

Manfred Regitz

(unter Mitarbeit von *Annemarie Liedhegener*)

Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden, XII¹⁾

Synthese von Diacyl-diazomethanen durch Diazogruppenübertragung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 18. April 1966)

■
Diacyl-diazomethane (**3**) erhält man in hohen Ausbeuten aus entsprechenden Methylenverbindungen (**1**) durch Diazogruppenübertragung mit *p*-Tosylazid, die zumeist in Methylenchlorid/Piperidin erfolgt. Für Malonester und β -Ketoester hat sich Acetonitril als Lösungsmittel bewährt, in dem die Übertragungsreaktion ohne Veränderung der Estergruppen erfolgt (**3r–u**), während in Äthanol/Kaliumäthylat daneben Diazocarbonsäure-tosylamide (**7, 11**) entstehen. Eine mechanistische Deutung des Reaktionsablaufes wird gegeben. Fast alle Diazoverbindungen werden durch Triphenylphosphazine (**12**) charakterisiert, über deren Hydrolyse im Einzelfall berichtet wird.

■
Während wir uns in früheren Arbeiten^{2–4)} überwiegend mit der Diazogruppenübertragung auf cyclische *trans*-fixierte β -Dicarbonylverbindungen beschäftigt haben, geht die vorliegende Untersuchung auf eine analoge Reaktion acyclischer Diacyl-methane (**1**) ein. Deren Diazoderivate (**3**) wurden bisher fast ausschließlich durch Diazotieren entsprechender Amine hergestellt (z. B. **3a**⁵⁾, **3s**⁶⁾ oder **3v**⁷⁾), zu denen man durch Nitrosieren oder Nitrieren der β -Dicarbonylverbindungen mit anschließender Reduktion gelangt. Nur in Sonderfällen hat sich die Spaltung von Tosylhydrazonen⁸⁾ oder auch die Dehydrierung von Hydrazonen (**3r, s**)⁹⁾ bewährt.

Diazogruppenübertragungen¹⁰⁾

a) α -Diazo- β -diketone

Gegenüber allen zuvor erwähnten mehrstufigen Verfahren gestattet die Diazogruppenübertragung mit Tosylazid die einstufige Umwandlung von Diacyl-methanen

¹⁾ XI. Mittel.: *M. Regitz* (unter Mitarb. von *A. Liedhegener*), *Chem. Ber.* **99**, 2918 (1966).

²⁾ *M. Regitz*, *Liebigs Ann. Chem.* **676**, 101 (1964).

³⁾ *M. Regitz* und *D. Stadler*, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 214 (1965).

⁴⁾ Weitere Einzelbeispiele s. l. c. ^{4a)} *M. Regitz* und *G. Heck*, *Chem. Ber.* **97**, 1482 (1964); ^{4b)} *M. Regitz*, *H. Schwall*, *G. Heck*, *B. Eistert* und *G. Bock*, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 125 (1965).

⁵⁾ *L. Wolff*, *Liebigs Ann. Chem.* **325**, 137 (1902).

⁶⁾ *H. Lindemann*, *A. Wolter* und *R. Groger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 702 (1930).

⁷⁾ ^{7a)} *L. Wolff*, *Liebigs Ann. Chem.* **394**, 36 (1912); ^{7b)} *H. Staudinger* und *A. Gaule*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **49**, 1897 (1916).

⁸⁾ *G. Heck*, *Angew. Chem.* **76**, 585 (1964).

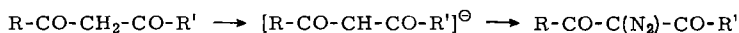
⁹⁾ *E. Ciganek*, *J. org. Chemistry* **30**, 4366 (1965).

¹⁰⁾ Zusammenfassung s. *Habil.-Schrift M. Regitz*, Univ. des Saarlandes, Saarbrücken 1965.

(1) in ihre Diazoderivate (3) mit sehr hohen Ausbeuten. Das Vorliegen einer Keto-Enol-Tautomerie der Methylenverbindungen 1 ist für die Übertragungsreaktion ohne Bedeutung, da das mesomere Anion 2 der Reaktionspartner des Tosylazids ist.

Wegen der hohen CH- bzw. OH-Aktivität von 1 eignen sich bereits schwache organische Basen wie Triäthylamin oder Piperidin zur Anionbildung; man zieht sie, wenn möglich, Alkalialkoholaten oder Alkalihydroxiden vor, da sich oft Nebenreaktionen vermeiden und höhere Ausbeuten erzielen lassen. Von den im Hinblick auf die Diazogruppenübertragung untersuchten Diacyl-methanen waren lediglich 4-Amino- bzw. 4-Acetamino-dibenzoylmethan (1o bzw. 1p) unbekannt; 1o wurde durch katalytische Hydrierung von 1m erhalten, während die Acetylierung von 1o mit Acetanhydrid 1p lieferte.

Im Falle der in Tab. 1 (Versuchsteil) enthaltenen Diacyl-diazomethane 3a-i und 3k-q haben sich Methylenchlorid als Reaktionsmedium und Piperidin als Base bewährt. Das neben den Diazoverbindungen anfallende Tosylamid wird der CH₂Cl₂-Phase durch Ausschütteln mit der äquivalenten Menge wäßr. Kaliumhydroxids entzogen.



1a-v		2a-v		3a-v	
	R	R'		R	R'
a	C ₆ H ₅	CH ₃	l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	m	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
c	2-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	n	2-O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	o	4-H ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
e	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	p	4-AcNH-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
f	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	q	Pyridyl-(2)	C ₆ H ₅
g	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	r	CH ₃ O	CH ₃ O
h	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	s	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O
i	Naphthyl-(2)	CH ₃	t	CH ₃	C ₂ H ₅ O
j	Anthryl-(9)	CH ₃	u	CH ₃	(CH ₃) ₃ CO
k	Pyridyl-(2)	CH ₃	v	CH ₃	CH ₃

Die Diacyl-diazomethane 3a-i und 3k-q zeigen charakteristische Diazobanden im IR-Spektrum (KBr) im Dreifachbindungsbereich (Tab. 1, S. 3136). Fast immer beobachtet man auch Vorbanden geringer Intensität im Diazobereich, die zuweilen auch bei α -Diazo-Derivaten *trans*-fixierter β -Dicarbonylverbindungen auftreten^{11, 12)}.

Die UV-Absorption (Methylenchlorid) zeigt beim Übergang vom Acetyl-benzoyl-diazomethan (3a) zum Dibenzoyldiazomethan (3l) die erwartete bathochrome Verschiebung von 245 nach 257 m μ (s. auch Tab. 1). Eine analoge Feststellung gilt auch für die 2- und 4-Nitro-Substitutionsprodukte 3c (234 m μ) und 3n (251 m μ) bzw. 3b (255 m μ) und 3m (263 m μ).

Einige der in Tab. 1 enthaltenen Diacyl-diazomethane wurden auch in hohen Ausbeuten unter anderen Reaktionsbedingungen erhalten. So entsteht 3a auch in Äther bzw. Äthanol/Triäthylamin und 3j in Äthanol/Piperidin.

Einen zunächst unerwarteten Reaktionsablauf beobachteten wir bei der Umsetzung von Acetyl-[2-nitro-benzoyl]-methan (1c) mit Tosylazid in Äthanol/Piperidin bei

¹¹⁾ E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **617**, 11 (1958), und zwar S. 15.

¹²⁾ B. Eistert und F. Geiss, Chem. Ber. **94**, 929 (1961), und zwar S. 938.

anschließendem Verdünnen mit Wasser: Anstelle des erwarteten **3 c** entstand unter Acylabspaltung in 70-proz. Ausbeute 2-Nitro-benzoyldiazomethan. Letzteres bildete sich ebenfalls, als das in Methylenchlorid/Piperidin hergestellte **3 c** in Äthanol/Wasser mit der äquivalenten Menge Piperidin behandelt wurde¹³⁾.

Die Umsetzung des Dibenzoylmethans (**11**) mit Tosylazid in Äthanol/Piperidin und Äther/Triäthylamin ist der in Methylenchlorid/Piperidin im Hinblick auf die Ausbeute (ca. 80 %) überlegen.

4-Nitro-dibenzoyldiazomethan (**3 m**) wird unter den zuletzt genannten Bedingungen nur in 29-proz. Ausbeute erhalten. Dünnschichtchromatographisch konnten wir zeigen, daß mit der Übertragungsreaktion auch die bereits erwähnte Acylspaltung abgelaufen ist, und zwar in beiden möglichen Richtungen:

Neben einigen Produkten unbekannter Konstitution ließen sich 4-Nitro-benzoyldiazomethan und Benzoyldiazomethan identifizieren. Um den zweifellos störenden Einfluß der Basen (Piperidin und Kaliumhydroxid beim Ausschütteln) auszuschneiden, wurde die Diazogruppenübertragung auf **1 m** in Äthanol unter Zusatz katalytischer Mengen Triäthylamin bei verlängerter Reaktionszeit ausgeführt, wobei **3 m** zu 80 % anfiel. Triäthylamin wird also nicht durch die bei der Reaktion entstehende schwache Säure Tosylamid verbraucht.

Schließlich eignen sich noch Äthanol/Triäthylamin und Essigsäure-äthylester/Piperidin als Reaktionsmedien zur Darstellung von 2-Nitro-dibenzoyldiazomethan (**3 n**) und 4-Acetamino-dibenzoyldiazomethan (**3 p**).

b) α -Diazo- β -dicarbonsäureester und - β -keto-carbonsäureester

Frühere Versuche zeigten, daß Malonsäure-diäthylester (**1 s**) mit Tosylazid und Äthanol/Natriumäthylat unter Bildung von Diazomalonsäure-äthylester-tosylamid (**7**) reagierte²⁾. Eine ohne Folgereaktion verlaufende Diazogruppenübertragung war nach den bei arylaktivierten α -Methylen-carbonsäureestern gemachten Erfahrungen^{14,15)} bei Verwendung organischer Basen zu erwarten. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden zur Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen Äther, Methylenchlorid, Aceton und Acetonitril als Lösungsmittel und Triäthylamin als Base geprüft und das Fortschreiten der Reaktion am Verschwinden des Tosylazids dünnschichtchromatographisch verfolgt.

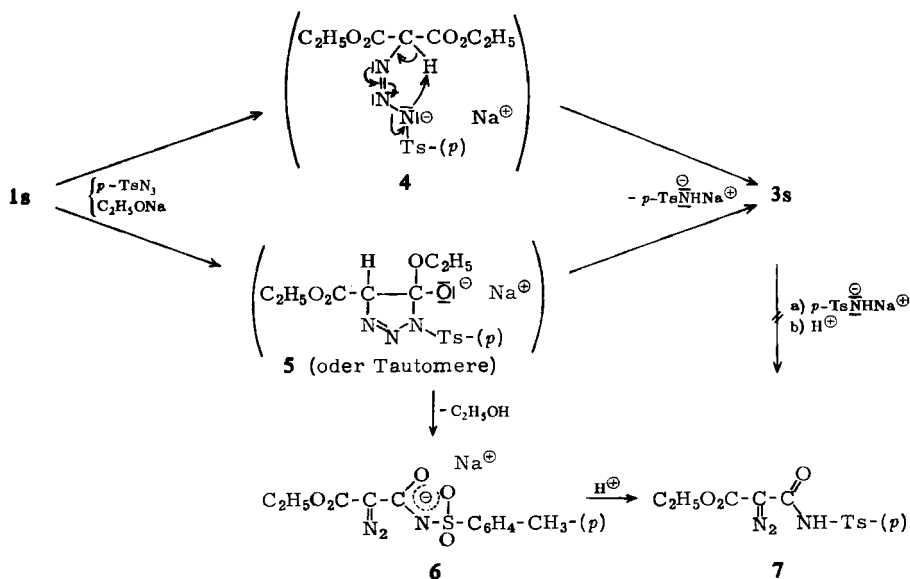
Die Reaktion läuft im polaren Acetonitril und auch in Aceton wesentlich schneller ab als in Methylenchlorid oder gar Äther, in dem selbst nach Tagen noch Tosylazid vorhanden ist. So hat sich Acetonitril mit der Base Triäthylamin nicht nur als geeignetes Reaktionsmedium zur Herstellung der Diazomalonestere **3 r** und **3 s**¹⁶⁾ erwiesen, sondern auch der später zu behandelnden Diazoacetessigester **3 t** und **3 u**.

¹³⁾ Diese Reaktion veranlaßte uns, die Acylspaltung einer Reihe weiterer Diacyl-diazomethane im Hinblick auf die Synthese von α -Diazo-ketonen und -carbonsäureestern zu untersuchen, über die in absehbarer Zeit berichtet werden wird.

¹⁴⁾ M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

¹⁵⁾ M. Rosenberger, P. Yates, J. B. Hendrickson und W. Wolf, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2285, machten die gleiche Feststellung an Malon- und Acetessigester.

¹⁶⁾ Erstmals dargestellt durch Diazogruppenübertragung in Äther/Diäthylamin in l. c.¹⁵⁾



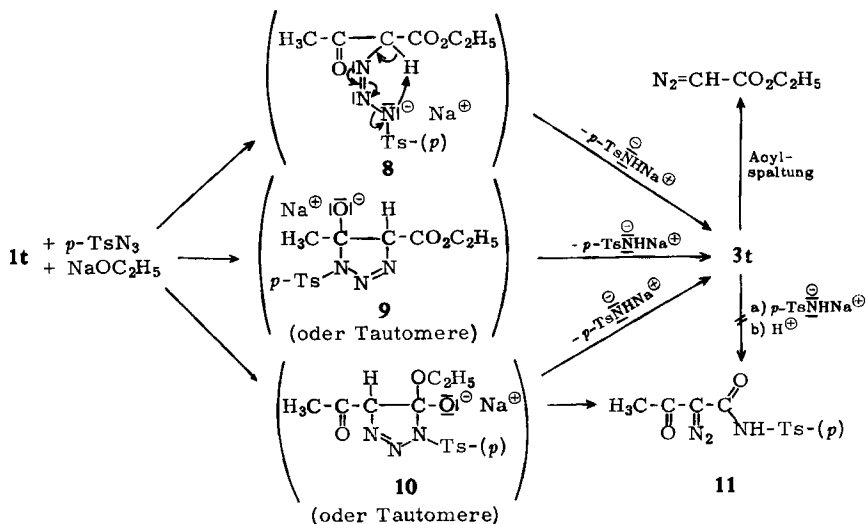
Eine Wiederholung der Diazogruppenübertragung auf **1s** in Äthanol/Natriumäthylat²⁾ zeigte, daß **3s** nur in Spuren auftritt (Dünnschichtchromatographie), was mit der fast quantitativen Ausbeute an Natriumsalz **6** in Einklang steht, das beim Ansäuern **7** liefert. Dieser Befund ist insofern von theoretischem Interesse, als der Diazoester **3s** unter gleichen Bedingungen nicht mit Natriumtosylamid zu **6** bzw. **7** reagiert. Die Verdrängung der Äthoxygruppe des Diazoesters **3s** kann also nicht, wie ursprünglich angenommen²⁾, auf die Bildung von **3s** erfolgen, sondern muß über das Cycloadditionsprodukt **5** verlaufen¹⁷⁾. Aus diesem könnte sich durch Ringöffnung zwischen Azo- und Sulfonamidstickstoff, verbunden mit der Abspaltung von Äthanol, **6** bilden. Ferner wäre das Auftreten von Spuren **3s** analog zu deuten, aber unter Eliminierung von Natriumtosylamid¹⁸⁾. Sie können aber auch nach einem „linearen“ Übertragungsmechanismus, der das Triazen **4** einschließt, entstanden sein, wie er bereits früher von *v. E. Doering* und *De Puy*¹⁹⁾ bei der Synthese des Diazo-cyclopentadiens vorgeschlagen wurde.

α -Diazo-acetessigsäure-äthylester (**3t**)¹⁶⁾ und -tert.-butylester (**3u**) wurden zu 84 bzw. 92% unter den für **3s** bewährten Bedingungen synthetisiert. Bemerkenswert erscheint die gegenüber der Diazogruppenübertragung auf **1s** wesentlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit. Rohes **3t** ist mit Spuren Diazoessigsäure-äthylester verunreinigt, der durch Acylspaltung aus **3t** gebildet wird¹³⁾, aber bei der Tieftemperaturkristallisation verloren geht, die das nicht immer gefahrlose Destillieren solcher Diazoverbindungen zu umgehen erlaubt.

¹⁷⁾ Beide Möglichkeiten werden bei der Umsetzung von β -Sulfonyl-carbonsäureestern mit Tosylazid und Natriumäthylat in Äthanol/Äther, die analog verläuft, diskutiert: *A. M. van Leusen, P. M. Smid und J. Strating*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 337.

¹⁸⁾ Zur basenkatalysierten Ringöffnung von Triazolinen s. *R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius*, *Chem. Ber.* **99**, 475 (1966).

¹⁹⁾ *W. von E. Doering und C. H. De Puy*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5955 (1953).



Im Gegensatz zur Reaktion von **1s** mit Tosylazid in Äthanol/Natriumäthylat, die fast ausschließlich das Diazoamid **7** liefert, entsteht bei einer analogen Umsetzung des Acetessigsäure-äthylesters (**1t**) das α -Diazo-acetessigsäure-tosylamid (**11**) nur zu 31% (s. auch l. c.²⁾) neben einer beträchtlichen Menge **3t**, das wieder etwas Diazoessigester enthält (s. oben). Da auch **3t** mit Natriumtosylamid in Äthanol kein **11** liefert, liegt die Bildung des letzteren über die cyclische Zwischenstufe **10** analog **7** nahe.

Neben **10** kommt als Zwischenstufe für die Bildung von **3t** das isomere Triazolinsalz **9** in Betracht, vorab wo die nucleophile Einlagerung des Tosylamid-Stickstoffs in die in Frage kommende CO-Gruppe wesentlich leichter erfolgen sollte als beim Angriff der Estergruppe (Estermesomerie). **9** erklärt die Bildung von **3t** durch eine unter Eliminierung von Natriumtosylamid verlaufende Ringöffnung analog der von **5** und zeigt gleichzeitig eine Alternative für die Bildung von Diazoessigsäure-äthylester, der aus **9** neben Essigsäure-tosylamid entstehen könnte. Natürlich gestatten die bisherigen Ergebnisse keinen Ausschluß des Reaktionsweges **1t** \rightarrow **8** \rightarrow **3t**.

Weiteren Aufschluß über den Ablauf der Diazogruppenübertragung sollte die Reaktion von **1u** mit Tosylazid in Äthanol/Natriumäthylat bringen. Reaktionsprodukte sind hauptsächlich Diazoacetessigsäure-tert.-butylester und Spuren **11**. Dies erlaubt den Schluß, daß der Reaktionszweig **1u** \rightarrow **10** (tert.-Butyl statt Äthyl) \rightarrow **11** aus sterischen Gründen entweder vollständig unterbleibt²⁰⁾ oder nur stark reduziert abläuft. Für die Bildung von **3u** und Diazoessigsäure-tert.-butylester gilt das bereits für die Äthyl-Analogen Gesagte.

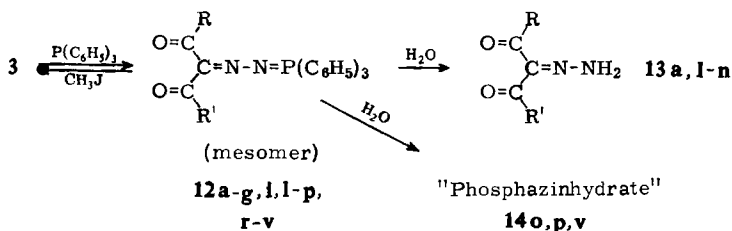
β -Dicarbonyl- α -triphenylphosphazine

Reaktionen von tertiären Phosphinen mit Diazoverbindungen zu Phosphazinen wurden von *Staudinger* und *Meyer*²¹⁾ entdeckt und später von *Bestmann* und *Mit-*

²⁰⁾ Spuren **11** könnten sich auch aus **1t** gebildet haben, das aus **1u** durch Umesterung entstanden wäre.

²¹⁾ *H. Staudinger* und *J. Meyer*, *Helv. chim. Acta* **2**, 619 (1919).

arbb. 22) vor allem in präparativer Hinsicht untersucht, wobei sich das Interesse vorzugsweise auf die Derivate von α -Diazo-ketonen konzentriert hat. In einigen Fällen sind auch β -Dicarbonyl- α -triphenylphosphazine (**12a**²³, **12r**^{23,9}, **12t**²³) beschrieben. Wir haben die meisten der Diacyl-diazomethane **3** durch Reaktion mit Triphenylphosphin in absol. Lösungsmitteln wie Äther, Essigester oder Acetonitril²⁴) in entsprechende Triphenylphosphazine (**12**) umgewandelt (s. Tab. 2, Versuchsteil).



	R	R'		R	R'
a	C ₆ H ₅	CH ₃	m	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
b	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	n	2-O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
c	2-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	o	4-H ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	p	4-AcNH-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
e	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	r	CH ₃ O	CH ₃ O
f	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	s	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O
g	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	t	CH ₃	C ₂ H ₅ O
i	Naphthyl-(2)	CH ₃	u	CH ₃	(CH ₃) ₃ CO
l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	v	CH ₃	CH ₃

Diacetyldiazomethan (**3v**), dessen Herstellung nach der auf S. 3135 gegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift in Methylenechlorid/Piperidin zwar möglich ist, dessen Isolierung aber wegen seiner Wasserlöslichkeit Schwierigkeiten bereitet, kann über das Phosphazin **12v** erhalten werden: Man setzt Diacetylmethan (**1v**) mit Tosylazid in Triäthylamin/Äther um und gibt nach beendeter Reaktion Triphenylphosphin zu. Das zu 83% erhaltene **12v** wird mit Methyljodid in Benzol in das gewünschte **3v** und Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid zerlegt²⁵).

Das Hydrolyseverhalten einiger Phosphazine wurde orientierend untersucht. So entstehen beim kurzen Erwärmen von **12a** und **12l-n** in 80–90-proz. wäbr. Äthanol unter Protonkatalyse die α -Hydrazono- β -diketone **13a** und **13l-n** (s. hierzu l. c.²⁶) sowie l. c.^{23,24}).

Die Phosphazine **12o**, **p**, und **v** dagegen liefern Verbindungen, deren Elementaranalyse die Aufnahme von 1 Mol. Wasser anzeigt, eine Beobachtung, die zuvor auch

22) H. J. Bestmann, O. Klein, L. Göthlich und H. Buckschewski, Chem. Ber. **96**, 2259 (1963), und vorhergehende Arbeiten.

23) H. Staudinger und G. Lüscher, Helv. chim. Acta **5**, 75 (1922).

24) M. Regitz, Chem. Ber. **97**, 2742 (1964).

25) H. J. Bestmann und L. Göthlich, Liebigs Ann. Chem. **655**, 1 (1962).

26) H. J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, Chem. Ber. **92**, 1345 (1959).

Wasser) (Lit.³⁶⁾: 71–72°); Acetyl-naphthoyl-(2)-methan (**1i**) analog **1d**, Schmp. 79–80° (aus Äthanol) (Lit.³⁷⁾: 81.5–82.5°); Acetyl-anthroyl-(9)-methan (**1j**)³⁸⁾; Acetyl-pyridoyl-(2)-methan (**1k**)³⁹⁾; Dibenzoylmethan (**1l**)³⁹⁾; 4-Nitro-dibenzoylmethan (**1m**)⁴⁰⁾; 2-Nitro-dibenzoylmethan (**1n**)⁴¹⁾; Pyridoyl-(2)-benzoyl-methan (**1q**)³⁹⁾; Acetessigsäure-tert.-butylester (**1u**)⁴²⁾.

4-Nitro-benzoylaceton (1b): Der nach l. c.⁴³⁾ hergestellte α -[4-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester wird folgendermaßen verseift⁴⁴⁾: 25 g des β -Ketoesters werden mit 125 ccm 30-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das nach Abkühlen erstarrende Öl abgesaugt. Nach Lösen in Äther wird mit 11 g Kaliumhydroxid in 100 ccm Wasser ausgeschüttelt und das β -Diketon aus der alkalischen Phase durch Zusatz von Ammoniumchlorid ausgefällt. Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 111–113° (Lit.³²⁾: 112.5–113°).

4-Amino-dibenzoylmethan (1o): 100 mg PtO₂ nach Adams werden in 50 ccm Methanol vorhydriert und mit der Suspension von 5.4 g 4-Nitro-dibenzoylmethan (**1m**)⁴⁰⁾ in 60 ccm Methanol versetzt. Nach Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff (1350 ccm in etwa 15 Min.) wird der Katalysator abfiltriert und die gelbe Lösung i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wird in 20 ccm Äthanol/Wasser (1:1) aufgenommen, 1 Stde. gekühlt und abgesaugt. Ausb. 4.5 g (94%) rohes β -Diketon **1o** vom Schmp. 114–115°. Aus Äthanol, dem man nach Lösen der Substanz etwas Wasser zusetzt, gelbe Nadeln vom Schmp. 119°.

IR (KBr): OH–NH-Bereich 3436, 3322 und 3200/cm; Doppelbindungsbereich breite mehrfach aufgespaltene Absorption zwischen 1639 und 1449/cm (chelatisiertes β -Diketonenol).

C₁₅H₁₃NO₂ (239.3) Ber. C 75.30 H 5.47 N 5.85 Gef. C 75.3 H 5.37 N 5.7

4-Acetamino-dibenzoylmethan (1p): 2.0 g gepulvertes **1o** werden mit 10 ccm Acetanhydrid übergossen, wobei in leicht exothermer Reaktion eine Lösung entsteht, aus der alsbald die Abscheidung des Acetylamins einsetzt. Man beläßt noch 5 Min. im 50°-Bad und entfernt das Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur i. Vak., wobei 2.25 g (96%) rohes β -Diketon **1p** vom Schmp. 165–166° verbleiben. Aus Äthanol gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 167°.

IR (KBr): NH 3289; C=O 1676 und 1603, anschließend breite Bande mit Schwerpunkt bei 1534/cm.

C₁₇H₁₅NO₃ (281.3) Ber. C 72.58 H 5.37 N 4.98 Gef. C 72.4 H 5.35 N 4.8

Diazgruppenübertragungen mit Tosylazid

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von acyclischen α -Diazo- β -diketonen durch Diazgruppenübertragung in Methylenchlorid/Piperidin (**3a–i, k–q**): Zu 0.02 Mol β -Diketon **1** in 50 ccm trockenem Methylenchlorid und 1.7 g (0.02 Mol) Piperidin tropft man unter magnetischem Rühren bei 0–3° in 1–2 Min. 4.35 g (0.022 Mol) *p*-Tosylazid⁴⁵⁾, wobei die Reaktionstemperatur nur wenig ansteigt und rührt weitere 30 Min. im Eisbad. Ungeachtet einer etwaigen Abscheidung von *p*-Tosylamid schüttelt man die Methylenchlorid-Phase mit 1.2 g (0.0214 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ccm Wasser aus. Der KOH-Auszug liefert beim Ansäuern mit 6*n*HCl farbloses *p*-Tosylamid. Die Methylenchlorid-Phase wird noch mit 100 ccm Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtrieren (sorgfältig mit Methylenchlorid

³⁶⁾ T. Tasaki, Acta phytochim. [Tokyo] **3**, 259 (1927), C. A. **23**, 125 (1929).

³⁷⁾ A. Bianchetti, Gazz. chim. ital. **70**, 134 (1940).

³⁸⁾ D. F. Evans, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1987.

³⁹⁾ R. Levine und J. K. Sneed, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5614 (1951).

⁴⁰⁾ H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1148 (1904).

⁴¹⁾ S. Gabriel und W. Gerhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1613 (1921).

⁴²⁾ S. O. Lawesson, S. Gronwall und R. Sandberg, Org. Syntheses **42**, 28 (1962).

⁴³⁾ C. Bülow und E. Hailer, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 915 (1902).

⁴⁴⁾ Die in l. c.⁴¹⁾ gegebene Vorschrift bereitete Schwierigkeiten.

⁴⁵⁾ Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **125**, 303 (1930); s. auch l. c.¹⁹⁾.

Tab. 1. Durch Diazogruppenübertragung in Methylenchlorid/Piperidin dargestellte α -Diazo- β -diketone 3

α -Diazo- β -diketon (Größe des Ansatzes in Mol)	Ausb. [%]	Aussehen (Umkristalli- siert aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	Diazobanden IR (KBr) [cm ⁻¹]	Carbonyl- banden IR (KBr)[cm ⁻¹]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} [m μ] ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)
3a (0.04)	69 a)	hellgelbe, grünstichige Kristalle (Äthanol)	63—64° b)	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ (188.2)	Ber. 63.82 4.29 14.89 Gef. 63.8 4.30 14.9	2273 (s) 2212 (s) 2114 c)	1656 1629 c)	245 (21.9)
3b (0.03)	64	hellgelbe Blättchen (Äthanol)	78—79°	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₄ (233.2)	Ber. 51.51 3.03 18.03 Gef. 51.3 2.93 18.1	2188 (s) 2119	1658 1605	255 (19.35)
3c (0.02)	68 d)	gelbe Kristalle (Äthanol) e)	46—47°	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₄ (233.2)	Ber. 51.51 3.03 18.03 Gef. 51.4 3.00 17.7	2137	1672 1634	234 (23.15)
3d (0.04)	73	hellgelbe Kristalle (Äthanol)	74—75°	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ (202.2)	Ber. 65.33 4.99 13.86 Gef. 65.4 4.96 13.9	2198 (s) 2128	1650 1613	248 (21.1)
3e (0.04)	80	hellgelbe Nadeln (Äthanol)	54°	C ₁₀ H ₇ ClN ₂ O ₂ (222.6)	Ber. 53.95 3.17 12.58 Gef. 53.7 3.14 12.5	2208 (s) 2128	1658 1595	248 (22.15)
3f (0.02)	80	blaugelbe Nadeln (Äthanol)	76—77°	C ₁₀ H ₇ BrN ₂ O ₂ (267.1)	Ber. 44.97 2.64 10.49 Gef. 45.0 2.56 10.9	2203 (s) 2123	1660 1634	250 (21.9)
3g (0.025)	86	gelbe Kristalle (Äthanol)	61—63°	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218.2)	Ber. 60.54 4.62 12.84 Gef. 60.0 4.57 12.7	2198 (s) 2110	1658 1626 1605	244 (18.35) Schulter bei 270 (14.15)
3h (0.02)	71	hellgelbe Nädelchen (Äthanol)	89°	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄ (248.2)	Ber. 58.05 4.88 11.29 Gef. 57.9 4.88 11.5	2193 (s) 2137	1647 (an- deutend aufgesp.)	238 (22.7) 306 (8.1)

3i (0.015)	84	hellgelbe Kristalle (Äthanol)	97°	$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2)	Ber. 70.58 4.24 11.76 Gef. 70.5 4.20 11.8	2174 (s) 2110	1658 1626	249 (37.45) Schulter bei 280 (11.55) 320 (2.15)
3k (0.02)	78	fast farblose Blättchen (Äthanol) ^f	83—84°	$C_9H_7N_3O_2$ (189.2)	Ber. 57.14 3.73 22.21 Gef. 57.0 3.73 21.8	2193 (s) 2169 (s) 2137	1653 1637	241 (15.95) Schulter bei 287 (6.65)
3l (0.04)	70 s)	hellgelbe Blättchen (Äthanol)	107° h)	$C_{15}H_{10}N_2O_2$ (250.2)	Ber. 71.99 4.03 11.20 Gef. 71.9 3.99 11.3	2119 (Zacken bei 2137 i)	1645 1631 c)	257 (23.4)
3m (0.02)	29 j)	hellgelbe Nadeln (Äthanol)	101°	$C_{15}H_9N_3O_4$ (295.2)	Ber. 61.02 3.08 14.24 Gef. 61.0 3.01 14.2	2247 (s) 2169	1610 1600	263 (24.15)
3n (0.02)	67 k)	gelbe Kristalle (Äthanol)	68—70°	$C_{15}H_9N_3O_4$ (295.2)	Ber. 61.02 3.08 14.24 Gef. 60.08 3.00 14.0	2128 (Zacken bei 2160)	1645 1616	251 (28.5)
3o (0.01)	86	orangefarbene Nädelchen (Äthanol)	114—115° (Zers. ohne Schmelzen)	$C_{15}H_{11}N_3O_2$ (265.3)	Ber. 67.91 4.18 15.84 Gef. 67.8 4.14 15.7	2110	1626 1595	242 (19.1) 285 (14.85) 319 (18.2)
3p (0.02)	62 l)	leicht beiges Kristallpulver (Essigester bei -20°)	123° (Zers. ohne Schmelzen)	$C_{17}H_{13}N_3O_3$ (307.3)	Ber. 66.44 4.26 13.68 Gef. 66.4 4.36 13.4	2146 2128	1704 1637 1623	288 (23.05)
3q (0.02)	76	hellgelbe Nadeln (Äthanol) ^m	87°	$C_{14}H_9N_3O_2$ (251.2)	Ber. 66.93 3.61 16.73 Gef. 66.6 3.54 16.6	2174 (s) 2137 2119	1661 1626	260 (19.05) Schulter bei 246 (17.9)

a) Etwa gleich hohe Ausbeute in Äther oder Äthanol/Triäthylamin. b) Lit. 2); Schmp. 65—66°; Lit. 7b); 62°. c) Stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den von E. Fähr, Liebigs Ann., Chem. 638, 1 (1960), angegebenen Werten überein. d) Diazogruppenübertragung in Äthanol/Piperidin liefert *o*-Nitro-diazoacetophenon (s. dort). e) Verfärbung im Licht nach Rosa; unter Ausschluss von Licht ist die Verbindung stabil. f) Besonders rasche Verfärbung im direkten Sonnenlicht nach Rosa. g) Etwas höhere Ausbeute in Äther/Triäthylamin oder Äthanol/Piperidin. h) Der in i. c. 47) bzw. i. c. 7b) angegebene Schmp. 115 bzw. 114° (Zers.) konnte nicht erreicht werden. j) Gegenüber i. c. e) ist die aufgespaltene Diazobande etwas 1 ns Längere verschoben. j) Durch mehrmaliges Waschen mit Äthanol befreit man das Rohprodukt von Verunreinigungen. k) Eine höhere Ausbeute wird in Äthanol/Triäthylamin erreicht; beim Mischen von 2-Nitro-dibenzoylmethan mit Methylenchlorid und Piperidin kristallisiert das Piperidiniumsalz aus, das sich bei Azidzugabe wagt. (Analoges Verhalten wurde beim 4-Acetamino-dibenzoylmethan beobachtet.) Aus Äthanol orangefarbene Nadeln vom Zers.-P. 159° (oberhalb 140° Braunfärbung).

l) Die Ausbeute ist geringer als in Essigsäure-äthylester/Piperidin, das Rohprodukt aber wesentlich reiner. m) Beim Umkristallisieren vermeide man lokales Überhitzen, da sonst Verfärbung auftritt.

nachwaschen) das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr entfernt. Die meisten *Diazo- β -diketone* bleiben als Öle zurück, die beim Anreiben kristallisieren. Man nimmt in einigen ccm Äthanol auf (bei **3p** in Essigester), beläßt einige Stdn. bei -20°, saugt ab und wäscht mit wenig tiefgekühltem Äthanol nach. (Beispiele und Einzelheiten enthält Tab. 1.)

Acetyl-benzoyl-diazomethan (3a)

a) In Äther/Triäthylamin: 8.1 g **1a** werden in 30 ccm Äther gelöst, mit 5.5 g Triäthylamin und bei Rühren im 20°-Bad tropfenweise mit 11 g (10% Überschuß) *p-Tosylazid*⁴⁵ versetzt, wobei die Reaktionstemperatur sich um 30° bewegen soll. Nach 30 Min., in denen sich Tosylamid abscheidet, setzt man 70 ccm Äther zu und schüttelt mit 2.8 g Kaliumhydroxid in 100 ccm Wasser kräftig aus. Die KOH-Phase liefert nach Ansäuern mit 6*n* HCl 5.9 g *p-Tosylamid* vom Schmp. 133°. Die Äther-Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei 30°/12 Torr entfernt, der gelbe Rückstand in 10 ccm Äthanol suspendiert, 1 Stde. bei -20° belassen und abgesaugt. Ausb. 6.1 g (65%) Rohprodukt vom Schmp. 60°. Aus Äthanol hellgelbe, leicht grünlichige Kristalle vom Schmp. 63–64°, die mit dem in Tab. 1 beschriebenen Produkt identisch sind (Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

b) In Äthanol/Triäthylamin: Die Suspension von 8.1 g **1a** in 30 ccm Äthanol wird analog a) mit 5.5 g Triäthylamin und 11 g *p-Tosylazid* umgesetzt. Zum Aufarbeiten beläßt man zunächst 10 Min. ohne Erwärmen im Rotationsverdampfer, wobei sich ein Kristallbrei der Diazoverbindung abzuschneiden beginnt, der abgesaugt wird. Ausb. 3.7 g Rohprodukt vom Schmp. 53–55°. Das Lösungsmittel der Mutterlauge wird bei 30°/12 Torr entfernt, der kristalline Rückstand in 100 ccm Äther gelöst und mit 2.8 g Kaliumhydroxid in 100 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die KOH-Phase liefert beim Ansäuern mit 6*n* HCl 5.4 g *p-Tosylamid* vom Schmp. 135°. Eine a) analoge Aufarbeitung der Äther-Phase liefert ein gelbes Öl, das beim Anreiben erstarrt. Der Rückstand wird in 5 ccm Äthanol suspendiert und nach Kühlen auf -20° abgesaugt. Ausb. 3.0 g Rohprodukt vom Schmp. 58–60°. Gesamtausb. 6.7 g (71%) **3a**, das analog a) gereinigt wird.

Acetyl-anthroyl-(9)-diazomethan (3j): 2.62 g fein gepulvertes *Acetyl-anthroyl-(9)-methan (1j)* werden in 20 ccm Äthanol suspendiert, mit 0.9 g (geringer Überschuß) *Piperidin* versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, wobei die ursprünglich orangefarbene Suspension gelb wird (Piperidiniumsalz?). Man läßt 2.2 g (10% Überschuß) *p-Tosylazid*⁴⁵ zufließen, wobei sich bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung die ursprüngliche Suspension löst, während die gelbe Diazoverbindung abgeschieden wird. Nach 30 Min. beläßt man noch 1 Stde. bei 0° und saugt ab. Ausb. 2.3 g (80%) rohes **3j**. Aus Äthanol gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 161° (Zers., bei 96° starkes Sintern, eventuell unter N₂-Abspaltung). Auf der Kofler-Heizbank zersetzt sich **3j** bei etwa 120°; bei längerem Kontakt mit der Heizfläche sinkt der Zers.-P. ab.

IR (KBr): C=N₂ 2237 (schwach), 2123 mit Zacken bei 2146; C=O 1645 und 1608/cm.

C₁₈H₁₂N₂O₂ (288.3) Ber. C 74.98 H 4.20 N 9.72 Gef. C 75.00 H 4.30 N 9.4

2-Nitro-benzoyldiazomethan: 4.2 g fein gepulvertes *Acetyl-[2-nitro-benzoyl]-methan (1c)* werden in 15 ccm Äthanol suspendiert, mit 1.7 g *Piperidin* versetzt und bis zur vollständigen Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nun tropft man bei 5° in einigen Min. 4.4 g *p-Tosylazid*⁴⁵ so zu, daß die Reaktionstemperatur sich zwischen 5 und 10° bewegt. Zur dunkelroten Lösung tropft man nach 30 Min. (Eisbad) 15 ccm Wasser, wobei sich unter Trübung ein nach kurzer Zeit kristallisierendes Öl abscheidet. Nach 15 Min. (Eisbad) wird abgesaugt, in 5 ccm Äthanol gelöst und die Lösung noch warm mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Nach Kristallisation bei Raumtemperatur erhält man 1.2 g hellgelbes α -Diazo-*keton* vom Schmp. 99–100°. Die Mutterlaugen der beiden Kristallfraktionen werden ohne Erwärmen bis zum Einsetzen der

Kristallisation eingeeengt, 15 Min. im Eisbad gerührt und das abgeschiedene α -Diazo-keton (2.3 g vom Schmp. 85°) wie die erste Fraktion gereinigt, wobei 1.6 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 95–96° erhalten werden. Gesamtausb. 2.8 g (72%). Aus Äthanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 101–102° (Lit.⁴⁶): 105–106°. Im Licht Verfärbung nach Rosa.

IR (KBr): C=N₂ 2162 (schwach) und 2101; C=O 1616/cm.

C₈H₅N₃O₃ (191.1) Ber. C 50.26 H 2.64 N 21.98 Gef. C 50.3 H 2.64 N 21.7

Dibenzoyldiazomethan (3l)

a) In Äthanol/Piperidin: 11.2 g *Dibenzoylmethan (1l)* werden in 50 ccm Äthanol suspendiert und mit 4.7 g (10% Überschuß) *Piperidin* versetzt, wobei ein Teil des Diketons in Lösung geht. Man tropft unter Rühren im 20°-Bad 11 g (10% Überschuß) *p-Tosylazid*⁴⁵ so zu, daß die Reaktionstemperatur 30° nicht übersteigt, wobei das Diketon unter gleichzeitiger Abscheidung der Diazoverbindung in Lösung geht. Nach 30 Min. tropft man 100 ccm Wasser zu und saugt nach der gleichen Zeit ab. Ausb. 10.2 g (81%) gelbes bis beiges Rohprodukt vom Schmp. 93–95° (Gasentwicklung). Aus Äthanol hellgelbe, grünstichige Blättchen vom Schmp. 107°, die nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit dem in Tab. 1 beschriebenen Produkt identisch sind (Lit.⁴⁷): 115°, Zers.).

b) In Äther/Triäthylamin: 11.2 g **1l** werden mit 50 ccm Äther und 5.5 g (10% Überschuß) *Triäthylamin* einige Min. im 20°-Bad gerührt und die dabei entstehende Lösung tropfenweise mit 11.0 g (10% Überschuß) *p-Tosylazid*⁴⁵ versetzt, wobei die Reaktionstemperatur nur wenig ansteigt. Falls nach 30 Min. keine Kristallisation eingesetzt hat, reibt man an und rührt nochmals die gleiche Zeit im 20°-Bad. Im Scheidetrichter schüttelt man das Reaktionsgemisch mit 300 ccm Äther durch und filtriert das nicht gelöste **3l** ab. Ausb. 3.7 g vom Schmp. 102–103°. Die äther. Mutterlauge wird zur Entfernung des *p*-Tosylamids mit 3.0 g Kaliumhydroxid in 100 ccm Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtrieren (gut nachwaschen) das Lösungsmittel größtenteils bei 30°/12 Torr entfernt. Die ausgefallenen Kristalle werden nach kurzem Kühlen auf 20° abgesaugt. Ausb. 6.6 g vom Schmp. 102–104°. Gesamtausb. 10.3 g (82%).

4-Nitro-dibenzoyldiazomethan (3m): 5.4 g fein gepulvertes *4-Nitro-dibenzoylmethan (1m)* werden in 40 ccm Äthanol suspendiert, mit 4.4 g *p-Tosylazid* (etwa 10% Überschuß) versetzt und nach Zusatz von 200 mg *Triäthylamin* 22 Stdn. bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Die dann hellgelbe Suspension beläßt man 1 Stde. bei –20°, saugt ab und trocknet nach Waschen mit Äthanol bei 50°/60 Torr. Ausb. 4.7 g (80%) hellgelbes **3m** vom Schmp. 98° (Zers.). Aus Äthanol Nadeln, Schmp. 101° (Zers.), die nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit dem in Tab. 1 beschriebenen Produkt identisch sind.

2-Nitro-dibenzoyldiazomethan (3n): 5.4 g pulverisiertes *2-Nitro-dibenzoylmethan (1n)* werden in 40 ccm Äthanol suspendiert, mit 2.2 g (10% Überschuß) *Triäthylamin* und 4.4 g (10% Überschuß) *p-Tosylazid*⁴⁵ versetzt und 15 Min. ohne äußere Kühlung gerührt. Die dann klare, rote Lösung wird bei –20° belassen und auch bei spontan einsetzender Kristallisation einige Male gut verrieben. Nach 1 Stde. werden 5.4 g (91%) Rohprodukt vom Schmp. 61–62° abgesaugt. Aus Äthanol, aus dem sich die Diazoverbindung zuweilen als bald kristallisierendes Öl abscheidet, gelbe Kristalle vom Schmp. 69–70°, die nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem in Tab. 1 beschriebenen Produkt identisch sind.

4-Acetamino-dibenzoyldiazomethan (3p): 2.8 g *4-Acetamino-dibenzoylmethan (1p)* werden in 20 ccm Essigsäure-äthylester suspendiert, mit 0.9 g *Piperidin* versetzt und im 20°-Bad magnetisch gerührt. Nach Zusatz von 2.2 g (10% Überschuß) *p-Tosylazid*⁴⁵ entsteht unter leichter

⁴⁶ F. Arndt, B. Eistert und W. Partale, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1364 (1927).

⁴⁷ H. Wieland und S. Bloch, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2526 (1904).

Erwärmung eine orangefarbene Lösung, aus der sich innerhalb von 15 Min. die Diazoverbindung als beigefarbener Kristallbrei abscheidet. Man kühlt 15 Min. bei -20° , saugt ab und trocknet bei $50^{\circ}/60$ Torr. Ausb. 2.45 g (80%) rohes **3p**, das sich oberhalb 105° langsam zersetzt. Aus wenig Essigester bei -20° (Anreiben) leicht beiges Kristallpulver vom Zers.-P. 123° (ohne Schmelzen). Identitätsnachweis mit dem in Tab. 1 beschriebenen Produkt durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Diazomalonsäure-dimethylester (3r): 6.6 g *Malonsäure-dimethylester (1r)* in 85 ccm Acetonitril werden analog **1s** mit 5.1 g *Triäthylamin* und 9.85 g *p-Tosylazid*⁴⁵ umgesetzt und nach 26 Stdn. aufgearbeitet. Die Äther-Phase wird zunächst mit 3.0 g Kaliumhydroxid in 70 ccm Wasser, dann nochmals mit 1.5 g Kaliumhydroxid in 35 ccm Wasser zur vollständigen Entfernung des *p*-Tosylamids ausgeschüttelt. Der erste KOH-Extrakt wird mit Natriumsulfat gesättigt und mit 70 ccm Äther ausgeschüttelt, worauf man die Äther- und KOH-Phasen jeweils vereinigt.

KOH-Phase: Ansäuern mit 6*n* HCl liefert 6.0 g *p-Tosylamid* vom Schmp. 136° .

Äther-Phase: Eine dem Diäthylester **3s** analoge Aufarbeitung liefert 3.3 g (42%) hellgelbes, bereits recht sauberes **3r** (dünn-schichtchromatographische Kontrolle und Elementaranalyse). Umkristallisieren kann, falls gewünscht, analog **3s** erfolgen. R_F 0.34.

IR (Film): $C=N_2$ 2137; $C=O$ 1764 bzw. 1742 (aufgespalten) und 1692/cm.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 251 m μ ($\epsilon = 8400$) (s. auch l. c.⁹⁾).

$C_5H_6N_2O_4$ (158.1) Ber. C 37.98 H 3.83 N 17.72 Gef. C 38.1 H 3.85 N 18.0

Diazomalonsäure-diäthylester (3s): Ein Gemisch aus 14.4 g *Malonsäure-diäthylester (1s)*, 150 ccm Acetonitril und 9.3 g *Triäthylamin* wird mit 18.0 g *p-Tosylazid*⁴⁵ versetzt und die alsbald gelbe Lösung 22 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Alle leicht flüchtigen Anteile der nun orangefarbenen Lösung entfernt man im 35° -Wasserbad bei 12 Torr, wobei ein mit *p*-Tosylamid durchsetzter öliger Rückstand verbleibt. Er wird mit 200 ccm Äther verrieben, das gesamte Gemisch in einem Scheidetrichter mit 5.4 g Kaliumhydroxid in 200 ccm Wasser gut ausgeschüttelt, die wäbr. alkal. Phase mit Natriumsulfat gesättigt und mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt, die mit dem ursprünglichen Ätherextrakt vereinigt werden.

Wäbr. Phase: Ansäuern mit 6*n* HCl liefert 12.6 g *p-Tosylamid* vom Schmp. $134-136^{\circ}$.

Äther-Phase: Nach Trocknen über Natriumsulfat wird filtriert (Filterrückstand sorgfältig mit Äther nachwaschen) und der Äther vollständig bei $30^{\circ}/12$ Torr entfernt. Es verbleiben 16.0 g (95%) roher gelber Diazoester **3s**, der nach Dünn-schichtchromatogramm und Elementaranalyse bereits sehr rein ist und bei -20° vollständig kristallisiert. Man löst in wenig absol. Äther, kühlt in CO_2 /Aceton auf -50 bis -60° , wobei Kristallisation einsetzt und saugt rasch ab. Die fast farblosen Kristalle werden mit wenig tiefgekühltem Äther gewaschen, in einen Kolben übergeführt und das Lösungsmittel bei $30^{\circ}/12$ Torr entfernt, wobei der reine Diazoester als hellgelbes Öl verbleibt. R_F 0.39.

IR (Film): $C=N_2$ 2137; $C=O$ 1764 bzw. 1739 (aufgespalten) und 1692/cm.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 251 m μ ($\epsilon = 7300$) (s. auch l. c.⁹⁾).

$C_7H_{10}N_2O_4$ (186.2) Ber. C 45.16 H 5.41 N 15.05 Gef. C 45.2 H 5.43 N 15.1

Diazomalonsäure-äthylester-p-tosylamid (7): 5.0 g *Malonsäure-diäthylester (1s)* werden in der aus 0.75 g *Natrium* und 25 ccm *Äthanol* bereiteten Äthylatlösung gelöst und unter Rühren im Eisbad auf 0° gekühlt, wobei der gesamte Kolbeninhalt erstarrt (Natriummalonester). In 10 Min. werden 6.3 g *p-Tosylazid*⁴⁵ so zugetropft, daß sich die Reaktionstemperatur zwischen 5 und 10° bewegt. Bereits nach Zugabe einiger Tropfen wird das Reaktionsgemisch wieder leicht flüssig und ermöglicht Rühren. Die zunächst intensiv gelbe Lösung, die man im Eisbad

beläßt, hellt sich während 45 Min. auf. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser fällt ein fast farblos-er Niederschlag aus, der nach Absaugen bei 12 Torr über KOH getrocknet wird. Ausb. 10.1 g (97%) gelbstichiges Kristallpulver vom Schmp. 152° (Zers.). Aus absol. Acetonitril, dem man nach Lösen der Substanz etwas Äther zusetzt, erhält man das Natriumsalz **6** in Form hellgelber Kristalle vom Schmp. 153–154° (Zers.).

IR (KBr): C=N₂ 2128; C=O 1717/cm.

Na[C₁₂H₁₂N₃O₃S (333.3) Ber. C 43.23 H 3.63 N 12.61 Gef. C 43.2 H 3.71 N 12.7

3.5 g feingepulvertes **6** werden in 30 ccm Wasser suspendiert und unter Rühren mit 6*n* HCl angesäuert. Da sich das abscheidende Diazoamid **7** zusammenballt, setzt man 10 ccm Äthanol zu, verreibt gut, rührt 30 Min. bei Raumtemperatur und saugt nach Zutropfen von 50 ccm Wasser ab. Ausb. 2.9 g (89%) grüngelbstichiges Rohprodukt; aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp.²⁾ 85°.

3.1 g **7** liefern mit 0.23 g Natrium/15 ccm Äthanol bei 0° (45 Min.) nach Zusatz von 30 ccm Wasser 3.2 g (96%) **6** vom Schmp. 155° (Zers.), das nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem zuvor beschriebenen Produkt identisch ist.

Umsetzung von Diazomalonsäure-diäthylester (**3s**) mit Natrium-*p*-tosylamid: Aus 0.23 g Natrium in 20 ccm Äthanol und 1.7 g *p*-Tosylamid bereitet man eine Natriumsalzsuspension, die man im Eisbad rührt und mit 1.9 g **3s** versetzt. Nach 1 Stde. wird das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr entfernt, der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen, etwas Natriumsulfat zugesetzt und mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase liefert nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers i. Vak. 1.55 g (82%) **3s** zurück (IR-Vergleich). Aus der wäBr.-alkalischen Phase erhält man durch Ansäuern mit 6*n* HCl 1.25 g (73%) reines *p*-Tosylamid vom Schmp. 138° zurück.

α-Diazo-acetessigsäure-äthylester (**3t**): 11.7 g Acetessigsäure-äthylester werden mit 150 ccm Acetonitril und 9.3 g Triäthylamin vermischt und bei 20° auf einmal mit 18.0 g *p*-Tosylazid⁴⁵⁾ versetzt, wobei die Temperatur unter Gelbfärbung auf etwa 35–40° ansteigt. Nach 1 1/2 Stdn. wird das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr entfernt, der teils ölige, teils kristalline Rückstand mit 150 ccm Äther verrieben und einschließlich nicht gelösten *p*-Tosylamids in einen Scheidetrichter gebracht. Man schüttelt mit 5.4 g Kaliumhydroxid in 150 ccm Wasser, dann nochmals mit 1.5 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Wasser aus.

KOH-Phase: Nach Ausschütteln mit 150 ccm Äther erhält man nach Ansäuern mit 6*n* HCl 13.1 g *p*-Tosylamid vom Schmp. 136°. Der Ätherextrakt wurde nicht aufgearbeitet, da er neben **3t** noch etwas Diazoessigeste und Tosylamid enthält (Dünnschichtchromatographie).

Äther-Phase: Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig bei 35°/12 Torr entfernt. Es verbleiben 11.8 g (84%) gelbes, öliges **3t**, das nur noch Spuren Diazoessigeste enthält. Reinigen durch Tieftemperaturkristallisation erfolgt analog **3s**. *R_F* 0.46.

IR (Film): C=N₂ 2217 (schwach) bzw. 2141 (aufgespaltene Bande); C=O 1718 und 1661/cm (s. auch l. c.⁴⁸⁾).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 257 mμ (ε = 7950).

C₆H₈N₂O₃ (156.1) Ber. C 46.15 H 5.17 N 17.94 Gef. C 46.0 H 5.20 N 17.9

α-Diazo-acetessigsäure-*p*-tosylamid (**11**) neben **3t**: 5.0 g Acetessigsäure-äthylester in 0.9 g Natrium/25 ccm Äthanol werden in etwa 10 Min. unter Rühren im Eisbad tropfenweise mit 7.6 g *p*-Tosylazid⁴⁵⁾ versetzt, wobei die Reaktionstemperatur sich zwischen 5 und 10° bewegen soll. Unter Farbwechsel nach Orange scheidet sich ein Niederschlag ab, der 45 Min. im Eis-

⁴⁸⁾ E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **638**, 1 (1960), und zwar S. 12.

bad gerührt wird. Nach Entfernen des Äthanol bei 35°/12 Torr wird der Rückstand in 75 ccm Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Natriumsulfat zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt.

Wäbr.-alkalische Phase: Ansäuern mit 6*n* HCl liefert ein sofort kristallisierendes Öl, das nach 1 Stde. abgesaugt wird. Das aus **11** und *p*-Tosylamid bestehende Gemisch wird mit 25 ccm Äthanol aufgeköcht, die warme Suspension mit 40 ccm Wasser versetzt und nach einiger Zeit abgesaugt. Ausb. 3.2 g (31%) hellgelbes **11** vom Schmp. 162° (Zers.), aus Äthanol Schmp. 163–164° (Zers.) (Lit.²⁾: 163–165°. Aus dem Filtrat wird bei Zusatz von Wasser *p*-Tosylamid in farblosen Schuppen vom Schmp. 135° abgeschieden.

Äther-Phase: Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr entfernt. Der gelbe flüssige Rückstand (3.3 g) besteht hauptsächlich aus **3t** neben wenig *Diazoessigsäure-äthylester* und *p*-Tosylamid (Dünnschichtchromatographie mit Vergleichssubstanzen).

Umsetzung von 3t mit Natrium-p-tosylamid: Die Salzsuspension aus 3.42 g *p*-Tosylamid und 0.46 g Natrium in 40 ccm Äthanol wird nach Zusatz von 3.1 g **3t** 45 Min. im Eisbad gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 30°/12 Torr wird der Rückstand in 100 ccm Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Natriumsulfat zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die wäbr.-alkal. Phase liefert nach Ansäuern 2.1 g (61%) unverändertes *p*-Tosylamid vom Schmp. 136° zurück; dieses enthält keine dünn-schichtchromatographisch nachweisbaren Mengen **11**. Die Äther-Phase wurde nach Trocknen über Natriumsulfat dünn-schichtchromatographisch untersucht: Sie enthält neben unverändertem **3t** noch *p*-Tosylamid und einen beträchtlichen Anteil *Diazoessigsäure-äthylester*.

α-Diazo-acetessigsäure-tert.-butylester (3u): 7.9 g *Acetessigsäure-tert.-butylester (1u)* in 90 ccm Acetonitril werden analog **3t** mit 5.05 g *Triäthylamin* und 9.85 g *p-Tosylazid*⁴⁵⁾ umgesetzt und nach 2½ Stdn. aufgearbeitet. Die Extraktion des *p*-Tosylamids aus der äther. Phase erfolgt mit 3.0 g Kaliumhydroxid in 90 ccm Wasser bzw. mit 0.5 g Kaliumhydroxid in 20 ccm Wasser. Die vereinigten KOH-Phasen liefern beim Ansäuern mit 6*n* HCl 6.9 g *p*-Tosylamid vom Schmp. 136°. Aus der Äther-Phase erhält man 8.5 g (92%) **3u** als gelbe Flüssigkeit, die bereits analysenrein ist. Bei –60° in Äther erfolgt erst bei längerem Stehenlassen und Anreiben Kristallisation. *R_F* 0.48.

IR (Film): C=N₂ 2212 (schwach) bzw. 2132 (aufgespaltene Bande); C=O 1715 und 1658/cm.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 259 mμ (ε = 7200).

C₈H₁₂N₂O₃ (184.2) Ber. C 52.16 H 6.56 N 15.21 Gef. C 52.4 H 6.69 N 15.5

Umsetzung von Acetessigsäure-tert.-butylester (1u) mit p-Tosylazid in Äthanol/Natrium-äthylat: 6.2 g **1u** in 25 ccm Äthanol/0.9 g Natrium werden bei Rühren im Eisbad in 10 bis 15 Min. tropfenweise mit 7.7 g *p-Tosylazid*⁴⁵⁾ versetzt, wobei die Reaktionstemperatur sich zwischen 5 und 10° bewegen soll. Die orangefarbene Suspension wird nach 45 Min. Rühren im Eisbad bei 35°/12 Torr zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach Aufnehmen in 75 ccm Wasser und Zusatz von Natriumsulfat dreimal mit je 60 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase wird noch mit 2.0 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Wasser extrahiert, und die wäbr. Phasen werden vereinigt.

Wäbr. Phase (gelborange): Nach Kohlereinigung und Ansäuern 4.5 g beigefarbene Blättchen vom Schmp. 126–127° (>120° Sintern). Aus dem Filtrat werden nach Einengen i. Vak. weitere 0.8 g des gleichen Produktes erhalten. Gesamtausb. 5.3 g *p-Tosylamid*, das mit sehr wenig **11** verunreinigt ist. Der Nachweis von **11** gelingt IR-spektroskopisch in KBr (schwache Diazobande bei 2146/cm) und durch Dünnschichtchromatographie: In Chloroform/Me-

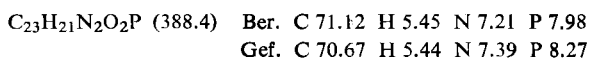
thanol (4 : 1) lassen sich beide Komponenten einwandfrei trennen und identifizieren (authent. Proben). Eine präparative Trennung in Äthanol (s. analoge Umsetzung des Acetessigsäure-äthylesters mit Tosylazid) gelingt nicht; man erhält dabei reines *p*-Tosylamid vom Schmp. 136°.

Äther-Phase (rotorange): Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers i. Vak. verbleiben 5.4 g rotbraunes Öl, hauptsächlich **3u** (IR-Vergleich (Film) mit authent. Probe). Durch Dünnschichtchromatographie ließ sich daneben noch *Diazoessigsäure-tert.-butylester* durch Vergleich mit einem authent. Präparat nachweisen (etwas größerer R_F -Wert).

Umsetzung von α -Diazo- β -dicarbonylverbindungen (**3**) mit Triphenylphosphin zu Phosphazinen **12**

Die *Diazoverbindungen* werden zur Lösung von *Triphenylphosphin* (10% Überschuß) in den in Tab. 2 angegebenen Lösungsmitteln gegeben und, wie im einzelnen beschrieben, zur Reaktion gebracht. Da die *Phosphazine* im allgemeinen zu Kristallisationsverzug neigen²⁶, leitet man die Kristallisation in fast allen Fällen durch wiederholtes Anreiben ein. Alle Phosphazine werden aus absolutierten Lösungsmitteln umkristallisiert.

Pentantrion-(2.3.4)-3-triphenylphosphazin (12v): 10.0 g *Acetylaceton* in 60 ccm Äther werden mit 11 g *Triäthylamin* versetzt und im 20°-Bad gerührt. In 20 Min. werden 20 g *p-Tosylazid*⁴⁵ so zugetropft, daß sich die Reaktionstemperatur zwischen 25 und 30° bewegt. Nach 4 Stdn. beläßt man noch 30 Min. bei -20°, saugt abgeschiedenes *p-Tosylamid* ab (7–8 g vom Schmp. 138°), füllt das Filtrat mit Äther auf 100 ccm auf und trocknet über Natriumsulfat. Nach Filtern (Rückstand mit Äther waschen) setzt man 26.2 g *Triphenylphosphin* zu, worauf nach einiger Zeit die Abscheidung des *Phosphazins* einsetzt. Man beläßt 20 Stdn. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei 0° (gelegentlich verreiben) und saugt ab. Ausb. 30 g (83%) gelbe „kantige“ Kristalle vom Schmp. 90°. Auskochen mit absol. Äther erhöht den Schmp. auf 97–98°. Man erhält das Phosphazin in gelborangefarbenen Nadelchen, wenn man es in Chloroform löst und dann absol. Äther zusetzt (Schmp. 98°, sehr verlustreich).



Diacetyl-diazomethan (3v) durch Spaltung von 12v: 11.7 g **12v** werden in 70 ccm absol. Benzol nach Zusatz von 8.5 g *Methyljodid* 2 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei *Methyltriphenyl-phosphoniumjodid* abgeschieden wird. Nach Kühlen unter fließendem Wasser beläßt man noch 45 Min. bei Raumtemperatur und filtriert das Salz ab. Ausb. 11.8 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 185° (Lit.²⁵), und zwar S. 19, 186°). Die Benzol-Phase wird bei 12 Torr/35° eingedampft und der gelborangefarbene, ölige Rückstand mit 50 ccm absol. Äther versetzt, wobei sich an der Kolbenwand harzige Beimengungen abscheiden. Man kühlt 1 Stde. auf -20°, filtriert nach Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumsulfat und entfernt den Äther bei gelindem Erwärmen i. Vak. Ausb. 3.5 g (92%) gelborangefarbenes **3v**, dessen Dünnschichtchromatogramm aber noch eine am Startpunkt sitzende Verunreinigung anzeigt. Auf eine destillative Reinigung wurde wegen der Explosionsgefahr verzichtet.

IR (Film): C=N₂ 2265 und 2128/cm.

Hydrolyseprodukte **13** von β -Diketon- α -triphenylphosphazinen

1-Hydrazono-1-benzoyl-aceton (13a): Die Suspension von 2.5 g **12a** in 10 ccm 90-proz. Äthanol wird nach Zusatz von 1 Tropfen *Eisessig* 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen tropft man 10 ccm Wasser zur hellgelben Lösung und reibt das sich zunächst abscheidende Öl gut an, bis Kristallisation einsetzt. Man beläßt 1 Stde. im Kühlschrank (mehrmals verreiben!) und preßt nach Absaugen auf Ton. Ausb. 1.2 g Rohprodukt vom Schmp.

Tab. 2. Dargestellte β -Dicarbonyl- α -triphenylphosphazine 12

Triphenylphosphazin	Größe des Ansatzes; Lösungsmittel; Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	Aussehen (Umkristallisiert aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N P
12a	0.01 Mol; 10 cm absol. Äther; kurz erwärmen, 6 Stdn. bei Raumtemperatur, 12 Stdn. bei 0°	63	gelbe Kristalle (Acetonitril)	127° a)	$C_{28}H_{23}N_2O_2P$ (450.5)	Ber. 6.36 Gef. 6.44 6.88 6.83
12b	0.0034 Mol; 5 cm absol. Essigester; 1 Min. Rückfluß, 2 Stdn. bei Raumtemperatur, 30 Min. bei -20°	62	orangefarbene Nadeln (Acetonitril)	131—132° (Zers.)	$C_{28}H_{22}N_3O_4P$ (495.5)	Ber. 8.48 Gef. 8.74 6.25 6.60
12c	0.01 Mol; 10 cm absol. Äther; kurz erwärmen und das abgeschiedene Öl in 3 cm Essigester lösen, 10 Stdn. bei 0° belassen und das abgeschiedene Öl anreiben	55	orangefarbene Kristalle (Chloroform/Äther) b)	76°	$C_{28}H_{22}N_3O_4P$ (495.5)	Ber. 8.48 Gef. 8.68 6.25 6.55
12d	0.01 Mol; 10 cm absol. Äther; kurz erwärmen, 6 Stdn. bei Raumtemperatur, 12 Stdn. bei 0°	65	gelbe Kristalle (Acetonitril)	108—109° (Zers.)	$C_{29}H_{25}N_2O_2P$ (464.5)	Ber. 6.03 Gef. 5.88 6.67 6.65
12e	0.01 Mol; 10 cm Äther; kurz erwärmen, 2 Stdn. bei Raumtemperatur, 12 Stdn. bei 0°	77	gelborangefarbene Kristalle (Acetonitril)	119—120° (Zers.)	$C_{28}H_{22}ClN_2O_2P$ (484.9)	Ber. 5.78 Gef. 5.99 6.61 7.31 7.45 7.45
12f	0.01 Mol; analog 12a	87	gelbe Kristalle (Acetonitril)	110° (Zers.)	$C_{28}H_{22}BrN_2O_2P$ (529.4)	Ber. 5.30 Gef. 5.72 6.09 6.09 15.10 15.23
12g	0.01 Mol; 10 cm absol. Äther; kurz erwärmen, beim Abkühlen Abscheiden eines Öles, das durch Anreiben kristallisiert, 6 Stdn. bei Raumtemperatur, 12 Stdn. bei 0°	85	gelbe Kristalle (Acetonitril)	107° (Zers.)	$C_{28}H_{23}N_2O_3P$ (480.5)	Ber. 5.83 Gef. 5.78 6.45 6.51
12i	0.005 Mol; 10 cm absol. Essigester; kurz unter Rückfluß halten, 1 Stde. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei 0°	40	gelbe Kristalle (Acetonitril)	127—128° (Zers.)	$C_{32}H_{25}N_2O_2P$ (500.5)	Ber. 5.60 Gef. 5.62 6.19 6.24

12l	0.01 Mol; 25 ccm absol. Essigester; 1 Min. unter Rückfluß, wobei das Phosphazin ausfällt, 1 Stde. bei 0°	86	orangefarbene Kristalle (Acetonitril) c)	137° (Zers.)	$C_{33}H_{25}N_2O_2P$ (512.5)	Ber. 5.46 Gef. 5.49 6.04 6.43
12m	0.008 Mol; analog 12l	76	orangefarbene Nadelchen (Chloroform/Äther) b)	147° (Zers.)	$C_{33}H_{24}N_3O_4P$ (557.5)	Ber. 7.53 Gef. 7.58 5.56 5.50
12n	0.008 Mol; analog 12l; Kristallisation erst bei Kühlen	82	gelborangefarbene Kristalle (Chloroform/Äther) b)	139–140° (Zers.)	$C_{33}H_{24}N_3O_4P$ (557.5)	Ber. 7.53 Gef. 7.48 5.56 5.89
12o	0.01 Mol; 15 ccm absol. Acetonitril; 1 Min. unter Rückfluß und Einengen, bei 0° belassen und zur Kristallisation einige Male anreiben, dann 1 Stde. bei –20°	71	orangefarbene Kriställchen (Acetonitril)	143–144° (Zers. ohne Schmelzen)	$C_{33}H_{26}N_3O_2P$ (527.5)	Ber. 7.96 Gef. 8.30 5.87 6.26
12p	0.005 Mol; 15 ccm absol. Essigester; 1 Min. unter Rückfluß, 1 Stde. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei –20°	49	gelborangefarbene Kristalle (Auskochen m. Essigester, dann Umkrist. aus Chloroform/Äther)	140–141° (Zers.)	$C_{35}H_{28}N_3O_3P$ (369.6)	Ber. 7.38 Gef. 7.37 5.43 5.74
12r	0.02 Mol; 40 ccm absol. Äther; 24 Stdn. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei 0°	54	gelbstichige Kristalle (Chloroform/Äther) b)	88° d)	$C_{23}H_{21}N_2O_4P$ (420.4)	Ber. 6.66 Gef. 6.45 7.37 8.21
12s	0.015 Mol; 10 ccm absol. Äther; kurz erwärmen, 3 Stdn. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei 0°	49	blaßgelbe Kristalle (Chloroform/Äther) b)	82° e)	$C_{25}H_{25}N_2O_4P$ (448.5)	Ber. 6.25 Gef. 5.99 6.94 7.65
12t	0.02 Mol; 30 ccm absol. Äther; kurz erwärmen, 14 Tage bei Raumtemperatur, 24 Stdn. bei 0°	32	hellgelbe Kristalle (Chloroform/Äther) b)	96–97° f)	$C_{24}H_{23}N_2O_3P$ (418.4)	Ber. 6.70 Gef. 6.75 7.40 7.28
12u	0.02 Mol; 40 ccm absol. Äther; 8 Tage bei Raumtemperatur bei mehrmaligem gutem Verreiben	46	gelbe Kristalle (Chloroform/Äther) b)	123°	$C_{26}H_{27}N_2O_3P$ (446.5)	Ber. 6.28 Gef. 6.09 6.91 6.71

a) Lit.²³⁾; Schmp. 128° (aus Chloroform/Äther). b) Man löst in absol. Chloroform und setzt absol. Äther zur warmen Lösung. c) Man vermeide längeres Kochen in Acetonitril, da dabei Spaltung in Dibenzyldiazomethan (3l) und Triphenylphosphin unter Verschwinden der Farbe Orange stattfindet. Letzteres fällt beim Verdünnen mit Wasser aus. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Triphenylphosphin 79° (s. hierzu l. c.²⁵⁾. d) Lit.²³⁾; Schmp. 92° (aus Chloroform/Äther); Lit.⁹⁾; 93–95°. e) In l. c.²³⁾ und zwar S. 83, werden fast farblose Kristalle vom Zers.-P. 128° beschrieben, die bei der Umsetzung von Diazomalonsäure-diäthylester mit Triphenylphosphin erhalten wurden und in denen das entsprechende Phosphazin vermutet wird; sie wurden nicht analysiert. f) Lit.²³⁾; Schmp. 90° (aus Chloroform/Äther).

79–81°. Aus Äthanol (zunächst unter Zusatz von Kohle) farblose Blättchen vom Schmp. 111° (Lit.²³): 111–112°).

IR (KBr): NH 3247 bzw. 3067 (aufgespalten); C=O 1647 bzw. 1623/cm (aufgespalten).

$C_{10}H_{10}N_2O_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.20 H 5.28 N 14.7

Hydrazono-dibenzoylmethan (13l): 0.9 g **12l** werden in 10 ccm 80-proz. Äthanol unter Zusatz eines Tropfens 6n HCl kurz unter Rückfluß gekocht, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen (eventuell anreiben) setzt Kristallisation ein, die durch Kühlen noch vermehrt wird. Ausb. 0.4 g (90%) rohes **13l** vom Schmp. 136° (Zers.). Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 147–148° (Zers.).

IR (KBr): NH 3333 bzw. 3160 (aufgespalten); C=O 1631/cm.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$ (252.3) Ber. C 71.42 H 4.79 N 11.11 Gef. C 71.1 H 4.73 N 11.0

Hydrazono-benzoyl-[4-nitro-benzoyl]-methan (13m): Die Hydrolyse von **12m** erfolgt analog der von **12l**, nur setzt man vor dem Absaugen noch 5 ccm Wasser zu. Ausb. 0.45 g (94%) rohes *Hydrazon* vom Schmp. 148° (Zers.). Aus n-Butanol blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 157° (Zers.).

IR (KBr): NH 3356 bzw. 3185 (aufgespalten); C=O 1664 und 1632/cm.

$C_{15}H_{11}N_3O_4$ (297.3) Ber. C 60.61 H 3.73 N 14.14 Gef. C 60.4 H 3.83 N 14.0

Hydrazono-benzoyl-[2-nitro-benzoyl]-methan (13n): Hydrolyse von **12n** analog **12l**; nach Abkühlen auf Raumtemperatur tropft man 5 ccm Wasser zu, unterbricht, sobald eine milchige Trübung einsetzt, reibt an und setzt den Rest des Wassers erst nach Kristallisation zu. Ausb. 0.5 g rohes **13n** vom Schmp. 131°. Aus Äthanol blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 150° (Zers.).

IR (KBr): NH 3322 bzw. 3135 (aufgespalten); C=O 1652/cm.

„Additionsprodukte“ von Wasser an β -Diketon- α -triphenylphosphazine

a) An *1-Phenyl-3-[4-amino-phenyl]-propantrion-(1.2.3)-2-triphenylphosphazin (12o)*: 2.2 g **12o** werden in 20 ccm 80-proz. Äthanol und 5 ccm 6n HCl kurz zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumcarbonat, tropft unter Rühren 20 ccm Wasser zu, wobei alsbald kristallisierende Öltröpfchen abgeschieden werden. Nach 15 Min. wird abgesaugt und zum Herauslösen anorganischer Bestandteile in 20 ccm 50° warmem Wasser suspendiert. Ausb. 1.8 g (79%) schmutzig-gelbes Rohprodukt (**14o**) vom Schmp. 135° (Zers.). Aus Äthanol gelborangefarbene Blättchen vom Schmp. 139° (Zers.).

IR (KBr): NH–OH-Bereich 3390, 3305, 3205 und 3125; C=O 1650 bzw. 1636/cm (aufgespalten).

$C_{33}H_{28}N_3O_3P$ (545.6) Ber. C 72.64 H 5.17 N 7.70 P 5.67
Gef. C 72.89 H 5.22 N 7.50 P 6.07

b) An *1-Phenyl-3-[4-acetamino-phenyl]-propantrion-(1.2.3)-2-triphenylphosphazin (12p)*: 1.1 g **12p** werden in 10 ccm 80-proz. Äthanol nach Zusatz von 1 Tropfen 6n HCl kurz zum Sieden erwärmt und die blaßgelbe Lösung mit 10 ccm Wasser versetzt. Man beläßt einige Std. bei –20°, dekantiert vom öligen Bodensatz, den man in wenig Äthanol aufnimmt und zur Kristallisation anreibt. Nach kurzem Kühlen auf –20° wird abgesaugt. Ausb. 0.8 g (70%) Rohprodukt (**14p**) vom Schmp. 145° (Zers.). Aus Äthanol, dem man nach Lösen der Substanz etwas Wasser zusetzt, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 147–148° (Zers.).

IR (KBr): NH—OH Bereich 3289 und 3106; C=O 1709 und 1603/cm (eventuell überlagert mit der Absorption anderer Doppelbindungen).

$C_{35}H_{30}N_3O_4P$ (587.6) Ber. C 71.54 H 5.14 N 7.15 P 5.27
Gef. C 71.61 H 5.22 N 7.10 P 5.45

c) *An Pentantrion-(2.3.4)-3-triphenylphosphazin (12v)*: 2.0 g **12v** in 10 ccm 90-proz. Äthanol werden nach Zusatz von 2 Tropfen 6*n* HCl bei gelegentlichem Umschütteln 15 Min. bei Raumtemperatur belassen und die dann fast farblose Lösung mit 10 ccm Wasser versetzt. Man beläßt bei -20° , wobei sich unter milchiger Trübung ein Öl abscheidet, das beim Anreiben kristallisiert. Ausb. 1.35 g (64%) Rohprodukt vom Schmp. 85° (**14v**). Aus Petroläther ($40-100^\circ$) längliche, farblose Blättchen vom Schmp. $87-88^\circ$.

IR (KBr): NH—OH-Bereich 3226 und 3021; C=O 1660/cm.

$C_{23}H_{23}N_2O_3P$ (406.4) Ber. C 67.97 H 5.71 N 6.89 P 7.62
Gef. C 68.22 H 5.64 N 6.70 P 7.83

Pyridiniumsalze 15

Hydrochlorid 15k des Pyridoyl-(2)-acetyl-diazomethans (3k): 1.0 g **3k** wird in 3 ccm Äthanol suspendiert und tropfenweise mit 5 ccm HCl-gesätt. Äther versetzt, wobei die Diazoverbindung in Lösung geht. Nach einigen Min. setzt Kristallisation des *Hydrochlorides* ein, zu dessen Vervollständigung man noch 1 Stde. bei 0° beläßt. Nach Trocknen bei Raumtemperatur und 50 Torr Ausb. 1.1 g (92%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 118° . Auskochen mit absol. Äther erhöht den Zers.-P. auf $119-120^\circ$ (oberhalb 100° Dunkelfärbung).

IR (KBr): NH breite aufgespaltene Bande zwischen 2703 und 2222; C=N₂ 2141; C=O aufgespaltene Bande bei 1672 und 1647/cm.

$C_9H_8N_3O_2]Cl$ (225.6) Ber. C 48.91 H 3.57 N 18.62
Gef. C 48.2 H 3.53 N 18.5 Mol.-Gew. 225 und 235

Zur Bestimmung der Molgewichte wurden etwa 100 mg des Salzes in 20 ccm Wasser suspendiert und ungeachtet des sich abscheidenden α -Diazo- β -diketons mit 0.1*n* NaOH gegen „Tachiro“ titriert.

Perchlorat 15q des Pyridoyl-(2)-benzoyl-diazomethans (3q): 1.0 g **3q** in 5 ccm absol. Dioxan wird mit 5 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* versetzt. Die warme Lösung wird auf Raumtemperatur gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 15 ccm absol. Äther versetzt, wobei gegen Ende die Kristallisation des *Perchlorates* einsetzt, das nach 15 Min. abgesaugt wird. Nach Waschen mit Dioxan/Äther (1:2) und Trocknen bei Raumtemperatur und 12 Torr Ausb. 1.15 g (71%) hellgelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 125° (oberhalb 105° Sintern). Auskochen mit absol. Äther erhöht den Zers.-P. auf 129° (oberhalb 125° leichte Dunkelfärbung).

IR (Mull): C=N₂ aufgespaltene Bande bei 2169 und 2132; C=O 1650 und 1597/cm (eventuell Überlagerung mit der C=C-Absorption der aromatischen Reste).

$C_{14}H_{10}N_3O_2]ClO_4$ (351.7) Ber. C 47.81 H 2.87 N 11.95
Gef. C 47.3 H 2.72 N 11.7 Mol.-Gew. 362 und 363 analog **15k**
[162/66]