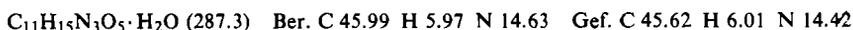


14. *N*-[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-harnstoff (*XIIIa*): 5.23 g 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid (*Ia*) und 2.55 g Harnstoff wurden auf 100–110° erwärmt. Die Mischung verflüssigte sich zunächst, wurde jedoch nach 15 Min. wieder fest. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen; aus der letzteren wurden 0.42 g Trimethoxybenzoesäure gewonnen. Ausb. an *XIIIa* 4.64 g (80% d. Th.); Schmp. 191–199° (aus Nitrobenzol).



15. *N*-Ureido-3.4.5-trimethoxy-benzamid, (3.4.5)(CH_3O)₃· C_6H_2 · CO · NH · NH · CO · NH_2 : 2.26 g 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-hydrazid^{36,40}, gelöst in 20 ccm Äthanol, 1.00 g konz. Salzsäure und 8 ccm Wasser, wurden mit der Lösung von 0.88 g Kaliumcyanat in 2 ccm Wasser 4 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach 15 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt: Ausb. 2.09 g (73% d. Th., ber. für das Monohydrat). Nach Umkrist. aus Wasser feine Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser vom Schmp. 209–212°.



HANS JÜRGEN BESTMANN*), HEINZ BUCKSCHEWSKI und HERBERT LEUBE

Phosphazine, I

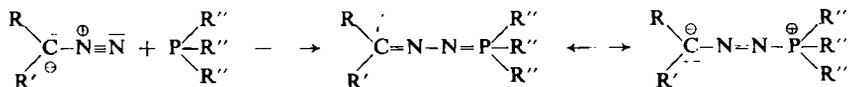
Über α -Keto-triphenylphosphazine und ihre Verwendung zur partiellen Reduktion der Diazoketone zu α -Ketoaldehyd-*al*-hydrazonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 24. Februar 1959)

Diazoketone verbinden sich mit Triphenylphosphin zu α -Keto-triphenylphosphazinen, die durch Einwirkung von Methyljodid wieder in Diazoketone und Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid zerlegt werden. Die Hydrolyse der α -Keto-triphenylphosphazine in 80-proz. Alkohol führt zu den *al*-Hydrazonen der α -Ketoaldehyde, die bei der Behandlung mit schwachen Alkalien unter Stickstoffabspaltung in die entsprechenden Methylketone übergehen.

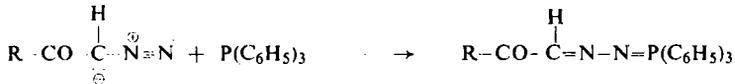
Im Verlaufe ihrer eingehenden Untersuchungen der aliphatischen Diazoverbindungen entdeckten H. STAUDINGER und J. MEYER¹⁾ deren Reaktionsfähigkeit mit tertiären Phosphinen:



*) *Neue Anschrift*: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, München 2. ¹⁾ Helv. chim. Acta 2, 619 [1919].

Die neuen Phosphorverbindungen wurden in Analogie zu den ähnlich gebauten Azinen Phosphazine²⁾ genannt. Über einige ihrer Reaktionen und Eigenschaften wird in wenigen Arbeiten in der Literatur berichtet^{1, 3)}.

Wir haben uns einem eingehenden Studium dieser interessanten Verbindungsklasse, deren Grundkörper G. WITTIG und W. HAAG kürzlich darstellten⁴⁾, zugewandt. In dieser ersten Mitteilung soll über die α -Keto-triphenylphosphazine berichtet werden, die man aus den leicht zugänglichen Diazoketonen⁵⁾ mit Triphenylphosphin in sehr guten Ausbeuten erhält.



Die neuen Phosphazine kristallisieren nach Zusammengeben der beiden Reaktionspartner in geeigneten Lösungsmitteln wie Äther, Essigester, Dioxan bzw. Mischungen von Benzol und Äther aus. Ihre Eigenschaften, gut zu kristallisieren und sich leicht reinigen zu lassen, ergeben eine einfache Charakterisierungsmöglichkeit für Diazoketone, die oft flüssig oder ölig anfallen. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die bisher dargestellten α -Keto-triphenylphosphazine.

Mit Ausnahme des *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-triphenylphosphazins, das durch den chromophoren Charakter der Nitrogruppe orangefarben ist, sind alle beschriebenen Phosphazine mehr oder weniger intensiv gelb. Sie können aus absol. Äthanol oder wenig Benzol umkristallisiert werden. An der Luft zersetzen sie sich langsam, sind aber im Kühlschrank wochenlang haltbar. Beim Schmelzpunkt tritt in fast allen Fällen Zersetzung ein.

Gewisse von H. STAUDINGER untersuchte Phosphazine geben infolge ihres basischen Charakters^{1, 3d, 15)} mit Methyljodid definierte Salze. Die α -Keto-triphenylphosphazine werden dagegen durch Methyljodid quantitativ gespalten¹⁵⁾:



Auf Grund dieser Reaktion ist es jetzt möglich, über die Phosphazine auch solche Diazoketone sauber darzustellen, die sich bisher von den durch Nebenreaktionen (Chlorketonbildung) entstehenden Verunreinigungen nur schwer trennen ließen.

2) Wir werden im folgenden den von H. STAUDINGER geprägten Namen Triphenylphosphazine bzw. Triphenylphosphinazine beibehalten, z. B. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ = Methylglyoxal-1-triphenylphosphazin. Man könnte auch an eine rationelle Nomenklatur denken, z. B. 1.1.1-Triphenyl-5-oxo-1-phospha-2.3-diaza-hexadien-(1.3). Solche Benennungen scheinen uns aber im Hinblick auf die bisher noch ungeklärte Struktur der Phosphazine, über die später berichtet werden soll, nicht angebracht.

3) a) H. STAUDINGER und G. LÜSCHER, *Helv. chim. Acta* **5**, 75 [1922]; b) H. STAUDINGER und W. BRAUNHOLTZ, *Helv. chim. Acta* **4**, 897 [1921]; c) W. T. K. BRAUNHOLTZ, *J. chem. Soc. [London]* **121**, 300 [1921]; d) L. HORNER und E. LINGNAU, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 135 [1955].

4) *Chem. Ber.* **88**, 1654 [1955].

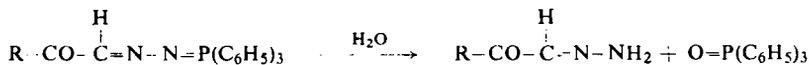
5) F. ARNDT, B. EISTERT und W. PARTALE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 1364 [1927]; F. ARNDT und J. AMENDE, ebenda **61**, 1122 [1928].

Tab. I. Übersicht über die hergestellten α -Keto-triphenylphosphazine
 $R \cdot CO \cdot CH = N \cdot N = P(C_6H_5)_3$

Nr.	Eingesetztes Diazoketon	R	Schmp. des Phosphazins °C	Ausb. in % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H N P
1	Diazoacetone	CH ₃ —	141 (Zers.)	98 ^{a)}	C ₂₁ H ₁₀ N ₂ OP (346.4)	Ber. 72.82 5.53 8.09 8.94 Gef. 72.72 5.67 8.42 8.89
2	Diazoacetophenon	C ₆ H ₅ —	119–120 (Zers.)	93 ^{a)}	C ₂₆ H ₂₁ N ₂ OP (408.4)	Ber. 76.45 5.18 6.86 7.59 Gef. 76.69 5.35 6.65 7.21
3	<i>p</i> -Nitro-diazoacetophenon ⁶⁾	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄ —	139–140 (Zers.)	80 ^{a)}	C ₂₆ H ₂₀ N ₃ O ₃ P (453.4)	Ber. 68.87 4.45 9.27 6.83 Gef. 69.28 4.54 9.30 6.94
4	<i>p</i> -Methoxy-diazoacetophenon ⁷⁾	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄ —	124 (Zers.)	75 ^{c)}	C ₂₇ H ₂₃ N ₂ O ₂ P (438.4)	Ber. 73.92 5.27 6.39 7.06 Gef. 74.04 5.23 6.70 7.09
5	3,4-Dimethoxy-diazoacetophenon ⁸⁾	(3,4)(CH ₃ O) ₂ ·C ₆ H ₃ —	75 (Zers.)	60 ^{c)}	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ P (468.6)	Ber. 71.76 5.38 5.98 6.60 Gef. 71.31 5.45 5.63 6.00
6	1-Phenyl-3-diazoacetone ⁹⁾	C ₆ H ₅ ·CH ₂ —	132–133 (Zers.)	99 ^{a)}	C ₂₇ H ₂₃ N ₂ OP (422.5)	Ber. 76.76 5.49 6.63 7.33 Gef. 76.83 5.65 6.98 6.93
7	Diazo- α -acetoneaphthon ⁸⁾	α -C ₁₀ H ₇ —	130–132 (Zers.)	100 ^{a)}	C ₃₀ H ₂₃ N ₂ OP (458.6)	Ber. 78.57 5.07 6.11 6.76 Gef. 78.93 5.38 6.31 7.37
8	1-Acetoxy-1-phenyl-3-diazoacetone ¹⁰⁾	C ₆ H ₅ ·CH·(O·COCH ₃)—	154–155 (Zers.)	86 ^{a)}	C ₂₉ H ₂₅ N ₂ O ₃ P (480.5)	Ber. 72.50 5.25 5.83 6.44 Gef. 72.54 5.35 5.90 6.23
9	Diazobrenztraubensäure-äthylester ¹¹⁾	—CO ₂ C ₂ H ₅	112 (Zers.)	80 ^{a)}	C ₂₃ H ₂₁ N ₂ O ₃ P (404.4)	Ber. 68.31 5.23 6.92 Gef. 68.36 5.15 6.98
10	1,4-Bis-diazo-butan-dion-(2,3) ¹²⁾	(C ₆ H ₅) ₃ P N·N=CH—CO—	123 (Zers.)	82 ^{d)}	C ₄₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ P ₂ (662.6)	Ber. 72.50 4.83 8.46 9.34 Gef. 72.60 5.18 8.63 8.48
11	3,4,5,6-Tetraacetyl-1-diazo-1-desoxyfructose ¹³⁾	CH ₂ OCO·CH ₃ [CHOCO·CH ₃] ₃	138 (Zers.)	95 ^{a)}	C ₃₂ H ₃₃ N ₂ O ₉ P (620.6)	Ber. 61.93 5.36 4.52 Gef. 61.73 5.28 4.57
12	1- <i>threo</i> -Di- <i>O</i> -acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-methylester-(1) ¹⁴⁾	CO ₂ CH ₃ [CHOCO·CH ₃] ₂ 	134 ^{f)} (Zers.)	80 ^{c)}	C ₂₈ H ₂₇ N ₂ O ₇ P (435.5)	Ber. 62.91 5.10 5.24 Gef. 62.94 5.63 5.38

a) Reaktion durchgeführt in Äther. b) Reaktion durchgeführt in Essigester. c) Reaktion durchgeführt in Benzol/Äther. d) Reaktion durchgeführt in Dioxan. e) $[\alpha]_D^{25}$: +93° (*c* = 1, Benzol). f) $[\alpha]_D^{25}$: - 67.5° (*c* = 2, in 98-proz. Äthanol).

Die bekannte Hydrolyse der Phosphazine zu Hydrazonen und Triphenylphosphin-oxid läßt sich glatt auf die α -Ketoverbindungen übertragen:



Damit ist eine allgemeine Methode zur partiellen Reduktion der Diazoketone zu α -Ketoaldehyd-*al*-hydrazonen gegeben.

6) W. BRADLEY und G. SCHWARZENBACH, J. chem. Soc. [London] 1928, 2904.

7) A. BURGER und S. AVAKIAN, J. org. Chemistry 5, 606 [1940].

8) F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 200 [1935].

9) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 90, 1230 [1957].

10) W. BRADLEY und J. K. EATON, J. chem. Soc. [London] 1937, 1913.

11) W. KIRMSE und L. HORNER, Chem. Ber. 89, 2759 [1956].

12) M. FRANKEL und M. HARNIK, J. Amer. chem. Soc. 74, 2120 [1952].

13) M. L. WOLFROM, S. W. WAISBROT und R. L. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 64, 1701 [1942].

14) A. J. ULTÉE JR. und J. B. J. SOONS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 565 [1952]; vgl. auch F. WEYGAND und R. SCHMIECHEN, Chem. Ber. 92, 535 [1959].

15) Auch diejenigen Triphenylphosphazine, die von H. STAUDINGER und J. MEYER mit Methyljodid nicht zur Reaktion gebracht werden konnten, lassen sich unter gewissen Bedingungen umsetzen. Wir werden in einer späteren Arbeit über die Bildung und Reaktion der Salze von Phosphazinen berichten und dabei zu dem unterschiedlichen Verhalten der α -Keto-triphenylphosphazine gegen CH₃J und Mineralsäuren Stellung nehmen.

L. WOLFF¹⁶⁾ konnte Diazoacetophenon mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von wenig Ammoniumsulfid zu Phenylglyoxal-1-hydrason reduzieren. M. L. WOLFROM und J. B. MILLER¹⁷⁾ erhielten nach dieser Methode aus Diazoketonen der Zuckerreihe Oson-1-hydrasone. Da sich aber bei der Einwirkung von H₂S auf Verbindungen vom Typ R-CO-CN₂-CO-R' auch Thiodiazole bilden können¹⁸⁾, bleibt noch zu prüfen, ob Diazoketone ganz allgemein immer mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden Hydrazone ergeben.

Tab. 2 enthält die von uns durch Hydrolyse von α -Keto-triphenylphosphazinen dargestellten α -Ketoaldehyd-*al*-hydrazone.

Tab. 2. Übersicht über die aus α -Keto-triphenylphosphazinen gewonnenen α -Ketoaldehyd-*al*-hydrazone

1-Hydrason des	Schmp. °C	Ausb. an Hydrason in % d. Th.	Hydrolysezeit des Phosphazins in Min.
Phenylglyoxals	118–120	74	90
<i>p</i> -Nitro-phenylglyoxals	132–133	87	420
α -Naphthylglyoxals	83	79	30
Benzylglyoxals	72–75	61	45
3.4.5.6-Tetraacetyl-glucosons	155–159	91	15
L- <i>threo</i> -Di- <i>O</i> -acetyl-penturon- säure-methylester-osons	102–104	51	60

Die Hydrolyse der α -Keto-triphenylphosphazine geschieht durch Kochen in 80-proz. Alkohol. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist sehr unterschiedlich. In einigen Fällen genügt ein Kochen von 15–45 Min. Das *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin benötigt 7 Stdn. Die in Tab. 2 angegebenen Ausbeuten sind eventuell durch die Wahl günstigerer Hydrolysezeiten zu verbessern. Oft hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dem Reaktionsgemisch etwas Eisessig zuzusetzen. Die Abtrennung des entstehenden Triphenylphosphinoxides macht in einigen Fällen große Schwierigkeiten. Diese lassen sich dadurch umgehen, daß man zu der äther. Lösung des Gemisches von Triphenylphosphinoxid und α -Ketoaldehyd-hydrason wasserfreies ZnCl₂ gibt. Beide angeführte Verbindungen bilden mit Zinkchlorid einen Komplex, der ausfällt. Bei anschließender Zugabe von Wasser wird die Additionsverbindung mit dem Hydrason zerstört und das α -Ketoaldehydderivat geht wieder in den Äther. Die Verbindung aus Triphenylphosphinoxid und ZnCl₂ ist dagegen sowohl in Äther wie in Wasser unlöslich¹⁹⁾ und kann abgetrennt werden.

Alle dargestellten α -Ketoaldehyd-*al*-hydrazone sind kristallin und lassen sich aus Toluol umkristallisieren. Ihre Spaltung durch protonenkatalysierte Hydrolyse in die freien α -Ketoaldehyde gelingt nicht. Durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid bilden sich die entsprechenden Acetylhydrazone¹⁶⁾.

Die Anwendung der bisher besprochenen Reaktionen auf die Zuckerreihe führt neben den als Osonderivate aufzufassenden Triphenylphosphazinen (Nr. 11 und 12 der Tab. 1) zu den von WOLFROM und MILLER kürzlich aufgefundenen Osonhydrazonen¹⁷⁾.

¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **394**, 23 [1912]. ¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 1678 [1958].

¹⁸⁾ L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **325**, 169 [1902]; **333**, 1 [1904]; H. STAUDINGER und J. SIEGWART, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1918 [1916].

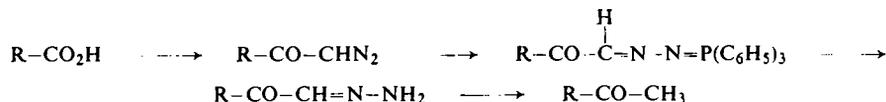
¹⁹⁾ R. H. PICKARD und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **89**, 246 [1905].

Das *L-threo*-Di-*O*-acetyl-penturonsäure-methylester-*o*-son-1-hydrazon sowie das 3.4.5.6-Tetraacetyl-glucoson-1-acetylhydrazon wurden neu dargestellt.

In verschiedenen Fällen zeigen die Hydrazone und Acetylhydrazone der α -Ketoaldehyde nicht ganz scharfe Schmelzpunkte. Inwieweit dies auf das Vorliegen von Syn- und Antiformen, wie sie schon bei anderen Hydrazonen mit α -ständiger Carbonylgruppe oder Carboxylgruppe gefunden wurden²⁰⁾, zurückzuführen ist, wird zur Zeit untersucht.

L. WOLFF¹⁶⁾ erwähnt, daß das Phenylglyoxal-1-hydrazon mit warmer Natronlauge Stickstoff abspaltet, wobei Acetophenon entsteht. Wesentlich später fand dann W. SEIBERT²¹⁾, daß Monohydrazone von α -Dicarbonylverbindungen schon mit verdünnter Lauge unter Abspaltung von Stickstoff in Ketone übergehen. Eine theoretische Erklärung dieser unter verhältnismäßig milden Bedingungen vor sich gehenden Wolff-Kishner-Staudinger-Reduktion wurde von SZMANT und Mitarbb. gegeben²²⁾.

Auch die α -Ketoaldehyd-*al*-hydrazone spalten beim Behandeln mit sehr verdünnter Lauge ihren Stickstoff ab. Es entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Methylketone. Damit ergibt sich neben den bekannten Verfahren zur reduktiven Umwandlung von Diazoketonen in Methylketone^{17, 23)} eine weitere allgemeine Methode zur Überführung von Carbonsäuren in Methylketone.



Auf die Isolierung der Hydrazone kann bei diesem Verfahren verzichtet werden. Nach Hydrolyse der Phosphazine in 80-proz. Alkohol wird das Reaktionsgemisch sofort alkalisch gemacht oder die Hydrolyse schon in alkalischem Medium vorgenommen. Die so erhaltenen Ausbeuten an Methylketonen zeigt die Tab. 3.

Tab. 3. Übersicht über die aus α -Keto-triphenylphosphazinen gewonnenen Methylketone

Phosphazin aus	Methylketon	Ausb. an Methylketon in % d. Th.
Diazoacetone	Acetone	84 ^{a)}
Diazoacetophenone	Acetophenone	69 ^{b)}
1-Phenyl-3-diazo-aceton	Phenylacetone	74 ^{b)}
Diazo- α -acetonaphthon	α -Acetonaphthon	72 ^{b)}
<i>p</i> -Methoxy-diazoacetophenone	<i>p</i> -Methoxy-acetophenone	91 ^{a)}

a) Bestimmt als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. b) In Substanz isoliert.

²⁰⁾ M. O. FORSTER und A. ZIMMERLI, J. chem. Soc. [London] 97, 2156 [1910]; H. STAUDINGER, L. HAMMET und J. SIEGWART, Helv. chim. Acta 4, 228 [1921].

²¹⁾ Chem. Ber. 80, 494 [1947].

²²⁾ H. H. SZMANT, H. F. HARNSEBERGER, TH. J. BUTLER und W. P. BARIE, J. Amer. chem. Soc. 74, 2724 [1952].

²³⁾ R. E. LUTZ, P. S. BAILEY, M. T. CLARK, J. F. CODINGTON, A. J. DEINET, J. A. FREEK, G. H. HARNEST, N. H. LEAKE, T. A. MARTIN, R. J. ROWLETT, J. M. SALSURY, N. H. SHEARER, J. D. SMITH und J. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 68, 1821 [1946]; W. GRUBER und H. RENNER, Mh. Chem. 81, 751 [1950]; L. BIRKOFER, Chem. Ber. 80, 83 [1947]; M. L. WOLFROM und R. L. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 65, 1516 [1943].

Die Überführung des *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-hydrazons in *p*-Nitro-acetophenon gelingt auf diesem Wege nicht. Die Reaktion nimmt unter Abspaltung des Stickstoffs in diesem Fall einen anderen Verlauf.

α -Keto-phosphazine und die Hydrazone der α -Ketoaldehyde können als potentielle α,β -Dicarbonylverbindungen Ausgangspunkt für die Synthese verschiedener heterocyclischer Systeme sein. Chinoxaline und Pteridine wurden auf diese Weise dargestellt. Hierüber sowie über weitere Reaktionen der Phosphazine im allgemeinen werden wir später berichten.

Diese Arbeit erfreute sich der ständigen Förderung durch Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND, wofür wir ihm herzlich danken. Frl. S. KÜHNRIch danken wir für geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²⁴⁾

1. *Allgemeine Darstellung von α -Keto-triphenylphosphazinen:* Zu einer 20-proz. absol. ätherischen Lösung von 1 Mol eines *Diazoketons* gibt man 1.3 Mol einer 30-proz. Lösung von *Tripheylphosphin* in absol. Äther. (In einigen Fällen tritt hierbei Erwärmung ein.) Das Phosphazin beginnt nach wenigen Min. zu kristallisieren. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Kühlschrank wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ist das Diazoketon in Äther unlöslich, so kann man die Reaktion in Dioxan, Essigester oder einem Gemisch von Benzol/Äther vornehmen. In diesen Fällen enthalten die Mutterlaugen noch erhebliche Mengen an Phosphazin, die durch Zugabe von absol. Äther oder durch Einengen isoliert werden können. Die Substanzen neigen hin und wieder zur Bildung stark übersätt. Lösungen; die Kristallisation setzt dann erst nach längerem Reiben mit einem Glasstab ein.

Alle beschriebenen α -Keto-triphenylphosphazine lassen sich aus absol. Äthanol oder sehr wenig Benzol umkristallisieren. Sie sind in reinem Zustand längere Zeit im Kühlschrank haltbar. Ausbeuten, Schmp., verwendete Lösungsmittel und Analyseergebnisse siehe Tab. 1.

2. *Spaltung der α -Keto-triphenylphosphazine mit Methyljodid:* Eine Lösung von 1 Mol α -Keto-triphenylphosphazin und 1–2 Mol Methyljodid in absol. Essigester wird 15–30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid

Tab. 4. Diazoketone durch Spaltung von α -Keto-triphenylphosphazinen mit CH_3J

Eingesetztes Phosphazin	Isoliertes Diazoketon	Ausb. an Diazoketon in % d. Th.
<i>p</i> -Nitro-phenylglyoxal-triphenylphosphazin	<i>p</i> -Nitro-diazoacetophenon	95
Phenylglyoxal-triphenylphosphazin	Diazoacetophenon	89
1-Acetoxy-1-phenyl-methylglyoxal-triphenylphosphazin	1-Acetoxy-1-phenyl-3-diazoacetone	91
Carbäthoxyglyoxal-triphenylphosphazin	Diazobrenztraubensäure-äthylester	82
Tetraketo- <i>n</i> -butan-1.4-bis-triphenylphosphazin	1.4-Bis-diazo-butandion-(2.3)	72

²⁴⁾ Mikroanalysen Frl. Dr. U. FASS, Organ.-Chem. Institut der Technischen Univ. Berlin.

abzuscheiden. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Essigester und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Als Rückstand hinterbleibt das zumeist außerordentlich reine Diazoketon. Das beim Kochen ausgefallene Produkt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol bei 188°. Misch-Schmp. mit Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid ohne Depression. Die bei dieser Spaltung erhaltenen Ausbeuten an Diazoketon zeigt die Tab. 4.

Will man die Spaltungsmethode zur Reinigung eines Diazoketones benutzen, so ist darauf zu achten, daß die durch eventuelle Beimischung von Additionsverbindungen aus Chlorketon und Triphenylphosphin verunreinigten Phosphazine vor der Spaltung umkristallisiert werden.

3. *Phenylglyoxal-1-hydrizon*: Man kocht 19.8 g *Phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin* (Tab. I, Nr. 2), gelöst in 40 ccm 80-proz. Methanol, 1 Stde. unter Rückfluß. Nach 48 stdg. Aufbewahren im Kühlschrank saugt man das auskristallisierte Hydrazon ab (4.1 g). Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der sirupöse Rückstand mit 200 ccm Äther 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird vom ausgeschiedenen *Triphenylphosphinoxid* (Schmp. 153°) abgesaugt und kurz über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet. In die äther. Lösung gibt man dann unter Rühren 25 g frisch geschmolzenes, fein pulverisiertes $ZnCl_2$. Nach 10 Min. langem Rühren gibt man 75 ccm Wasser zu und sorgt noch weitere 15 Min. für eine kräftige Durchmischung. Anschließend trennt man den Rückstand ab, wäscht ihn mit Äther und entfernt im Scheidetrichter die wäbr. Phase. Die äther. Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen. Der Rückstand ist krist. oder wird es beim Versetzen mit wenig Toluol. Gesamtausb. 5.3 g (74.5% d. Th.). Die Verbindung kann aus Toluol umkristallisiert werden. Sehr schwach gelbe Nadeln. Schmp. 118–120° (Lit.¹⁶⁾: 121°).

$C_8H_8N_2O$ (148.2) Ber. C 64.85 H 5.44 N 18.91 Gef. C 64.51 H 5.38 N 18.55

Beim Kochen dieser Verbindung sowie aller anderen hier beschriebenen α -Ketoaldehyd-al-hydrzone mit *p*-Nitro-benzaldehyd in äthanol. Lösung in Gegenwart von wenig Eisessig fällt 4-Nitro-benzaldazin vom Schmp. 296°²⁵⁾ aus.

4. *Benzylglyoxal-1-hydrizon*: Man kocht eine Lösung von 26.5 g *Benzylglyoxal-1-triphenylphosphazin* (Tab. I, Nr. 6) in 100 ccm 80-proz. Äthanol 45 Min. unter Rückfluß, läßt darauf 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und destilliert anschließend das Lösungsmittel i. Vak. bei 40–50° Badtemperatur ab. Der Rückstand wird mit 200 ccm absol. Äther ausgekocht und das ausgeschiedene *Triphenylphosphinoxid* nach mehrstdg. Belassen bei Raumtemperatur abgesaugt. Nach kurzem Trocknen der äther. Lösung mit wasserfreiem $MgSO_4$ gibt man unter gutem Rühren 30 g frisch geschmolzenes und fein pulverisiertes $ZnCl_2$ zu. Nach 10 Min. langem Rühren wird mit 75 ccm Wasser versetzt und noch weitere 15 Min. für eine kräftige Durchmischung gesorgt, wobei man eventuell entstandene Klumpen zerdrückt. Anschließend entfernt man den festen Rückstand, wäscht ihn gut mit Äther und trennt die wäbr. Phase ab. Der äther. Anteil wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, kurz über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand löst man in wenig heißem Toluol. Beim Abkühlen kristallisiert das *Hydrazon* aus. Gesamtausb. nach Aufarbeitung der Mutterlauge 6.3 g (61.2% d. Th.). Nadeln oder sehr schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 72–75° (aus Toluol).

$C_9H_{10}N_2O$ (162.2) Ber. C 66.65 H 6.22 N 17.27 Gef. C 67.28 H 6.34 N 17.56

Bei sehr langem Aufbewahren färbt sich die Verbindung dunkel.

5. *Benzylglyoxal-1-acetylhydrizon*: 2 g *Benzylglyoxal-1-hydrazon* werden in 5 ccm *Acetanhydrid* kurz auf 100° erwärmt und die Reaktionslösung dann eine Nacht in den Kühlschrank

²⁵⁾ TH. CURTIUS und A. LUBLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2460 [1900].

gestellt. Anschließend saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit Äther nach. Die Mutterlauge engt man i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus wenig Äthanol um. Gesamtausb. 2.1 g (81.5% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 122–125° (aus Äthanol oder Toluol).

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204.3) Ber. C 64.67 H 5.92 N 13.72 Gef. C 65.16 H 6.19 N 13.89

6. *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-hydrizon: 5 g *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin (Tab. 1, Nr. 3) werden mit 10 ccm 80-proz. Äthanol übergossen und 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend stellt man 24 Stdn. in den Kühlschrank und saugt dann die ausgeschiedene Verbindung ab. Es wird 2 mal aus Toluol umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 131–133° (Zers.). Ausb. 1.85 g (87.9% d. Th.).

$C_8H_7N_3O_3$ (191.2) Ber. C 49.74 H 3.65 N 21.76 Gef. C 49.76 H 3.61 N 21.84

7. *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-acetylhydrizon: 420 mg *p*-Nitro-phenylglyoxal-1-hydrizon werden in 2 ccm Acetanhydrid heiß gelöst, dann 4 Stdn. bei Raumtemperatur und anschließend eine Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen. Die Verbindung kann aus Essigester umkristallisiert werden. Gelbe Blättchen vom Schmp. 220–225° (Zers.). Ausb. 431 mg (83% d. Th.).

$C_{10}H_9N_3O_4$ (235.2) Ber. C 51.06 H 3.86 N 17.87 Gef. C 51.20 H 4.04 N 17.70

8. α -Naphthylglyoxal-1-hydrizon: 8.2 g α -Naphthylglyoxal-1-triphenylphosphazin (Tab. 1, Nr. 7) werden in 16 ccm 80-proz. Äthanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 24stdg. Belassen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. bei 40–50° Badtemperatur entfernt und der Rückstand mit 200 ccm Äther ausgekocht. Die äther. Lösung wird nach mehrstdg. Abkühlen filtriert und dann wie in Versuch 4. mit 15 g wasserfreiem $ZnCl_2$ und anschließend mit Wasser behandelt. Den nach Vertreiben des Äthers hinterbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Toluol um. Gesamtausb. nach Aufarbeitung der Mutterlauge 2.8 g (78% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 89–93°.

$C_{12}H_{10}N_2O$ (198.1) Ber. C 72.75 H 5.04 N 14.14 Gef. C 72.67 H 4.66 N 14.25

9. α -Naphthylglyoxal-1-acetylhydrizon: 0.8 g α -Naphthylglyoxal-1-hydrizon werden in 5 ccm Acetanhydrid heiß gelöst und anschließend 3 Stdn. bei Raumtemperatur sowie eine Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 195–198°. Ausb. 0.85 g (87% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.66 H 4.77 N 11.82

10. 3.4.5.6-Tetraacetyl-glucoson-1-hydrizon: 1.24 g 3.4.5.6-Tetraacetyl-glucoson-1-triphenylphosphazin (Tab. 1, Nr. 11) werden in 3 ccm 80-proz. Äthanol, dem 0.1 ccm Eisessig zugegeben wurden. 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Anschließend läßt man 4 Stdn. bei Raumtemperatur und darauf eine Nacht im Kühlschrank stehen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Durch Tiefkühlen oder Einengen der Mutterlauge kann noch eine 2. Fraktion gewonnen werden. Gesamtausb. 665 mg (93% d. Th.). Die Verbindung kristallisiert aus Äthanol in viereckigen Blättchen und aus Toluol in langen Nadeln. Schmp. beider Kristallformen 155–159°. $[\alpha]_D^{20}$: –180.7° ($c = 2$, Chlf.) (Lit.¹⁰): Schmp. 158.5–160°, $[\alpha]_D^{25}$: +76° ($c = 3.9$, Chlf.).

$C_{14}H_{20}N_2O_9$ (360.3) Ber. C 46.67 H 5.60 N 7.78 Gef. C 46.97 H 5.41 N 7.72

11. 3.4.5.6-Tetraacetyl-glucoson-1-acetylhydrizon: 0.6 g 3.4.5.6-Tetraacetyl-glucoson-1-hydrizon werden unter Erwärmen in 2 ccm Acetanhydrid gelöst. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 24 Stdn. im Kühlschrank stehen. Die ausgefallene Verbindung wird abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und aus Toluol umkristallisiert.

Aus der Mutterlauge des Acetanhydrids kann man durch Eindampfen i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol noch eine 2. Fraktion gewinnen. Gesamtausb. 610 mg (78% d. Th.). Der Schmp. dieser Verbindung, die aus farblosen Nadeln besteht, ist sehr unscharf. Er liegt zwischen 139 und 149°. Auch durch mehrmaliges Umkristallisieren ist keine Konstanz zu erreichen. Dagegen bleibt die Drehung immer gleich. $[\alpha]_D^{25}$: +83.1° ($c=3.8$, Chlf.).

$C_{16}H_{22}N_2O_{10}$ (402.4) Ber. C 47.76 H 5.51 N 6.96 1 CH_3CO 53.49
Gef. C 47.68 H 5.55 N 6.79 CH_3CO 53.53

12. *L-threo-3.4-Di-O-acetyl-penturonsäure-methylester-osen-1-hydrazon*: 5.1 g *L-threo-Di-O-acetyl-penturonsäure-methylester-osen-1-triphenylphosphazin* (Tab. 1, Nr. 12) werden in 11 ccm 80-proz. Äthanol, dem man 0.05 ccm Eisessig zugibt, 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. bei 40–50° Badtemperatur entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Zu der kurz über wasserfreiem $MgSO_4$ getrockneten Lösung gibt man unter kräftigem Rühren 10 g frisch geschmolzenes und fein pulverisiertes $ZnCl_2$ und setzt nach 5 Min. langem Rühren 50 ccm Wasser zu. Darauf wird der feste Rückstand abgetrennt, mit Benzol gewaschen und die wäbr. Phase abgezogen. Die Benzolschicht wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, kurz über $MgSO_4$ getrocknet und das Benzol i. Vak. vertrieben. Der Rückstand kristallisiert beim Reiben mit Toluol und wird aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 102–104°. $[\alpha]_D^{25}$: -71.5° ($c=4.5$, Äthanol). Ausb. 1.65 g (51% d. Th.).

$C_{10}H_{14}N_2O_7$ (274.1) Ber. C 43.81 H 5.15 N 10.22 Gef. C 43.86 H 5.15 N 10.41

13. *Aceton aus Methylglyoxal-1-triphenylphosphazin*: Zu einer Lösung von 2.8 g des aus Diazoaceton erhaltenen Phosphazins in 7 ccm 80-proz. Methanol gibt man 3 ccm 1 *n* NaOH und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird mit verd. Salzsäure angesäuert und das gebildete *Aceton* in eine vorgelegte wäbr. salzsaure Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin destilliert. Nach mehrstdg. Aufbewahren im Kühlschrank wird das gebildete gelbe 2.4-Dinitro-phenylhydrazon abgesaugt. Ausb. 1.62 g (84% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 125°.

14. *Acetophenon aus Phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin*: 10 ccm des aus Diazoacetophenon gewonnenen Phosphazins werden mit 30 ccm 80-proz. Methanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend gibt man 5 ccm 0.1 *n* NaOH zu und erwärmt solange auf 60°, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Darauf wird das Reaktionsgemisch über Nacht stengelassen, mit 2 *n* H_2SO_4 angesäuert und das gebildete *Acetophenon* mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat äthert man aus, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in einer kleinen Apparatur destilliert. Sdp. 204° (Lit.²⁶): 201–202°, Ausb. 2.05 g (69% d. Th.). Die Verbindung gibt ein Phenylhydrazon vom Schmp. 104–106° (Lit.²⁷): 105° und ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 238°.

15. *Phenylaceton aus Benzylglyoxal-1-triphenylphosphazin*: 5 g des aus 1-Phenyl-3-diazoaceton erhaltenen Phosphazins werden in 40 ccm 80-proz. Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend gibt man 4 ccm 2 *n* NaOH zu und destilliert die alkalische Lösung sofort mit Wasserdampf. Wenn kein Keton mehr übergeht (Probe mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin), wird das Destillat ausgeäthert, die äther. Schicht getrocknet und das Lösungsmittel vertrieben. Den Rückstand destilliert man i. Vak., Sdp. 105° (Lit.²⁸): Sdp.₁₃ 104–106°.

26) J. W. BRÜHL, J. prakt. Chem. [2] 50, 131 [1894].

27) H. REISENEGGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 661 [1883].

28) P. BARBIER und R. LOQUIN, Bull. Soc. chim. France [4] 9, 723 [1911].

Ausb. 3.55 g (74% d. Th.). Phenylhydrazon Schmp. 85—87° (Lit.²⁹): 86—87°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 154° (Lit.³⁰): 155.5—156.5°.

$C_{15}H_{14}N_4O_4$ (314.3) Ber. N 17.82 Gef. N 17.91

16. *α-Acetonaphthon aus α-Naphthylglyoxal-1-triphenylphosphazin*: 18 g des aus Diazo-*α*-acetonaphthon erhaltenen Phosphazins werden durch 2 stdg. Kochen in 40 ccm 80-proz. Methanol hydrolysiert. Anschließend gibt man 4 ccm 2 *n* NaOH zu und erwärmt 1 Stde. auf 65—70°. Nach Abkühlung wird der Kolbeninhalt mit verd. Mineralsäure angesäuert und das Wasser/Alkohol-Gemisch i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand zieht man einige Male mit eiskühlem Äther aus, stellt die vereinigten Ätherextrakte in das Tiefkühlfach eines Kühlschranks, saugt dann das ausgefallene Triphenylphosphinoxid ab und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Sdp.₁₆ 182° (Lit.³¹): Sdp.₁₄ 167—173°. Ausb. 4.9 g (72% d. Th.). Die Verbindung gibt in Äthanol ein *Pikrat* vom Schmp. 118—119° (Lit.³²): 116°.

$C_{12}H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (399.3) Ber. C 54.12 H 3.28 N 10.53 Gef. C 54.51 H 3.20 N 10.13

17. *p-Methoxy-acetophenon aus p-Methoxy-phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin*: 1.7 g des aus *p*-Methoxy-diazoacetophenon gewonnenen Phosphazins werden mit 30 ccm 80-proz. Methanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 3 ccm 2 *n* NaOH wird noch eine weitere Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, anschließend mit verd. Mineralsäure angesäuert und das gebildete *p-Methoxy-acetophenon* mit Wasserdampf in eine vorgelegte salzsaure Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin destilliert. Das gebildete 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird nach einigen Stdn. abgesaugt. Ausb. 1.17 g (91% d. Th.). Aus Chlorbenzol Schmp. 227—229° (Lit.³³): 220°.

$C_{15}H_{14}N_4O_5$ (330.3) Ber. C 54.56 H 4.28 N 16.97 Gef. C 54.60 H 4.19 N 17.11

²⁹) TH. ZINCKE und K. ZAHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 854 [1910].

³⁰) W. D. MCPHEE und E. KLINGSBERG, J. Amer. chem. Soc. 66, 1132 [1944].

³¹) J. HOUBEN und K. FÜHRER, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4990 [1907].

³²) H. STOBBE und A. LENZNER, Liebigs Ann. Chem. 380, 93 [1911].

³³) C. H. F. ALLAN und J. H. RICHMOND, J. org. Chemistry 2, 222 [1937].