

## Imin-Sauerstoff-Austauschreaktionen zwischen Bis(iminophosphoranen) und Diketonen<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Peter Volz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

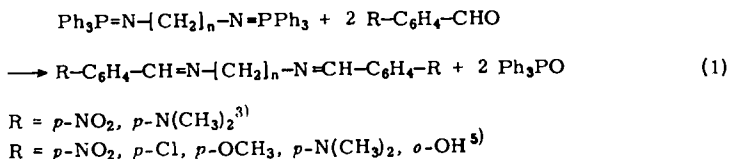
Eingegangen am 1. August 1974

Bis(iminophosphorane) vom Typ  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-[\text{CH}_2]_n-\text{N}=\text{PPh}_3$  (**1a**:  $n = 0$ ; **1b**:  $n = 2$ ) reagieren nach Art einer *Wittig*-Reaktion mit 1,2-, 1,3- und 1,4-Diketonen zu Triphenylphosphinoxid und N-Heterocyclen. Es wird ferner über die Umsetzung von 1,2-Bis(triphenylphosphoranylidenamino)äthan (**1b**) mit  $\text{CO}_2$  berichtet, die in guter Ausbeute 2-Oxoimidazolidin liefert. Der Reaktionsweg wird diskutiert.

### Imino-Oxygen Exchange Reactions between Bis(iminophosphoranes) and Diketones

Bis(iminophosphoranes) of the type  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-[\text{CH}_2]_n-\text{N}=\text{PPh}_3$  (**1a**:  $n = 0$ ; **1b**:  $n = 2$ ) react analogously to a *Wittig* reaction with 1,2-, 1,3-, and 1,4-diketones to give triphenylphosphine oxide and N-heterocycles. The formation of 2-oxoimidazolidine in high yields from 1,2-bis(triphenylphosphoranylidenamino)ethane (**1b**) and  $\text{CO}_2$  is described. The reaction path is discussed.

Nach der Darstellung neuartiger Bis(iminophosphorane) vom Typ  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-[\text{CH}_2]_n-\text{N}=\text{PPh}_3$  ( $n = 0, 2, 3$ )<sup>2)</sup>, haben wir weitere Reaktionen dieser Stoffe untersucht<sup>3-5)</sup>. Dabei hatte sich gezeigt, daß die Bis-ylide Bis(triphenylphosphoranyliden)hydrazin (**1a**:  $n = 0$ ) und 1,2-Bis(triphenylphosphoranylidenamino)äthan (**1b**:  $n = 2$ ) zu den stabilisierten Yliden zu zählen sind, worauf u. a. ihre Reaktionen mit unterschiedlich *p*-substituierten Benzaldehyden hinweisen. Diese Umsetzungen die gemäß Gl. (1) analog der *Wittig*-Reaktion zu zweifachen Schiffschen Basen und Triphenylphosphinoxid führen<sup>3,5)</sup>, zeigen bezüglich der Reaktivität der Bis(iminophosphorane) die bereits von anderen Autoren<sup>6-8)</sup> bei Phosphinmethylenen beobachtete Abschwächung in der Reihenfolge  $\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{OCH}_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .



1) 58. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 57. Mitteil.: R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 589 (1975).

2) R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1847 (1971).

3) R. Appel und G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 183 (1968).

4) R. Appel und P. Volz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

5) P. Volz, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

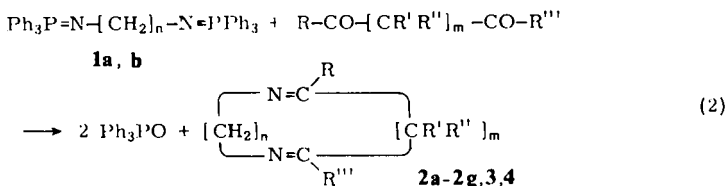
6) A. W. Johnson und R. B. La Count, Tetrahedron 9, 130 (1960).

7) A. J. Speziale und D. E. Bissing, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3878 (1963).

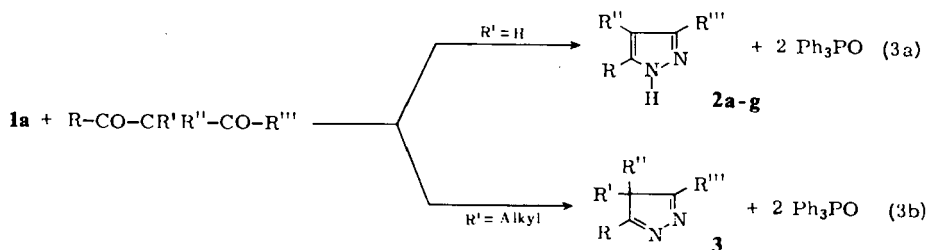
8) H. Goetz, F. Nerdel und H. Michaelis, Naturwissenschaften 50, 496 (1963).

## N-Heterocyclen aus Bis(iminophosphoranen) und Diketonen

Erwartungsgemäß lassen sich die beiden Bis(iminophosphorane) **1a** und **1b** mit Ketonen, die eine im Vergleich zu Aldehyden abgeschwächte Elektrophilie am Carbonyl-Kohlenstoffatom aufweisen, nicht mehr zur Reaktion bringen. Wir fanden nun, daß eine der *Wittig*-Reaktion vergleichbare Umsetzung mit Ketonen aber dann abläuft, wenn Diketone eingesetzt werden, die die Ausbildung energieärmer heterocyclischer Systeme ermöglichen.



Die Umsetzungen gemäß Gl. (2) führen vor allem dann zum Erfolg, wenn die Zahl der Ringatome  $m + n + 4 = 5$  oder  $m + n + 4 = 6$  ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß mit  $\text{R}' = \text{H}$  die entsprechenden stabileren NH-tautomeren Heterocyclen entstehen können, wie die Reaktionen von  $\alpha$ -monosubstituierten 1,3-Diketonen ( $m = 1$ ) mit Bis(triphenylphosphoranyliden)hydrazin (**1a**) zeigen, bei denen nach Gl. (3a) Triphenylphosphinoxid und Pyrazole gebildet werden. Erst beim Einsatz eines  $\alpha,\alpha$ -disubstituierten 1,3-Diketons (Gl. (3b)) entsteht ein 4*H*-Pyrazol.



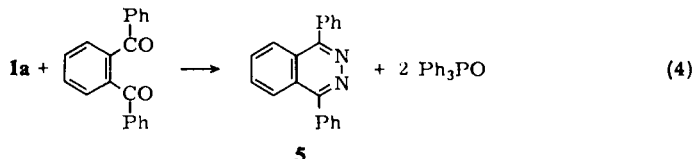
Die nach Gl. (2) durchgeführten Umsetzungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Übersicht über die nach dem Reaktionsschema in Gl. (2) dargestellten N-Heterocyclen

m, n	R	R'	R''	R'''	Produkt
n = 0	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	3,5-Dimethylpyrazol ( <b>2a</b> )
	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4,5-Trimethylpyrazol ( <b>2b</b> )
	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Äthyl-3,5-dimethylpyrazol ( <b>2c</b> )
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	3-Methyl-5-phenylpyrazol ( <b>2d</b> )
m = 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4-Dimethyl-5-phenylpyrazol ( <b>2e</b> )
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Diphenylpyrazol ( <b>2f</b> )
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Methyl-3,5-diphenylpyrazol ( <b>2g</b> )
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4,4,5-Tetramethyl-4 <i>H</i> -pyrazol ( <b>3</b> )
n = 2 m = 0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,3-Diphenyl-5,6-dihydropyrazin ( <b>4</b> )

9) Übersicht z. B. in: A. W. Johnson, *Ylid-Chemistry*, Academic Press, New York 1966.

Diese Umsetzungen sind nicht auf aliphatische Diketone beschränkt. So fanden wir, daß 1,2-Dibenzoylbenzol (gleichzeitig ein Beispiel für ein 1,4-Diketon) mit **1a** glatt zu 1,4-Diphenylphthalazin (**5**) und Triphenylphosphinoxid reagiert:



Auf eine eingehende Diskussion des Mechanismus kann verzichtet werden, da es naheliegend ist, die einzelnen Reaktionsschritte analog denen der eigentlichen *Wittig*-Reaktion zu formulieren<sup>9)</sup>.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Bis(iminophosphorane) gegenüber Mono- und Diketonen hat seine Ursache sicherlich darin, daß bei den Umsetzungen mit Diketonen die im Vergleich zu Aldehyden verminderte Carbonyl-Reaktivität durch den Energiegewinn bei der Bildung stabiler heterocyclischer Systeme weitgehend kompensiert wird. Bei den Pyrazol-Synthesen nach Gl. (3a) scheint darüber hinaus der Grad der Enolisierung der Diketone einen Einfluß auf den Reaktionsablauf zu besitzen. Wir fanden, daß mit Abnahme des Enolgehaltes des eingesetzten Diketons die Reaktionszeiten sprunghaft ansteigen, wie Tab. 2 zeigt.

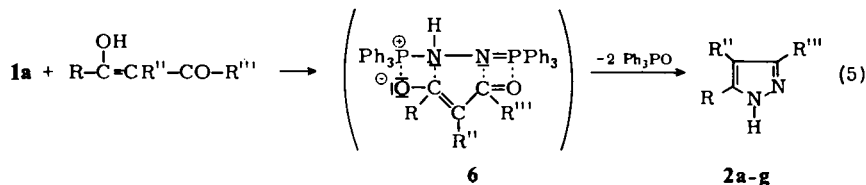
Tab. 2. Abhängigkeit der Reaktionszeiten vom Enolgehalt des Diketons bei den Pyrazol-Synthesen nach Gl. (3a)

R	Diketon		R'''	Enolgehalt (%)	Reaktionszeit (h)
	R'	R''			
CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	80 a)	4
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	31 a)	12
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	27 a)	48
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	94–98 b)	4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6.4–11 b)	72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	96–98 b)	12

a) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Erstes Ergänzungswerk, 4. Aufl. Bd. 1, S. 401, 406, 407, Verlag Julius Springer, Berlin 1928;

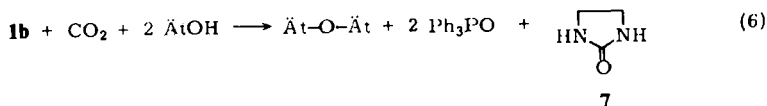
b) ebenda Bd. 7, S. 366, 369, 398, Berlin 1931.

Eine Erklärung für diesen Zusammenhang ist darin zu sehen, daß von der Enol-Form abdissoziierte Protonen die Polarität der Keto-Carbonylgruppe erhöhen, wodurch der nucleophile Angriff des Ylid-Stickstoffs von **1a** erleichtert wird. Denkbar wäre aber auch, daß das Enol-Proton von der Base **1a** aufgenommen wird, was nach Gl. (5) ein „Aminophosphonium-Enolat“ **6** liefert, dessen Bestandteile sich dann im zweiten Reaktionsschritt nach Art einer *Wittig*-Reaktion miteinander zu den Endprodukten Triphenylphosphinoxid und Pyrazol umsetzen.

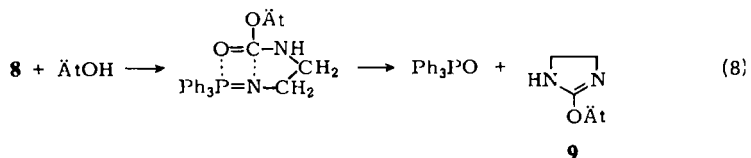
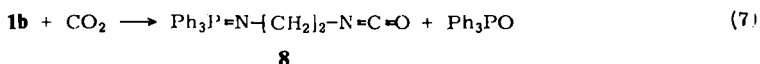


### Eine neue Synthese von 2-Oxoimidazolidin

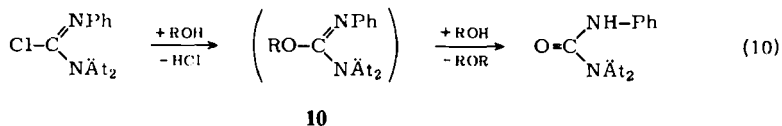
Zu einem unerwarteten Ergebnis führte die Umsetzung von 1,2-Bis(triphenylphosphoranylidenamino)äthan (**1b**) mit CO<sub>2</sub> in Äthanol. Nach Gl. (6) entsteht dabei unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemp.) 2-Oxoimidazolidin (**7**) in Ausbeuten bis zu 95%. Weitere Reaktionsprodukte sind Triphenylphosphinoxid und Diäthyläther.



Nach unseren bisherigen Erkenntnissen ist folgender Reaktionsweg anzunehmen: Im ersten Reaktionsschritt entsteht nach Gl. (7) durch die bekannte Iminophosphoran/CO<sub>2</sub>-Reaktion<sup>10)</sup> [2-(Phosphoranylidenamino)äthyl]isocyanat (**8**), das sofort ein Äthanolmolekül unter Urethanbildung addiert, woran sich dann gemäß Gl. (8) eine intramolekulare Wittig-analoge Addition der C=O-Gruppe des Urethan-Teils an die P=N-Gruppe unter Bildung eines cyclischen C-Äthoxyformamidins **9** anschließt. **9** addiert ein weiteres Molekül Äthanol, anschließende Ätherabspaltung führt zum 2-Oxoimidazolidin (**7**).



Für diese Annahme spricht vor allem der Befund, daß die Ätherabspaltung aus Äthanol mit dem angenommenen Zwischenprodukt **9** im Sinne von Gl. (9) auch an einem anderen, sehr ähnlichen System beobachtet wurde. Bei der Umsetzung *N*-substituierter Chlorformamide mit Alkoholen erfolgt keine HCl-Kondensation zum C-Alkoxyformamidin (**10**). Statt dessen konnten neben HCl und dem Harnstoff noch Dialkyläther nachgewiesen werden (Gl. (10))<sup>11)</sup>. Dieses Ergebnis muß so gedeutet werden, daß **10** nur als reaktives Zwischenprodukt auftritt, das mit Alkohol sofort unter Ätherabspaltung zu den genannten Endprodukten reagiert.



Ein Vergleich der Gll. (9) und (10) sowie der dabei angenommenen Zwischenprodukte **9** und **10** macht die Analogie und gute Übereinstimmung zwischen den beiden Umsetzungen deutlich.

<sup>10)</sup> H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919).

<sup>11)</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse: K. Warning, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

## Experimenteller Teil

**Ausgangsmaterialien:** Bis(triphenylphosphoranyliden)hydrazin (**1a**) und 1,2-Bis(triphenylphosphoranylidenamino)äthan (**1b**) wurden durch Deprotonierung der entsprechenden Dihydrochloride mittels flüssigen Ammoniaks hergestellt<sup>2,12)</sup>. Zur Darstellung größerer Mengen der Salze **1a**·2 HCl und **1b**·2 HCl geht man jedoch besser nach einer von der unter l. c.<sup>2)</sup> veröffentlichten, abweichenden Arbeitsvorschrift vor: In einem ausgeheizten und mit Argon belüfteten Dreihalskolben werden 262 g (1 mol) trockenes und fein gemahlenes Triphenylphosphin in ca. 1.5 Liter wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Der Kolben wird mit einem Hg-Überdruckventil verbunden. Nacheinander werden im Schutzgasgegenstrom unter Rühren (Magnetrührer) 16.0 ml (0.5 mol) Hydrazin (bzw. 33.5 ml Äthylendiamin) und 100 ml wasserfreies CCl<sub>4</sub> zugegeben. Dabei lösen sich die letzten Reste an ungelöstem Triphenylphosphin, gleichzeitig nimmt die Lösung eine leicht gelbe Farbe an. Zur Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen wird das Reaktionsgemisch noch mit 10 ml Styrol als Radikalfänger versetzt, danach wird mehrmals kurz evakuiert und wieder mit Argon belüftet, um den Luftsauerstoff zu entfernen. Das Gemisch erwärmt sich meist nur leicht, doch sollte man zur Sicherheit den Kolben mit einem Rückflußkühler versehen. Unmittelbar nach beendeter CCl<sub>4</sub>-Zugabe beginnen die Bis(aminophosphoniumsalze) in kristalliner Form auszufallen. Sie können nach 4 h durch eine geschlossene Fritte filtriert und getrocknet werden. Ausbeuten: 1,2-Bis(triphenylphosphonio)hydrazinium(2+)-dichlorid (**1a**·2 HCl) 254.8 g (81.5%); 1,2-Bis(triphenylphosphonioamino)äthan-dichlorid (**1b**·2 HCl) 275.7 g (84.4%).

Von den eingesetzten Diketonen waren Acetylaceton und Benzil Handelsware, die nach gebräuchlichen Vorschriften gereinigt und getrocknet wurden. Die anderen Diketone wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

**3,5-Dimethylpyrazol (2a):** 7.32 g (13.2 mmol) **1a** werden in 200 ml wasserfreiem THF suspendiert und nach Versetzen mit 1.50 g (15.0 mmol) frisch dest. Acetylaceton unter Rückfluß erhitzt. Nach 4 h ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der feste Rückstand mit 200 ml Wasser 1 h intensiv durchgerührt. Es wird vom unlöslichen Triphenylphosphinoxid filtriert, das leicht gelbe wäbr. Filtrat wird ausgeäthert und die vereinigte äther. Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhält man das rohe Pyrazol durch Verdampfen des Äthers. Es wird aus Petroläther (70–90°C) umkristallisiert. Ausb. 0.93 g (73.5%) **2a**. Schmp. 104°C (Lit.<sup>13)</sup> 107–108°C), Misch-Schmp. ohne Depression.

**3,4,5-Trimethylpyrazol (2b):** 2.0 g (17.5 mmol) durch Methylierung von Acetylaceton mit Methyljodid<sup>14)</sup> gewonnenes 3-Methylacetylaceton werden zu einer Suspension von 8.57 g (15.5 mmol) **1a** in 250 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch erhitzt man unter Inertbedingungen und Rühren ca. 12 h am Rückflußkühler. Nach Erkalten der gelblichen Reaktionslösung wird Chlorwasserstoff eingeleitet, das ausfallende Hydrochlorid abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.50 g (66.0%) **2b**·HCl. Schmp. 262°C (Lit.<sup>15)</sup> 265°C).

0.80 g **2b**·HCl werden in wenig Methanol gelöst und mit wäbr. NaOH versetzt. Die Lösung wird etwas eingengt, die farblose ausgefallene Substanz **2b** abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.52 g (86.5%) **2b**, Schmp. 134°C (Lit.<sup>15)</sup> 137–138°C), keine Depression des Misch-Schmp.

<sup>12)</sup> Zur Darstellung von **1a** s. a.: R. Appel, B. Blaser und G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 176 (1968).

<sup>13)</sup> R. H. Wiley und P. E. Hexner, Org. Syn. **31**, 43 (1951).

<sup>14)</sup> K. v. Auwers und F. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **472**, 300 (1929).

<sup>15)</sup> L. Knorr und B. Oettinger, Liebigs Ann. Chem. **279**, 244 (1894).

**4-Äthyl-3,5-dimethylpyrazol (2c):** 3-Äthylacetylaceton wurde analog zur Vorschrift<sup>14)</sup> durch Alkylierung von Acetylaceton mit Äthyljodid und Na-Äthylat erhalten. In der vorstehend beschriebenen Weise werden 2.57 g (20.1 mmol) des Diketons mit 11.13 g (20.1 mmol) **1a** in 250 ml THF umgesetzt. Nach 2 d ist die Reaktion beendet, worauf in das Reaktionsgemisch Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Ausb. an **2c**·HCl 2.16 g (67.0%). Schmp. 212°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petroläther (70–90°C)); Ber. Cl 22.1%, Gef. Cl 21.7%.

1.0 g **2c**·HCl werden in Methanol gelöst und mit wäbr. KOH **2c** ausgefällt. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die äther. Phase über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Anschließend läßt man den Äther verdampfen und erhält **2c** in reiner Form. Ausb. 0.70 g (91.0%). Schmp. 51°C (Lit.<sup>16)</sup> 53.5–54.5°C), keine Depression des Misch-Schmp.

**3-Methyl-5-phenylpyrazol (2d):** 11.23 g (20.4 mmol) **1a** in 250 ml THF werden mit 3.30 g Benzoylaceton<sup>17)</sup> umgesetzt. Nach 4 h ist die Reaktion beendet, das Pyrazol wird als Hydrochlorid isoliert. Ausb. 3.49 g (88.0%); Schmp. 202°C (Lit.<sup>18)</sup> 205°C).

Aus 1.00 g **2d**·HCl konnten nach Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit wäbr. KOH 0.45 g (55.0%) **2d** isoliert werden. Schmp. 124°C (Lit.<sup>18)</sup> 121–122°C), keine Depression des Misch-Schmp.

**3,4-Dimethyl-5-phenylpyrazol (2e):** 3.5 g des nach Dieckmann<sup>19, 20)</sup> hergestellten 3-Methylbenzoylaceton werden in 50 ml THF gelöst und mit 11.04 g (20.0 mmol) **1a** in 200 ml THF umgesetzt. Nach 3 d wird das Reaktionsgemisch durch Einleiten von Chlorwasserstoff und Ausfällung des Hydrochlorids aufgearbeitet. Ausb. 3.42 g (82.0%) **2e**·HCl; Schmp. 242°C. Ber. Cl 17.0%, Gef. Cl 16.6%.

1.00 g **2e**·HCl werden durch Zugabe von wäbr. KOH zu **2e** weiterverarbeitet. Nach dem Ausäthern der wäbr. Lösung und Abziehen des Äthers bleibt eine schwach gelbe, klebrige Masse zurück, die beim Abkühlen durchkristallisiert. Es wird aus CHCl<sub>3</sub>/Petroläther (70 bis 90°C) umkristallisiert. Ausb. 0.76 g (92.0%). Schmp. 100°C (Lit.<sup>21)</sup> 100°C), Misch-Schmp. ohne Depression.

**3,5-Diphenylpyrazol (2f):** Zu 14.72 g (22.6 mmol) **1a** in 300 ml THF werden 5.93 g Dibenzoylmethan (hergestellt aus Acetophenon und Benzoesäure-äthylester<sup>17)</sup>) gegeben und wie vorstehend beschrieben behandelt. Reaktionszeit 12 h. Ausb. nach Fällung mit HCl 5.50 g (81.0%) **2f**·HCl, Schmp. 225°C (Lit.<sup>22)</sup> 232–233°C). Ber. Cl 13.85%, Gef. Cl 14.20%.

Aus 0.6 g **2f**·HCl lassen sich in der üblichen Weise 0.46 g (93.0%) **2f** gewinnen. Schmp. 197°C (aus Methanol/Wasser) (Lit.<sup>23)</sup> 193.5°C), keine Depression des Misch-Schmp.

**4-Methyl-3,5-diphenylpyrazol (2g):** Das für die Umsetzung benötigte 1,1-Dibenzoyläthan wird durch Methylierung von Dibenzoylmethan nach einer Vorschrift analog Bickel<sup>24)</sup> herstellt. Nach einer Reaktionszeit von 2.5 d erhält man bei einem Ansatz von 5.52 g (10.0 mmol) **1a** und 2.38 g des Diketons in 200 ml THF 1.25 g (46.5%) **2g**·HCl. Schmp. 260°C; Ber. Cl 12.9%, Gef. Cl 13.1%.

In 80proz. Ausbeute kann aus dem Hydrochlorid die freie Base **2g** dargestellt werden. Schmp. 220°C (Lit.<sup>23)</sup> 229.5°C), Misch-Schmp. ohne Depression.

<sup>16)</sup> K. v. Auwers und F. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **472**, 287 (1929).

<sup>17)</sup> Organikum, 5. Aufl., S. 455, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

<sup>18)</sup> B. Sjollem, Liebigs Ann. Chem. **279**, 248 (1894).

<sup>19)</sup> W. Dieckmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 2687 (1912).

<sup>20)</sup> W. Dieckmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **55**, 2479 (1922).

<sup>21)</sup> R. Jacquier, C. und F. Petrus, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 2971.

<sup>22)</sup> L. C. Behr, R. Fusco und C. H. Jarboe, Chem. Heterocycl. Comp. **22**, 422, John Wiley & Sons, New York 1967.

<sup>23)</sup> M. Lipp, F. Dallacker und S. Munnes, Liebigs Ann. Chem. **618**, 110 (1958).

**3,4,4,5-Tetramethyl-4H-pyrazol (3):** 10.70 g (19.40 mmol) **1a** werden in 200 ml wasserfreiem THF suspendiert und mit 2.50 g 3,3-Dimethylacetylaceton versetzt. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluß ist die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wird darauf abgezogen. Der leicht gelbe, etwas klebrige Rückstand wird in ca. 200 ml Wasser aufgenommen und gut durchgerührt. Danach wird das unlösliche Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das wäbr. Filtrat ausgeäthert. Nach Trocknen der vereinigten äther. Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Äthers bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das beim Abkühlen durchkristallisiert. Ausb. an 3 0.93 g (38.4%), Schmp. 51°C (Lit.<sup>15</sup>) 50–55°C), keine Depression des Misch-Schmp.

**2,3-Diphenyl-5,6-dihydropyrazin (4):** 10.72 g (18.5 mmol) **1b** werden mit 3.74 g (17.0 mmol) Benzil in ca. 70 ml wasserfreiem Äthanol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen aus der intensiv orange gefärbten Reaktionslösung gelbe prismatische Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Fällung werden noch ca. 25–30 ml Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Kristallbrei wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Silicagel getrocknet. Ausb. 3.10 g (78.0%); Schmp. 156–158°C (Lit.<sup>25</sup>) 160–161°C), keine Depression des Misch-Schmp.

**1,4-Diphenylphthalazin (5):** Zu 0.84 g (1.6 mmol) **1a** in 100 ml wasserfreiem THF werden 0.46 g 1,2-Dibenzoylbenzol in 50 ml THF unter Inertbedingungen zutropft. Nach 14stdg. Sieden unter Rückfluß wird die goldgelbe Lösung bis zur Trockne einrotiert. Der Rückstand wird in verd. Salzsäure aufgenommen, intensiv gerührt und das ungelöste Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Beim Neutralisieren des HCl-sauren Filtrats mit verd. wäbr. KOH fällt ein voluminöser gelblicher Niederschlag aus, der nach Filtration aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden kann. Dabei werden fast farblose, dünne Nadeln erhalten. Ausb. 0.25 g (55.5%); Schmp. 193°C (Lit.<sup>26</sup>) 193°C), keine Depression des Misch-Schmp.

**2-Oxoimidazolidin (7):** In die Suspension von 12.9 g (22.3 mmol) **1b** in ca. 200 ml wasserfreiem Äthanol leitet man bei Raumtemp. unter Rühren einen kräftigen Gasstrom von gereinigtem und getrocknetem  $\text{CO}_2$  ein. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch leicht, und nach 10 min geht die Suspension in eine klare, schwach gelbliche Lösung über. Nach 30 min kann die  $\text{CO}_2$ -Zufuhr beendet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen werden. Das zurückbleibende Reaktionsgemisch besteht aus **7** und Triphenylphosphinoxid. Zur Trennung der Komponenten wird der Rückstand mit ca. 50 ml Wasser versetzt und unter intensivem Rühren 10 min aufgeschlämmt. Das unlösliche Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert, das wäbr. Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (95%); Schmp. 128–130°C (Lit.<sup>27</sup>) 131°C), Misch-Schmp. ohne Depression.

Zum Nachweis des bei der Umsetzung als Nebenprodukt entstandenen Diäthyläthers wird hinter dem Reaktionsgefäß eine Kühlfalle mit einer Methanol/Trockeneis-Mischung angebracht. Das Kondensat wird gaschromatographisch untersucht, es enthält neben einem Überschub an Äthanol geringe Mengen Diäthyläther. Ein Vergleichschromatogramm des bei der Umsetzung verwendeten Äthanol zeigte, daß dieses völlig frei von Äther war.

<sup>24</sup>) C. L. Bickel, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2045 (1945).

<sup>25</sup>) A. T. Mason, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 269 (1887).

<sup>26</sup>) A. Gyot und J. Catel, C. R. Acad. Sci. **140**, 1348 (1905).

<sup>27</sup>) E. Fischer und H. Koch, Liebigs Ann. Chem. **232**, 227 (1887).