

Rolf Huisgen und Jochen Wulff¹⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, LI²⁾

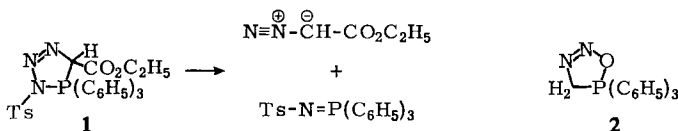
Die Anlagerung der Nitriloxide an Methylenphosphorane³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 13. September 1968)

Benzonitriloxid und sein 2.4.6-Trimethyl-Derivat lagern sich an Methylen-triphenylphosphoran zu 4.5-Dihydro-1.2.5P^V-oxazaphospholen an, die bei 140° in Triphenylphosphinoxid und *N*-Aryl-ketenimin bzw. 2-Aryl-azirin zerfallen. Analoge Addukte an Benzyliden- und Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran erleiden schon bei 20° die Spaltung in Phosphinoxid und Ketenimine; die letzteren liefern mit einer zweiten Molekel der Methylenphosphorane gelbe Addukte, deren Konstitution geklärt wird.

Wir berichteten jüngst über 1.3-Cycloadditionen der Azomethin-oxide (Nitrone) an Methylenphosphorane⁴⁾; die Nitrone gehören zur Klasse der 1.3-Dipole, die in der Sextett-Schreibweise keine Doppelbindung mehr besitzen⁵⁾. Die Cycloaddukte von 1.3-Dipolen „mit Doppelbindung“ — hierher gehören die Nitrilium- und Diazoniumbetaine — mit Methylenphosphoranen ließen andersartige Stabilisierungen voraussehen. Es gibt nur wenige einschlägige Untersuchungen. Nach *Harvey*⁶⁾ unterliegt das nicht isolierbare Addukt **1** aus Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran und Tosylazid einer spontanen 1.3-Dipolaren Eliminierung zu 70% Äthyl-diazoacetat und 80% Tosylimino-triphenylphosphoran. Auch die Bildung von wenig Diazomethan aus Methylen-triphenylphosphoran und Distickstoffoxid⁷⁾ könnte über das Cycloaddukt **2** erfolgen. Die Umsetzungen des Benzyliden-triphenylphosphorans mit Phenylazid⁸⁾ oder Phenyl diazomethan⁹⁾ scheinen nicht über Cycloaddukte stattzufinden.



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

²⁾ L. Mitteil.: *R. Huisgen, H. Hauck, H. Seidl* und *M. Burger*, Chem. Ber. **102**, 1117 (1969).

³⁾ Nach Vereinbarung mit Herrn Prof. *H. J. Bestmann*, Universität Erlangen-Nürnberg, veröffentlichen wir unsere unabhängig ausgeführten Arbeiten gleichzeitig.

⁴⁾ *R. Huisgen* und *J. Wulff*, Chem. Ber. **102**, 746 (1969).

⁵⁾ Systematik der 1.3-Dipole: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **73**, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).

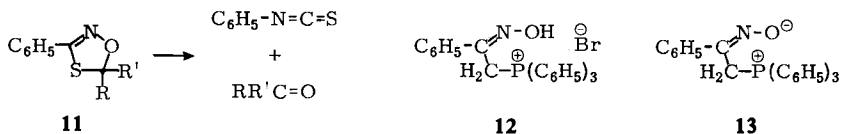
⁶⁾ *G. R. Harvey*, J. org. Chemistry **31**, 1587 (1966).

⁷⁾ *W. Rundel*, Angew. Chem. **76**, 603 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 655 (1964).

⁸⁾ *H. Hoffmann*, Chem. Ber. **95**, 2563 (1962).

⁹⁾ *G. Wittig* und *M. Schlosser*, Tetrahedron [London] **18**, 1023 (1962).

Die Bildung von **9** schließt eine Wanderung des Phenyls vom Kohlenstoff an den Stickstoff ein, die wohl zeitlich mit der Fragmentierung des 5gliedrigen Ringes gekoppelt ist. Diesem Typ der Spaltung begegneten wir u.a. bei den Nitriloxid-Addukten an CS-Doppelbindungen¹⁶⁾; die 1.4.2-Oxathiazole **11** zerfielen glatt in Isothiocyanate und Carbonylverbindungen, ohne daß eine Thioketo-azen-Zwischenstufe nachweisbar war.



Die italienischen Autoren¹²⁾ nahmen die Reaktion von **3** mit **5** — aus dem Phosphoniumbromid in situ freigesetzt — in Dimethylsulfoxid vor. Sie isolierten nicht das Cycloaddukt **6**, sondern zu 40% das Phosphoniumsalz **12**; sie beobachteten, daß **12** mit Base in **6** übergeht und der phosphorhaltige Heterocyclus mit HBr wieder zu **12** geöffnet wird. Daneben traten 10% 5-Anilino-3-phenyl-isoxazol auf, das vielleicht aus dem Ketenimin **9** durch erneute 1.3-Dipolare Cycloaddition des Benzonitriloxids entstanden ist. Die gleiche Cyclisierung **12** → **6** wurde jüngst auch von *Masaki, Fukui* und *Ohta*¹⁷⁾ beschrieben, die **12** aus ω -Bromacetophenon-oxim und Triphenylphosphin bereiteten. Sie ließen die Frage offen, ob es sich beim Dehydrobromierungsprodukt um das offenkettige Zwitterion **13** oder die cyclische Verbindung **6** handelt.

Bestmann und *Kunstmann*¹¹⁾ sprachen das Addukt aus **3** und Isopropyliden-triphenylphosphoran als Phosphonium-betaïn entsprechend **13** an. Einen klaren Beweis zugunsten der Oxazaphosphol-Struktur **6** erbrachten wir mit der ³¹P-Kernresonanz. Die ³¹P-Signale von **6** und **7** traten bei +37.0 bzw. +39.4 ppm (Chloroform) auf. Entsprechende hohe positive $\delta^{31}\text{P}$ -Werte — Phosphonium-Ionen zeigen negative — sicherten kürzlich auch die Nitron-Addukte der Methylene phosphorane als cyclische Abkömmlinge pentavalenten Phosphors⁴⁾. Die früheren Literaturhinweise zu ³¹P^V-Verschiebungen seien um ein Pentaarylphosphoran mit gar +85 ppm ergänzt¹⁸⁾. Für eine Tautomerie von **6** mit **13** fehlen derzeit experimentelle Anhaltspunkte; der basen- bzw. säureinduzierte Übergang **12** ⇌ **6** bedarf einer solchen Tautomerie nicht.

B. Benzyliden-triphenylphosphoran

Bei den Reaktionen der Nitriloxide **3** und **4** mit Benzyliden-triphenylphosphoran in Benzol ließen sich die Cycloaddukte **14** nicht fassen. Die rote Farbe des Phosphorans verschwand rasch; zwei Äquivalente davon werden für die Bildung der gelben, luftbeständigen Phosphorane **17** und **18** benötigt, die mit 75- bzw. 87proz. Ausbeute isoliert wurden. Wahrscheinlich erleidet das intermediäre Cycloaddukt **14** schon bei 20° die Spaltung in die *N*-substituierten Phenylketenimine **15** und Triphenylphosphin-oxid; letzteres wurde zu 97 bzw. 91% gefaßt. In einer Folgereaktion acyliert **15** eine zweite Molekel des Benzyliden-triphenylphosphorans zu **17** bzw. **18**.

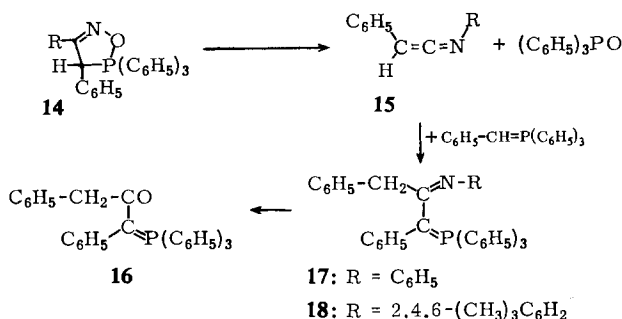
Die wirksame Mesomerie mit der zwitterionischen Grenzformel verleiht der C=N-Bindung in **17** und **18** partiellen Einfachbindungscharakter; die intensiven

¹⁶⁾ R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser, *Angew. Chem.* **73**, 656 (1961).

¹⁷⁾ M. Masaki, K. Fukui und M. Ohta, *J. org. Chemistry* **32**, 3564 (1967).

¹⁸⁾ D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **98**, 576 (1965).

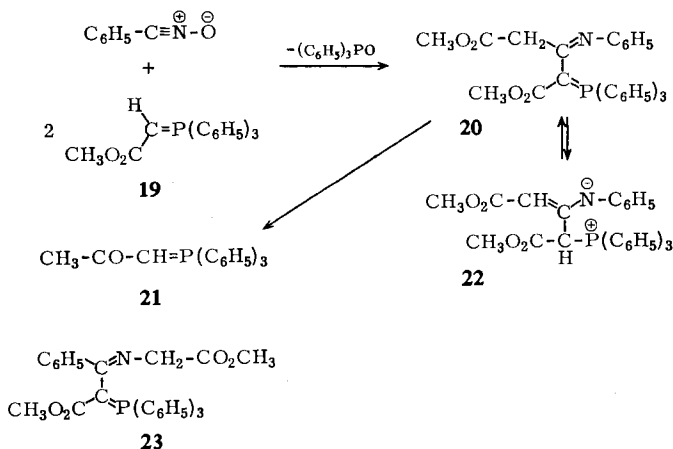
IR-Absorptionen treten bei 1534 bzw. 1533/cm auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erscheint das Singulett der äquivalenten Methylenprotonen bei τ 6.34 bzw. 6.57. Die ^{31}P -Verschiebung von -11.0 ppm bzw. -11.7 ppm (Chloroform) liegt in dem für Methylenphosphorane typischen Bereich^{19, 20}. Die Hydrolyse von **17** mit Eisessig/konz. Salzsäure ergab das stabile Carbonyl-methylenphosphoran **16**, das aus Phenylacetylchlorid und Benzyliden-triphenylphosphoran nach bekannten Vorbildern²¹) synthetisiert wurde.



Auch langsames Zugeben des Benzyliden-triphenylphosphorans zu fünf Äquivalenten **3** in Benzol gestattete die Isolierung des Ketenimins **15** nicht; dessen Folgereaktion mit dem Phosphoran ist offensichtlich schneller als die des überschüssigen Nitriloxids.

C. Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran

Die Umsetzung mit Benzonitriloxid in Benzol bei 20° vollzog sich unter Verbrauch von 2 Äquivalenten des Methylenphosphorans **19** und Bildung von 98% **20** neben 88% Triphenylphosphinoxid. Die Vermutung eines dem eben beschriebenen analogen Ablaufs bestätigte sich. Das ^{31}P -Signal bei -17 ppm befindet sich mit der Struktur



¹⁹) A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2790 (1963).

²⁰) S. O. Grim, W. McFarlane und T. J. Marks, Chem. Commun. **1967**, 1191.

²¹) H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).

20 im Einklang. Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) trat die C=N-Valenzschwingung bei 1586/cm auf. Von den beiden Estercarbonyl-Absorptionen bei 1724 und 1639/cm wies die letztere auf eine kräftige elektronenliefernde Konjugation, wie sie für die untere Estergruppe der Formel **20** dank der Beteiligung der Phosphonium-betain-Grenzformel zu erwarten ist. Die energische salzsaure Hydrolyse von **20** ergab unter Verlust von zwei Moll. Kohlendioxid das bekannte Acetylmethylen-triphenylphosphoran (**21**)²². Unvereinbar sind diese Fakten mit der Formel **23**, die *Bestmann* und *Kunstmann*¹¹ für die auch von ihnen erhaltene Verbindung vorschlugen.

Die Deutung des ¹H-NMR-Spektrums von **20** bereitete sowohl dem Erlanger als auch dem Münchener Arbeitskreis Kopfzerbrechen. Das 60 MHz-Spektrum in CDCl₃ weist 4 Signale unterschiedlicher Intensität im Gebiet der Estermethylgruppen auf; die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit stützen den Schluß, daß mindestens drei Formen im Tautomerie- oder Konformationsgleichgewicht vorliegen. Wir nahmen eine Tautomerie mit **22** an¹⁰, das bezüglich der CC-Doppelbindung in geometrischen Isomeren auftreten kann. In Erlangen ausgeführte Deuterierungsversuche ergaben, daß sich eine Enamin-Form, in *cis-trans*-Isomeren vorliegend, mit **20** im Gleichgewicht befindet²³. Im Kristall findet man allein die Azomethin-Form **20**.

Die Isolierung der Cycloaddukte **6** und **7** macht es sehr wahrscheinlich, daß sich die Nitriloxide auch mit Benzyliden- und Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran zunächst zu analogen Cycloaddukten vereinigen. Lediglich die Folge-reaktion, die Fragmentierung, ist bei letzteren rascher; warum hier die Phenylwanderung unter Bildung des Ketenimins dem Azirin-Ringschluß ganz den Rang abläuft, bleibt noch offen. Dies gilt auch für den Mechanismus der Bildung der Dihydro-1.2.5P^V-oxazaphosphole. Der zweistufige Weg über eine Phosphonium-betain-Zwischenstufe läßt die gleiche Additionsrichtung erwarten wie die einstufige Mehrzentren-Cycloaddition (vgl. l. c.⁴⁾). Mechanistische Untersuchungen stehen noch aus.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sprechen wir unseren Dank für Förderung aus. Wir danken Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Mikroanalysen und Herrn *H. Huber* für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren. Die für die Strukturfrage so bedeutsamen ³¹P-Messungen wurden von Herrn Dr. *H. Brecht*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Methylen- und *Benzyliden-triphenylphosphoran* wurden aus den Phosphoniumsalzen mit Natriumamid in Benzol oder Äther freigesetzt^{24,25}; *Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran* siehe l. c.²⁶.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. IR-Spektren: Leitz-Spektrophotometer, Modell III.

²² *R. Ramirez* und *S. Dershowitz*, *J. org. Chemistry* **22**, 41 (1957).

²³ Dissertat. *R. Kunstmann*, S. 82, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

²⁴ *G. Wittig*, *H. Eggers* und *P. Duffner*, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 10 (1958).

²⁵ *H. J. Bestmann* und *H. Schulz*, *Liebigs Ann. Chem.* **674**, 11 (1964).

²⁶ *O. Isler*, *H. Gutmann*, *M. Montavon*, *R. Rüegg*, *G. Ryser* und *P. Zeller*, *Helv. chim. Acta* **40**, 1242 (1957).

Methylen-triphenylphosphoran

3.5.5.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro-1.2.5P^V-oxazaphosphol (**6**): Der im -30° -Bad gerührten Lösung von 3.02 g (19.4 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid*²⁷⁾ in 200 ccm trockenem Benzol und 50 ccm Toluol setzte man 4.0 g (39.4 mMol) *Triäthylamin* zu. Nach 30 Min. saugte man vom *Triäthylammoniumchlorid* ab und ließ die gekühlte Lösung des freigesetzten *Benzonitriloxids* (**3**) in die gerührte Lösung von 8.3 mMol *Methylen-triphenylphosphoran* (**5**) in 50 ccm Benzol unter Stickstoff in 5 Min. einfließen; die zunächst gelbe **5**-Lösung färbte sich dunkelbraun und hellte sich später wieder auf. Das Solvens wurde bei 50° i. Vak. im Rotationsverdampfer entfernt. Aus Methanol kristallisierten 1.54 g mit Zers.-P. $128-129^{\circ}$, aus der Mutterlauge weitere 0.54 g, zusammen 64%. Farblose klare Rhomboeder aus Methanol mit Zers.-P. $129-130^{\circ}$ (Lit.: $129-130^{\circ}$ ¹²⁾, 131° ¹⁷⁾).

In einem zweiten Versuch tropften wir der benzolischen Lösung von 2 Moläquivv. **5** das *Benzhydroximsäurechlorid* in Benzol zu; die gleiche Aufarbeitung erbrachte 66% **6**.

IR (KBr): Aromatenbanden 1600, 1589, 1580 (alle schwach), 1483 (mittel); arom. CH-Wagging 693, 736, 747, 758/cm.

³¹P-NMR, mit Varian HR-100 gemessen und auf 85proz. Phosphorsäure als äußeren Standard bezogen: In $\text{CHCl}_3 + 37.0$, in Dimethylsulfoxid $+37.2$ ppm. Diese fehlende Lösungsmittelabhängigkeit spricht gegen ein Lösungsgleichgewicht von **6** mit **13**.

¹H-NMR (CDCl_3): CH_2 d τ 6.60 mit $J_{4P} = 11.8$ Hz; 20 arom. H m 2.3–2.9.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NOP}$ (395.4) Ber. C 78.96 H 5.61 N 3.54

Gef. C 79.05 H 5.70 N 3.50 Mol.-Gew. 391 (osmometr. in Benzol)

Thermolyse von 6

a) 1.50 g (3.8 mMol) **6** erhitzte man im Mikrokölbchen unter 0.01 Torr im 140° -Bad. Nach heftiger Zersetzung sammelte sich in einer mit flüss. Luft gekühlten Vorlage ein luftempfindliches Kondensat, das neben **8** etwas **9** enthielt, das sich durch die IR-Bande (Film) bei 2028/cm verriet; für Dimethylketen-*p*-tolylimin wurde 2020/cm angegeben²⁸⁾. Aus dem Rückstand wurde *Triphenylphosphinoxid* in guter Ausb. isoliert. Am nächsten Tag ergab die erneute Destillation 169 mg (38%) *2-Phenyl-azirin* (**8**) als farbloses Öl mit $\text{Sdp.}_{11} 80^{\circ}$ (Bad), IR-identisch mit authent. Präparat¹⁵⁾.

IR (Film): C—H 3030 (aromat.), 2880 und 2970 (aliph.); C=N 1739 (stark, $1742^{29)$); 973 (stark) vielleicht C—N; arom. CH-Wagging 687, 760/cm.

NMR (CCl_4): CH_2 s τ 8.35, 5 arom. H m 2.05–2.8.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ (117.1) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.36 H 6.32 N 11.55

b) Zum Nachweis des *N-Phenyl-ketenimins* (**9**) rührte man 2.00 g (5.07 mMol) **6** portionsweise in 15 ccm auf 140° erhitztes *Anilin* ein. Nach 15 Min. zog man das *Anilin* i. Hochvak. ab. Beim Digerieren des braunen öligen Rückstandes mit Äther kristallisierten 945 mg *Triphenylphosphinoxid* mit Schmp. $155-156^{\circ}$, identifiziert durch IR- und Misch-Schmp. Die äther. Mutterlauge wurde mit 3 mal 5 ccm *2n HCl* ausgeschüttelt; Aufarbeiten des sauren Auszugs mit *2n NaOH* und Äther ergab als Rückstand der organ. Phase 362 mg (34%) *N,N'-Diphenyl-acetamidin* (**10**), aus Äthanol Schmp. $126-127^{\circ}$ (Lit.³⁰⁾: $131-132^{\circ}$); IR-Vergleich und Mischprobe dienten der Identifizierung. Aus der Mutterlauge weitere 158 mg *Triphenylphosphinoxid*, zusammen 78%.

IR (KBr) von **10**: C=N 1631 (stark), C_6H_5 -Banden 1491 und 1588 (stark); 1536/cm (stark).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (210.3) Ber. C 79.96 H 6.71 N 13.32 Gef. C 80.56 H 6.71 N 13.28

²⁷⁾ A. Werner und H. Buss, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2193 (1894).

²⁸⁾ C. L. Stevens und J. C. French, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4398 (1954).

²⁹⁾ G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4483 (1961).

³⁰⁾ R. Biedermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 539 (1874).

5.5.5-Triphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.5^P-oxazaphosphol (7): 1.61 g (10.0 mMol) 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid (4)¹⁴ in 30 ccm absol. Äther ließ man in 1 Stde. unter Rühren in 50 ccm 0.24 *m* äther. 5 (12 mMol) eintropfen, wobei sich ein blaßgelber Niederschlag ausschied; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 3.30 g (76%) mit Zers.-P. 109–111°. Umlösen aus Aceton gab farblose Prismen mit Zers.-P. 110–111°.

NMR (CDCl₃): 3 CH₃ s (verbreitert) τ 7.77, CH₂ d 6.74 mit $J_{4P} = 10.8$ Hz; die beiden Kernprotonen des Trimethylphenyls sind als s 3.17 von den 15 Phenylprotonen m 2.3–2.8 getrennt.

C₂₉H₂₈NOP (437.5) Ber. C 79.61 H 6.45 N 3.21
 Gef. C 79.59 H 6.34 N 3.31
 Mol.-Gew. 450 (osmometr. in Chloroform)

Die Thermolyse von 7 bei 130–140° i. Hochvak. führte zu einem Destillat, das lediglich IR-spektral (Film) untersucht wurde. Die Bande des kumulierten Systems in *N*-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-ketenimin trat bei 2028 und die C=N-Schwingung des 2-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-azirins bei 1688/cm auf.

Benzyliden-triphenylphosphoran

[2-Phenylimino-1.3-diphenyl-propyliden]-triphenylphosphoran (17): In 25 ccm 0.176 *m* Benzyliden-triphenylphosphoran (4.40 mMol) in Benzol, im 60°-Bad gerührt, tropfte man unter Schutzgas die benzol. Lösung von 2.2 mMol Benzhydroximsäurechlorid, wobei die rote Phosphoran-Lösung nach Blaßgelb umschlug. Man saugte von 835 mg (2.15 mMol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid mit Schmp. 284–286° (Mischprobe ohne Depression) ab. Nach Verdampfen des Benzols unter 12 Torr wurde in 4 ccm Äthanol aufgenommen: 385 mg leuchtendgelbe derbe Prismen mit Zers.-P. 199–201°; aus der Mutterlauge weitere 62 mg, zusammen 75% (von 1.10 mMol) 17. Der Eindampfrückstand der äthanol. Mutterlauge kristallisierte aus Äther: 97% Triphenylphosphinoxid, Schmp. 154–156°. Aus Benzol/Essigester umgelöst, zeigte 17 Zers.-P. 209–211°.

C₃₉H₃₂NP (545.6) Ber. C 85.85 H 5.91 N 2.57
 Gef. C 85.73 H 6.01 N 2.71 Mol.-Gew. 550 (osmometr. in Benzol)

Saure Hydrolyse von 17: 500 mg 17 wurden in 7 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. rückflußgekocht. Man goß in Wasser ein, brachte mit Natronlauge auf pH 6 und zog mit Äther aus. Aus der auf 1 ccm eingeengten organ. Phase kristallisierten 223 mg (52%) [2-Oxo-1.3-diphenyl-propyliden]-triphenylphosphoran (16); aus Essigester farblose Spieße mit Zers.-P. 192–193°.

IR (KBr): C=O 1530; arom. CH-Wagging 693, 714, 745, 761 und 773/cm.

NMR (CDCl₃): CH₂ s τ 6.45.

C₃₃H₂₇OP (470.5) Ber. C 84.24 H 5.79 Gef. C 84.18 H 5.72

Die wäßr. Phase machte man mit 2*n* NaOH alkalisch, ätherte aus und charakterisierte das Anilin als Acetanilid: 47 mg (38%) mit Schmp. 112–114°.

Unabhängige Synthese von 16: Man ließ 400 mg (2.59 mMol) Phenylessigsäurechlorid in 10 ccm Benzol in 25 ccm 0.17 *m* benzol. Benzyliden-triphenylphosphoran (4.25 mMol) einfließen (Entfärbung), filtrierte vom Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und erhielt aus Äther 405 mg farbloses 16, Zers.-P. 186–189°; Identifizierung durch Mischprobe und IR-Vergleich.

[2-(2.4.6-Trimethyl-phenylimino)-1.3-diphenyl-propyliden]-triphenylphosphoran (**18**): Nach Zusatz von 1.61 g (10.0 mMol) **4** zu 100 ccm 0.20 *m* Benzol. Benzyliden-triphenylphosphoran (20 mMol) unter Stickstoff trat in 30 Min. bei Raumtemp. Entfärbung ein. Das Benzol wurde abrotiert; aus dem öligen Rückstand kristallisierten mit 15 ccm Äther 2.53 g (91%) Triphenylphosphinoxid; Misch-Schmp., IR-Vergleich. Nach Abdampfen des Äthers kamen aus Äthanol 5.11 g (87%) intensiv gelbe Prismen mit Zers.-P. 190–193°; aus Äthanol umgelöst Zers.-P. 194–195°.

NMR (CDCl₃): 2 CH₃ s τ 8.61, 1 CH₃ s 7.89, CH₂ s 6.57.

C₄₂H₃₈NP (587.7) Ber. C 85.83 H 6.52 N 2.38

Gef. C 86.23 H 6.51 N 2.66 Mol.-Gew. 592 (osmometr. in Benzol)

Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran

[2-Phenylimino-1.3-bis-methoxycarbonyl-propyliden]-triphenylphosphoran (**20**): Der Lösung von 5.07 g (15.2 mMol) **19** und 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin in 100 ccm Benzol tropfte man 1.20 g (7.7 mMol) Benzhydroximsäurechlorid in 50 ccm Benzol bei 20° in 1 Stde. zu. Man filtrierte 1.00 g (95%) Triäthylammoniumchlorid, rotierte das Solvens ab und nahm in 8 ccm Äthanol auf: 3.41 g mit Zers.-P. 194–197°; aus der Mutterlauge weitere 0.38 g, zusammen 98%. Aus Chloroform/Äthanol kamen derbe farblose Quader mit Zers.-P. 204–205°.

NMR (CDCl₃): Die Hauptkomponente **20** zeigt 2 O–CH₃ s τ 6.27 und 6.85 und CH₂ d 6.30 mit *J* ≈ 1 Hz. Dem bzw. den Tautomeren sind 2 O–CH₃ s 6.42 und 6.56 sowie Vinyl-H d 5.17 mit *J* = 2.0 Hz zuzuordnen.

C₃₁H₂₈NO₄P (509.5) Ber. C 73.07 H 5.53 N 2.75

Gef. C 73.25 H 5.26 N 3.01

Mol.-Gew. 501 (osmometr. in Chloroform)

Aus dem Rückstand der äthanol. Mutterlauge kristallisierten beim Anreiben mit Äther 1.12 g Triphenylphosphinoxid mit Schmp. 153–155°. Eindampfen der Mutterlauge und Destillation bei 180–220°/0.001 Torr lieferten weitere 0.74 g, zusammen 88% (Mischprobe).

Hydrolyse von **20**: Man erhitzte 1.00 g **20** mit 7 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Dampfbad, entfernte die Hauptmenge der Säure am Rotationsverdampfer, nahm in Wasser auf, machte alkalisch, ätherte aus und gewann aus dem Äther 176 mg (27%) farbloses Acetylmethylen-triphenylphosphoran (**21**) mit Zers.-P. 198–202°; identisch in Mischprobe und IR mit authent. Präparat (Lit.²²): 205–206°.

[432/68]