

Rolf Huisgen und Jochen Wulff¹⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, LII²⁾

Umsetzungen von 1.3-Dipolen mit Iminophosphoranen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Dezember 1968)

■

Benzonitriloxid liefert mit Phenylimino-phosphoranen Diphenylcarbodiimid und das betreffende Phosphinoxid; das 1.3-Cycloaddukt fragmentiert also unter C→N-Phenylwanderung. Der Bildungsweg des 3.4-Diphenyl-1.2.4-oxadiazolon-(5)-anils als Nebenprodukt wird erörtert. Bei Verwendung unterschiedlich substituierter Phenyle in den Komponenten tritt eine zusätzliche Austauschreaktion zwischen Carbodiimid und Iminophosphoran über ein 2+2-Cycloaddukt zutage. — Das Addukt aus *N*-Phenyl-*C*-benzoyl-nitron und Phenylimino-triäthylphosphoran eliminiert Phosphinoxid zu *N,N'*-Diphenyl-*N*-benzoyl-formamidin. — Das *N*-[4-Nitro-phenyl]-*C*-[4-methoxy-phenyl]-nitrilimin tritt mit Phenylimino-phosphoranen zu offenkettigen Phosphoniumbetainen zusammen, während das Imino-triphenylphosphoran von Diphenylnitrilimin zu **26** acyliert wird. Diphenylnitrilimin und [4-Methoxy-phenylimino]-triphenylphosphoran ergeben ein schwarzgrünes, kristallines N-Radikal, das 7-Methoxy-1.3-diphenyl-1.2.4-benzotriazinyl (**30**).

■

Iminophosphorane stehen in der dipolarophilen Aktivität hinter den Methylenphosphoranen zurück. Während die letzteren in günstigen Fällen sogar die Isolierung von Nitriloxid- und Nitron-Cycloaddukten erlaubten, sind bei den Iminophosphoranen nur Folgeprodukte zu fassen.

A. Nitriloxide³⁾

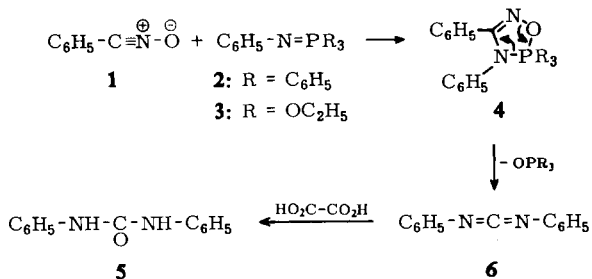
Benzonitriloxid (**1**), das aus Benzhydroximsäurechlorid durch HCl-Abspaltung mit Triäthylamin erzeugt wurde, reagierte in siedendem Benzol in situ mit Phenylimino-triphenylphosphoran (**2**). Die Isolierung von 83% Triphenylphosphinoxid — der Austausch der N- gegen die O-Funktion am Phosphor ist wohl letztlich für die Triebkraft der Reaktion verantwortlich — zeigte einen Zerfall des Cycloaddukts **4** an. Im Hochvakuumdestillat weist die IR-Bande um 2120/cm auf Diphenylcarbodiimid (**6**). Die Labilität und die schwierige Reinheitskontrolle des Carbodiimids veranlaßten uns, **6** mit Oxalsäure⁴⁾ in heißem Dioxan quantitativ in *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (**5**) überzuführen; man isolierte 66% **5**.

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

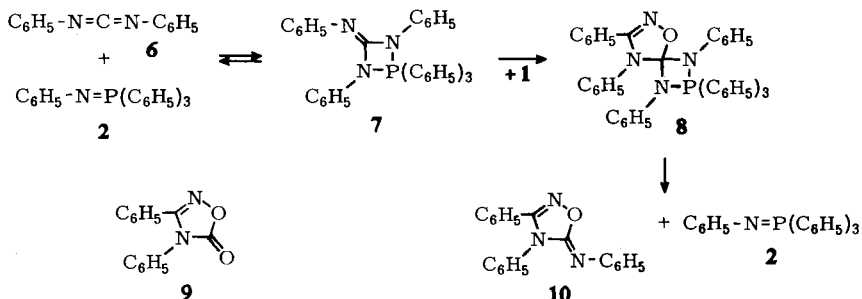
²⁾ LI. Mitteil.: *R. Huisgen* und *J. Wulff*, Chem. Ber. **102**, 1833 (1969).

³⁾ Vorläuf. Mitteil.: *R. Huisgen* und *J. Wulff*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 921.

⁴⁾ *F. Zetzsche* und *A. Fredrich*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 363 (1939).



Die Spaltung des hypothetischen 1.2.4.5P^V-Oxadiazaphosphols **4** in Phosphinoxid und Diphenylcarbodiimid ist analog derjenigen, die sich beim Erhitzen des kristallisierten Benzonitriloxid-Addukts des Methylene-triphenylphosphorans vollzieht²⁾ und zu *N*-Phenyl-ketenimin neben Triphenylphosphinoxid führt. In beiden Fällen ist die Fragmentierung des Ringes mit 1.2-Phenylwanderung verbunden. Setzte man Phenylimino-triäthoxyphosphoran (**3**) mit **1** in Äther bei Raumtemperatur um, gelangte man entsprechend unter Eliminierung von Triäthylphosphat zu 76% Diphenylcarbodiimid, wiederum als **5** bestimmt.

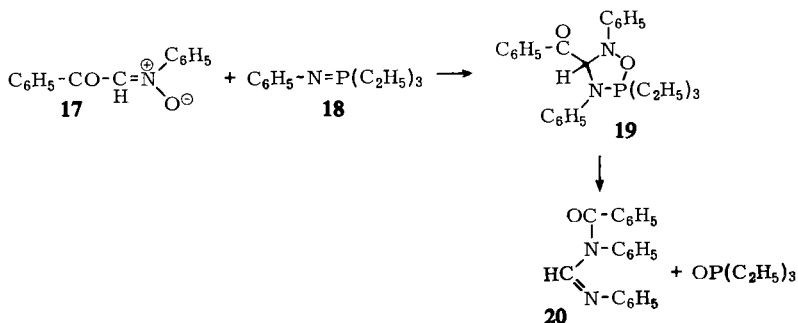


Daneben erhielt man bei der Reaktion von **1** mit **2** zu 8% 3.4-Diphenyl-1.2.4-oxadiazolon-(5)-anil (**10**), das bei der salzsauren Hydrolyse in **9** überging; beide Präparate wurden identifiziert. Der naheliegende Verdacht, daß **10** der 1.3-Dipolaren Cycloaddition überschüssigen Nitriloxids an das gebildete Carbodiimid **6** entstamme, trifft anscheinend nicht zu. Diphenylcarbodiimid reagierte bei -30° nicht mit Benzonitriloxid. Erst als man 0.3 Äquiv. **2** zusetzte, wurden 22% des Addukts **10** gebildet und als **9** isoliert. Vorstehendes Formelschema trägt der Katalyse der **10**-Bildung aus **1** und **6** durch Phenylimino-triphenylphosphoran (**2**) Rechnung. Danach nimmt nicht das Carbodiimid, sondern die semicyclische CN-Doppelbindung seines **2**-Addukts **7** das Benzonitriloxid auf; **8** spaltet alsdann den Katalysator **2** wieder ab. Aus der Reaktion des Diphenylcarbodiimids mit Diphenylnitrilimin gehen 1 : 2-Addukte vom Spirantyp hervor⁵⁾; dies macht eine überlegene dipolarophile Aktivität der CN-Doppelbindung des Carbodiimid-Monoaddukts wahrscheinlich.

⁵⁾ R. Huisgen, R. Grashey, R. Kunz, G. Wallbillich und E. Aufderhaar, Chem. Ber. **98**, 2174 (1965).

B. *N*-Phenyl-*C*-benzoyl-nitron

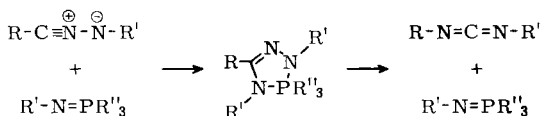
Einfache aromatische Nitrone setzen sich nicht mehr mit Iminophosphoranen um, doch gelang die Reaktion mit dem reaktiven *N*-Phenyl-*C*-benzoyl-nitron (**17**), das sich 100mal rascher an Äthylcrotonat addiert als *C,N*-Diphenyl-nitron¹¹⁾. Mit Phenylimino-triäthylphosphoran (**18**) reagierte **17** in Äther bei Raumtemperatur. Neben 90% Triäthylphosphinoxid ließen sich 46% *N,N'*-Diphenyl-*N*-benzoyl-formamidin (**20**) fassen. Die saure Hydrolyse von **20** ergab Benzanilid. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) trat das tert. Proton bei τ 0.99 auf. Die infrarote Amid-I-Bande bei 1653 und die Amidin-Schwingung bei 1623/cm befinden sich im Einklang mit **20**.



Die Eliminierung des Phosphinoxids aus dem hypothetischen Oxadiazaphospholidin **19** ist mit 1.2-Benzoylwanderung verbunden.

C. Nitrilimine

Falls es zur Cycloaddition an Iminophosphorane kommt, wäre eine Fragmentierung in Carbodiimid und ein neues Iminophosphoran zu erwarten. Mit gleichen Resten R' am Nitrilimin- und am Iminophosphoran-Stickstoff würde das auf eine Iminophosphoran-Katalyse der Isomerisierung des Nitrilims zum Carbodiimid hinauslaufen.

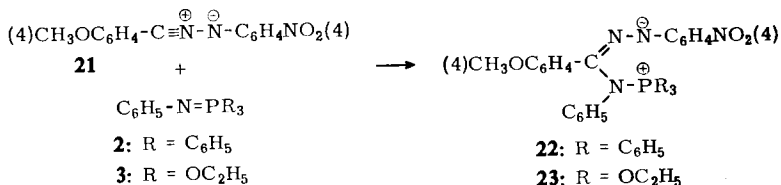


Jedoch kommt es — wie im System Methylene phosphoran + Nitrilimin¹²⁾ — nicht mehr zur Schließung des Triazaphospholidin-Rings. Als man *N*-[4-Nitro-phenyl]-*C*-[4-methoxy-phenyl]-nitrilimin (**21**) in der ätherischen Lösung des Iminophosphorans **2** freisetzte, gelangte man zu 89% der roten Kristalle des 1:1-Addukts **22**. Die Farbe, der oberhalb 190° liegende Zers.-P. und die ³¹P-Verschiebung von 0.0 ppm (Chloroform) sprechen für die Betain-Struktur **22**. Erstaunlicherweise ließ sich eine Carbodiimid-Bildung aus **22** auch bei 200° i. Hochvak. nicht beobachten.

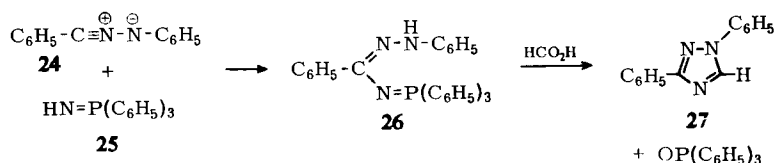
Analog trat **21** mit **3** in siedendem Benzol zu 60% des braunroten Addukts **23** zusammen; auch hier wurde ein Ringschluß bei der Thermolyse nicht erzielt. Aus **21** und **18** wurde kein entsprechendes Betain isoliert.

¹¹⁾ R. Huisgen, H. Seidl und I. Brüning, Chem. Ber. **102**, 1102 (1969).

¹²⁾ J. Wulff und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 1841 (1969), vorstehend.



Dagegen vereinigte sich Diphenylnitrilimin (**24**) mit dem Imino-triphenylphosphoran (**25**) in Benzol bei Raumtemperatur zu 96% des blaßgelben Iminophosphorans **26**, dessen infrarote N=P-Bande bei 1366/cm im charakteristischen Bereich¹³⁾ liegt. Behandelte man **26** mit heißer Ameisensäure, isolierte man 49% 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol (**27**) neben 75% Triphenylphosphinoxid.



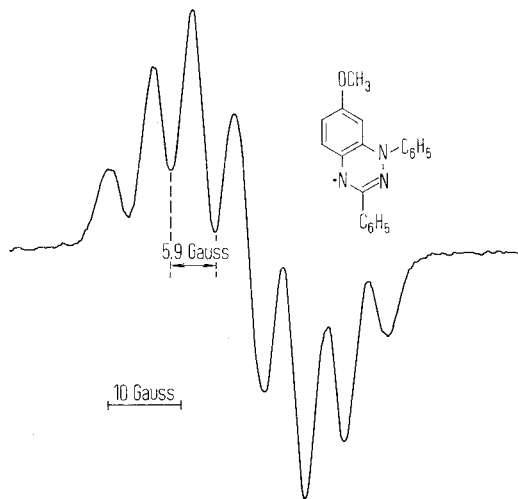
Das am wenigsten erwartete Resultat erbrachte die Umsetzung von **24** mit [4-Methoxy-phenylimino]-triphenylphosphoran (**12**) bei Raumtemperatur. Bei der Chromatographie des dunklen viskosen Rohprodukts isolierte man 5–8% C₂₀H₁₆N₃O in schwarzen Kristallen von grünem Oberflächenglanz. Das Fehlen von NMR-Signalen bot den ersten Hinweis für ein stabiles Radikal. Das ESR-Spektrum in Benzol zeigt ein 7-Liniensignal mit einer Kopplung von 5.9 Gauss (Abbild.). Das Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1 ist das für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit drei annähernd äquivalenten Stickstoffatomen berechnete. Die Gleichheit der Spindichte an den N-Atomen erfordert keine strukturelle Identität, wie auch das Beispiel des 1.3.5-Triphenyl-verdazyls von *Kuhn* und *Trischmann*¹⁴⁾ lehrt, dessen ESR-Spektrum auf 4 äquivalente N-Atome schließen läßt. Bei größerer Verdünnung läßt das ESR-Spektrum noch eine durch die Kopplung aromatischer Protonen hervorgerufene Feinstruktur erkennen.

Wir vermuten, daß es sich um einen Vertreter der jüngst von *Blatter* und *Lukaszewski*¹⁵⁾ beschriebenen 1.2.4-Benzotriazinyle handelt. Das aus **24** und **12** gebildete Betain **28** entspricht **22** und **23**, ist aber nicht isolierbar. Mit Triphenylphosphin als austretender Gruppe kommt es im Rahmen des vermuteten Ablaufs zur nucleophilen Kernsubstitution unter Bildung von **29**, das entweder direkt oder nach Tautomerisierung zu **31** dem Angriff des Luftsauerstoffs erliegt. In zwei Grenzformeln des Typs **30b** verteilt sich das ungepaarte Elektron über den 2- und 4-Stickstoff. Nur in Strukturen mit Ladungstrennung gemäß **30a** kann man das ungepaarte Elektron auf den 1-Stickstoff bringen.

¹³⁾ 1350–1385/cm: *E. M. Popow, M. I. Kabachnik und L. S. Mayants, Russ. Chem. Rev., Engl. Übersetz.* **30**, 362 (1961).

¹⁴⁾ *R. Kuhn und H. Trischmann, Mh. Chem.* **95**, 457 (1964).

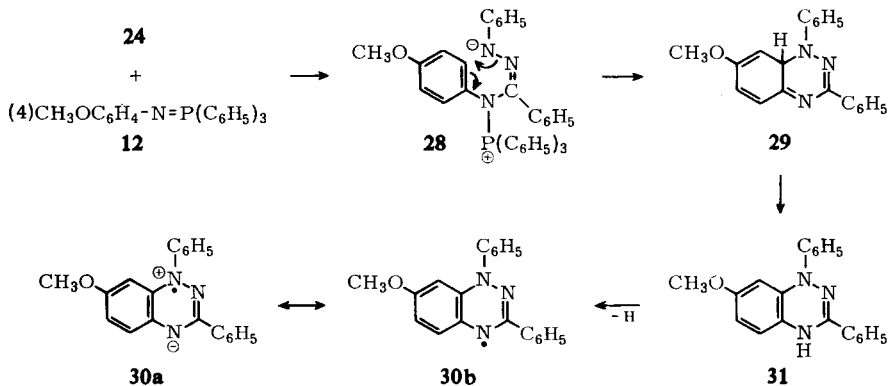
¹⁵⁾ *H. M. Blatter und H. Lukaszewski, Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 2701.



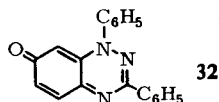
0579768.1

ESR-Spektrum des 7-Methoxy-1.3-diphenyl-1.2.4-benzotriazinyl-Radikals (**30**) in Benzol

Die Stabilität des Radikals **30** tut sich darin kund, daß weder die Kristalle noch die benzolische Lösung an der Luft eine Veränderung erfahren. Mit den Verdazylen teilt das 1.2.4-Benzotriazinyl **30** übrigens das Phänomen einer überraschend leichten Bildung.



Orientierenden Versuchen zur Erhöhung der **30**-Ausbeute durch Zusatz von Nitrobenzol oder Chloranil als H-Acceptor war bislang kein Erfolg beschieden. In Gegenwart von Chloranil erhielten wir wenig violette Nadeln, deren analytische Daten $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ nahekommen und die **32** sein könnten. Die Reaktion bedarf weiterer Bearbeitung.



Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir für die Förderung des Forschungsprogramms Dank. Für die Aufnahme und Interpretation des ESR-Spektrums bedanken wir uns bei Herrn Dipl.-Chem. *K. Volkamer* bestens. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* besorgt, die IR- und NMR-Spektren verdanken wir Herrn *H. Huber*.

Beschreibung der Versuche

Addition der Nitriloxide

Benzonitriloxid und *Phenylimino-triphenylphosphoran* (2): Der Lösung von 1.77 g (5.00 mMol) 2¹⁶⁾ und 1.01 g (10.0 mMol) *Triäthylamin* in 100 ccm Benzol ließ man bei 60° unter Rühren 1.51 g (9.7 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 15 ccm Benzol in 10 Min. zutropfen. Absaugen von 1.30 g (97%) *Triäthylammoniumchlorid*, Abrotieren des Solvens und Anreiben mit Äther ergab 1.03 g *Triphenylphosphinoxid* vom Schmp. 153–156° (Mischprobe). Aus dem Rückstand der eingedampften Mutterlauge gingen bei 110–140°/0.001 Torr 1.15 g gelbes Öl über, das zur Hauptsache aus *Diphenylcarbodiimid* bestand und einer 80° warmen Lösung von 1.0 g wasserfreier *Oxalsäure* in 10 ccm Dioxan zugesetzt wurde; es entwickelten sich ca. 4 mMol Kohlenoxid + Kohlendioxid. Beim Erkalten kristallisierten 593 mg *N.N'-Diphenylharnstoff* (5) aus, Schmp. 235–237° (Mischprobe, IR). Den Mutterlauge-Rückstand nahm man in Äther auf, zog überschüss. Oxalsäure mit 2*n* NaOH aus, wusch mit Wasser, verdampfte den Äther und rieb mit 5 ccm Aceton an; man erhielt weitere 110 mg 5, Schmp. 237–238°, insgesamt 66%.

Als zweite Fraktion gingen bei 140–220°/0.001 Torr 691 mg hellgelbes Öl über, das mit 7 ccm konz. *Salzsäure* und 3 ccm Äthanol 2 Stdn. rückflußgekocht wurde. Das sich in der Kälte abscheidende Rohkristalliat (173 mg) ergab nach 2maligem Umlösen aus Äthanol 98 mg (8.2%) *3.4-Diphenyl-1.2.4-oxadiazolon-(5)* (9), Schmp. 159–163°. Analysenprobe: Farblose, bei 166–167° schmelzende Nadeln (Lit.-Schmp.¹⁷⁾: 166–167°); Misch-Schmp. und IR erwiesen die Identität mit authent. Präparat¹⁸⁾.

C₁₄H₁₀N₂O₂ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.50 H 4.32 N 11.73

Das Äthanol/Salzsäure-Gemisch wurde mit 2*n* NaOH neutralisiert, das Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand mit Äther/Wasser aufgearbeitet. Aus der eingegangenen äther. Phase kam weiteres *Triphenylphosphinoxid*, nach Umlösen aus Benzol/Petroläther 120 mg vom Schmp. 154–156°, zusammen 83%.

Zur Bildung des *3.4-Diphenyl-1.2.4-oxadiazolon-(5)-anils* (10) durch 1.3-Cycloaddition

a) Die auf –30° gekühlte Lösung von 3.02 g (19.4 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 100 ccm absol. Äther rührte man mit 20 mMol *Triäthylamin* 30 Min. und tropfte alsdann 1.06 g (2.92 mMol) 2 und 3.88 g (20 mMol) *Diphenylcarbodiimid* (6) in 50 ccm Äther in 35 Min. zu. Nach 30 Min. bei Raumtemp. wurden 2.53 g (92%) *Triäthylammoniumchlorid* abfiltriert. Man halbierte die Lösung, versetzte die eine Hälfte mit 4 g *Oxalsäure* in Dioxan, verdampfte den Äther, erhitzte 1 Stde. auf dem Dampfbad und isolierte 1.83 g (86% des eingesetzten 6) *Diphenylharnstoff*.

¹⁶⁾ L. Horner und H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 142 (1959).

¹⁷⁾ H. Müller, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **22**, 2401 (1889).

¹⁸⁾ M. W. Partridge und H. A. Turner, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 2086.

Die zweite Hälfte wurde vom Solvens befreit und bis 140°(Bad)/0.01 Torr destilliert. Anreiben des Rückstandes mit Äthanol ergab 360 mg **10** mit Schmp. 148–155°; aus Äthanol umkristallisiert, 263 mg (9%) mit Schmp. 159–160° (Lit.¹⁸): 159–160°).

$C_{20}H_{15}N_3O$ (313.3) Ber. C 76.66 H 4.83 N 13.41 Gef. C 76.68 H 4.99 N 12.99

Hydrolyse von **10** mit heißer starker *Salzsäure* erbrachte 84% **9** (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

b) Da **10** schwer vollständig erfaßbar ist, wurde in einem weiteren Versuch **10** in **9** übergeführt. Die wie oben bei –30° bereitete Lösung von 20.0 mMol *Benzonitriloxid* in 100 ccm Äther versetzte man mit 5.0 mMol **2** und 15.0 mMol **6** in 50 ccm Äther, rührte 10 Stdn. bei –20° und 2 Stdn. bei 20°. Nach Absaugen des Triäthylammoniumchlorids und Abdampfen des Äthers behandelte man mit 3.0 g *Oxalsäure* in 40 ccm Dioxan bei 80°. Der Rückstand der Dioxanlösung wurde mit wenig Benzol auf eine Säule aus 250 g Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) aufgebracht und mit Petroläther/Benzol-Gemischen steigenden Benzolgehalts (von 10% bis 90%) eluiert. Die erste Fraktion, 1.25 g farblose Kristalle mit Schmp. 139–143°, erwies sich im IR als Gemisch von **9** und **10**; nach 2stdg. Hydrolyse in 10 ccm siedendem Äthanol und 3 ccm konz. *Salzsäure* erhielt man 981 mg **9**, Schmp. 163–166° (Äthanol). Die zweite Fraktion bestand aus 143 mg **9**, zusammen 22%, bezogen auf eingesetztes **6**.

c) Der Versuch b) wurde wiederholt, jedoch ohne Zusatz des *iminophosphorans 2*. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigte das Hochvak.-Destillat keine IR-Bande im Bereich der semi-cyclischen C=N-Bindung. Die *Oxalsäure*-Behandlung gab 86% des eingesetzten *Diphenylcarbodiimids* (**6**) als **5** zurück. Auch im Rückstand der Hochvak.-Destillation fand sich kein Hinweis auf **10**.

Benzonitriloxid und *Phenylimino-triäthoxyphosphoran* (**3**): In die Lösung von 2.57 g (10.0 mMol) **3**¹⁹ und 10.0 mMol *Triäthylamin* in 50 ccm Äther rührte man bei 20° 1.56 g (10.0 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 30 ccm Äther in 30 Min. ein. Nach Absaugen des Aminhydrochlorids und Verdampfen des Äthers gingen bei 60–70°(Bad)/0.1 Torr 575 mg fast reines *Triäthylphosphat* mit n_D^{20} 1.4090 (Lit.²⁰): 1.4062) als farbloses Öl über. Aus der zweiten Fraktion (70–110°) gewann man durch Redestillation bei 90–95°(Bad)/12 Torr weitere 605 mg mit n_D^{20} 1.4098, zusammen 65%. Die i. Hochvak. aus dem 50°-Bad destillierte Analysenprobe zeigte n_D^{20} 1.4070 und war mit einem authent. Präparat IR-identisch.

$C_6H_{15}O_4P$ (182.2) Ber. C 39.55 H 8.30 Gef. C 39.94 H 8.20

Das bei 110–140° übergehende Hochvak.-Destillat (1.65 g) wurde gemeinsam mit dem Rückstand obiger Redestillation mit 3 g *Oxalsäure* in 30 ccm Dioxan bei 80° hydratisiert; beim Abkühlen 1.61 g (76%) **5** mit Schmp. 237–238°; Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

Benzonitriloxid und *[4-Chlor-phenylimino]-triphenylphosphoran*: Zu 7.74 g (20.0 mMol) genannten *iminophosphorans*¹⁶) und 10 mMol *Triäthylamin* in 150 ccm Äther tropfte man unter Rühren 1.56 g (10.0 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 15 ccm Äther in 30 Min. bei 20°. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Säulenchromatographie an Florisil 58% *Triphenylphosphinoxid* sowie ein Gemisch aus *N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-* und *N,N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff*, das nicht aufgetrennt werden konnte. Aus einer weiteren Eluatfraktion gewann man farbloses *3,4-Diphenyl-1,2,4-oxadiazolon-(5)-[4-chlor-anil]* mit Schmp. 196–197° (Äthanol/Benzol), das **10** entsprechende Addukt.

$C_{20}H_{14}ClN_3O$ (347.8) Ber. C 68.84 H 4.28 Cl 10.06 N 11.52
Gef. C 69.06 H 4.06 Cl 10.19 N 12.08

¹⁹) M. I. Kabachnik und V. A. Gilyarov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 790, C. A. 51, 1823 (1957).

²⁰) A. Arbusov und A. Iwanow, J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 2015 (1915), C. 87, II, 308 (1916).

4-Nitro-benzonitriloxid und [*4-Methoxy-phenylimino*]-*triphenylphosphoran* (**12**): In die im 70°-Bad gerührte Lösung von 3.83 g (10.0 mMol) **12**¹⁶⁾ und 6.0 mMol *Triäthylamin* in 30 ccm Benzol ließ man in 20 Min. 1.00 g (5.00 mMol) *4-Nitro-benzhydroximsäurechlorid*²¹⁾ in 30 ccm Benzol einfließen. Man saugte 553 mg (80%) *Triäthylammoniumchlorid* ab, rotierte das Solvens ab und rieb mit Äther an. Das Kristallisat wurde mit wenig Äthanol gewaschen und bestand aus 793 mg [*4-Nitro-phenylimino*]-*triphenylphosphoran* (**16**) in gelben, bei 156–158° schmelzenden Kristallen (Lit.¹⁶⁾: 156–158°; Misch-Schmp. und IR-Vergleich dienten der Identifizierung mit einem authent. Präparat¹⁶⁾. Als zweite Fraktion erhielt man aus der Ätherlösung 358 mg *Triphenylphosphinoxid*, Schmp. 146–151°.

Aus dem ätherlöslichen Produkt gingen bei 180–190°/0.001 Torr 1.43 g gelbes Öl über, das wie oben mit 2 g *Oxalsäure* in 20 ccm Dioxan bei 80° hydratisiert wurde und 810 mg (60%) farblose glänzende Blättchen des *N.N'*-*Bis*-[*4-methoxy-phenyl*]-*harnstoffs* erbrachte, Zers.-P. 240–242° (Lit.²²⁾: 232–234°).

C₁₅H₁₆N₂O₃ (272.3) Ber. C 66.16 H 5.92 N 10.29 Gef. C 66.24 H 6.17 N 10.37

Der Rückstand der Hochvak.-Destillation hinterließ beim Anreiben mit Äther ein braunes Pulver (760 mg), das mit Äthanol gewaschen wurde: weitere 465 mg **16**, Schmp. 152–155°, zusammen 63%. Aus dem in Äther löslichen Anteil gingen bei 180–220°(Bad)/0.001 Torr 323 mg *Triphenylphosphinoxid* über. Die oben erwähnte Dioxanlösung wurde abrotiert, in Methylenchlorid aufgenommen, mit verd. Natronlauge von Oxalsäure befreit, eingengt, in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt: weitere 384 mg *Triphenylphosphinoxid*, Schmp. 151–154°, zusammen 74%; Identifizierung durch Mischprobe und IR-Vergleich.

Nitrone

Eine Umsetzung von Imino-triphenylphosphoranen mit Nitronen gelang nicht. Am Phosphor alkylierte Iminophosphorane scheinen etwas reaktiver zu sein. Jedoch ließ sich *C.N*-Diphenyl-nitron nach 84stdg. Kochen mit **18** in Benzol unverändert zurückgewinnen.

N-Phenyl-C-benzoyl-nitron (**17**) und *Phenylimino-triäthylphosphoran* (**18**): Die Suspension von 2.25 g (10.0 mMol) **17**²³⁾ in der Lösung von 2.09 g (10.0 mMol) **18**²⁴⁾ in 100 ccm absol. Äther rührte man 14 Stdn. bei Raumtemp., wobei eine braune Lösung entstand. Man schüttelte mit Wasser aus und isolierte beim Einengen in 3 Fraktionen 1.37 g (46%) *N.N'*-*Diphenyl-N-benzoyl-formamidin* (**20**), Schmp. 120–122°. Aus Essigester hellgelbe, bei 129–130° schmelzende Nadeln.

IR (KBr): kein NH, Amid-I 1653, C=N 1623, starke Bande 1294, arom. CH-Wagging 692, 715, 755/cm.

C₂₀H₁₆N₂O (300.3) Ber. C 79.98 H 5.37 N 9.33

Gef. C 79.97 H 5.19 N 8.83 Mol.-Gew. 295 (osmometr. in Aceton)

Aus der eingengten wäbr. Phase gingen bei 115–120°(Bad)/12 Torr 1.20 g (90%) *Triäthylphosphinoxid* über. Redestillation unter Normaldruck gab farblose, bei 46–48° schmelzende Spieße (Lit.²⁵⁾: 52–53°), die an der Luft Wasser aufnehmen.

NMR (CDCl₃): CH₂ dq τ 7.78 und CH₃ dt 8.71 mit $J_{\text{HH}} = 7.5$ und $J_{\text{HP}} = 17.8$ Hz.

C₆H₁₅OP (134.2) Ber. C 53.72 H 11.27 Gef. C 53.83 H 11.54

²¹⁾ A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2846 (1894).

²²⁾ W. Lossen, Liebigs Ann. Chem. **175**, 271, 295 (1875).

²³⁾ F. Kröhnke und E. Börner, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2006 (1936).

²⁴⁾ H. Staudinger und E. Hauser, Helv. chim. Acta **4**, 861, 882 (1921).

²⁵⁾ L. Pebal, Liebigs Ann. Chem. **120**, 194 (1861).

Saure Hydrolyse von 20: 1.00 g (3.3 mMol) **20** erhitzte man in 2 ccm 2*n* HCl und 5 ccm Äthanol 1 Stde. auf dem Dampfbad. Beim Erkalten kristallisierten 362 mg *Benzanilid* mit Schmp. 121–123°. Aufarbeiten der Mutterlauge gab weitere 80 mg, zusammen 67%; Mischschmp., IR-Vergleich.

Nitrilimine

N-[4-Nitro-phenyl]-*C*-[4-methoxy-phenyl]-nitrilimin (**21**) und *Phenylimino-triphenylphosphoran* (**2**): 3.05 g (10.0 mMol) 4-Methoxy-benz-[4-nitro-phenylhydrazid]-chlorid²⁶ lösten sich in 150 ccm Äther, die 3.53 g (10.0 mMol) **2** und 1.55 g (15 mMol) *Triäthylamin* enthielten, bei 8stdg. Rühren bei Raumtemp.; nach 2 Tagen saugte man eine rote Substanz ab, die zur Entfernung von *Triäthylammoniumchlorid* sorgfältig mit Wasser gewaschen wurde: 5.55 g (89%) *Phosphoniumbetain 22* mit Zers.-P. 190–194°. Aus Essigester feine orangefarbene Nadeln, Zers.-P. 196–197°.

IR (KBr): Benzolbanden 1491, 1582, 1602 (alle stark); NO₂ 1309, 1510; starke Bande 1108; arom. CH-Wagging monosubst. 686, 711, 726 und 746, disubst. 835, 847/cm.

³¹P-NMR (CHCl₃): Wegen δ³¹P = 0.0, bezogen auf 85proz. Phosphorsäure, wurde mit P₄O₆ als externem Standard gemessen und nachträglich auf obigen Standard umgerechnet.

C₃₈H₃₁N₄O₃P (622.6) Ber. C 73.31 H 5.02 N 9.00 Gef. C 73.38 H 5.11 N 8.85
Mol.-Gew. 625 (osmometr. in Chloroform)

Phosphoniumbetain 23: Man kochte 10.0 mMol obigen *Hydrazidchlorids* (Quelle für **21**) mit 5.14 g (20.0 mMol) **3** und 50 mMol *Triäthylamin* 5 Stdn. in 30 ccm Benzol. Aus der heißfiltrierten Lösung kristallisierten 1.65 g derbe hellbraune Kristalle mit Zers.-P. 188–190°; aus der Mutterlauge weitere 1.51 g, zusammen 60% **23**. Rotbraune Rhomboeder aus Äthanol, Zers.-P. ~ 190°.

C₂₆H₃₁N₄O₆P (526.5) Ber. C 59.31 H 5.93 N 10.64 Gef. C 59.49 H 5.69 N 10.63
Mol.-Gew. 448 (osmometr. in Chloroform)

Bei der 200°-Thermolyse von **23** i. Hochvak. destillierte ein braunes Öl, das nicht kristallisierte und keine IR-Bande im 2100/cm-Bereich aufwies.

Diphenylnitrilimin (24) und *Imino-triphenylphosphoran (25)*: 2.31 g (10.0 mMol) *Benzophenylhydrazid-chlorid*²⁷ in 30 ccm Benzol rührte man in die Lösung von 6.0 g (22 mMol) *Imino-triphenylphosphoran*²⁸ in 50 ccm Benzol in 1 Stde. ein. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wurde ein Gemisch aus **26** und *Amino-triphenylphosphoniumchlorid* abfiltriert; das letztere löste sich beim Waschen mit Äthanol und ließ 1.09 g *Benzoylimino-triphenylphosphoran-phenylhydrazon (26)*, Zers.-P. 172–173°, zurück. Das braune benzol. Filtrat befreite man vom Solvens, rieb mit wenig Äthanol an und erhielt weitere 3.44 g **26**, Zers.-P. 171–172°, zusammen 96%. Umlösen aus Äthanol erbrachte hellgelbe Nadeln mit Zers.-P. 175°.

IR (KBr): NH 3260 (schwach); C=N 1541 findet sich mit dem erwarteten partiellen Einfachbindungscharakter im Einklang. Benzolbanden 1495, 1599 (stark); N=P 1366 (stark); arom. CH-Wagging 687, 713, 721, 741, 756, 779/cm.

C₃₁H₂₆N₃P (471.5) Ber. C 78.97 H 5.56 N 8.91 Gef. C 79.25 H 5.48 N 8.90
Mol.-Gew. 465 (osmometr. in Chloroform)

²⁶ R. Huisgen, K. Adeisberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer und G. Wallbillich, Mh. Chem. **98**, 1618 (1967).

²⁷ R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] **17**, 3 (1960).

²⁸ R. Appel, G. Köhnlein und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **98**, 1355 (1965).

26 und Ameisensäure: 400 mg (0.85 mMol) **26** erhitzte man mit 15 ccm 99proz. Ameisensäure 12 Stdn. auf dem Dampfbad. Die überschüss. Säure wurde unter 12 Torr entfernt. Bei 140 bis 150°(Bad)/0.001 Torr gingen 124 mg Öl über; mit wenig 50proz. Äthanol kristallisierten daraus 92 mg (49%) 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol (**27**) mit Schmp. 79–80°; nach mehrfachem Umlösen aus 40proz. Äthanol schmolzen die farblosen Nadeln bei 80–81° (Lit.²⁹⁾: 82.5 bis 83°); Misch-Schmp. ohne Depression.

C₁₄H₁₁N₃ (221.3) Ber. C 75.01 H 5.01 N 18.99 Gef. C 75.84 H 5.10 N 18.42

Beim Weiterführen der Destillation bei 150–200°/0.001 Torr gingen 240 mg braunen Öls über, aus dem man mit Äther 178 mg (75%) Triphenylphosphinoxid gewann; Schmp. und Misch-Schmp. 154–156°.

Diphenylnitrimin (24) und [4-Methoxy-phenylimino]-triphenylphosphoran (12): Man löste 2.31 g (10.0 mMol) Benz-phenylhydrazid-chlorid und 3.83 g (10.0 mMol) **12**¹⁶⁾ in 100 ccm Benzol und rührte 10.0 mMol Triäthylamin ein. Unter Braunfärbung schieden sich in 24 Stdn. bei Raumtemp. 1.02 g (74%) Triäthylammoniumchlorid ab. Einengen hinterließ ein dunkelbraunes Öl, dessen Dünnschichtchromatogramm auf eine Vielzahl von Produkten wies. Säulenchromatographie an basischem Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe I) mit Benzol/Petroläther-Gemischen steigenden Benzolgehalts gab aus den ersten Eluatn ein schwarzes viskoses Öl neben wenig nicht umgesetztem **12**. Aus einer sehr langsam wandernden Zone isolierte man 172 mg (5.5%) 7-Methoxy-1.3-diphenyl-1.2.4-benzotriazinyl (**30**) mit Schmp. 142–144°; nach 2mal. Umlösen aus Cyclohexan schwarze Nadeln von grünem Oberflächenglanz, Schmp. 144–145°.

IR (KBr): C=N 1570, arom. CH-Wagging 690, 701, 718, 775, 797/cm.

C₂₀H₁₆N₃O (314.4) Ber. C 76.41 H 5.13 N 13.36 Gef. C 76.47 H 5.22 N 12.65

Reaktion in Gegenwart von Chloranil: Man ließ 13.0 mMol **12** mit 10 mMol Benz-phenylhydrazid-chlorid und 40 mMol Triäthylamin in 100 ccm absol. Benzol 24 Stdn. bei Raumtemp. reagieren; 91% Triäthylammoniumchlorid. Beim halbstdg. Erhitzen mit 20 mMol Chloranil auf dem Dampfbad färbte sich die gelbbraune Lösung violett. Aufarbeitung wie oben; die Aluminiumoxid-Säule eluierte man mit Benzol/Äther-Gemischen steigenden Äthergehalts. Als einziges kristallines Produkt ließ sich eine kleine Menge violetter Nadeln isolieren, Schmp. 216–217.5° (Isopropylalkohol); die Zuordnung der Formel **32** ist spekulativ und gründet sich auf das Fehlen von OCH₃ im NMR-Spektrum.

NMR (CDCl₃): 2 H m τ 1.77–1.87, 10 H m 2.23–2.83, 1 H d 3.92 mit 2.2 Hz.

IR (KBr): stark bei 1588, 1538, 1517; mittelstark 1612/cm.

C₁₉H₁₃N₃O (299.3) Ber. C 76.24 H 4.38 N 14.04 Gef. C 75.69 H 4.42 N 13.43
Mol.-Gew. 303 (osmometr. in Chloroform)

²⁹⁾ M. R. Atkinson und J. B. Polya, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1471 (1953).