

Rolf Huisgen und Jochen Wulff¹⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XLV²⁾

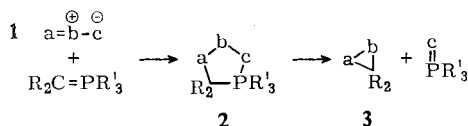
Additionen der Nitronen an Methylenphosphorane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. August 1968)

Methylen-, Benzyliden- und Isopropyliden-triphenylphosphoran treten mit Nitronen zu neuartigen Heterocyclen, nämlich 1.2.5P^V-Oxazaphospholidinen, zusammen. IR-, ¹H- und ³¹P-Kernresonanzspektren sowie Hydrolyse und Thermolyse der Cycloaddukte werden untersucht.

Die Doppelbindung der Methylenphosphorane sollte 1.3-Dipole zu Cycloaddukten aufnehmen. Verwendet man einen 1.3-Dipol **1**, der in der Sextettschreibweise nicht mehr über eine Doppelbindung verfügt³⁾, dann läßt das Addukt **2** einen Zerfall in einen stabileren Phosphoran-Abkömmling, nämlich ein Iminophosphoran für c = NR oder ein Phosphinoxid



für c = O erwarten. Das zweite Spaltstück sollte ein 3gliedriger Heterocyclus **3** oder ein Umlagerungsprodukt sein. Mit einer Folge von Addition und Eliminierung würde sich dieser Ablauf dem der *Wittig*-Reaktion anschließen. Überraschenderweise erwiesen sich die Cycloaddukte **2** aus Nitronen und Methylenphosphoranen als stabil⁴⁾.

A. Methylen-triphenylphosphoran und Diphenylnitron

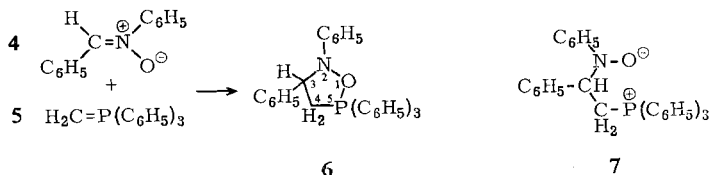
Die Umsetzung des *C,N*-Diphenyl-nitrons (**4**) mit Methylen-triphenylphosphoran (**5**) in Äther bei Raumtemperatur erbrachte in wenigen Minuten 93% des kristallinen farblosen 2.3.5.5.5-Pentaphenyl-1.2.5P^V-oxazaphospholidins (**6**). Die ³¹P-Kernresonanz ist geeignet, Phosphonium-Ionen und pentavalente Phosphorverbindungen klar zu unterscheiden. Das ³¹P-Signal bei +58.6 ppm (CDCl₃) befindet sich in Einklang mit **6** und schließt **7** aus.

¹⁾ Aus der Dissertat. *J. Wulff*, Univ. München 1968.

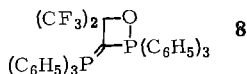
²⁾ XLIV. Mittel.: *R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl*, Chem. Ber. **102**, 736 (1969), vorstehend.

³⁾ Zur Systematik der 1.3-Dipole: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).

⁴⁾ Vorläuf. Mittel.: *J. Wulff und R. Huisgen*, Angew. Chem. **79**, 472 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 457 (1967).

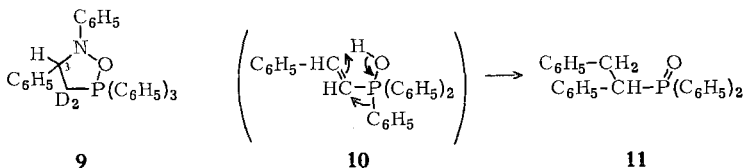


Während Phosphine positive δ -Werte für ^{31}P aufweisen⁵⁾, zeigen quartäre Phosphonium-Ionen chemische Verschiebungen von -13 bis -34 ppm⁶⁻⁹⁾. Bei zahlreichen pentakovalenten Phosphorverbindungen, die allerdings 4 oder 5 O-Liganden enthalten, wurden Werte von $+30$ bis $+63$ ppm gemessen¹⁰⁾. Unserer Verbindung **6** kommt der Oxaphosphetan-Abkömmling **8** am nächsten, für dessen Ring-Phosphor die Verschiebung $+54$ ppm beträgt¹¹⁾.



Im ^1H -Kernresonanzspektrum von **6** (Abbild. 1) weist das Quadruplett für das 3-H bei τ 5.31 darauf hin, daß die Kopplungskonstanten zu den beiden 4-H und zum Phosphor zufällig nahezu gleich sind (~ 8 Hz). Unter dieser Annahme läßt sich das komplizierte Signal der Methylenprotonen in zwei Octupletts auflösen¹²⁾.

Eine Bestätigung bot das NMR-Spektrum der 4,4-Dideuterio-Verbindung **9**; das 3-Proton tritt erwartungsgemäß als Dublett bei τ 5.32 mit $J_{3,\text{P}} = 8.1$ Hz auf. Aus Trideuteriomethyl-triphenyl-phosphoniumbromid gelangte man mit Natriumamid in siedendem Benzol¹³⁾ ohne H/D-Austausch zum Dideuteriomethylen-triphenylphosphoran, das sich mit **4** zu **9** vereinigte.



5) R. A. Y. Jones und A. R. Katritzky, *Angew. Chem.* **74**, 60 (1962).

6) E. Fluck, *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorg. Chemie*, S. 273, Springer-Verlag, Berlin 1963.

7) A. J. Speziale und K. W. Ratts, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2790 (1963).

8) F. Ramirez, O. P. Madan und C. P. Smith, *Tetrahedron* [London] **22**, 567 (1966).

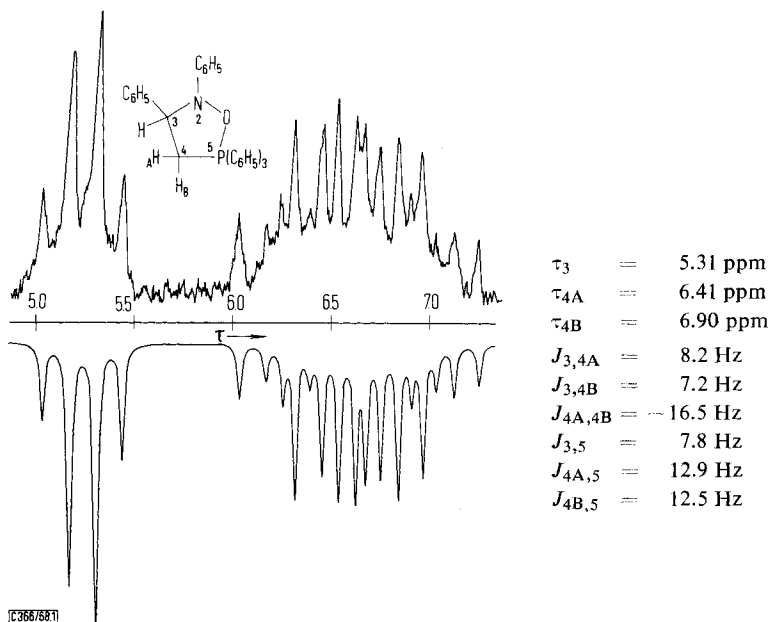
9) F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen und N. McKelvie, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6273 (1967).

10) F. Ramirez, *Pure appl. Chem.* **9**, 337 (1964).

11) G. H. Birum und C. N. Matthews, *J. org. Chemistry* **32**, 3554 (1967).

12) Für die Analyse und Simulierung des ABM-Teilspektrums danken wir Herrn Dr. R. Knorr, München. Er bediente sich des von F. J. Weigert, Calif. Inst. of Technol., Pasadena, verbesserten iterativen Programms MEF von R. C. Ferguson und D. W. Marquardt, *J. chem. Physics* **41**, 2087 (1964). Rechenanlage IBM-7090 des Instituts für Plasmaphysik, Garching.

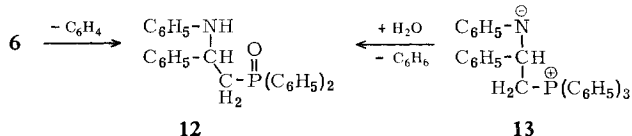
13) *Bad. Anilin- & Soda-Fabrik* (Erf. G. Wittig und H. Pommer), *Dtsch. Bundes-Pat.* 1003 730, C. A. **53**, 16063 (1959).



Abbild. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2.3.5.5-Pentaphenyl-1.2.5P-oxazaphospholidins (**6**) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard. Die untere Hälfte zeigt das mit den angegebenen Parametern berechnete¹²⁾ Spektrum

Die Hydrolyse von **6** mit 85proz. Dioxan ergab 83% [1.2-Diphenyl-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid (**11**), identisch mit einem authentischen Präparat¹⁴⁾. Das gleiche Phosphinoxid **11** wurde auch aus Methyl-triphenyl-phosphonium-Ion mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol erhalten¹⁵⁾. In beiden Fällen ist der Mechanismus der Phenylwanderung unklar (vgl. l. c.¹⁶⁾). Eine Ringöffnung und Eliminierung von *N*-Phenyl-hydroxylamin zu **10** erscheint möglich, ist aber spekulativ. Phenyl-hydroxylamin ließ sich als Diphenylnitron **4** nachweisen, als man **6** in Gegenwart von Benzaldehyd hydrolysierte.

In siedendem Xylol kam es zu formaler Benz-in-Abspaltung aus **6**; die zu 38% anfallende Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NOP}$ zeigte eine NH-Schwingung bei 3310 und eine Phosphinoxid-Bande bei 1182/cm (KBr-Preßling). Formel **12** wurde durch unabhängige Synthese gesichert. Das aus Benzyliden-anilin und **5** – bekannten Vorbildern folgend¹⁷⁾ – erhaltene Betain **13** wurde ohne Isolierung zu 91% **12** hydrolysiert.



¹⁴⁾ L. Horner und H. Beck, Chem. Ber. **93**, 1371 (1960).

¹⁵⁾ S. Trippett und B. J. Walker, J. chem. Soc. [London] **1966**, 887.

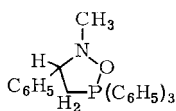
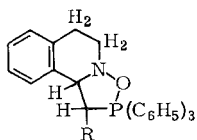
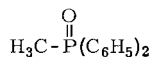
¹⁶⁾ H. Hellmann und J. Bader, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 724; M. Schlosser, Angew. Chem. **74**, 291 (1962).

¹⁷⁾ H. J. Bestmann und F. Seng, Tetrahedron [London] **21**, 1373 (1965).

1.2.5P^V-Oxazaphospholidine fanden sich bisher nicht beschrieben. Wie kommt es zur Bildung von **6**? Die Polarisierung der Ylen-Bindung läßt die zwitterionische Zwischenstufe **7** möglich erscheinen. Wir haben keine mechanistischen Studien ausgeführt, bevorzugen aber aus Analogiegründen die einstufige Mehrzentren-Addition aus **4** und **5**. Daß es nicht möglich ist, im System des Azomethin-oxids (Nitrons) ein elektrophiles und ein nucleophiles Ende zu unterscheiden, wurde vor kurzem experimentell dargetan^{2,18)}. Dem Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie¹⁹⁾ entsprechend findet die Cycloaddition in einer Richtung statt, die die energetisch günstige P—O-Bindung erzeugt.

B. Andere Nitronen und Methylen-triphenylphosphoran

N-Methyl-*C*-phenyl-nitron trat langsamer als **4** mit **5** zusammen; nach 8-tägiger Reaktion in Äther isolierte man 17% des Cycloaddukts **14** neben 20–25% Triphenylphosphin. Die ³¹P-Verschiebung läßt mit +60.3 ppm an der Fünfbindigkeit des Phosphors keinen Zweifel. Die Hydrolyse mit wäbr. Dioxan erbrachte 42% des gleichen Phosphinoxids **11**, das auch aus **6** hervorging.

**14****15**: R = H **16**: R = C₆H₅**17**

Dihydroisochinolin-N-oxid vereinigte sich mit **5** in Benzol zu 74% des tricyclischen Oxazaphospholidins **15**, dessen ³¹P-Verschiebung von +56.4 ppm (CHCl₃) sich den Werten von **6** und **14** eng anschließt. Das ¹H-Kernresonanzspektrum stützt die Struktur **15**.

Die Hydrolyse von **15** mit wäbr. Dioxan bei 100° nahm einen andersartigen Verlauf, war nämlich mit zumindest formaler Rückspaltung in die Komponenten verbunden. Neben Dihydroisochinolin-*N*-oxid wurden 78% Methyl-diphenyl-phosphinoxid (**17**), das als Hydrolyseprodukt des Methylenphosphorans **5** bekannt ist²⁰⁾, isoliert. Bei der Behandlung von **15** mit siedendem Äthanol ließ sich **5** mit Benzaldehyd abfangen und in das Phosphinoxid **11** (48% Ausbeute) überführen; unter diesen Bedingungen tritt die Olefinierung des Benzaldehyds zurück¹⁵⁾.

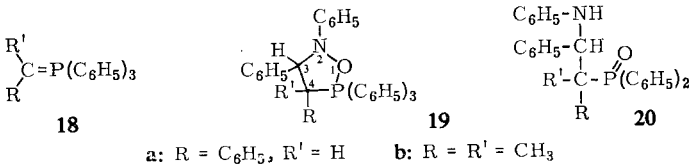
C. Benzyliden-triphenyl-phosphoran

Die Additionsbereitschaft der polarisierten CP-Doppelbindung ist in **18a**, verglichen mit **5**, herabgesetzt. Nach 24stdg. Umsetzung mit *Diphenylnitron* **4** in Benzol bei 60° isolierte man 39% **19a**, dessen Thermostabilität eine höhere Reaktions-temperatur verbot. Das ³¹P-Signal bei +57.9 ppm überzeugte wieder vom penta-kovalenten Zustand, also vom Einbau des Phosphors in den Ring.

¹⁸⁾ R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2568 (1968).

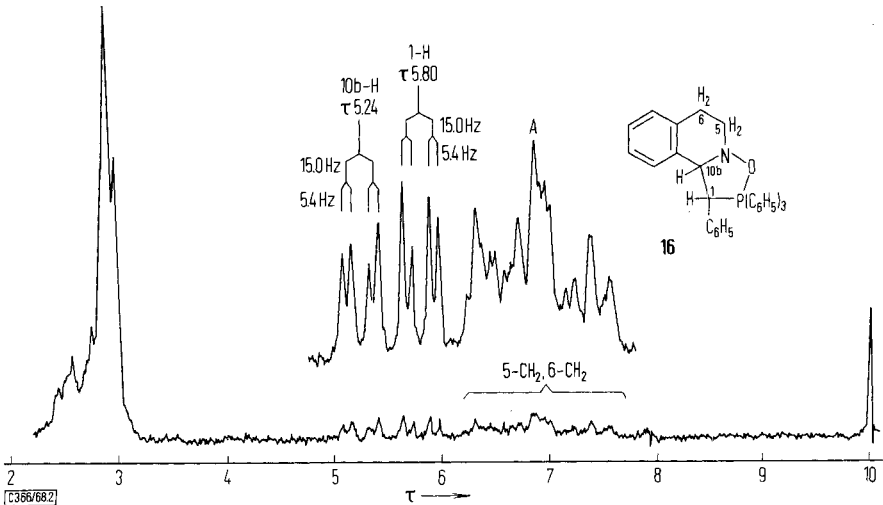
¹⁹⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742, 750 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633, 641 (1963).

²⁰⁾ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).



Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) findet man $J_{3,4} = J_{3,P} = 6.5$ Hz, wodurch das Signal des 3-Protons zum Triplet entartet. Die Thermolyse von **19a** in siedendem Xylol erbrachte das Phosphinoxid **20a**, vollzog sich also analog derjenigen von **6**.

Dihydroisochinolin-N-oxid wurde nach 3tägigem Kochen mit **18a** in Benzol zu 70% zurückgewonnen. Die Ausbeute am Cycloaddukt **16** betrug 81% des verbrauchten cyclischen Nitrons. Das ¹H-Kernresonanzspektrum zeigt den AB-Teil eines ABX-Spektrums für das 1-H und das 10b-H. Die Kopplungskonstante $J_{10b,P}$ ist gleich groß wie $J_{1,P}$ (Abbild. 2). Die zahlenmäßige Ermittlung von τ - und J -Werten erfolgte wie bei einem AB-Spektrum, das durch X zusätzlich aufgespalten ist.



Abbild. 2. ¹H-NMR-Spektrum des 1.2.2.2-Tetraphenyl-1.5.6.10b-tetrahydro-2H-1.2.5PV-oxazaphospholo[3.2-a]isochinolins (**16**) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard

D. Isopropyliden-triphenylphosphoran

Auch **18b** nahm *Diphenylnitron* **4** auf. Nach 30 Min. in ätherischer Lösung bei 20° gelangte man zu 22% **19b**; als Ergebnis unbekannter Nebenreaktionen ließ sich Triphenylphosphin fassen. Das ³¹P-Signal von +46.3 ppm lag im Bereich des fünfbindigen Phosphors. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **19b** erscheint das 3-H als Singulett bei τ 5.01, was auf $J_{3,P} = 0$ Hz weist. Dagegen koppeln die beiden Methylgruppen — ebenso wie bei 3-H handelt es sich um β -C—H vom Phosphor aus — mit dem 5-P mit den hohen Werten $J = 18$ bzw. 21 Hz,

Die Hydrolyse mit wäßr. Dioxan gab das erwartete [β -Anilino- α,α -dimethylphenäthyl]-diphenyl-phosphinoxid (**20b**), dessen Struktur in IR- und NMR-Spektrum eine Stütze fand. Überraschenderweise lieferte die Thermolyse von **19b** bei 150° 54% des gleichen Phosphinoxids **20b**. Über ein **13** entsprechendes Betain wurde **20b** aus Benzyliden-anilin und **18b** unabhängig bereitet.

[Methoxycarbonyl-methylen]-triphenylphosphoran reagierte nicht mehr mit Nitroren; die Mesomeriestabilisierung setzt die Additionsbereitschaft zu stark herab.

Das Forschungsprogramm genoß die Unterstützung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen, Herrn *H. Huber* für die Aufnahme der Spektren. Die ^{31}P -Messungen verdanken wir Herrn Dr. *H. Brecht*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Beschreibung der Versuche

Die *Methylen-phosphorane* wurden mit der Natriumamid-Methode^{21,22} dargestellt. Die Gehaltsbestimmung der Äther- oder Benzollösungen erfolgte mit eingestellter äther. Salzsäure, deren Überschuß mit wäßr. 0.1 *n* NaOH zurücktitriert wurde. Die Aufbewahrung erfolgte in mit Bürette versehenen Schlenk-Gefäßen unter Stickstoff.

Methylen-triphenylphosphoran

2.3.5.5.5-Pentaphenyl-1.2.5 P^V -oxazaphospholidin (**6**): Man rührte 1.97 g (10.0 mMol) *C.N-Diphenyl-nitron* (**4**) in 50 ccm einer 0.20 *m* äther. Lösung des *Methylen-triphenylphosphorans* (**5**, 10.0 mMol) ein. Nach wenigen Min. begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlags, der nach 30 Min. abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde: 4.14 g **6** mit Zers.-P. 132–133°; aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge weitere 0.26 g, zusammen 93%. Aus Cyclohexan farblose Prismen mit Zers.-P. 135–136°.

^{31}P -NMR (CDCl_3), mit dem Varian-Gerät HR-100 gemessen und auf 85proz. Phosphorsäure als externen Standard bezogen: +58.6 ppm. In Dimethylsulfoxid +58.2 ppm. Diese geringe Lösungsmittelabhängigkeit schließt wohl ein mobiles Gleichgewicht mit **7** aus.

IR (KBr): Aromatenbanden 1495, 1599; arom. CH-Wagging 691, 737 und 753/cm.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NOP}$ (473.5) Ber. C 81.16 H 5.96 N 2.96

Gef. C 81.30 H 6.04 N 2.97 Mol.-Gew. 474 (osmometr. in Benzol)

4.4-Dideuterio-Derivat **9**: 3.60 g (10.0 mMol) des aus *Triphenylphosphin* und CD_3Br (Firma E. Merck) bereiteten *Trideuteriomethyl-triphenyl-phosphoniumbromids* wurden mit 100 ccm einer 30proz. Suspension von *Natriumamid* in Benzol 20 Stdn. rückflußgekocht. Die über eine Glasfritte G 3 filtrierte Lösung des *Dideuteriomethylen-triphenylphosphorans* lieferte mit 10 mMol **4** 45% **9**, auf Phosphoniumsalz bezogen. Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) ließ kein **6** als Verunreinigung erkennen.

[1.2-Diphenyl-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid (**11**): 900 mg (1.90 mMol) **6** erhitzte man in 15 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser 8 Stdn. auf dem Dampfbad. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt; der Rückstand kristallisierte aus Äther: 590 mg (83%) farbloses, bei 205–210°

²¹) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).

²²) H. J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).

schmelzendes **11**. Aus Methanol Prismen mit Schmp. 227–228° (Lit.¹⁴): 228°, in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit authent. Material¹⁴).

IR (KBr): PO 1179, arom. CH-Wagging 687, 695, 722/cm.

$C_{26}H_{23}OP$ (382.4) Ber. C 81.65 H 6.06

Gef. C 81.38 H 6.10 Mol.-Gew. 376 (osmometr. in Chloroform)

Hydrolyse von 6 in Gegenwart von Benzaldehyd: 600 mg (1.27 mMol) **6** wurden in 5 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser mit 0.3 ccm Benzaldehyd 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 340 mg (70%) **11** aus. Dünnschichtchromatographie des Mutterlaugen-Rückstandes mit Benzol/Äther an Kieselgel (Merck PF₂₅₄₊₃₆₆) erbrachte 42 mg (17%) *C-N-Diphenyl-nitron* (**4**) mit Schmp. 108–110°, identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

Diphenyl-[\beta-anilino-phenäthyl]-phosphinoxid (12)

a) 500 mg (1.06 mMol) **6** kochte man in 10 ccm Xylol 5 Stdn. unter Rückfluß, engte unter 12 Torr ein und rieb den schwarzen, öligen Rückstand mit Äthanol an: 158 mg (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 198–202°. Aus Äthanol/Chloroform Schmp. 204–205°.

$C_{26}H_{24}NOP$ (397.4) Ber. C 78.57 H 6.09 N 3.53

Gef. C 78.13 H 6.38 N 3.76

Mol.-Gew. 397 (osmometr. in Chloroform)

b) 25 ccm einer äther. Lösung von **5** (5.0 mMol) versetzte man bei 20° mit 10 Moläquivv. *Benzyliden-anilin*, gab nach 30 Min. 1 ccm Wasser hinzu, verdampfte das Solvens und kristallisierte aus Äther: 1.81 g (91%) farbloses, bei 213–214° schmelzendes **12**; Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

2-Methyl-3.5.5-tetraphenyl-1.2.5P^V-oxazaphospholidin (14): 2.03 g (15.0 mMol) *N-Methyl-C-phenyl-nitron* wurden mit 24 mMol **5** in 150 ccm Äther 8 Tage bei Raumtemp. unter Stickstoff aufbewahrt. Nichtumgesetztes **5** wurde bei Luftzutritt oxidiert. Aus der Acetonlösung des Eindampfrückstandes kamen langsam 1.02 g (17%) farblose Prismen, Schmp. 134–135° (Aceton).

$C_{27}H_{26}NOP$ (411.5) Ber. C 78.82 H 6.37 N 3.40

Gef. C 79.27 H 6.46 N 3.48

Mol.-Gew. 417 (osmometr. in Chloroform)

Aus dem Rückstand der Mutterlauge ging bei 140–160°/0.001 Torr eine Fraktion über, aus der 25% *Triphenylphosphin* aus äthanol. Lösung isoliert wurden.

Hydrolyse von 14: 500 mg (1.21 mMol) **14** erwärmte man mit 5 ccm Dioxan und 2 ccm Wasser 5 Stdn. auf 100°. Nach Vertreiben des Solvens kristallisierten aus Methanol 195 mg (42%) [*1.2-Diphenyl-äthyl*]-*diphenyl-phosphinoxid* (**11**) mit Schmp. 224–227°; Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

2.2.2-Triphenyl-1.5.6.10b-tetrahydro-2H-1.2.5P^V-oxazaphospholo[3.2-a]isochinolin (15): Man ließ 1.47 g (10.0 mMol) *3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxid* mit 50 ccm einer 0.16 *m* benzol. Lösung von **5** (8.0 mMol) eine Woche bei Raumtemp. reagieren, dekantierte die hellgelbe Lösung von wenig braunem Öl, rotierte das Benzol ab, nahm in heißem Cyclohexan auf und dekantierte die kalte Lösung erneut von braunem Öl. Der Rückstand der Cyclohexanlösung kristallisierte langsam aus Äther und gab in 3 Fraktionen 2.51 g (74%) farbloses **15**; Schmp. 146–147° (Cyclohexan).

³¹P-NMR: In Chloroform +56.4, in Dimethylsulfoxid +59.0 ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): 3 Methylengruppen $m \tau$ 6.3–7.7. Wegen der Ähnlichkeit der 1,10b-Kopplungskonstanten, $J_{cis} = J_{trans} = 6.8$ Hz, tritt 10b-H als Doppeltriplett mit $J_{10b,P} = 18$ Hz auf.

C₂₈H₂₆NOP (423.5) Ber. C 79.41 H 6.19 N 3.31

Gef. C 79.44 H 6.30 N 3.25

Mol.-Gew. 429 (osmometr. in Benzol)

Hydrolyse von 15: Man erhitzte 900 mg (2.12 mMol) **15** mit 15 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser 8 Stdn. auf dem Dampfbad, rotierte das Solvens ab und destillierte unter 0.001 Torr. Bei 130–150° ging *Dihydroisochinolin-N-oxid* über (IR-Vergleich); bei 150–180° folgte eine Fraktion, die aus Äther 355 mg (78%) *Methyl-diphenyl-phosphinoxid* (**17**), Schmp. 108–110° (Lit.¹⁹); 107–110° gab; Misch-Schmp. und IR-Spektrum dienen der Identifizierung mit authent. Präparat²⁰).

Äthanolyse von 15 in Gegenwart von Benzaldehyd: 500 mg (1.18 mMol) **15** kochte man mit 1.0 g Benzaldehyd in 10 ccm Äthanol 2 Stdn.; beim Abkühlen kristallisierten 215 mg (48%) [*1.2-Diphenyl-äthyl*]-*diphenyl-phosphinoxid* (**11**), Schmp. 216–218°; Misch-Schmp., IR-Vergleich. Eindampfen der Mutterlauge und Destillation bei 130–140°/0.001 Torr erbrachte ein gelbes Öl, aus dem mit Äther 42 mg *Dihydroisochinolin-N-oxid* kristallisierten, Schmp. 56–58° (Lit.²³); 56–59°; Misch-Schmp., IR-Vergleich.

Benzyliden-triphenylphosphoran

2.3.4.5.5.5-Hexaphenyl-1.2.5P^V-oxazaphospholidin (19a): 3.35 g (17.0 mMol) **4** erwärmte man in 100 ccm einer 0.17 *m* Benzollösung des *Benzyliden-triphenylphosphorans* (**18a**) 24 Stdn. im 60°-Bad. Nichtumgesetztes **18a** wurde durch Autoxydation zerstört, das Benzol abrotiert. Das aus Äther erhaltene Kristallisat wusch man mit Aceton; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 2.98 g farbloses **19a**, Zers.-P. 144–146°. Aus Aceton Prismen mit Zers.-P. 146–147°. Aus der hochvak.-destillierten Mutterlauge (Fraktion 130–160°/0.001 Torr) gewann man mit Äthanol 0.59 g **4**, Schmp. 105–108°, zurück. Ausb. an **19a** 39%.

¹H-NMR (CDCl₃): 3-H $t \tau$ 5.13, 4-H dd 5.67, $J_{3,4} = J_{3,P} = 6.5$, $J_{4,P} = 10.0$ Hz; 30 arom. H m 2.2–3.2.

C₃₈H₃₂NOP (549.6) Ber. C 83.04 H 5.87 N 2.55

Gef. C 82.93 H 5.81 N 2.25

Mol.-Gew. 539 (osmometr. in Chloroform)

[*2-Anilino-1.2-diphenyl-äthyl*]-*diphenyl-phosphinoxid* (**20a**): Man kochte 180 mg (0.33 mMol) **19a** in 5 ccm Xylol 1 Stde., entfernte das Solvens i. Hochvak. und kristallisierte aus Äthanol 37 mg (24%) farbloses **20a**, Schmp. 228–229° (Chloroform/Äthanol).

IR (KBr): N–H 3325, PO 1178/cm.

C₃₂H₂₈NOP (473.5) Ber. C 81.16 H 5.96 N 2.96

Gef. C 81.16 H 5.91 N 3.40

Mol.-Gew. 471 (osmometr. in Chloroform)

1.2.2.2-Tetraphenyl-1.5.6.10b-tetrahydro-2H-1.2.5P^V-oxazaphosphol[3.2-a]isochinolin (16): 1.47 g (10.0 mMol) *Dihydroisochinolin-N-oxid* kochte man mit 15 mMol **18a** in 75 ccm Benzol 3 Tage unter Rückfluß. Überschüss. **18a** wurde an der Luft zerstört, Benzol abrotiert, der Rückstand mit Äther digeriert. Aus der kristallinen Substanz entfernte man *Triphenylphosphinoxid* durch Waschen mit Methanol. Man erhielt 430 mg **16** und aus der eingeeengten

²³) E. Schmitz, Chem. Ber. **91**, 1488 (1958).

Mutterlauge weitere 645 mg, zusammen 81% (bez. auf verbrauchtes Nitron); aus Essigester farblose Prismen, Zers.-P. 150°. Aus der hochvak.-destillierten Mutterlauge gewann man 1.08 g *Dihydroisochinolin-N-oxid*, Schmp. 55–57° (Misch-Schmp.) zurück.

IR (KBr) von **16**: 10b-C—H 2770, wohl die von *Bohlmann*²⁴⁾ für das 9a-H von Chinolizidinen gefundene Bande. Aromatenbande 1597 sehr schwach; arom. CH-Wagging 694, 748, 754/cm.

³¹P-NMR (CDCl₃): +50.9 ppm.

C₃₄H₃₀NOP (499.6) Ber. C 81.74 H 6.05 N 2.80

Gef. C 81.80 H 6.11 N 2.71 Mol.-Gew. 503 (osmometr. in Benzol)

Isopropyliden-triphenylphosphoran

4.4-Dimethyl-2.3.5.5-pentaphenyl-1.2.5P^V-oxazaphospholidin (**19b**): 2.17 g (11.0 mMol) **4** ließ man 30 Min. mit 100 ccm 0.12 *m* äther. *Isopropyliden-triphenylphosphoran* (**18b**) bei 20° reagieren. Die blaßrote Lösung wurde an der Luft entfärbt, vom Solvens befreit und mit Äther behandelt: 1.05 g in 2 Fraktionen, Zers.-P. 132–135°. Aus Aceton farbloses *Addukt* **19b** mit Zers.-P. 142–143°. Aus dem Mutterlaugeanteil gewann man durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (2 mm, Merck PF₂₅₄₊₃₆₆) mit Benzol/Äther weitere 0.18 g **19b** sowie 0.43 g (15%) *Triphenylphosphin* (Misch-Schmp., IR). Ausb. an **19b** 22%.

¹H-NMR (CDCl₃): 3-H s τ 5.01, 4-CH₃ (A) d 8.37 mit *J* = 18 Hz, 4-CH₃ (B) d 9.09 mit *J* = 21 Hz, 25 arom. H m 2.2–3.8.

C₃₄H₃₂NOP (501.6) Ber. C 81.41 H 6.43 N 2.79

Gef. C 81.72 H 6.42 N 2.67 Mol.-Gew. 517 (osmometr. in Benzol)

[2-Anilino-1.1-dimethyl-2-phenyl-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid (**20b**)

a) Man kochte 1.00 g (1.99 mMol) **19b** 3 Stdn. in 10 ccm Dioxan und 3 ccm *Wasser*, engte ein und löste in heißem Äthanol. Beim Aufbewahren im Kühlschrank fielen 420 mg (49%) farbloses **20b**, Schmp. 178–190°; 3 mal aus Äthanol umgelöst, Schmp. 217–219°.

IR (KBr): N—H 3315, Benzolbande 1603 (st), PO 1154/cm (st).

¹H-NMR (CDCl₃): tert. CH d (breit durch NH-Kopplung und N-Quadrupolmoment) τ 5.84 mit *J*_{H,P} = 7.0 Hz; 2 CH₃ d 8.69 mit *J* = 14 Hz und 8.89 mit *J* = 16 Hz; 20 arom. H m 1.8–3.8.

C₂₈H₂₈NOP (425.5) Ber. C 79.03 H 6.63 N 3.29

Gef. C 79.58 H 6.60 N 2.96

Mol.-Gew. 446 (osmometr. in Chloroform)

b) 600 mg (1.20 mMol) **19b** wurden kurz i. Hochvak. auf 150° (über den Zers.-P.) erhitzt. Anreiben der Schmelze mit Äthanol ergab 273 mg (54%) farblose Kristalle; Schmp. 205–208° (Äthanol). Enthält schwer entfernbare Verunreinigung; Misch-Schmp. ohne Depression, IR-Identität.

c) 10 g (55 mMol) *Benzyliden-anilin* löste man in 50 ccm 0.12 *m* äther. **18b** (6.0 mMol), gab nach 30 Min. wenig Wasser hinzu und befreite vom Solvens. Aus Äthanol 110 mg (4%) farblose Kristalle, IR-identisch mit **20b**.

²⁴⁾ *F. Bohlmann*, Chem. Ber. **91**, 2157 (1958).