

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXII¹⁾

Diazgruppen-Übertragung auf (Phosphoryläthynyl)amine

Gerhard Himbert und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße

Eingegangen am 11. März 1974

Durch Umsetzung der Lithiumacetylide **1** mit Chlordiphenylphosphin werden die bisher unbekannt (Phosphinoäthynyl)amine **2** synthetisiert, die sich in die (Phosphoryläthynyl)-, (Thiophosphoryläthynyl)-, (Selenophosphoryläthynyl)- und (Phosphorimidoyläthynyl)amine **3**, **4**, **5** und **6** überführen lassen (s. Tab. 1 und 2). Die Inamine **3**–**6** addieren Sulfonylazide zu 1:1-Addukten, die entweder als 5-Amino-1,2,3-triazole **7**, **9** oder als Diazoacetamide **8**, **10** kristallisieren (s. Tab. 3 und 4). Bei den Addukten an *N*-Äthynyl-*N*-methylaniline können in CDCl₃-Lösung NMR-spektroskopisch bestimmbare Gleichgewichte beider Isomeren gemäß $7 \rightleftharpoons 8$ und $9 \rightleftharpoons 10$ beobachtet werden. Ihre Lage hängt von den Sulfonylresten R³ ($7 \rightleftharpoons 8$) und R⁴ ($9 \rightleftharpoons 10$) sowie den verschiedenen „Phosphoryl“-Resten ab. Wegen des größeren –M-Effektes der Benzoylgruppe gehen die analogen 1-Arylsulfonyl-4-benzoyl-5-(*N*-methylanilino)-1,2,3-triazole vollständig Ringöffnung zu den 2-Diazo-3-oxo-3-phenylpropionamiden **11** ein.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXII¹⁾

Diazo Group Transfer onto (Phosphorylethynyl)amines

The lithium acetylides **1** react with chlorodiphenylphosphine to give the hitherto unknown (phosphinoethynyl)amines **2**, which are transformed into the (phosphorylethynyl)-, (thiophosphorylethynyl)-, (selenophosphorylethynyl)-, and (phosphorimidoylethynyl)amines **3**, **4**, **5**, and **6** (see tables 1 and 2). The ynamines **3**–**6** add sulfonyl azides to give 1:1-adducts, which crystallize either as 5-amino-1,2,3-triazoles **7**, **9** or as diazoacetamides **8**, **10** (see tables 3 and 4). In the case of the adducts to the *N*-ethynyl-*N*-methylanilines equilibria of both isomers according to $7 \rightleftharpoons 8$ and $9 \rightleftharpoons 10$ are observed in CDCl₃-solution, which can be determined by n.m.r. spectroscopy. Their composition depends on the sulfonyl residues R³ ($7 \rightleftharpoons 8$) and R⁴ ($9 \rightleftharpoons 10$) and on the different „phosphoryl“ substituents. Because of the greater –M-effect of the benzoyl group the analogous 1-arylsulfonyl-4-benzoyl-5-(*N*-methylanilino)-1,2,3-triazoles undergo complete ring-opening to the 2-diazo-3-oxo-3-phenylpropionamides **11**.

Bei der Addition von Sulfonylaziden an Inamine werden bei richtungsspezifischer Orientierung 5-Amino-1-aryl(alkyl)sulfonyl-1,2,3-triazole oder die isomeren 2-Diazoalkanamide erhalten, die in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen können²⁾. Die Form, in der das Addukt kristallisiert, und die Lage des Gleichgewichtes in Lösung sind substituentenabhängig. Die Triazolform wird begünstigt durch Arylsubstitution der Aminogruppe und durch elektronenliefernde Reste an der Sulfonylgruppe sowie

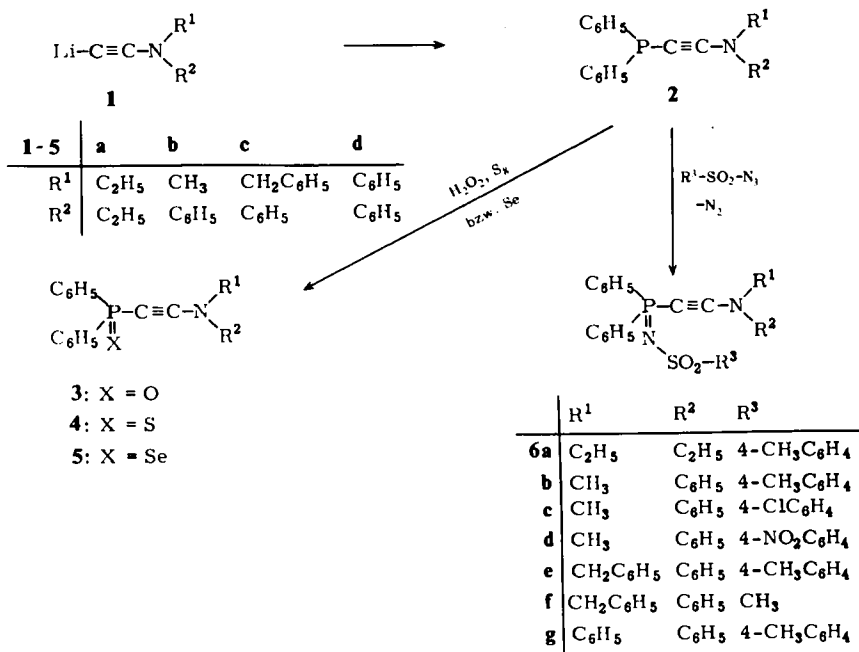
¹⁾ XXI. Mitteil.: M. Martin und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1974, im Druck.

²⁾ G. Himbert und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1505.

in der 4-Stellung des Triazols. Die in 4-Stellung unsubstituierten³⁾ und carbonylsubstituierten⁴⁾ 5-Amino-1-aryl(alkyl)sulfonyl-1,2,3-triazole öffnen weitestgehend im Sinne einer Diazogruppen-Übertragung⁵⁾ zu den 2-Diazoalkanamidinen. Uns interessiert in diesem Zusammenhang, ob die carbonylanalogen Phosphoryl-, Thiophosphoryl-, Selenophosphoryl- und Phosphorimidoyl-Reste im gleichen Ausmaß die ringoffene Form begünstigen.

(Phosphinoäthynyl)-, (Phosphoryläthynyl)-, (Thiophosphoryläthynyl)-, (Selenophosphoryläthynyl)- und (Phosphorimidoyläthynyl)amine

Die als Ausgangssubstanzen benötigten Aminophosphinoacetylene **2** sind in guten Ausbeuten durch Umsetzung der Lithiumacetylide **1**^{3,6)} mit Chlordiphenylphosphin zugänglich⁷⁾. Durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid, Schwefel bzw. Selen werden diese in die entsprechenden Phosphoryl-, Thiophosphoryl- und Selenophosphorylamine **3**, **4** und **5** übergeführt⁷⁾. Die Umsetzung von **2** mit Sulfonylaziden liefert unter Stickstoffabspaltung⁸⁾ rasch und ebenfalls in hohen Ausbeuten die (Phosphorimidoyläthynyl)amine **6**.



³⁾ G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. **105**, 2963 (1972).

⁴⁾ G. Himbert und M. Regitz, Synthesis **1972**, 571.

⁵⁾ Zusammenfassung: M. Regitz, Synthesis **1972**, 351.

⁶⁾ J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. Chim. France **1965**, 2787.

⁷⁾ Übersicht über die Darstellung von Alkynylphosphinen und deren Umwandlungen mit Wasserstoffperoxid und Schwefel: P. Cadot und W. Chodkiewicz in H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, S. 913, Marcel Dekker, New York 1969.

⁸⁾ Die Primärprodukte können nicht isoliert werden; s. hierzu W. Wiegräbe und H. Bock, Angew. Chem. **75**, 789 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 484 (1963).

Spektroskopische und analytische Daten belegen die Konstitution der neuen Inamine **2–6** (s. Tab. 1, 2, 5 und 6). Allen gemeinsam ist das Auftreten der $C\equiv C$ - (2130 bis 2178 cm^{-1}) und der P/Phenyl-Absorption (1433 – 1458 cm^{-1}) in den IR-Spektren. Zusätzliche charakteristische IR-Banden zeigen die Phosphoryl-inamine **3** im P=O-Bereich⁹⁾ (a: 1196 , 1180 , b: 1192 , c: 1188 und d: 1198 , 1190 cm^{-1}) und die Phosphorimidoyl-inamine **6** im SO_2 - und P=N-Bereich (s. Tab. 2).

Tab. 1. Spektroskopische Daten der (Phosphinoäthynyl)-, (Phosphoryläthynyl)-, (Thiophosphoryläthynyl)- und (Selenophosphoryläthynyl)amine **2**, **3a–d** bzw. **4**, **5a,b,d**

	IR (KBr) $C\equiv C$ [cm^{-1}]	NMR (CDCl_3 ; δ in ppm N-Alkyl)	M^+	MS (70 eV); m/e (%) Andere Fragmente
2a	2146	1.14 (t, CH_3) ^{a)} 2.90 (q, CH_2)	281 (57)	252 (82), 204 (49), 146 (100)
b	2160 2135 ^{b)}	3.15 (s, CH_3)	315 (75) ^{c)}	300 (48), 238 (100)
c	2159 2144 ^{b)}	4.82 (s, CH_2)	391 (38)	300 (100)
d	2158	—	377 (90)	300 (100), 168 (35)
3a	2160	1.14 (t, CH_3) ^{a)} 3.00 (q, CH_2)	297 (49)	268 (82), 220 (18), 77 (100)
b	2176	3.35 (s, CH_3)	331 (100)	316 (14), 254 (24)
c	2168 2160 ^{b)}	4.82 (s, CH_2)	407 (43)	206 (82), 91 (100)
d	2180 ^{b)} 2162	—	393 (100)	316 (29), 168 (12)
4a	2150	1.20 (t, CH_3) ^{b)} 3.06 (q, CH_2)	313 (39)	204 (100)
b	2160	3.32 (s, CH_3)	347 (30)	238 (100)
d	2178	—	409 (37)	300 (100)
5a	2130	1.21 (t, CH_3) ^{a)} 3.09 (q, CH_2)	359 (20) ^{d)} 361 (35)	281 (21), 204 (100)
b	2173 2140 ^{b)}	3.32 (s, CH_3)	393 (16) ^{d)} 395 (28)	315 (31), 238 (100)
d	2176 2144 ^{b)} 2100	—	455 (11) ^{d)} 457 (21)	377 (39), 300 (100), 168 (21)

a) $3J = 7\text{ Hz}$.

b) Schulter.

c) Zerfällt metastabil in Ionen der Masse, 300, 283, 238, 223 und 207.

d) Es werden nur die Ionen angegeben, die den beiden am häufigsten vorkommenden Selenisotopen mit den Massenzahlen 78 (24%) und 80 (50%) zukommen.

Die Massenspektren von **2–5** zeigten intensive Molekülpeaks, wobei im Falle von **5** entsprechend der Isotopenhäufigkeit des Selen mehrere Linien unterschiedlicher Intensität auftreten (s. Tab. 1). Außerdem beobachtet man bei allen Inaminen Bruchstücke der Massenzahl 183 (**2**, 37 – 29% ; **4**, 5 32 – 43%), die durch „Orthokupplung“¹⁰⁾ aus dem Fragment $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ (m/e 185: **2**, $3 \leq 10\%$; **4**, **5** 19 – 32%) entstehen, sowie einen weiteren Peak (25 – 65% ; nicht beobachtet bei **2a**, **c** und **3c**), der dem Fragment

⁹⁾ Triphenylphosphinoxid absorbiert bei 1190 cm^{-1} ; s. *L. J. Bellamy*, Ultrarot-Spektren und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 236, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

¹⁰⁾ *D. E. Bublitz* und *A. W. Baker*, *J. Organomet. Chem.* **9**, 383 (1967).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der (Phosphorimidoyläthinyll)amine **6a–g**

6	C = C	IR (KBr) [cm ⁻¹]		NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)	
		SO ₂ ^{a)}	P–N/SO ₂ ^{b)}	N-Alkyl	andere Signale
a	2130	1270	1137 1112 1100	1.16 (t, CH ₃) 3.03 (q, CH ₂) <i>J</i> = 7 Hz	2.29 (s, Aryl-CH ₃)
b	2138	1276	1142 1113 1106	3.28 (s, CH ₃)	2.22 (s, Aryl-CH ₃)
c	2143	1274 1292 1301	1147 1115 1109	3.35 (s, CH ₃)	—
d	2161	1289	1168 1151 1138 1121 1110	3.34 (s, CH ₃)	—
e	2161	1278	1146 1137 1120 1108	4.76 (s, CH ₂)	2.22 (s, Aryl-CH ₃)
f	2160	1272	1178 1158 1120	4.88 (s, CH ₂)	2.89 (d, ⁴ <i>J</i> _{P,H} = 1.3 Hz, SO ₂ CH ₃)
g	2160	1271	1152 1140 1117 1109	—	2.17 (s, Aryl-CH ₃)

a) Antisymmetrische Schwingung.

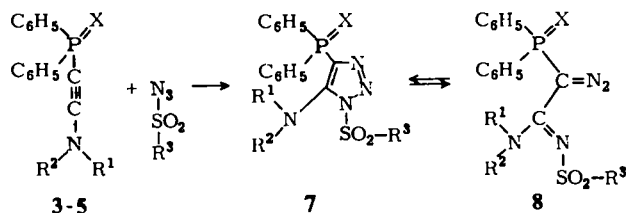
b) Symmetrische Schwingung.

M⁺ - PC₆H₅ bzw. - P(X)C₆H₅ zukommt. Die Peaks bei *m/e* 222, 196 (nicht beobachtet bei **3**), 165, 120 und 89 deuten, da sie in den Massenspektren aller Äthinyllamine auftreten, auf die Abspaltung der Aminreste R¹ und R² hin, der sich eine formale Spaltung der Acetylenbindung anschließt. Dem Fragment *m/e* 165, das, wie im Falle von **2b** nachgewiesen wurde, durch metastabilen Zerfall aus *m/e* 196 entsteht, dürfte die Struktur eines Fluorenyl-Kations zukommen. In den exemplarisch aufgenommenen Spektren von **6a**, **b** und **g** besitzt M⁺ nur geringe Intensität, während die Fragmente *m/e* 185 und 183 erstaunlicherweise sehr intensiv sind (**a**: 24 bzw. 29%; **b**: 100 bzw. 86% und **g**: 95 bzw. 73%). Das Bruchstück *m/e* 201 (27–33%), das auch in den Massenspektren der Phosphoryl-inamine **3** (14–59%) auftritt, stammt offenbar von der Diphenylphosphorylgruppe. Bei **6** muß im Massenspektrometer demnach ein Sauerstoffatom von der SO₂-Gruppe auf den Phosphor übertragen worden sein.

Sulfonylazid-Addukte an (Phosphoryläthinyll)-, (Thiophosphoryläthinyll)- und (Selenophosphoryläthinyll)amine

Die Umsetzung der Äthinyllamine **3a–d**, **4a,b,d** und **5a,b** mit substituierten Benzolsulfonylaziden in Chloroform liefert in guten Ausbeuten 1:1-Addukte, die überwiegend in der Diaziform **8** (**a**, **c–j**, **l–o**, **g–v**) kristallisieren. Nur die Mesitylsulfonylazid-Addukte an **3b** und **4b** sowie das Tosylazid-Addukt an **4d** kristallisie-

ren als Triazole **7** (**b**, **k** und **p**). Sie sind jedoch, wie Diazoabsorptionen schwacher bis mittlerer Intensität in den IR-Spektren (KBr) zeigen, mit einem mehr oder weniger großen Anteil an **8** verunreinigt. Diese als Diazogruppen-Übertragung zu verstehende Reaktion^{5,11)} versagt bei **5d**, da dort sehr rasch Selen ausgeschieden wird. Die gleiche Zersetzung beobachtet man, wenn auch in wesentlich geringerem Ausmaß, bei Azid-Additionen an **5b**.



	7	X	R ¹	R ²	R ³
	bzw.				
	8				
a	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
b	O	CH ₃	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	
c	O	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
d	O	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
e	O	CH ₃	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	
f	O	CH ₃	C ₆ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	
g	O	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	
h	O	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
i	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	
j	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
k	S	CH ₃	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	
l	S	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	
m	S	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
n	S	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
o	S	CH ₃	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	
p	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
q	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	
r	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-NO ₂ C ₆ H ₄	
s	Se	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
t	Se	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
u	Se	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
v	Se	CH ₃	C ₆ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	

In den IR-Spektren (KBr) der Triazole sind symmetrische und antisymmetrische SO₂-Schwingung kurzweilig verschoben (**7b**: 1188, 1202, 1215, 1228¹²⁾ bzw. 1389 cm⁻¹; **7k**: 1190, 1204 bzw. 1382, 1391 cm⁻¹; **7p**: 1180, 1193 bzw. 1391 cm⁻¹). Außerdem

¹¹⁾ M. Regitz und G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **734**, 70 (1970).

¹²⁾ Überlagert von der P=O-Absorption.

beobachtet man neben den aromatischen C=C-Ringschwingungen um 1600 und 1500 cm^{-1} eine intensive Bande im Bereich 1532–1542 cm^{-1} , die der Triazolring-schwingung zugeordnet wird. Die IR-Spektren der 2-Diazoacetamide **8** zeigen die strukturbeweisende Diazovalenzschwingung sowie intensive Absorptionen im amidinischen C=N- und SO₂-Bereich (s. Tab. 3)²⁾. Bei den Phosphoryldiazoacetamiden **8a, c–i** findet man in Analogie zu anderen Phosphoryldiazomethanen¹³⁾ für die P=O-Schwingung starke Absorption im Bereich 1197–1222 cm^{-1} , die in den Spektren von **8a, c–f** und **h** von einer Bande bei 1234–1241 cm^{-1} begleitet wird.

Bestimmung des Lösungsgleichgewichts $7 \rightleftharpoons 8$

In Lösung (CHCl₃ bzw. CDCl₃) liegen die Azid-Addukte entweder in der ring-offenen Form **8** oder im Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 8$ vor. Qualitative Hinweise auf das Vorliegen solcher Gleichgewichte sind bereits den IR-Spektren in Chloroform zu entnehmen. So werden im Fall der Triazole **7b** und **k** sehr starke Absorptionen im Diazo- (2122 bzw. 2110 cm^{-1}) und Iminbereich (1520 bzw. 1522 cm^{-1}) beobachtet, während die Intensität der Absorption in den Triazolbereichen nur gering ist. Im Falle von **7p** sind die Änderungen weniger charakteristisch. Andererseits treten in den IR-Spektren (CHCl₃) von **8l–n, t** und **u** Absorptionen der Triazolringschwingungen auf, allerdings nur als Schultern (1540–1550 cm^{-1}) der immer noch recht intensiven C=N-Absorptionsbanden.

Die quantitative Bestimmung des Gleichgewichtes $7 \rightleftharpoons 8$ erfolgt durch Integrationsvergleich geeigneter NMR-Signale beider Isomerer. Da diese bei den Azid-Addukten an die *N,N*-Diphenyläthinyllamine **3d** und **4d** fehlen, lassen sich die Gleichgewichte $7 \rightleftharpoons 8$ für **i** und **p–r** nicht bestimmen. Die Tosylazid-Addukte an die *N,N*-Diäthyläthinyllamine **3a, 4a** und **5a** liegen ausschließlich in der offenkettigen Diazoform vor (**8a, j** und **s**). Im NMR-Spektrum zeigen sie nur das für ein Individuum erwartete Absorptionsbild, wobei die Methyltripletts der Diäthylaminogruppe im Vergleich zu anderen *N,N*-Diäthyl-2-diazoalkanamidinen^{2–4)} bei unerwartet hohem Feld erscheinen (s. Tab. 3). Bei den Azid-Addukten an die Phosphoryl-, Thiophosphoryl- und Selenophosphoryl-substituierten *N*-Äthynyl-*N*-methylaniline **3b, 4b** und **5b** existiert jedoch ein Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 8$, das sich anhand der *N*-Methyl-Singulets beider Isomerer quantitativ bestimmen läßt (s. Tab. 3). Die so erhaltenen Werte lassen sich unabhängig davon durch Intensitätsvergleich der deutlich von den übrigen Phenylprotonensignalen abgesonderten, zu höherem Feld verschobenen 2H-Signale (Bereich $\delta = 6.00–6.14$ ppm) überprüfen, die den *ortho*-Anilinprotonen in **7** zugeschrieben werden²⁾. Außerdem haben Methoxy- und Methylgruppen am Phenylsulfonylrest in beiden Isomeren (**7** bzw. **8b, k–m** und **t**) unterschiedliche chemische Verschiebungen. Als typisches Beispiel soll hier das NMR-Spektrum (CDCl₃) des Mesitylsulfonylazid-Adduktes an **4b** angeführt werden: Man findet für **7** bzw. **8k** Signale bei $\delta = 2.96$ bzw. 3.28 ppm für die *N*-Methyl-Gruppe und bei $\delta = 2.42$ bzw. 2.68 und 2.17 bzw. 2.25 ppm für die *o*- und *p*-Methylgruppen im Sulfonylrest. Das Intensitätsverhältnis sich entsprechender Signale beträgt 60 zu 40 und ist mit der aus den Anilinprotonen (s. oben) ermittelten Gleichgewichtslage in Übereinstimmung.

¹³⁾ M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969).

Tab. 3. 5-Amino-1-arylsulfonyl-4-phosphoryl(thiophosphoryl)-1,2,3-triazol/*N*²-(Arylsulfonyl)-2-diazo-2-phosphoryl(thiophosphoryl)-, selenophosphoryl)acetamidin-Gleichgewichte (7 \rightleftharpoons 8)

7 bzw. 8	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C=N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹]		SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)			Gleichgewicht ^{b)} (CDCl ₃ /40°C)
			C=C/ C=N ^o / NO ₂ -anti- symm.	C=C/ C=N ^o / NO ₂ -anti- symm.	anti- symm.	symm.	<i>N</i> -Alkyl		% 7	
a	hellgelb (8)	2082	1534	1291 1278	1139	—	0.72 (t, CH ₃) ^{c)} 3.49 (q, CH ₂)	0	100	
b	farblos (7)	2108 ^{d)} 2122 ^{e)}	1600 1541 1513 ^{d)} 1502	1389 1279 ^{d)}	1228 1215 1202 1188 1129 ^{d)}	3.00 (s)	3.23 (s)	30	70	
c	beige (8)	2087	1602 1521 1500	1269	1159 1143 1131	3.09 (s)	3.28 (s)	8	92	
d	fast farblos (8)	2110	1515 1500	1299 1291	1151 1140	—	3.29 (s)	0	100	
e	schwach gelblich (8)	2117	1528 1510 1491	1290 1270	1147 1132	—	3.42 (s)	0	100	
f	fast farblos (8)	2134	1530 1509 1498	1306	1162 1150 1130 ^{b)} 1120	—	3.46 (s)	0	100	
g	gelblich (8)	2110	1510	1295 1282	1142	—	4.68 (s)	0	100	
h	gelb (8)	2110	1518 – 1510 1490 ^{f)}	1316 1297 1286	1148 1121	—	4.77 (s)	0	100	

Tab. 3 (Fortsetzung)

7 bzw. 8	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C=N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹]		SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)		Gleichgewicht ^{b)} (CDCl ₃ /40°C)	
			C=C/ C=N ₂ / NO ₂ -anti- symm.	C=C/ C=N ₂ / NO ₂ -anti- symm.	anti- symm.	symm.	7	8	% 7	% 8
i	hellgelb (8)	2112	1531	1320	1159	—	—	—	8	
			1512	1312 ^{b)}	1123					
j	hellgelb (8)	2110	1490	1309 ^{d)}						
			1541	1312	1160	—	0.79 (t, CH ₃) ^{e)} 3.42 (q, CH ₂)	0	100	
k	farblos (7)	2100 ^{b)} 2110 ^{e)}	1604	1391	1204	2.96 (s)	3.28 (s)	60	40	
			1590	1382	1190					
l	gelb (8)	2100	1543							
			1502	1296	1141	3.04 (s)	3.34 (s)	55	45	
m	gelb (8)	2101	1598	1278						
			1500	1265	1141	3.04 (s)	3.33 (s)	38	62	
n	gelb (8)	2098	1520	1290 ^{f)}	1150	3.04 (s)	3.35 (s)	21	79	
			1490	1280						
o	gelb (8)	2108	1530	1300 ^{f)}	1150	—	3.41 (s)	0	100	
			1520	1292	1150					
p	fast farblos (7)	2108 ^{b)} 2102 ^{e)} 2120 ^{e,r)}	1490	1391	1193	—	—	8		
			1589		1180					
			1532							
			1495							
			1489							

Tab. 3 (Fortsetzung)

7 bzw. 8	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C \equiv N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹]		SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)		Gleichgewicht ^{b)} (CDCl ₃ /40°C)	
			C=C/ C=N ₂ / NO ₂ -anti- symm.	C=N ₂ / anti- symm.	anti- symm.	symm.	7	N-Alkyl 8	% 7	% 8
q	gelb (8)	2120	1610	1320	1161	—	—	—	8 ^{d)}	
		2107	1590	1310	1130	—	—	—		
			1540	1285						
r	gelb (8)	2115	1592	1318	1174	—	—	—	8 ^{d)}	
		2100 ^{f)}	1552	1298 ^{f)}	1130	—	—	—		
			1490	1282						
s	gelb (8)	2108	1533	1310	1150	—	—	0.82 (t, CH ₃) ^{c)}	0	
				1298 ^{f)}				3.41 (q, CH ₂)		
				1286						
t	gelb (8)	2098	1602	1300 ^{f)}	1151	3.01 (s)	3.35 (s)	—	39	
			1528	1290						
			1498							
u	gelb (8)	2090	1528	1290	1149	3.01 (s)	3.36 (s)	—	20	
v	gelb (8)	2108	1532	1312	1166	—	—	3.48 (s)	100	
			1520	1295 ^{f)}	1128					
			1497							

a) Die C=N-Banden sind kursiv gedruckt.

b) Die Fehlerbreite ist bei 7 bzw. 8 \pm 3%.c) $J = 7$ Hz.

d) Banden von 8 b, mittlere Intensität.

e) In Chloroform.

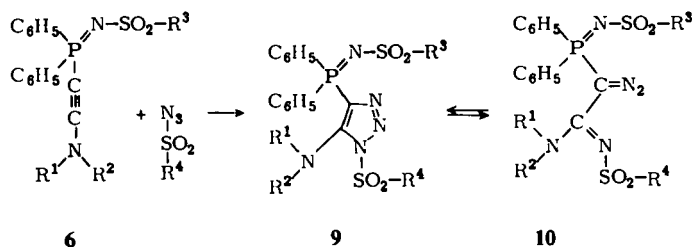
f) Schulter.

g) Gleichgewicht wegen Fehlens geeigneter NMR-Signale nicht bestimmbar.

h) Banden von 8 k bzw. p, geringe Intensität

Sulfonylazid-Addukte an (Phosphorimidoylthinyl)amine

Bei der Umsetzung der (Phosphorimidoylthinyl)amine **6a–g** mit einer repräsentativen Auswahl an Sulfonylaziden in Chloroform erhält man bei recht langsamer Addition¹⁴⁾ in guten Ausbeuten 1:1-Addukte, die teils als Triazol **9** (**d–g**, **l–n** und **u**), teils als Diazoacetamidin **10** (**a–c**, **h–k**, **o–t**, **v** und **w**) kristallisieren. Die Triazole sind im allgemeinen geringfügig mit isomerem **10** verunreinigt, wie schwache Diazoabsorptionen um 2120 cm⁻¹ im IR-Spektrum (KBr) zeigen. Für die Diazoverbindungen **10** andererseits läßt sich ein geringer Isomenanteil an Triazol nicht völlig ausschließen.



9 bzw. 10	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
d	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄
e	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
f	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
g	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
h	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
i	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄
j	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄
k	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄
l	CH ₃	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
m	CH ₃	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
n	CH ₃	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
o	CH ₃	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	3-NO ₂ C ₆ H ₄
p	CH ₃	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3-NO ₂ C ₆ H ₄
q	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
r	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
s	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃
t	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄
u	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
v	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3-NO ₂ C ₆ H ₄
w	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2-NO ₂ C ₆ H ₄

¹⁴⁾ Bei Feuchtigkeitszutritt isoliert man die entsprechenden Acetamide.

Tab. 4. 5-Amino-1-aryl(alkyl)sulfonyl-4-phosphorimidoyl-1,2,3-triazol/*N*-2-Aryl(alkyl)sulfonyl-2-diazo-2-(phosphorimidoyl)acetamidin-Gleichgewichte (**9** \rightleftharpoons **10**)

9 bzw. 10	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	IR [cm ⁻¹] C-N ₂ (CHCl ₃)	C=C/C=Na/ NO ₂ -anti- symm. (KBr)	NMR (CDCl ₃), δ in ppm <i>N</i> -Alkyl ^{b)} 9 10	Gleichgewichte ^{c)} (CDCl ₃ /40°C) % 9 % 10
a	hellgelb (10)	2137	1598 1534	— 0.55 (t, CH ₃) 3.25 (q, CH ₂)	0 100
b	hellgelb (10)	2126	1604 1539 1506	— 0.58 (t, CH ₃) 3.30 (q, CH ₂)	0 100
c	fast farblos (10)	2140 2128	1530	— 0.56 (t, CH ₃) 3.28 (q, CH ₂)	0 100
d	farblos (9)	—	1605 1556 1509	3.12 (s) 3.42 (s)	85 15
e	farblos (9)	2120 ^{d)}	1610 1552	2.94 (s) 3.38 (s)	65 35
f	farblos (9)	2120 ^{d)}	1601 1585 1510	3.13 (s) 3.45 (s)	48 52
g	farblos (9)	2120 ^{d)}	1603 1590 1568 1507	3.12 (s) 3.43 (s)	32 68
h	farblos (10)	2134	1546 ^{e)} 1531 1498	3.13 (s) 3.43 (s)	15 85

Tab. 4 (Fortsetzung)

9 bzw. 10	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	$\text{C}=\text{N}_2$ (KBr)	IR $[\text{cm}^{-1}]$ (CHCl_3)	$\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{N}^{\text{al}}/$ NO_2 -anti- symm. (KBr)	NMR (CDCl_3), δ in ppm N-Alkyl ^b 9 10	Gleichgewichte ^c ($\text{CDCl}_3/40^\circ\text{C}$) % 9 % 10
i	schwach gelblich	2134	2135 2108	1603 1537 1502	3.14 (s) 3.46 (s)	10 90
j	fast farblos	2134	2140 2118	1530 1499	3.12 (s) 3.47 (s)	6 94
k	fast farblos	2132	2124 2102	1534 -1520 1500	— 3.48 (s)	0 100
l	farblos	2130 ^d 2106 ^d	2130 2110	1604 1544 1503	2.94 (s) 3.37 (s)	72 28
m	farblos	2123 ^d	2136 2114	1602 ^e 1592 1572 1545 1500	3.14 (s) 3.44 (s)	57 43
n	farblos	2120 ^d	2128 2111 ^e	1603 1592 1570 1508	3.15 (s) 3.48 (s)	42 58
o	fast farblos	2135	2125 2102	1538 -1527 1502	— 3.53 (s)	0 100

Tab. 4 (Fortsetzung)

9 bzw. 10	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C—N ₂ (KBr)	IR [cm ⁻¹] (CHCl ₃)	C=C/C=Nal/NO ₂ -anti-symm. (KBr)	NMR (CDCl ₃) δ in ppm N-Alkyl ^{b)}	Gleichgewichte (CDCl ₃ /40°C) % 9 % 10
p	schwach gelblich	2152	2142 2117	1532 1498	— 3,51 (s)	0 100
q	gelblich	2132	2124 2106	1604 1503	— 4,88 (s)	0 100
r	gelblich	2120	2124 2104	1510 1498	— 4,87 (s)	0 100
s	gelb	2100	2119 2100	1522 1499	— 5,04 (s)	0 100
t	gelblich	2119	2126 2101	1501	— 4,89 (s)	0 100
u	farblos	2120 ^{d)}	2124 ^{d)}	1591 1530 1492	— — —	f)
v	gelb	2137	2135 2120 ^{e)}	1528 1512 1494	— — —	f)
w	gelb	2131	2126	1540 1520 1492	— — —	f)

a) Die C=N-Banden sind *kitrasiv* gedruckt.b) $\Delta\nu = 7$ Hz.

c) Die Fehlerbreite ist bei 9 bzw. 10 ± 3%; bei 9, 10d wegen Schwerlöslichkeit ± 5%.

d) Geringe Intensität.

e) Schulter.

f) Gleichgewicht wegen Fehlens geeigneter NMR-Signale nicht bestimmbar.

In den IR-Spektren (KBr) der Triazole **9** lassen sich neben den Banden der Benzol- und Triazolringschwingungen (1492–1510 und 1590–1610 bzw. 1526–1585 cm^{-1}) nur die Absorptionen der antisymmetrischen Triazol-SO₂-Schwingung im Bereich 1383–1403 cm^{-1} eindeutig zuordnen. Die Diazoverbindungen **10** zeigen in ihren IR-Spektren die strukturbeweisende Diazobande und breite Absorptionen im amidinischen Iminbereich (s. Tab. 4). Daneben findet man bei beiden Isomeren ein bis drei intensive Banden im Bereich 1263–1310 cm^{-1} , in dem sowohl die antisymmetrische Amidin-SO₂- als auch die Phosphinimin-SO₂-Schwingung absorbieren. Auffallend in den IR-Spektren von **9** und **10** sind breite, intensive, mehrfach aufgespaltene Banden im Bereich 1086–1207 cm^{-1} , die bereits in den Spektren der (Phosphorimidoyl)äthylamine **6** beobachtet werden (s. Tab. 2) und die zum großen Teil der P=N-Schwingung zuzuordnen sind¹⁵⁾.

In Lösung (CHCl₃ und CDCl₃) lassen sich bei den Sulfonylazid-Addukten an die *N*-Äthyl-*N*-methylaniline **6b** und **c** Ring-Ketten-Gleichgewichte **9** \rightleftharpoons **10** (**d**–**o**) nachweisen, für deren quantitative Auswertung sinngemäß die auf S. 2518 getroffenen Feststellungen gelten. Die erhöhte Tendenz dieser Addukte, in der Triazolform zu kristallisieren (vgl. Tab. 3 und 4), erleichtert das qualitative, IR-spektroskopische Erkennen der Gleichgewichte am Auftreten der charakteristischen C=N₂- und C=N-Absorption des Isomeren **10** in den Chloroform-Spektren. Die Diazo(phosphorimidoyl)acetamide mit der Diäthylamino- bzw. Benzylanilino-Gruppe **10a**–**c** bzw. **10q**–**t** sind auch in Lösung ohne Isomerenanteil. Bei den Azid-Addukten an das Diphenyl-inamin **6g** lassen sich wegen des Fehlens geeigneter Signale keine Aussagen über die exakte Gleichgewichtslage **9** \rightleftharpoons **10u**–**w** machen. Sie werden wie die entsprechenden Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Derivate bei der nachfolgenden Diskussion der Substituenteneffekte ausgeklammert.

Diskussion der Substituenteneinflüsse

Die Substituenteneinflüsse auf die Gleichgewichte **7** \rightleftharpoons **8** bzw. **9** \rightleftharpoons **10** lassen sich interpretieren, wenn man für Ringöffnung und Ringschluß die Elektronendichte an den betroffenen Atomen, den Charakter der Triazole als Elektronenunterschlußaromaten und die Stabilität der Amidinruppierung in den offenkettigen Isomeren berücksichtigt. Je stärker ausgeprägt bei sonst gleichen Resten der Elektronenakzeptorcharakter der Gruppe in 1-Stellung ist, umso mehr sollte das Gleichgewicht zu Gunsten des ringoffenen Isomeren verschoben werden, da erhöhter Elektronenentzug das Triazolsystem destabilisiert. Der Elektronenakzeptorcharakter der 1-ständigen Sulfonylgruppe läßt sich durch Wahl geeigneter Substituenten in einem großen Bereich variieren, wie die gleichlaufenden Veränderungen bei den Gleichgewichtslagen **7** \rightleftharpoons **8** (**b**–**f**, **k**–**o**, **t**–**v**) und **9** \rightleftharpoons **10** (**d**–**k** und **l**–**o**) zeigen (s. Tab. 3 und 4). Betrachtet man umgekehrt den Ringschluß des Diazoisomeren, läßt sich der gleiche Effekt durch Erhöhung oder Herabsetzung der Nucleophilie des Iminstickstoffs erklären, wie dies bei Sulfonylazid-Addukten an Alkinylläther¹⁶⁾ und anderen Alkinyllaminen²⁾ bereits gezeigt worden ist.

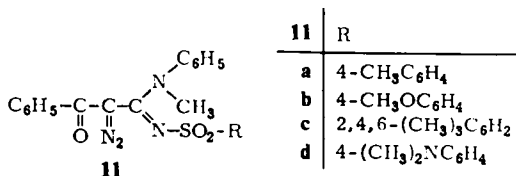
¹⁵⁾ W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).

¹⁶⁾ G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. **105**, 2975 (1972).

Andererseits bleiben 1-Tosyl-1,2,3-triazole selbst dann stabil, wenn weitere Elektronenakzeptoren in 4- und/oder 5-Stellung vorhanden sind^{17,18}). Wesentliche Voraussetzung für die Ringöffnung ist überraschenderweise (s. voranstehende Überlegung) die Anwesenheit einer Donatorgruppe in 5-Stellung des Triazols. Die zu erwartende Stabilisierung des Triazols wird durch einen starken gegenläufigen Effekt überspielt, da bei der Ringöffnung nun Amino- und entstehende Sulfonyliminogruppe in einem energiearmen Carbonsäurederivat integriert werden können. Das Amidinsystem wird umso günstiger, je ausgeprägter die Donatorwirkung der Aminogruppe und die Akzeptorwirkung des Sulfonylrestes sind. Arylsubstitution an N¹ schwächt die Amidin(ium)mesomerie und begünstigt damit die Triazolform. Das äußert sich in den Systemen $7 \rightleftharpoons 8$ bzw. $9 \rightleftharpoons 10$ so, daß N¹,N¹-Diäthyl-diazoacetamide bei beliebigem Sulfonylrest keinen Isomerenanteil zeigen und daß Gleichgewichte erst bei den Sulfonylazid-Addukten an die Äthinylaniline **3b**, **4b**, **5b**, **6b** und **6c** beobachtet werden, da nun das Triazolssystem in der Energiebilanz vergleichbar günstig wird. Erstaunlich bleibt die starke Bevorzugung des Diazoisomeren bei Ersatz der Methyl- durch die Benzylgruppe am Aminstickstoff, die möglicherweise durch den Entropieeffekt des großen Restes gedeutet werden kann.

Untersucht man den Einfluß des 4-ständigen Substituenten, so lehrt ein Vergleich der Gleichgewichtslagen (s. Tab. 3 und 4), daß die Phosphorylgruppierung auf Grund ihres größeren Elektronenakzeptorcharakters das Triazol in höherem Maße destabilisiert als Thiophosphoryl-, Selenophosphoryl- und Phosphorimidoylreste. Die letztgenannten Substituenten üben einen etwa gleich großen Einfluß auf das Triazol-Diazoalkanamidin-Gleichgewicht aus.

Bei Richtigkeit unserer Vorstellung, daß auch Elektronenakzeptoren in 4-Stellung des Triazols die Ringöffnung begünstigen, sollte die Benzoylgruppe entsprechende Gleichgewichte noch weiter in Richtung der Diazoisomeren verschieben. So kann tatsächlich bei den Diazoacetamidinen **11**, dargestellt durch Diazogruppen-Übertragung auf das entsprechende (Benzoyläthiny)anilin⁴), in Chloroform kein Gleichgewichtspartner gefunden werden, selbst dann nicht, wenn der Phenylsulfonylrest einen starken Donatorsubstituenten besitzt wie in **11d**¹⁹).



Diese Ergebnisse decken sich völlig mit den Untersuchungen *Dimroths*²⁰) über das 5-Hydroxy-1,2,3-triazol/2-Diazoacetamid-Gleichgewicht, das ebenfalls um so mehr zum ringoffenen Isomeren verschoben wird, je größer der Elektronenentzug in 1- und

¹⁷) G. R. Harvey, J. Org. Chem. **31**, 1587 (1966).

¹⁸) R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 4014 (1965).

¹⁹) Das Tosylazid-Addukt ist bereits beschrieben, s. Lit.⁴).

²⁰) O. Dimroth, Liebigs. Ann. Chem. **373**, 336 (1910).

4-Stellung des Triazols ist. Im Einklang mit diesen Vorstellungen können 1-Arylsulfonyl-1,2,3-triazole mit einer 5-ständigen Diäthylaminogruppe nur dann nachgewiesen werden, wenn in 4-Stellung Elektronendonatorgruppen (z. B. Alkyl) vorhanden sind²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) und die MS-Spektren mit dem Gerät Varian MAT 311 aufgenommen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach der Ultramikroschnellmethode²¹⁾.

Die Sulfonylazide wurden aus entsprechenden Chloriden und Natriumazid hergestellt. Literaturzusammenstellung s. Lit.²⁾.

Inamine

(*Diphenylphosphinoäthyl*)amine (**2a–d**) (Allgemeine Vorschrift): Zu der äther. Lösung von 0.1 mol der Lithiumacetylide **1a–d**^{3,6)} tropft man unter Stickstoff bei -10°C (im Falle von **1a** ohne Kühlung) 24.3 g (0.11 mol) frisch dest. Chlordiphenylphosphin in 20 ml Äther. Nach 7stdg. Rühren bei Raumtemp. gießt man auf 800 ml Äther (bei **2a** auf 400 ml Petroläther (40 -80°C)/400 ml Äther), der mit dem gleichen Volumen Eiswasser unterschichtet ist, schüttelt gut durch, trocknet die organische Phase über Calciumchlorid, dampft i. Vak. ein, nimmt in 100 ml Äther auf, kühlt in Aceton/Trockeneis, reibt an und saugt die fast farblosen Kristalle ab. Im Falle von **2a** nimmt man in 100 ml Petroläther (40 -80°C) auf und beläßt über Nacht in der Tiefkühltruhe. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 5.

Die Filtrate von **2b–d** werden folgendermaßen aufgearbeitet: Man entfernt den Äther i. Vak., nimmt in 20 ml Chloroform auf, versetzt bei Raumtemp. tropfenweise mit 6 g Tosylazid, rührt noch etwa 30 min und gießt dann nach Maßgabe der Kristallisation 50 bis 100 ml Äther hinzu. Man erhält so 8.8 g (18%) **6b**, 8.4–11.2 g (15–20%) **6e** bzw. 5.6 g (10%) **6g** (bezogen auf 0.1 mol I). Weitere Einzelheiten s. Herstellung der (Phosphorimidoyläthyl)amine.

(*Diphenylphosphoryläthyl*)amine (**3a–d**) (Allgemeine Vorschrift): 5 mmol **2a–d** in 15 ml Aceton werden unter Kühlen im Eisbad tropfenweise mit 2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Danach rührt man noch 5 min und gibt 30 ml Eiswasser hinzu, wobei **3b–d** auskristallisieren. Die farblosen Niederschläge werden auf Ton abgepreßt und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Eigenschaften und analytische Daten s. Tab. 5. Im Falle von **3a** extrahiert man nach der Eiswasserzugabe mit 30 ml Chloroform, trocknet die organische Phase über Calciumchlorid und dampft sie i. Vak. ein. Man erhält ein gelbes Öl (1.3 g), nach IR- und NMR-Spektrum überwiegend aus **3a** bestehend und nur geringfügig mit dessen Hydratisierungsprodukt verunreinigt (s. nachstehende Synthese). Es wurde ohne weitere Reinigung mit Tosylazid zu **8a** umgesetzt.

N,N-Diäthyl-2-(diphenylphosphoryl)acetamid: Nach vorstehender Vorschrift werden 0.5 g (1.8 mmol) **2a** in 4 ml Aceton mit 6.5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid oxidiert. Beim Stehenlassen des rohen **3a** in 10 ml Äther an der Luft kristallisieren innerhalb von 3 Tagen 260 mg (46%) *N,N*-Diäthyl-2-(diphenylphosphoryl)acetamid aus; aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. $168-173^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1632 (C=O), 1220, 1205, 1180 cm^{-1} (P=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.91, 1.10$ (2t, $J = 7\text{ Hz}$, CH_3), 3.25, 3.40 (2q, $J =$

²¹⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

Tab. 5. (Phosphinoäthyl)-, (Phosphoryläthyl)-, (Thiophosphoryläthyl)- und (Selenophosphoryläthyl)amine (2a - d, 3a - d, 4a, b, d und 5a, b, d)

Äthylamin	% Ausb.	Schmp. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				Ber. Gef.	C	H
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N</i> -(diphenylphosphinoäthyl)amin (2a)	33	36 - 38°C (Petroläther 40 - 80°C)	C ₁₈ H ₂₀ NP (281.3)	76.86 77.4	7.16 6.88	4.98 4.5
<i>N</i> -(Diphenylphosphinoäthyl)- <i>N</i> -methylamin (2b)	53	54 - 56°C (Äther/-70°C)	C ₂₁ H ₁₈ NP (315.4)	79.97 79.3	5.75 5.88	4.44 4.0
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(diphenylphosphinoäthyl)amin (2c)	57	83 - 84°C (Äther/-70°C)	C ₂₇ H ₂₂ NP (391.4)	82.85 82.3	5.67 5.67	3.58 3.0
<i>N</i> -(Diphenylphosphinoäthyl)-diphenylamin (2d)	55	78 - 80°C (Äther/-70°C)	C ₂₆ H ₂₀ NP (377.4)	82.75 83.0	5.34 5.08	3.72 3.0
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N</i> -(diphenylphosphoryläthyl)amin (3a)	62a)	67 - 70°C ^{b)} (Äther/-70°C)	C ₁₈ H ₂₀ NOP (297.3)	72.72 71.4b)	6.78 6.76	4.71 4.6
<i>N</i> -(Diphenylphosphoryläthyl)- <i>N</i> -methylamin (3b)	96	124 - 125°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₁ H ₁₈ NOP (331.3)	76.13 75.7	5.48 5.37	4.23 4.3
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(diphenylphosphoryläthyl)amin (3c)	87	155 - 156°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₇ H ₂₂ NOP (407.4)	79.59 79.0	5.45 5.48	3.44 3.6
<i>N</i> -(Diphenylphosphoryläthyl)-diphenylamin (3d)	96	140 - 142°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₆ H ₂₀ NOP (393.4)	79.38 79.0	5.13 5.03	3.56 3.4
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N</i> -(diphenylthiophosphoryläthyl)amin (4a)	90	107 - 109°C (Äther/-70°C)	C ₁₈ H ₂₀ NPS (313.4)	68.98 68.8	6.43 6.39	4.47 5.2
<i>N</i> -(Diphenylthiophosphoryläthyl)- <i>N</i> -methylamin (4b)	89	95 - 97°C (Äther/-70°C)	C ₂₁ H ₁₈ NPS (347.4)	72.61 73.0	5.22 5.36	4.03 4.2
<i>N</i> -(Diphenylthiophosphoryläthyl)-diphenylamin (4d)	92	113 - 115°C (Äther/-70°C)	C ₂₆ H ₂₀ NPS (409.5)	76.29 76.2	4.93 4.67	3.42 3.6
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N</i> -(diphenylselenophosphoryläthyl)amin (5a)	87	92 - 94°C (Äther/-70°C)	C ₁₈ H ₂₀ NPSe (360.3)	60.01 60.1	5.59 5.78	3.89 3.7
<i>N</i> -(Diphenylselenophosphoryläthyl)- <i>N</i> -methylamin (5b)	83	88 - 89°C (Äther/-70°C)	C ₂₁ H ₁₈ NPSe (394.3)	63.97 63.1	4.68 4.48	3.56 4.1
<i>N</i> -(Diphenylselenophosphoryläthyl)diphenylamin (5d)	92	114 - 115°C (Äther/-70°C)	C ₂₆ H ₂₀ NPSe (456.4)	68.42 68.7	4.42 4.29	3.07 3.2

a) Der angegebene Wert bezieht sich auf die Oxidation mit *tert*-Butylhydroperoxid.

b) Verunreinigt mit dem Amid (ca. 8%).

7 Hz, CH₂), 3.58 (d, *J* = 16 Hz, PCH₂). – MS (70 eV): *m/e* – 315 (9%, M⁺), 243 [52%, M⁺ – N(C₂H₅)₂], 215 [100%, (C₆H₅)₂P(O)CH₂⁺], 201 [75%, (C₆H₅)₂PO⁺], 183 [11%, (C₆H₅)₂P⁺ – 2H]¹⁰], 77 (47%, C₆H₅⁺), 72 [100%, (C₂H₅)₂N⁺].

C₁₈H₂₂NOP (315.4) Ber. C 68.55 H 7.03 N 4.44 Gef. C 68.4 H 7.10 N 4.2

N,N-Diäthyl-*N*-(diphenylphosphoryläthiny)amin (**3a**) (kristallin): Im Eisbad versetzt man die Lösung von 0.5 g (1.8 mmol) **2a** in 4 ml absol. Äther tropfenweise mit 0.5 ml *tert*-Butylhydroperoxid²²), fügt sofort danach 3 ml Petroläther (40–80°C) hinzu und beläßt etwa 6 h im Tiefkühlschrank, wobei nach mehrmaligem Anreiben **3a** auskristallisiert. Ausb., Schmp. und analytische Daten s. Tab. 5.

(Diphenylthiophosphoryläthiny)amine (**4a, b, d**) (allgemeine Vorschrift): Zur Lösung von 3 mmol **2a, b** bzw. **d** in 3 ml Chloroform gibt man bei Raumtemp. 100 mg (3 mmol) Schwefelpulver, das sich sehr rasch unter Erwärmen der Reaktionsmischung löst. Man rührt noch etwa 2 h, dampft i. Vak. ein, nimmt in 15 ml Äther auf [bei **4a** in 10 ml Petroläther (40–80°C)], kühlt unter Anreiben und saugt die fast farblosen Kristalle ab. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 5.

(Diphenylselenophosphoryläthiny)amine (**5a, b, d**) (allgemeine Vorschrift): 3 mmol Inamin **2a, b** bzw. **d** in 3 ml Chloroform werden mit 0.4 g (5 mmol) metallischem, fein pulverisiertem Selen 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert ab, dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 15 ml Äther auf, kühlt in Aceton/Trockeneis und saugt die farblosen Kristalle ab. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 5.

N,N-Diäthyl-*N*-(*N*-tosyldiphenylphosphorimidoyläthiny)amin (**6a**): 1.4 g (5 mmol) **2a** in 5 ml Äther werden mit 1 g (5 mmol) Tosylazid versetzt. Nach etwa 10 min Rühren bei Raumtemp. kühlt man in Aceton/Trockeneis, reibt an und erhält 1.6 g (73%) **6a**; aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 114–115°C. Analytische Daten s. Tab. 6.

(Diphenylphosphorimidoyläthiny)amine **6b–g** (allgemeine Vorschrift): 5 mmol Inamin **2b–d** in 10 ml Chloroform werden im Eisbad langsam mit 6 mmol Sulfonylazid versetzt. Es entwickelt sich sofort Stickstoff. Man läßt noch 15 min bei Raumtemp. rühren und vermischt dann mit etwa 50 ml Äther, wobei die Inamine **6b–g** langsam auskristallisieren. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 6.

3-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-2-propin-1-on: In Abänderung der in Lit.⁴⁾ beschriebenen Synthese für obiges Inamin beläßt man das Reaktionsgemisch 1 h bei –30°C, anstatt es auf +10°C auftauen zu lassen und arbeitet gemäß Lit.⁴⁾ auf. Ausb. 52%.

Sulfonylazid-Addukte

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von (Phosphoryläthiny)-, (Thiophosphoryläthiny)-, (Selenophosphoryläthiny)- und (Phosphorimidoyläthiny)aminen mit Sulfonylaziden: Die Mischung aus 2 mmol Inamin **3b–d, 4, 5b, d** bzw. **6a–g** und 3 mmol Sulfonylazid (bei flüssigen Aziden werden 4 mmol eingesetzt) wird unter Rühren in möglichst wenig Chloroform gelöst und bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß¹⁴⁾ gerührt. Nach den in Tab. 7 und 8 angegebenen Reaktionszeiten wird mit 20 ml Äther versetzt, wobei die Addukte **7** bzw. **8b–i, k–r, t–v** und **9** bzw. **10a–w** mehr oder minder rasch kristallisieren. Sie werden abgesaugt und aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 7, 8.

*N*¹,*N*¹-Diäthyl-2-diazo-2-diphenylphosphoryl-*N*²-tosylacetamidin (**8a**): Das bei der Oxidation von 5 mmol **2a** mit 30proz. Wasserstoffperoxid erhaltene rohe **3a** (4.3 mmol) wird in

²²⁾ N. A. Milas und D. M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 205 (1946).

Tab. 6. (Phosphorimidoyläthinyl)amine (6a – 8)

Äthinylamin	% Ausb.	Schmp. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. Gef.	Analyse		
				C	H	N	
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N</i> -(<i>N</i> -tosyldiphenylphosphorimidoyläthinyl)amin (6a)	73	114–115°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₅ H ₂₇ N ₂ O ₂ PS (450.5)	66.65 66.1	6.04 5.99	6.22 6.1	
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(<i>N</i> -tosyldiphenylphosphorimidoyläthinyl)anilin (6b)	98	144–146°C (Äthanol)	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ O ₂ PS (484.6)	69.40 68.8	5.20 5.12	5.78 5.1	
<i>N</i> -[<i>N</i> -(4-Chlorphenylsulfonyl)di-phenylphosphorimidoyläthinyl]- <i>N</i> -methylanilin (6c)	93	150–152°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₇ H ₂₂ ClN ₂ O ₂ PS ·CHCl ₃ (624.3)	53.87 54.4	3.72 3.69	4.49 4.71	
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[<i>N</i> -(4-nitrophenylsulfonyl)diphenylphosphorimidoyläthinyl]-anilin (6d)	31	156–158°C (Äthanol)	C ₂₇ H ₂₂ N ₃ O ₄ PS (515.5)	62.91 62.8	4.50 4.28	8.15 8.2	
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(<i>N</i> -tosyldiphenylphosphorimidoyläthinyl)anilin (6e)	89	135–136°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ PS (560.6)	72.84 72.4	5.21 5.15	4.99 4.8	
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(<i>N</i> -mesyldiphenylphosphorimidoyläthinyl)anilin (6f)	89	121–122°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ O ₂ PS (484.5)	69.41 69.1	5.20 4.97	5.78 5.8	
<i>N</i> -(<i>N</i> -Tosyldiphenylphosphorimidoyläthinyl)diphenylamin (6g)	70	143–144°C (Äthanol)	C ₃₃ H ₂₇ N ₂ O ₂ PS (546.6)	72.51 72.3	4.98 4.97	5.12 5.0	

Tab. 7. Dargestellte Addukte von Sulfonylaziden an (Phosphoryläthyl)-, (Thiophosphoryläthyl)- und (Selenophosphoryläthyl)amine
 (7 bzw. 8a–y)

Sulfonylazid-Addukt	% Ausb. (Reakt.- zeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. C Gef.	H	N	Analyse
<i>N</i> 1, <i>N</i> 1-Diäthyl-2-diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 2-tosylacetamidin (8a)	45 (2d)	159–160°C	C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₃ PS (494.5)	60.72 60.8	5.50 5.43	11.33 10.8	
4-Diphenylphosphoryl-1-mesitylsulfonyl-5- <i>(N</i> -methylamino)-1,2,3-triazol (7b)	43 (5d)	119–122°C	C ₃₀ H ₂₉ N ₄ O ₃ PS (556.6)	64.74 64.5	5.25 5.18	10.07 10.0	
2-Diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 1-methyl- <i>N</i> 1-phenyl- <i>N</i> 2-tosylacetamidin (8c)	87 (14d)	135–137°C	C ₂₈ H ₂₅ N ₄ O ₃ PS (528.6)	63.63 63.3	4.76 4.72	10.60 10.6	
2-Diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 1-methyl- <i>N</i> 1-phenyl- <i>N</i> 2-(phenylsulfonyl)acetamidin (8d)	89 (14d)	135–136°C	C ₂₇ H ₂₃ N ₄ O ₃ PS (514.6)	63.02 63.7	4.50 4.50	10.89 10.7	
2-Diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 1-methyl- <i>N</i> 2-(4-nitrophenylsulfonyl)- <i>N</i> 1-phenylacetamidin (8e)	68 (7d)	134–137°C	C ₂₇ H ₂₂ N ₅ O ₅ PS (559.5)	57.96 57.4a)	3.96 3.89	13.52 12.9	
2-Diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 1-methyl- <i>N</i> 2-(3-nitrophenylsulfonyl)- <i>N</i> 1-phenylacetamidin (8f)	84 (2d)	130–134°C	C ₂₇ H ₂₂ N ₅ O ₅ PS (559.5)	57.96 58.0	3.96 3.88	13.52 12.8	
<i>N</i> 1-Benzyl-2-diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 2-mesitylsulfonyl- <i>N</i> 1-phenylacetamidin (8g)	85 (14d)	152–153°C	C ₃₆ H ₃₃ N ₄ O ₃ PS (632.7)	68.33 68.0	5.25 5.16	8.85 8.6	
<i>N</i> 1-Benzyl-2-diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 1-phenyl- <i>N</i> 2-tosylacetamidin (8h)	92 (14d)	152°C	C ₃₄ H ₂₉ N ₄ O ₃ PS (604.6)	67.54 67.2	4.83 4.77	9.27 9.2	
2-Diazo-2-diphenylphosphoryl- <i>N</i> 2-(3-nitrophenylsulfonyl)- <i>N</i> 1, <i>N</i> 1-diphenylacetamidin (8i)	42 (28d)	120–123°C	C ₃₂ H ₂₄ N ₅ O ₅ PS (621.6)	61.83 62.6	3.89 3.81	11.27 11.2	
<i>N</i> 1, <i>N</i> 1-Diäthyl-2-diazo-2-diphenylthiophosphoryl- <i>N</i> 2-tosylacetamidin (8j)	79 (3h)	142–143°C	C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ PS ₂ (510.6)	58.81 59.1	5.33 5.41	10.97 10.9	
4-Diphenylthiophosphoryl-1-mesitylsulfonyl-5- <i>(N</i> -methylamino)-1,2,3-triazol (7k)	57 (4d)	143–144°C	C ₃₀ H ₂₉ N ₄ O ₂ PS ₂ (572.7)	62.92 62.7	5.10 5.02	9.78 9.7	

Tab. 7 (Fortsetzung)

Sulfonylazid-Addukt	% Ausb. (Reakt.-zeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				Ber. Gef.	C	H
2-Diazo-2-diphenylthiophosphoryl-N ₂ -(4-methoxyphenylsulfonyl)-N ¹ -methyl-N ¹ -phenylacetamidin (8i)	77 (7d)	130—132°C	C ₂₈ H ₂₅ N ₄ O ₃ PS ₂ (560.6)	59.99 60.3	4.49 4.46	9.99 9.1
2-Diazo-2-diphenylthiophosphoryl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -tosylacetamidin (8m)	68 (5d)	143—144°C	C ₂₈ H ₂₅ N ₄ O ₂ PS ₂ (544.6)	61.75 61.3	4.62 4.30	10.29 10.6
2-Diazo-2-diphenylthiophosphoryl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -(phenylsulfonyl)acetamidin (8n)	74 (4d)	134—138°C	C ₂₇ H ₂₃ N ₄ O ₂ PS ₂ (530.6)	61.12 61.0	4.37 4.05	10.56 10.7
2-Diazo-2-diphenylthiophosphoryl-N ¹ -methyl-N ² -(4-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ -phenylacetamidin (8o)	76 (2d)	134—136°C	C ₂₇ H ₂₂ N ₅ O ₄ PS ₂ (575.6)	56.44 55.5a)	3.85 3.85	12.17 12.7
5-Diphenylamino-4-diphenylthiophosphoryl-1-tosyl-1,2,3-triazol (7p)	31 (30d)	154—155°C	C ₃₃ H ₂₇ N ₄ O ₂ PS ₂ (606.7)	65.33 65.1	4.48 4.32	9.24 8.7
2-Diazo-2-diphenylthiophosphoryl-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ ,N ¹ -diphenylacetamidin (8q)	68 (7d)	124—126°C	C ₃₂ H ₂₄ N ₅ O ₄ PS ₂ (637.7)	60.27 60.0	3.79 3.72	10.8 11.0
2-Diazo-2-diphenylthiophosphoryl-N ² -(2-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ ,N ¹ -diphenylacetamidin (8r)	86 (7d)	157—158°C	C ₃₂ H ₂₄ N ₅ O ₄ PS ₂ (637.7)	60.27 60.3	3.79 3.78	10.98 11.2
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-2-diazo-2-diphenylselenophosphoryl-N ² -tosylacetamidin (8s)	75 (3h)	133—134°C	C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ PSSe (557.5)	53.86 53.5	4.88 4.83	10.05 9.7
2-Diazo-2-diphenylselenophosphoryl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -tosylacetamidin (8t)	65 (2d)	142—143°C	C ₂₈ H ₂₅ N ₄ O ₂ PSSe (591.5)	56.86 56.7	4.26 4.22	9.47 9.1
2-Diazo-2-diphenylselenophosphoryl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -(phenylsulfonyl)acetamidin (8u)	45 (12h)	136—138°C	C ₂₇ H ₂₃ N ₄ O ₂ PSSe (577.5)	56.16 56.3	4.01 3.74	9.70 9.7
2-Diazo-2-diphenylselenophosphoryl-N ¹ -methyl-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ -phenylacetamidin (8v)	35 (12h)	128—129°C	C ₂₇ H ₂₂ N ₅ O ₄ PSSe (622.5)	52.10 52.2	3.56 3.40	11.25 11.2

a) Schwer verbrennbar.

Tab. 8. Dargestellte Addukte von Sulfonylaziden an (Phosphorimidoyläthyl)amine (9 bzw. 10a - w)

Sulfonyl-Addukt	% Ausb. (Reakt.-zeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. C Gef.	Analyse H N	
<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -Diäthyl-2-diazo- <i>N</i> ² -(4-dimethylamino-phenylsulfonyl)-2-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10a)	71 (12h)	152 - 154°C	C ₃₃ H ₃₇ N ₆ O ₄ PS ₂ (662.8)	59.80 58.09a)	5.63 5.51	12.68 12.6
<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -Diäthyl-2-diazo- <i>N</i> ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)-2-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10b)	75 (3d)	162 - 164°C	C ₃₂ H ₃₄ N ₅ O ₅ PS ₂ (663.8)	57.91 57.7	5.16 5.14	10.55 10.3
<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -Diäthyl-2-diazo- <i>N</i> ² -tosyl-2-(<i>N</i> -tosyl-diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10c)	85 (2d)	166 - 167°C	C ₃₂ H ₃₄ N ₅ O ₄ PS ₂ (647.8)	59.33 60.0	5.29 5.38	10.81 10.7
1-(4-Dimethylaminophenylsulfonyl)-5-(<i>N</i> -methyl-anilino)-4-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)-1,2,3-triazol (9d)	38 (28d)	155 ... 158°C	C ₃₆ H ₃₅ N ₆ O ₄ PS ₂ (710.8)	60.83 60.9	4.96 4.89	11.83 11.5
1-Mesitylsulfonyl-5-(<i>N</i> -methylanilino)-4-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)-1,2,3-triazol (9e)	71 (21d)	144 - 145°C	C ₃₇ H ₃₆ N ₅ O ₄ PS ₂ (709.8)	62.61 62.5	5.11 5.12	9.86 9.7
1-(4-Methoxyphenylsulfonyl)-5-(<i>N</i> -methylanilino)-4-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)-1,2,3-triazol (9f)	78 (21d)	141 - 142°C	C ₃₅ H ₃₂ N ₅ O ₅ PS ₂ (697.8)	60.24 59.58a)	4.62 4.56	10.04 10.2
5-(<i>N</i> -Methylanilino)-1-tosyl-4-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)-1,2,3-triazol (9g)	83 (14d)	145 - 146°C	C ₃₅ H ₃₂ N ₅ O ₄ PS ₂ (681.8)	61.65 61.2	4.73 4.65	10.27 10.2
2-Diazo- <i>N</i> ¹ -methyl- <i>N</i> ¹ -phenyl- <i>N</i> ² -phenylsulfonyl-2-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10h)	86 (7d)	148°C	C ₃₄ H ₃₀ N ₅ O ₄ PS ₂ (667.7)	61.16 61.0	4.53 4.49	10.49 10.1
2-Diazo- <i>N</i> ² -(4-fluorphenylsulfonyl)- <i>N</i> ¹ -methyl- <i>N</i> ¹ -phenyl-2-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10i)	89 (21d)	154 - 155°C	C ₃₄ H ₂₉ FN ₅ O ₄ PS ₂ (685.7)	59.55 58.78a)	4.26 4.19	10.21 9.9
<i>N</i> ² -(4-Chlorphenylsulfonyl)-2-diazo- <i>N</i> ¹ -methyl- <i>N</i> ¹ -phenyl-2-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10j)	88 (21d)	152 - 153°C	C ₃₄ H ₂₉ ClN ₅ O ₄ PS ₂ (702.2)	58.15 56.98a)	4.17 4.12	9.97 9.5
2-Diazo- <i>N</i> ¹ -methyl- <i>N</i> ² -(4-nitrophenylsulfonyl)- <i>N</i> ¹ -phenyl-2-(<i>N</i> -tosyl)diphenylphosphorimidoyl)acetamidin (10k)	88 (5d)	130 - 132°C	C ₃₄ H ₂₉ N ₆ O ₆ PS ₂ (712.7)	57.29 56.8	4.10 4.04	11.79 11.3

Tab. 8 (Fortsetzung)

Sulfonyl-Addukt	% Ausb. (Reakt.-zeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. C Gef.	Analyse H N	
4-[N-(4-Chlorphenylsulfonyl)diphenylphosphorimidoyl]-1-mesitylsulfonyl-5-(N-methylamino)-1,2,3-triazol (9l)	38 (10d)	152—153°C	C ₃₆ H ₃₃ ClN ₅ O ₄ PS ₂ ·CHCl ₃ (849.6)	52.31 52.6	4.03 3.85	8.24 9.12
4-[N-(4-Chlorphenylsulfonyl)diphenylphosphorimidoyl]-1-(4-methoxyphenylsulfonyl)-5-(N-methylamino)-1,2,3-triazol (9m)	58 (6d)	146—148°C	C ₃₄ H ₂₉ ClN ₅ O ₅ PS ₂ ·CHCl ₃ (837.6)	50.19 50.5	3.61 3.53	8.36 8.7
4-[N-(4-Chlorphenylsulfonyl)diphenylphosphorimidoyl]-5-(N-methylamino)-1-tosyl-1,2,3-triazol (9n)	79 (28d)	143°C	C ₃₄ H ₂₆ ClN ₅ O ₄ PS ₂ (702.2)	58.15 57.3a)	4.17 4.10	9.98 9.5
2-[N-(4-Chlorphenylsulfonyl)diphenylphosphorimidoyl]-2-diazo-N ¹ -methyl-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ -phenylacetamidin (10e)	72 (21d)	141—142°C	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₆ O ₆ PS ₂ (733.2)	54.06 53.0a)	3.53 3.41	11.46 10.4
2-Diazo-N ¹ -methyl-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-2-[N-(4-nitrophenylsulfonyl)diphenylphosphorimidoyl]-N ¹ -phenylacetamidin (10p)	90 (5d)	157—159°C	C ₃₃ H ₂₆ N ₇ O ₈ PS ₂ (743.7)	53.30 52.9	3.53 3.58	13.18 13.1
N ¹ -Benzyl-2-diazo-N ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)-N ¹ -phenyl-2-(N-tosyl)diphenylphosphorimidoylacetamidin (10q)	90 (14d)	149°C	C ₄₁ H ₃₆ N ₅ O ₅ PS ₂ (773.8)	63.64 64.0	4.69 4.71	9.05 8.9
N ¹ -Benzyl-2-diazo-N ¹ -phenyl-N ² -tosyl-2-(N-tosyl)diphenylphosphorimidoylacetamidin (10r)	89 (14d)	159°C	C ₄₁ H ₃₆ N ₅ O ₄ PS ₂ (757.8)	64.98 64.0a)	4.79 4.69	9.25 9.4
N ¹ -Benzyl-2-diazo-N ² -mesyl-N ¹ -phenyl-2-(N-tosyl)diphenylphosphorimidoylacetamidin (10s)	96 (10d)	154°C	C ₃₅ H ₃₂ N ₅ O ₄ PS ₂ (681.8)	61.65 61.6	4.73 4.67	10.27 10.2
N ¹ -Benzyl-2-diazo-2-(N-mesyl)diphenylphosphorimidoyl-N ¹ -phenyl-N ² -tosylacetamidin (10t)	89 (10d)	162°C	C ₃₅ H ₃₂ N ₅ O ₄ PS ₂ (681.8)	61.65 61.0	4.73 4.86	10.27 10.1
5-Diphenylamino-1-tosyl-4-(N-tosyl)diphenylphosphorimidoyl)-1,2,3-triazol (9u)	79 (28d)	93—100°C	C ₄₀ H ₃₄ N ₅ O ₄ PS ₂ ^{b)} ·0.5 C ₄ H ₁₀ O (780.9)	64.60 64.8	5.03 5.02	8.97 8.2
2-Diazo-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ ,N ¹ -diphenyl-2-(N-tosyl)diphenylphosphorimidoylacetamidin (10v)	70 (28d)	157—158°C	C ₃₉ H ₃₁ N ₆ O ₆ PS ₂ (774.8)	60.46 59.7a)	4.03 3.94	10.84 10.4
2-Diazo-N ² -(2-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ ,N ¹ -diphenyl-2-(N-tosyl)diphenylphosphorimidoylacetamidin (10w)	58 (6d)	111—116°C	C ₃₉ H ₃₁ N ₆ O ₆ PS ₂ (774.8)	60.46 60.5a)	4.03 4.00	10.84 9.1

a) Schwer verbrennbar.

b) % kristallisiert mit 0.5 mol Äther.

4 ml Chloroform mit 1.6 g (8 mmol) Tosylazid 2d gerührt. Auf Zugabe von 40 ml Äther erhält man 1.15 g (45%) **8a**; aus Chloroform/Äther/Petroläther (40–80°C) (1:2:1) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 159–160°C. Analyse s. Tab. 7.

*N*1,*N*1-Diäthyl-2-diazo-2-diphenylthio(bzw. seleno)phosphoryl-*N*2-tosylacetamidin (**8j** bzw. **s**): 0.56 g (2 mmol) (Phosphinoäthynyl)amin **2a** in 1 ml Chloroform werden mit 100 mg (3 mmol) Schwefelpulver bzw. mit 320 mg (4 mmol) fein pulverisiertem Selen 45 min bei Raumtemp. gerührt. Man gibt 0.5 g (2.5 mmol) Tosylazid hinzu, läßt 3 h rühren, versetzt mit 10 ml Äther und bis zur Trübung mit Petroläther (40–80°C) und kühlt im Eisbad. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und analytische Daten s. Tab. 7.

2-Diazo-*N*2-(4-methoxyphenylsulfonyl)-*N*1-methyl-3-oxo-3,*N*1-diphenylpropionamidin (**11b**): Die Mischung von 1.18 g (5 mmol) 3-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-2-propin-1-on⁴) und 1.5 g (7 mmol) 4-Methoxybenzolsulfonylazid in 10 ml Äther wird 5 d bei Raumtemp. gerührt. Absaugen liefert 1.72 g (77%) **11b**; aus Chloroform/Äther gelbe Kristalle vom Zers.-P. 111 bis 113°C. — IR (KBr): 2138 (C=N₂), 1625 (C=O), 1524 (C=N), 1290, 1275, 1256, 1151 cm⁻¹ (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.30 ppm (s, NCH₃), 3.78 (s, OCH₃)

C₂₃H₂₀N₄O₄S (448.5) Ber. C 61.60 H 4.50 N 12.50 Gef. C 61.3 H 4.51 N 12.3

2-Diazo-*N*2-mesitylsulfonyl-*N*1-methyl-3-oxo-3,*N*1-diphenylpropionamidin (**11c**): Nach vorstehender Vorschrift erhält man aus 1.18 g (5 mmol) 3-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-2-propin-1-on und 1.57 g (7 mmol) Mesitylensulfonylazid 1.24 g (54%) **11c**; aus Chloroform/Äther gelbe Kristalle vom Zers.-P. 141–142°C. — IR (KBr): 2136 (C=N₂), 1638 (C=O), 1520 (C=N), 1302, 1297, 1280, 1143 cm⁻¹ (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.31 ppm (s, NCH₃), 2.75 (s, 2'-CH₃), 2.27 (s, 4'-CH₃).

C₂₅H₂₄N₄O₃S (460.6) Ber. C 65.20 H 5.25 N 12.16 Gef. C 64.8 H 5.28 N 11.9

2-Diazo-*N*2-(4-dimethylaminophenylsulfonyl)-*N*1-methyl-3-oxo-3,*N*1-diphenylpropionamidin (**11d**): Nach der für **11b** gegebenen Vorschrift erhält man aus 1.18 g (5 mmol) 3-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-2-propin-1-on und 1.58 g (7 mmol) 4-Dimethylaminobenzolsulfonylazid 0.8 g (35%) **11d**; aus Chloroform/Äther gelbe Kristalle vom Zers.-P. 127–130°C. — IR (KBr): 2112 (C=N₂), 1635 (C=O), 1602 (C=C), 1525 (C=N), 1290, 1280, 1146 cm⁻¹ (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.29 ppm (s, NCH₃), 2.97 (s, 4'-N(CH₃)₂).

C₂₄H₂₃N₅O₃S (461.5) Ber. C 62.46 H 5.02 N 15.17 Gef. C 62.2 H 5.00 N 15.0

[88/74]