausgefallenen  $\text{AgJ}$  wurde abgesaugt, die Chloroformphase getrocknet und i. V. eingedampft. Man erhält 0,35 g des zu **14b** gehörigen *Phosphoniumnitrats*; Schmp. 216—220° (roh). 0,35 g des Phos-

oniumnitrats wurden bei 3° in konz. HNO<sub>3</sub> eingebracht. Nach einigen Stdn. wurde mit H<sub>2</sub>O verdünnt, mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, mit Wasser gewaschen und anschließend mit wäbr. KJ-Lösung geschüttelt. Im Vak. eingedampft. Ausb. 40% d. Th. (**14c**).

*Alkalische Spaltung von 14c* (Gewinnung des N-Methyl-6-nitroindols): 550 mg **14c** wurden in etwa 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 1 g NaOH (in 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) 5 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, dann zur Trockene abgedampft, mit Benzol aufgenommen, getrocknet und wieder abgedampft, anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ins Kugelrohr gebracht und bei 140—160°/0,1 mm destilliert. Ausb. 150 mg (75%). Umkristallisiert aus CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O, dann P $\bar{A}$ .

Das erhaltene N-Methyl-6-nitroindol ist identisch mit dem in der Literatur beschriebenen<sup>11</sup>.

*Darstellung von 14d*: 0,026 Mol **14b** wurden bei 3° in etwa 100 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> gegeben. Nach einigen Stdn. wurde in H<sub>2</sub>O eingegossen, mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, 2mal mit Wasser gewaschen und mit KJ-Lösung geschüttelt. Nach dem Abdampfen im Vak. erhielten wir weiße Kristalle vom Schmp. 318—331° (Zers.). Ausb. 64%. Die Analyse spricht für die Zusammensetzung



*Spaltung von 14b mit NaOD* (D<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>ONa): 2,7 g **14b** wurden mit 5 g feinst verriebenem und getrock. Na-Methylat vermengt, 20 ml D<sub>2</sub>O hinzugefügt und unter N<sub>2</sub> 3 Stdn. auf Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit Benzol versetzt, die organische Phase getrocknet und eingedampft. Im Kugelrohr wurde die Fraktion von 100 bis 120°/12 mm aufgefangen. Im NMR-Spektrum fehlt das Signal für das  $\beta$ -H-Atom<sup>11</sup> des N-Methylindols.

*Darstellung von 15*: Zu einer Suspension von Triphenyldibromphosphin wurden molare Mengen von Triäthylamin und dem Enamin aus Propionaldehyd und Piperidin zugegeben. Dann wurde kurz erhitzt, wobei deutliche Dunkelfärbung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. HBr zersetzt und der wäßrigen Phase das Enaminophosphoniumsalz mit CHCl<sub>3</sub> entzogen. Schmp. 240—248° (aus CHCl<sub>3</sub>/Essigester), Ausb. 11,5%.

