

e) *Tris- ω -aminoundecansäure-thiophenylester-hydrobromid (XII)*: 10 g XI wurden mit 50 ccm 1 n Bromwasserstoff in Eisessig wie bei 2. b) decarboxyliert. Ausb. 8 g (86% d. Th.). Schmp. 160–163° (aus Äthanol/Äther).

$C_{39}H_{69}N_3O_3 \cdot HBr$ (741.0) Ber. C 63.21 H 9.53 N 5.67 Br 10.79
Gef. C 63.14 H 9.62 N 5.56 Br 10.88

f) *c-Tris- ω -aminoundecansäureamid (I, n = 3)*: 1.27 g XII wurden unter Erwärmen in 5.8 l Dimethylformamid gelöst ($c \sim 0.0003$ Mol/l) und nach Zusatz von 2 ccm Triäthylamin 6 Stdn. bei Siedetemperatur gehalten. Die blaßgelbe Lösung wurde anschließend i. Vak. auf 250 ccm eingeeengt. Sechs Ansätze dieser Art wurden vereinigt und i. Hochvak. zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand ließ sich aus Methanol/Wasser umfällen, wobei wesentliche Anteile der gefärbten Verunreinigungen in Lösung blieben. Der getrocknete Rückstand (82% Rohausb.) enthielt nach chromatographischer Prüfung überwiegend Cycloamid. Hartnäckig anhaftende braune Verunreinigungen und lineare Produkte konnten durch zweitägige Extraktion mit siedendem Äther, Umkristallisation aus Äthanol/Wasser (1:1), Austauschen der alkoholischen Lösungen an Dowex 50 und Amberlite IRC 410 und erneute häufige Umkristallisation aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle beseitigt werden. Ausb. 1.2 g sowie 400 mg eines weniger reinen Produktes (28% d. Th.), Schmp. 183–184°.

$C_{33}H_{63}N_3O_3$ (549.9) Ber. C 72.07 H 11.55 N 7.64 Gef. C 71.76 H 11.17 N 7.68

HANS JÜRGEN BESTMANN und HANS FRITZSCHE

Phosphazine, II¹⁾

Über eine neue Methode zur Darstellung von Phosphazinen und deren Reaktion mit Carbonylverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 9. März 1961)

Phosphazine lassen sich aus Hydrazonen und Triphenylphosphin-dibromid gewinnen. Sie reagieren mit Aldehyden unter Bildung gemischter Azine. Aus Phosphazinen und Diphenylketen entstehen unter Umlagerung Schiffsche Basen des α -Amino-diphenyllessigsäurenitrils.

A. DARSTELLUNG VON TRIPHENYLPHOSPHAZINEN

Phosphazine wurden von H. STAUDINGER und J. MEYER²⁾ durch die Umsetzung aliphatischer Diazoverbindungen mit tertiären Phosphinen gewonnen:

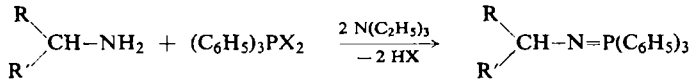


Zur eingehenden Untersuchung dieser Verbindungsklasse erschien es von Interesse, nach einer weiteren Synthese für Phosphazine zu suchen, bei der die Darstellung der oft zersetzlichen Diazoverbindungen umgangen werden kann.

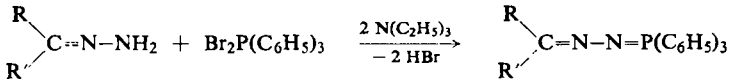
¹⁾ I. Mittel.: H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, Chem. Ber. 92, 1345 [1959].

²⁾ Helv. chim. Acta 2, 619 [1919].

Eine solche Methode bot sich in Analogie zu der von L. HORNER und H. OEDIGER³⁾ aufgefundenen Reaktion primärer Amine mit Phosphindihalogeniden an, bei der die Autoren Phosphinimine erhielten:



Wie zu erwarten reagiert Triphenylphosphin-dibromid in gleicher Weise mit Hydrazonen zu Phosphazinen:



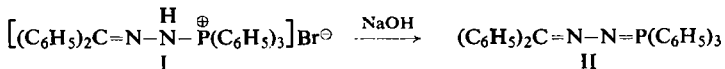
Die nach diesem Verfahren gewonnenen Phosphazine zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Triphenylphosphazine aus Hydrazonen mit Triphenylphosphin-dibromid

Nr.	Eingesetztes Hydrazon	Isoliertes Phosphazin	Schmp. des Phosphazins °C	Ausbeute an Phosphazin in % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H N
1	Benzophenonhydrazon	Benzophenon-triphenylphosphazin ²⁾	173 ^{a)} (Zers.)	73	C ₃₁ H ₂₅ N ₂ P (456.4)	Ber. 81.65 5.35 6.14 Gef. 81.81 5.51 6.60
2	Fluorenonhydrazon	Fluorenon-triphenylphosphazin ²⁾	203 ^{a)} (Zers.)	69	C ₃₁ H ₂₃ N ₂ P (454.4)	Ber. 81.94 5.08 6.17 Gef. 81.53 5.14 6.00
3	Benzaldehydhydrazon	Benzaldehyd-triphenylphosphazin ⁴⁾	65 ^{b)}	89	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ P (380.4)	Ber. 78.93 5.57 7.73 Gef. 79.33 5.64 7.70
4	Acetonhydrazon	Aceton-triphenylphosphazin	111 ^{b)}	81	C ₂₁ H ₂₁ N ₂ P (332.4)	Ber. 75.88 6.37 8.45 Gef. 75.90 6.44 8.53
5	Benzil-monohydrazon	Benzil-mono-triphenylphosphazin ⁵⁾	163 ^{a)}	50	C ₃₂ H ₂₅ N ₂ P (484.5)	Ber. 79.32 5.20 5.78 Gef. 78.87 5.22 5.81
6	Campherchinonhydrazon	Campherchinon-triphenylphosphazin	156 ^{c)}	93	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ OP (426.5)	Ber. 76.04 6.38 6.57 Gef. 76.18 6.60 6.45

a) Gereinigt durch Umfällen aus Chloroform mit Äther. b) Umkristallisiert aus Isopropylalkohol. c) Umkristallisiert aus Essigester.

Bei der Darstellung des Benzophenon-triphenylphosphazins (Tab. 1, Nr. 1) erhält man zunächst ein HBr-Salz dieser Verbindung, dem wir die Struktur I zuordnen⁶⁾.



³⁾ Liebigs Ann. Chem. 627, 142 [1959].

⁴⁾ Der von W. T. K. BRAUNHOLTZ, J. chem. Soc. [London] 121, 300 [1922], angegebene Schmp. von 141° konnte auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht realisiert werden.

⁵⁾ H. STAUDINGER und G. LÜSCHER, Helv. chim. Acta 5, 75 [1922], geben einen Schmp. 115–117° an.

⁶⁾ Über die Strukturaufklärung der Phosphazinsalze wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

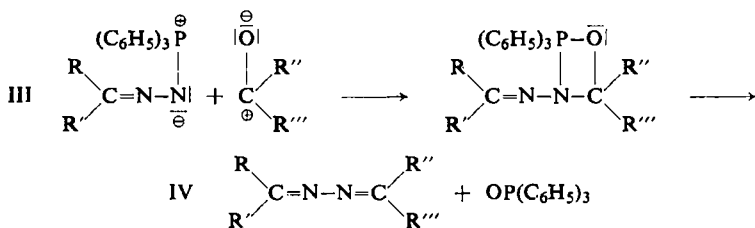
I geht beim Behandeln mit Natronlauge in das Phosphazin II über. Fluorenonhydrazon kann mit Triphenylphosphin-dibromid auch bei Abwesenheit einer Base umgesetzt werden. Aus dem primär entstehenden HBr-Salz gewinnt man mit wäßriger NaOH ebenfalls das Phosphazin.

B. UMSETZUNG VON PHOSPHAZINEN MIT CARBONYLVERBINDUNGEN

Phosphinimine setzen sich mit Carbonylverbindungen zu Schiffschen Basen um⁷⁾. Analog gelangten R. APPEL und A. HAUSS⁸⁾ durch Reaktion des von ihnen dargestellten Triphenylphosphinimins mit Benzophenon zum entsprechenden Ketonimin.

G. WITTIG und W. HAAG⁹⁾ erhielten bei der Umsetzung von Formaldehyd-triphenylphosphazin mit Benzaldehyd in Alkohol, bei Gegenwart von Eisessig, Formaldehyd, Benzalazin und Triphenylphosphinoxyd. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird wahrscheinlich durch Hydrolyse des Phosphazins nach bekanntem Schema^{1,2)} neben Triphenylphosphinoxyd Formaldehydhydrazon gebildet, das darauf mit Benzaldehyd zu Benzalazin und Formaldehyd reagiert.

Es war zu erwarten, daß Phosphazine mit Carbonylverbindungen bei Ausschluß von Wasser gemischte Azine und Triphenylphosphinoxyd bilden würden, wobei, genau wie bei der Reaktion der Phosphinimine⁸⁾ und der Phosphinalkylene¹⁰⁾ mit Aldehyden und Ketonen, ein Vierzentren-Mechanismus angenommen werden darf:



Tatsächlich ergab die erwähnte Reaktion von Formaldehyd-triphenylphosphazin (III, R = R' = H) mit Benzaldehyd, nunmehr in Benzol durchgeführt, das bisher unbekannte Benzaldehyd-methylenhydrazon (IV, R = R' = R'' = H, R''' = C₆H₅) und Triphenylphosphinoxyd.

Die Tab. 2 zeigt einige aus Triphenylphosphazinen und Aldehyden gewonnene gemischte Azine.

Alle Umsetzungen wurden in absol. Benzol durchgeführt. Ketone reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit Triphenylphosphazinen. Beim Versuch, Formaldehyd-triphenylphosphazin mit Benzophenon umzusetzen, wurde nur der schon von WITTIG und HAAG⁹⁾ beschriebene Zerfall des Phosphazins in Diazomethan und Triphenylphosphin beobachtet.

⁷⁾ H. STAUDINGER und E. HAUSER, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 [1921].

⁸⁾ *Chem. Ber.* **93**, 405 [1960].

⁹⁾ *Chem. Ber.* **88**, 1654 [1955].

¹⁰⁾ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, *Chem. Ber.* **87**, 1318 [1954]; vgl. auch U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* **71**, 260 [1959].

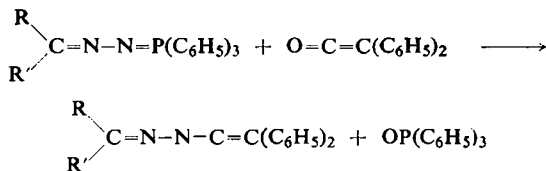
Tab. 2. Gemischte Azine aus Triphenylphosphazinen und Aldehyden

Eingesetztes Phosphazin	Eingesetzter Aldehyd	Erhaltenes Azin	Schmp. des Azins °C	Ausbeute an Azin in % d. Th.
Formaldehyd-triphenylphosphazin	Benzaldehyd	Benzaldehyd-methylenhydrizon	145 (Zers.)	63
Benzophenon-triphenylphosphazin	Benzaldehyd	Benzophenon-benzylidenhydrizon	78 ¹¹⁾	70
Formaldehyd-triphenylphosphazin	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd-methylenhydrizon	210	99
Benzophenon-triphenylphosphazin	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	Benzophenon- <i>p</i> -nitrobenzylidenhydrizon	155	87
Phenylglyoxal-triphenylphosphazin	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	Phenylglyoxal-mono- <i>p</i> -nitrobenzylidenhydrizon ¹²⁾	139 ¹²⁾	89

Während Benzophenon-triphenylphosphazin mit Acetophenon in absol. Chloroform oder in absol. Äthanol nicht reagierte, erhielten wir in 98-proz. Äthanol das gemischte Azin. Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall primär eine Hydrolyse des Phosphazins zum Hydrazon stattgefunden hat, d. h. daß die Umsetzung nicht nach dem besprochenen Vierzentren-Mechanismus verlaufen ist.

C. UMSETZUNG VON TRIPHENYLPHOSPHAZINEN MIT DIPHENYLKETEN

Die Reaktion von Phosphiniminen mit Diphenylketen machte erstmalig die Klasse der Ketenimine zugänglich¹³⁾. Es war daher zu vermuten, daß man bei der Umsetzung von Diphenylketen mit Triphenylphosphazinen zu den bisher unbekanntenen Ketenazinen gelangen würde.



Diese Reaktion wurde schon von H. STAUDINGER und W. BRAUNHOLTZ¹⁴⁾ versucht. Außer Triphenylphosphinoxid konnten die Autoren aber kein definiertes Produkt isolieren.

Neben dem Phosphinoxid erhielten wir jedoch bei der Umsetzung von Benzophenon-triphenylphosphazin mit Diphenylketen eine weitere kristalline Verbindung,

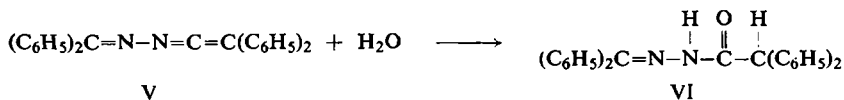
¹¹⁾ TH. CURTIUS und F. RAUTERBERG, J. prakt. Chem. [2] **44**, 192 [1891].

¹²⁾ L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **394**, 23 [1912].

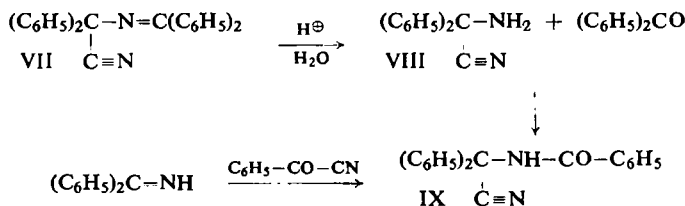
¹³⁾ H. STAUDINGER und J. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 72 [1920]; H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 887 [1921].

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta **4**, 897 [1921].

deren Analysenwerte denen des gesuchten Ketenazins entsprachen. Im IR-Spektrum fehlte dagegen die für Ketenimine charakteristische starke Bande bei $4.8-5.0 \mu$ ($2083-2000/\text{cm}$)¹⁵. Weitere Zweifel am Vorliegen des Ketenazins gaben Hydrolyseversuche. Bei der Einwirkung von Wasser auf das Azin V sollte sich das Diphenylacetyl-hydrazon des Benzophenons (VI) bilden:



Wir fanden jedoch nach 2stdg. Kochen in verd. Salzsäure 2 Mol Benzophenon, 1 Mol NH_3 und 1 Mol HCN . In kaltem, wäßrig-salzsauerm Aceton bildete sich neben Benzophenon in guter Ausbeute α -Amino-diphenylessigsäurenitril (VIII). Diese schon auf anderem Wege dargestellte Verbindung¹⁶ wurde benzoiliert und war dann identisch mit dem nach A. DORNOW und S. LÜPFERT¹⁷ aus Benzophenonimin und Benzoylcyamid gewonnenen IX. Da VIII nach H. M. WOODBURN und L. B. LATHROUN¹⁸ beim Kochen mit Säuren in Benzophenon, NH_3 und Blausäure zerfällt, wird das Auftreten dieser Spaltprodukte beim Behandeln unserer Verbindung mit heißer Salzsäure erklärt.



Die Befunde der Hydrolyse lassen sich nur dann zwanglos deuten, wenn es sich bei dem von uns isolierten Produkt um das α -Diphenylmethylenamino-diphenylessigsäurenitril (VII), der Schiffischen Base aus den beiden Hydrolyseprodukten, handelt.

Bei Richtigkeit dieser Annahme sollte aber das IR-Spektrum eine Nitrilbande bei 4.5μ ($2222/\text{cm}$) zeigen, die erst bei größerer Konzentration deutlich auftrat (Intensitätsschwächungen der Nitrilbande wurden schon bei anderen Verbindungen beobachtet¹⁹). Damit dürfte an der Richtigkeit der Struktur VII kein Zweifel mehr bestehen.

Die Ausbeute an VII beträgt beim Arbeiten mit Diphenylketen 27% d. Th. Erhitzt man jedoch Azibenzil mit Benzophenon-triphenylphosphazin in Benzol, so kann

15) C. L. STEVENS und J. C. FRENCH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 657 [1953]; **76**, 4398 [1955].

16) G. E. P. SMITH und F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2095 [1934].

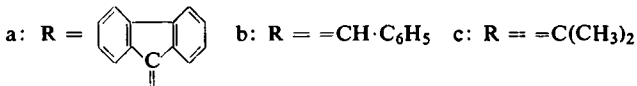
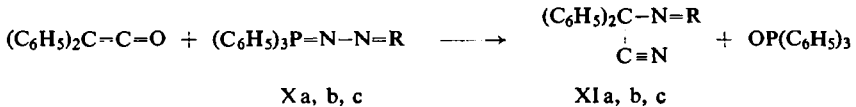
17) Chem. Ber. **89**, 2718 [1956].

18) J. org. Chemistry **19**, 285 [1954].

19) R. E. KITSON und N. E. GRIFFITH, Analytic. Chem. **24**, 334 [1952]; P. SENSI und G. GALLO, Gazz. chim. ital. **85**, 224 [1955]; R. HUISGEN und E. LASCHTUVKA, Chem. Ber. **93**, 65 [1960].

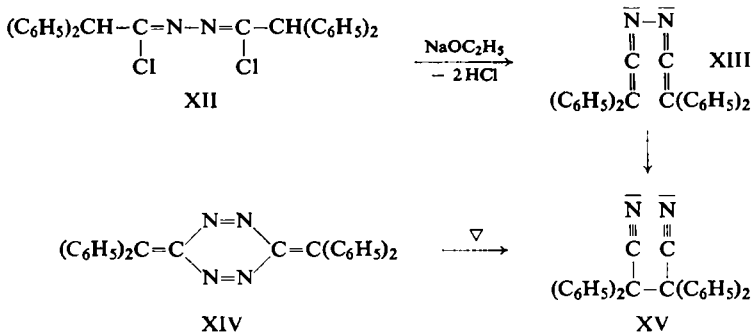
das durch Wolffsche Umlagerung gebildete Diphenylketen sofort weiterreagieren. Die Ausbeute an VII steigt unter diesen Bedingungen auf 81% d. Th.

Führt man die gleiche Reaktion mit Fluorenon-triphenylphosphazin (Xa), Benzaldehyd-triphenylphosphazin (Xb) oder Aceton-triphenylphosphazin (Xc) durch, so erhält man die Schiffischen Basen des α -Amino-diphenylessigsäurenitrils mit Fluorenon (XIa), Benzaldehyd (XIb) oder Aceton (XIc).



Während XIa in 94-proz. Ausbeute entsteht, werden die Verbindungen XIb und insbesondere XIc außerordentlich leicht verseift, so daß bei deren Aufarbeitung erhebliche Ausbeuteverluste eintreten. Das α -Amino-diphenylessigsäurenitril (VIII) kann jedoch bei allen Ansätzen in Ausbeuten von 60–75% d. Th. isoliert werden.

Die aufgefundene Bildung Schiffischer Basen des α -Amino-diphenylessigsäurenitrils stellt eine neue Umlagerungsreaktion dar, die gewisse Parallelen mit den Ergebnissen zeigt, die R. STOLLÉ und F. SCHMIDT²⁰⁾ bei ihren Versuchen erhielten, das symm. Azin des Diphenylketens (XIII) zu synthetisieren:

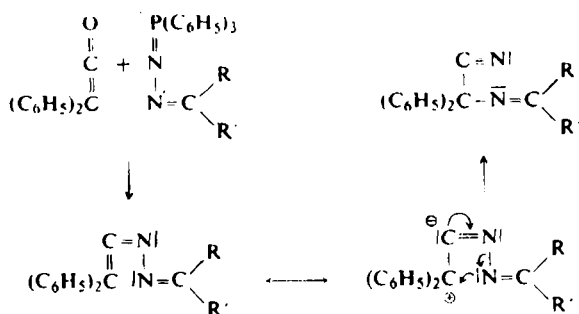


Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das *N,N'*-Bis-[α -chlor- β,β -diphenyl-äthyliden]-hydrazin (XII) entstand nicht das erwartete Azin XIII, sondern Tetraphenylberneinssäure-dinitril (XV), eine Verbindung, die sich auch bei der thermischen Zersetzung des 3.6-Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazins (XIV) bildete. Verbindungen, die eine Ketenazinstruktur der Form C=N–N=C=C tragen, lagern sich unter Sprengung der N–N-Bindung um, und zwar im Fall der von STOLLÉ untersuchten symm. Azine unter 1.6-Verknüpfung einer neuen C–C-Bindung (XIII \rightarrow XV).

Die von uns bei der Reaktion von Phosphazinen mit Diphenylketen erwarteten gemischten Azine der Ketenreihe lagern sich dagegen unter 1.4-Ver-

²⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3113 [1912].

knüpfung einer neuen C—N-Bindung um. Es entstehen die isolierten Schiffischen Basen:



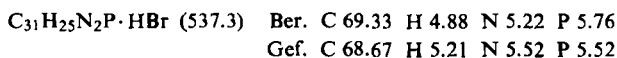
Über die Ausdehnung dieser Reaktion auf weitere Ketene sowie Umsetzungen der Phosphazine mit weiteren kumulierten Systemen werden wir später berichten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten, den FARBWERKEN HOECHST, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und den FARBENFABRIKEN BAYER für Chemikalienspenden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Allgemeine Methode zur Darstellung von Triphenylphosphazinen aus Hydrazonen und Triphenylphosphin-dibromid:* Einer Lösung von 0.1 Mol Triphenylphosphin in 100 ccm absol. Benzol läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß, gutem Rühren und Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung 0.1 Mol Brom zutropfen. Dabei fällt das *Triphenylphosphin-dibromid* aus, zu dessen Suspension man anschließend 0.2 Mol über NaOH destilliertes Triäthylamin gibt. Darauf wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 0.1 Mol des *Hydrazons* in 30 ccm absol. Benzol versetzt. (Das Hydrazon kann auch langsam ohne Lösungsmittel zugesetzt werden.) Nach 1stdg. Rühren saugt man das ausgefallene Triäthylamin-hydrobromid ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird sodann in Chloroform gelöst und mit Äther ausgefällt oder aus Isopropylalkohol oder Essigester umkristallisiert. Ausbeuten, Schmp. und Analysenergebnisse s. Tab. 1.

2. *Benzophenon-triphenylphosphazin:* Bei der Darstellung des Benzophenon-triphenylphosphazins nach der im vorigen Versuch angegebenen allgemeinen Vorschrift fällt neben dem Triäthylamin-hydrobromid ein HBr-Salz des Phosphazins aus. Schmp. nach Umfällen aus Chloroform/Äther 185° (Zers.).



Der gesamte Salzurückstand wird in Chloroform gelöst und 10 Min. mit 0.5 n NaOH geschüttelt. Die wäßr. Phase wäscht man 2mal mit Chloroform und engt darauf, nach Trocknen der vereinigten Chloroformextrakte über MgSO₄ i. Vak. auf ca. 30 ccm ein. Diese Lösung wird langsam mit absol. Äther versetzt, wobei sich gelbliche Kristalle abscheiden. Schmp. 173° (Zers.).

3. *Fluorenon-triphenylphosphazin:* Zu einer, nach der unter 1. angegebenen Vorschrift dargestellten Suspension von Triphenylphosphin-dibromid gibt man in Abwesenheit von Triäthylamin das Hydrazon, das in warmem Benzol gelöst wurde. Nach 1stdg. Rühren wird der Niederschlag abgesaugt, in Chloroform gelöst und die Lösung mit 0.5 n NaOH 10 Min. ge-

schüttelt. Nach Waschen der wäbr. Phase mit Chloroform, Trocknen der Chloroform-extrakte mit $MgSO_4$ und Vertreiben des Lösungsmittels hinterbleiben 4 g Kristalle, die aus Chloroform mit absol. Äther umgefällt werden können. Schmp. 206° (Zers.).

4. *Benzaldehyd-methylenhydraton*: 4 g *Formaldehyd-triphenylphosphazin*⁹⁾ und 3.1 g *Benzaldehyd* werden in 50 ccm absol. Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus Toluol umkristallisiert werden kann. Schmp. 145° (Zers.). Ausb. 1.13 g (63% d. Th.).

$C_8H_8N_2$ (132.2) Ber. C 72.79 H 6.11 N 21.22 Gef. C 72.96 H 6.38 N 20.84

Beim Einengen der Benzol-Mutterlauge isoliert man als Rückstand Triphenylphosphinoxyd.

5. *p-Nitrobenzaldehyd-methylenhydraton*: Eine Lösung von 4 g *Formaldehyd-triphenylphosphazin*⁹⁾ und 2.2 g *p-Nitrobenzaldehyd* in 50 ccm absol. Benzol wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Darauf vertreibt man das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den Rückstand mit Äthanol, wobei das gelbe Azin ungelöst bleibt. Die Verbindung wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schmp. 210° . Ausb. 2.3 g (99% d. Th.).

$C_8H_7N_3O_2$ (177.2) Ber. C 54.23 H 3.98 N 23.72 Gef. C 54.22 H 3.92 N 22.96

0.5 g des *p-Nitrobenzaldehyd-methylenhydratons* werden in 50 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig aufgeschlämmt. Die Suspension wird mit Wasserdampf destilliert, wobei das Destillat in einer salzsauren wäbr. Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin aufgefangen wird. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. und Misch-Schmp. mit *Formaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon* von 164° zeigt.

6. *Benzophenon-benzylidenhydraton*: Eine Lösung von 4 g *Benzophenon-triphenylphosphazin* und 2 g *Benzaldehyd* in 50 ccm absol. Benzol oder Chloroform wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und darauf das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Den Rückstand schüttelt man mit Petroläther durch, saugt das ungelöste Triphenylphosphinoxyd ab und dampft i. Vak. ein. Die zurückbleibenden gelben Kristalle schmelzen, aus Äthanol umkristallisiert, bei 78° (Lit.¹¹⁾: 75°). Ausb. 1.75 g (70% d. Th.).

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.4) Ber. C 84.58 H 5.68 N 9.86 Gef. C 84.38 H 5.80 N 10.20

7. *Benzophenon-p-nitrobenzylidenhydraton*: Eine Lösung von 2.64 g *p-Nitrobenzaldehyd* und 4 g *Benzophenon-triphenylphosphazin* in 50 ccm absol. Benzol wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Äthanol um. Gelbe Nadeln. Schmp. 155° . Ausb. 2.5 g (87% d. Th.).

$C_{20}H_{15}N_3O_2$ (329.3) Ber. C 73.01 H 4.60 N 12.77 Gef. C 73.03 H 4.68 N 12.71

8. *Phenylglyoxal-mono-p-nitrobenzylidenhydraton*: 4 g *Phenylglyoxal-triphenylphosphazin*¹⁾ und 1.5 g *p-Nitrobenzaldehyd* werden in 50 ccm absol. Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Gelbe Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 139° (Lit.¹²⁾: 138°). Ausb. 2.5 g (89% d. Th.).

$C_{15}H_{11}N_3O_3$ (301.3) Ber. C 64.04 H 3.94 N 14.94 Gef. C 64.13 H 4.09 N 14.78

9. *Benzophenon-[methyl-phenyl-methylen]-hydraton*: 4 g *Benzophenon-triphenylphosphazin* und 1.1 g *Acetophenon* werden in 50 ccm 98-proz. Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich langsam lange Nadeln ab. Schmp. 110° (Lit.¹¹⁾: 105°). Ausb. 1.75 g (67% d. Th.).

$C_{21}H_{18}N_2$ (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 N 9.39 Gef. C 84.79 H 6.25 N 9.38

10. *α -Diphenylmethylenamino-diphenylessigsäurenitril (VII)*: a) Einer Suspension von 4 g *Benzophenon-triphenylphosphazin* in 25 ccm Petroläther läßt man in einer Stickstoffatmosphäre 1.3 g *Diphenylketen*, gelöst in einer Mischung von 10 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Petroläther, zutropfen. Anschließend wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, nach Ab-

kühlung das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingengt. Farblose Kristalle (aus Methanol). Schmp. 142°. Ausb. 0.9 g (27.5% d. Th.).

$C_{27}H_{20}N_2$ (372.5) Ber. C 87.06 H 5.41 N 7.52 Gef. C 86.95 H 5.78 N 7.36

b) 20 g *Benzophenon-triphenylphosphazin* und 11 g *Azibenzil* werden in 60 ccm absol. Benzol langsam auf 60° erwärmt. Bei dieser Temperatur beläßt man die Lösung 1 Stde. und kocht darauf noch 30 Min. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 60 ccm warmem Äthanol digeriert und nach einiger Zeit abgesaugt. Ausb. 13.3 g (81% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung 142°.

11. *Hydrolyse von VII*: Die Lösung von 1.5 g VII in 50 ccm Aceton läßt man mit 5 ccm 1 n HCl mehrere Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird das Aceton i. Vak. vertrieben, das ausgefallene *Benzophenon* abgesaugt (0.6 g, 82% d. Th.) und die salzsaure Lösung mit 1 n NaOH alkalisch gemacht. Dabei scheiden sich 540 mg α -*Amino-diphenyl-essigsäurenitril* (VIII) ab (66% d. Th.). VIII kann aus Methanol bei -80° umkristallisiert werden. Schmp. 102° (Lit.¹⁶⁾; Schmp. 102°.

$C_{14}H_{12}N_2$ (208.2) Ber. C 80.73 H 5.81 N 13.46 Gef. C 80.70 H 5.75 N 13.52

12. α -*Benzamino-diphenyl-essigsäurenitril* (IX): Man erwärmt die Lösung von 500 mg VIII in 2 ccm Pyridin mit 1 ccm *Benzoylchlorid* 30 Min. auf dem Wasserbad und gießt sodann in verd. Schwefelsäure. Anschließend wird mit Äther extrahiert und, nach Waschen der Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknung über $MgSO_4$, i. Vak. eingedampft. Die zurückbleibenden Kristalle können aus wenig Butanol umkristallisiert werden. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus *Benzophenonimin* und *Benzoylcyanid* dargestellten authent.¹⁷ Präparat 200°.

13. α -[*Fluorenyliden-(9)-amino*]-*diphenyl-essigsäurenitril* (XIa): 4.5 g *Fluorenon-triphenylphosphazin* und 2.2 g *Azibenzil* werden in 50 ccm absol. Benzol 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung kocht man kurz auf und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Äthanol digeriert. Es hinterbleiben farblose Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert werden können. Schmp. 152°. Ausb. 3.5 g (94% d. Th.).

$C_{27}H_{18}N_2$ (370.5) Ber. C 87.54 H 4.89 N 7.56 Gef. C 87.52 H 5.28 N 7.13

Bei der wie im Versuch 11 durchgeführten Hydrolyse erhält man Fluorenon und VIII.

14. α -*Benzylidenamino-diphenyl-essigsäurenitril* (XIb): 7.6 g *Benzaldehyd-triphenylphosphazin* und 4.5 g *Azibenzil* werden in 50 ccm absol. Benzol 1 Stde. auf 60° erwärmt. Anschließend kocht man kurz auf und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in Äther gelöst und zur Abscheidung des Triphenylphosphinoxids 2 Stdn. auf -10° abgekühlt. Man filtriert die ausgefallenen Kristalle ab, dampft das Filtrat i. Vak. ein und versetzt den Rückstand mit wenig Äthanol. Nach mehrstdg. Aufbewahren im Kühlschrank wird abgesaugt. Farblose Kristalle (aus Äthanol). Schmp. 109°. Ausb. 2.0 g (34% d. Th.).

$C_{21}H_{16}N_2$ (296.4) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 85.01 H 5.48 N 9.89

15. *Umsetzung von Aceton-triphenylphosphazin mit Diphenylketen*: 8 g *Aceton-triphenylphosphazin* und 5.4 g *Azibenzil* werden in 50 ccm absol. Benzol 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung kocht man kurz auf und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Petroläther versetzt, wobei Triphenylphosphinoxid ungelöst bleibt. Man saugt ab und vertreibt den Petroläther i. Vak. Es hinterbleibt ein Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Versucht man aus wenig Äthanol umzukristallisieren, so erhält man 3 g VIII (60% d. Th.). Destilliert man das Filtrat in eine salzsaure 2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung, so fällt in der Vorlage das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetons vom Schmp. und Misch-Schmp. 125° aus.