

1,3-Ambident nucleophile Phosphor-Ylide, V<sup>1)</sup>

## (2-Iminoethyliden)phosphorane

Lilly Capuano\*<sup>a</sup>, Birgit Dahm<sup>a</sup> und Volker Schramm<sup>b</sup>

Fachbereich 13, Organische Chemie der Universität des Saarlandes<sup>a</sup>,  
Fachbereich 11.4, Kristallographie der Universität des Saarlandes<sup>b</sup>,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 20. Juni 1986

Die Titelverbindungen **8** bilden durch  $\alpha,\gamma$ -Reaktion mit Dicarbonsäuredichloriden (**4**, **5**), Mono- (**9**) und Dicarbonsäure(bis)imidchloriden (**7**) bzw. *N,N*-Bis(chloroformyl)aminen (**12**) fünf- und sechsgliedrige N-heterocyclische Phosphoniumsalze (**1**, **3**, **6**, **10**, **14**). — Die 1,3-dipolare Cycloaddition mit *N*-Phenylbenzotriylimid (**11**) eröffnet eine neue Einstufensynthese von 1,3,4,5-Tetraaryl-1,2,4-triazoliumsalzen **17**. Von Pyrrolderivat **2** wird eine Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt.

### 1,3-Ambident Nucleophilic Phosphorus Ylides, V<sup>1)</sup> (2-Iminoethylidene)phosphoranes

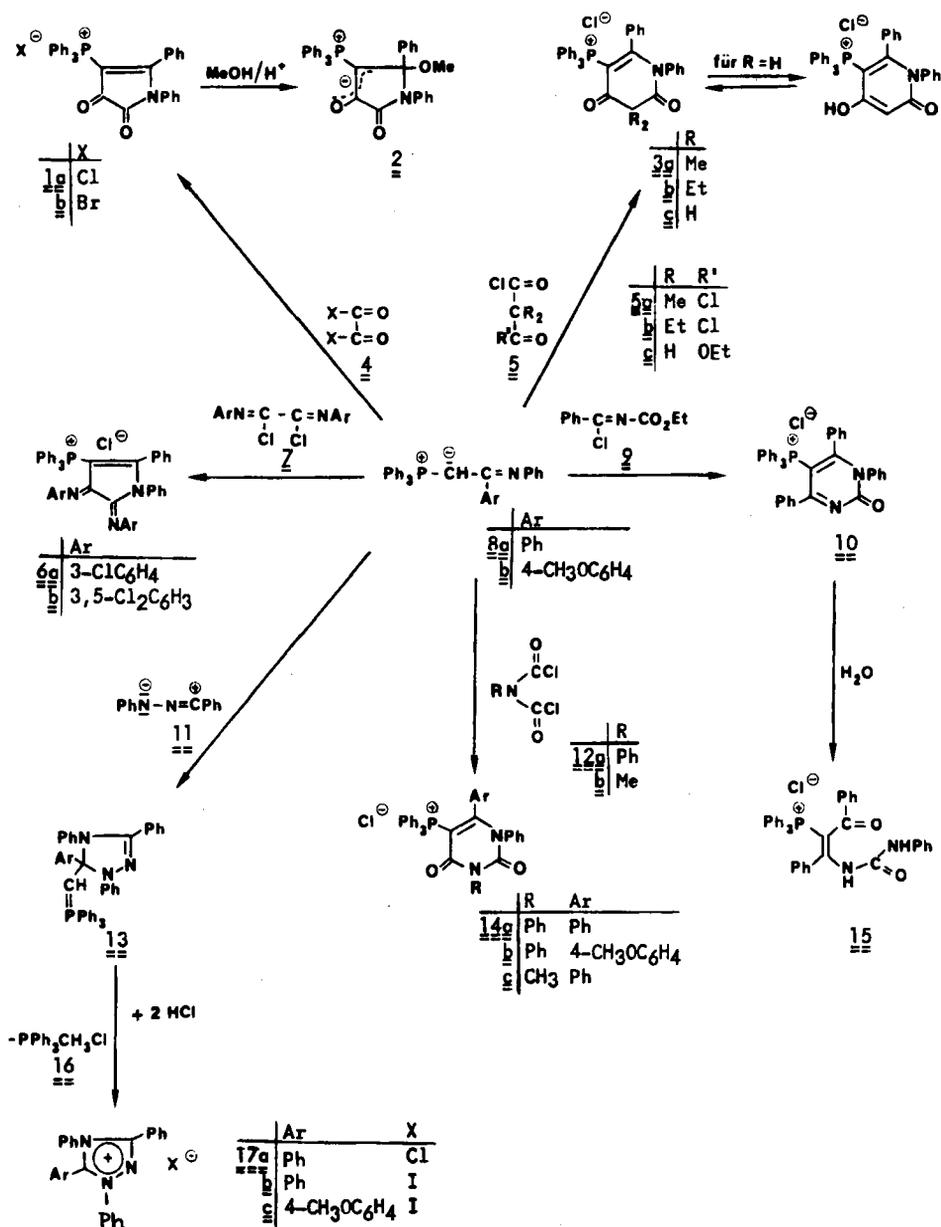
The title compounds **8** undergo  $\alpha,\gamma$ -reaction with dicarbonyl dichlorides (**4**, **5**), mono- (**9**) and dicarboximidoyl chlorides (**7**) and *N,N*-bis(chloroformyl)amines (**12**) to give five- and six-membered N-heterocyclic phosphonium salts (**1**, **3**, **6**, **10**, **14**). — The 1,3-dipolar cycloaddition with *N*-phenylbenzotriylimide (**11**) opens the way to a new one-step synthesis of 1,3,4,5-tetraaryl-1,2,4-triazolium salts **17**. The structure of pyrrole derivative **2** is elucidated by X-ray analysis.

Vor einiger Zeit wurde über die Synthese carbocyclischer Phosphor-Ylide durch 1,3-Cyclokondensation der  $\alpha,\gamma$ -ambident nucleophilen Allylidenphosphorane mit Dicarbonsäuredichloriden berichtet<sup>2)</sup>. Auch die (2-Iminoethyliden)phosphorane **8**<sup>3)</sup> lassen 1,3-Ambidenz erwarten. Diese Verbindungen könnten daher mit geeigneten Dielektrophilen zu neuen heterocyclischen Phosphoniumsalzen bzw. Phosphor-Yliden kondensieren. Andererseits könnten sie aber auch über die  $\alpha,\beta$ - bzw. die  $\beta,\gamma$ -Bindung zur Cycloaddition mit 1,3-Dipolen befähigt sein.

## 1. Pyrrolyl- und Pyridinyltriphenylphosphonium-Derivate

Die Verbindung **8a** reagiert mit Oxalylhalogeniden **4** zu den gelben bis orangefarbenen (4,5-Dihydro-4,5-dioxo-3-pyrrolyl)triphenylphosphonium-halogeniden **1**. Die Produkte sind im IR-Spektrum durch zwei CO-Banden bei 1770 bzw. 1710  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert. Beim Versuch der chromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Methanol tauscht **1a** (X = Cl) in ungewöhnlicher Reaktion das Chlorid-Ion gegen kovalent gebundenes Methoxyl aus und geht in das sehr stabile

Ylid  $\leftrightarrow$  Olat **2** über. Die überwiegende Betainstruktur von **2** ist im IR-Spektrum durch die nach tieferen Frequenzen verschobene Bande der 3-Carbonylgruppe bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  und durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert (siehe Exp. Teil). Weiterhin charakteristisch sind im Massenspektrum das Fragment  $[M - \text{OCH}_3]$  anstelle des Molekülpeaks und neben einem starken  $[\text{PPh}_3]$ -Peak auch das Signal



von Triphenylphosphanoxid, das von allen hier beschriebenen  $\alpha$ -Oxotriphenylphosphonium-Derivaten gezeigt wird.

Aus **8a** und den Dialkylmalonylchloriden **5a, b** werden die (5,5-Dialkyl-1,4,5,6-tetrahydro-4,6-dioxo-3-pyridinyl)triphenylphosphonium-chloride **3a, b** gewonnen (im IR-Spektrum Lactam- und Ketocarbonylbanden bei 1663 bzw. 1718 bis 1728  $\text{cm}^{-1}$ ; im Massenspektrum neben  $[\text{M} - \text{HCl}]^+$  und  $(\text{M} - \text{Cl} - \text{PPh}_3)$  die Fragmente  $[\text{PPh}_3]$ ;  $[\text{Ph}_3\text{PO}]$  und  $[\text{C}(\text{Ph})\text{NPh}]$ ). Der in 5-Stellung unsubstituierte Vertreter **3c** ist aus Malonester-chlorid **5c** und **8a** zugänglich. Er liegt überwiegend in der Enolform vor (im IR-Spektrum Lactam-CO bei 1662  $\text{cm}^{-1}$ ; im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum,  $[\text{D}_6]$ DMSO, breites Hydroxylsignal um  $\delta = 12.45$ ). Mit den *N,N'*-Diaryloxaldiimidoyldichloriden **7** schließlich liefert **8a** die zu **1** analogen roten [4,5-Bis(arylimino)-4,5-dihydro-3-pyrrolyl]triphenylphosphonium-chloride **6a, b**, Salze der noch nicht beschriebenen 2,3-Dihydro-2,3-diiminopyrrole.

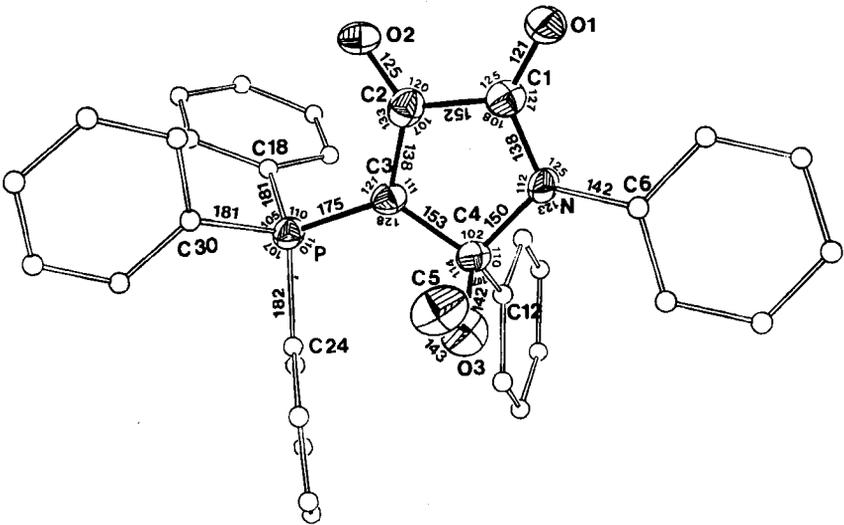


Abb. 1. ORTEP-Plot von **2** mit Abständen (pm) und Winkeln der Nicht-Phenylatome; Standardabweichungen: 0.5–0.9 pm und 0.3–0.5 Grad

## 2. Pyrimidinyltriphenylphosphonium-chloride

Die Einführung eines zweiten Stickstoffatoms in den Sechsering gelingt auf zwei Wegen: a) Durch Cyclocondensation von **8a** mit *N*-(Ethoxycarbonyl)benzimidoylchlorid (**9**) wird das (1,2-Dihydro-2-oxo-1,4,6-triphenyl-5-pyrimidinyl)triphenylphosphonium-chlorid (**10**) gebildet. Es ist im IR-Spektrum durch die Carbonylbande bei 1700  $\text{cm}^{-1}$ , im Massenspektrum durch  $[\text{M} - \text{HCl}]^+$  und das Fragment  $[\text{PhNCON}]$  gekennzeichnet. Dieses System ist instabil und addiert in nicht absolutierten Lösungsmitteln leicht ein mol Wasser, möglicherweise unter Spaltung der 1,6-Bindung, unter Bildung des [1-Benzoyl-2-phenyl-2-(3-phenylureido)vinyl]triphenylphosphonium-chlorids (**15**). Für diese Konstitution spre-

chen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei ähnlich strukturierte NH-Signale bei  $\delta = 10.21$  und  $11.58$  und im Massenspektrum die Abspaltung von Phenylisocyanat.

b) Die Umsetzung von **8** mit den *N,N*-Bis(chlorformyl)aminen **12** führt zu den sehr stabilen Triphenylphosphonium-Salzen substituierter Uracile **14** (im IR-Spektrum CO-Banden bei  $1650-1690$  und  $1710-1755\text{ cm}^{-1}$ ; im Massenspektrum die Fragmente  $[\text{M} - \text{HCl}]^+$ ,  $[\text{PPh}_3]^+$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PO}]^+$  und  $[\text{RNCO}]^+$ ).

### 3. 1,2,4-Triazoliumhalogenide

Einen ungewöhnlichen Verlauf nimmt die 1,3-dipolare Cycloaddition von **8** mit *N*-Phenylbenzotriazolimid (**11**), denn in dem durch die Erzeugung von **11** in situ bedingten sauren Medium spalten die primär gebildeten, jedoch nicht isolierbaren Ylide **13** nachweisbar Methyltriphenylphosphonium-chlorid (**16**) ab, und man erhält in einem Arbeitsgang die 1,3,4,5-Tetraaryl-1,2,4-triazolium-Salze **17**<sup>5)</sup>. Das Syntheseprinzip ist ausbaufähig.

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Maas, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, danken wir für die Durchführung der Intensitätsmessungen.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock. — Elementaranalysen nach *Walisch*<sup>6)</sup>. — IR-Spektren: Beckman IR-4230. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90. — Massenspektren: Varian MAT 311, 70 eV.

(4,5-Dihydro-4,5-dioxo-1,2-diphenyl-3-pyrrolyl)triphenylphosphonium-chlorid (**1a**): Zu der Lösung von 0.91 g (2.0 mmol) [2-Phenyl-2-(phenylimino)ethyliden]triphenylphosphoran (**8a**) in 30 ml warmem Benzol werden 0.26 g (2.0 mmol) Oxalylchlorid (**4a**) getropft. Es wird 2 h zum Sieden erhitzt. Dann wird der Niederschlag abgesaugt und mit heißem Benzol gewaschen. Ausb. 1.00 g (91%) gelbes Pulver, Schmp.  $281^\circ\text{C}$  (Schwarzfärbung). — MS:  $m/z = 511$  (M - Cl). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 7.03-7.89$  (m, arom. H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClNO}_2\text{P}$  (546.0) Ber. C 74.79 H 4.62 N 2.57 Gef. C 75.42 H 4.76 N 2.60

Das Produkt verändert sich allmählich in Lösung. Doch kann **1a** in das stabile Bromid **1b** übergeführt werden (siehe unten).

(4,5-Dihydro-4,5-dioxo-1,2-diphenyl-3-pyrrolyl)triphenylphosphonium-bromid (**1b**)

a) Dargestellt analog **1a** aus 0.91 g (2.0 mmol) **8a** und 0.44 g (2.0 mmol) Oxalylbromid (**4b**). Der Niederschlag wird abgesaugt, in Methanol gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Der ölige Rückstand wird in Aceton gelöst. Nach 1–2 d haben sich 0.50 g (42%) orangefarbene Kristalle ausgeschieden, Schmp.  $298^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 7.06-7.94$  (m, arom. H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{BrNO}_2\text{P}$  (590.5) Ber. C 69.16 H 4.27 N 2.37 Gef. C 69.10 H 4.30 N 2.22

b) Die Lösung von 0.30 g **1a** in Methanol wird mit 47proz. Bromwasserstoffsäure 12 h gerührt. Nach Eindampfen der Lösung i. Vak. wird der Rückstand wie bei a) aus Aceton kristallisiert. Ausb. 0.25 g (78%), laut IR-Spektrum identisch mit dem voranstehend beschriebenen **1b**.

2,5-Dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,5-diphenyl-4-(triphenylphosphonio)-1H-pyrrol-3-olat (**2**): 0.27 g (0.50 mmol) **1a** werden an Kieselgel mit Methanol chromatographiert. Der Ein-

dampfdruckstand des Eluats wird durch Verreiben mit Ether kristallisiert. Ausb. 0.21 g (77%) derbe Würfel (aus Essigester), Schmp. 279–280°C. — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1625$  und  $1697 \text{ cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z = 510$  (M – OCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.84$ –7.63 (m, 25 arom. H); 3.98 (3H, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub>P (541.6) Ber. C 77.62 H 5.21 N 2.59 Gef. C 77.59 H 5.30 N 2.60

*Triphenyl(1,4,5,6-tetrahydro-5,5-dimethyl-4,6-dioxo-1,2-diphenyl-3-pyridinyl)phosphonium-chlorid (3a)*: Zu 0.68 g (4.0 mmol) Dimethylmalonylchlorid (**5a**) wird bei 50–60°C die Lösung von 0.91 g (2.0 mmol) **8a** in 25 ml warmem Benzol getropft. Es wird 12 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Dichlormethan mit Ether umgefällt. Ausb. 0.64 g (54%, bezogen auf **8a**), Schmp. 334°C. — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1663$  und  $1728 \text{ cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z = 551$  (M – HCl). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.55$ –7.94 (m, 25 arom. H); 1.82 (6H, 2CH<sub>3</sub>).

C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>ClNO<sub>2</sub>P (588.1) Ber. C 75.57 H 5.31 N 2.38 Gef. C 75.69 H 5.35 N 2.31

*(5,5-Diethyl-1,4,5,6-tetrahydro-4,6-dioxo-1,2-diphenyl-3-pyridinyl)triphenylphosphonium-chlorid (3b)*: Dargestellt analog **3a** aus 0.91 g **8a** und 0.79 g (4.0 mmol) Diethylmalonylchlorid (**5b**): Ausb. 0.41 g (33%), Schmp. 315°C. — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1663$ ,  $1718 \text{ cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.57$ –7.97 (m, 25 arom. H); 0.87 (t, 6H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.34 (q, 4H, 2OCH<sub>2</sub>).

C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>ClNO<sub>2</sub>P (616.2) Ber. C 76.02 H 5.73 N 2.27 Gef. C 75.99 H 5.67 N 2.28

*(1,6-Dihydro-4-hydroxy-6-oxo-1,2-diphenyl-3-pyridinyl)triphenylphosphonium-chlorid (3c)*: Zu der Lösung von 0.91 g (2.0 mmol) **8a** in 30 ml warmem Benzol werden bei 60°C 0.30 g (2.0 mmol) Malonsäure-ethylester-chlorid (**5c**) in 5 ml Benzol getropft. Es wird 2 h zum Sieden erhitzt, dann wird der Niederschlag abgesaugt und aus Dichlormethan/Ether fraktioniert umgefällt. Aus der 1. Fraktion Ausb. 0.38 g (33%), Schmp. 312–314°C. — MS:  $m/z = 523$  (M – HCl). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 6.13$ –7.78 (m, 25 arom. H, 1CH); 12.45 (breit, OH, verschwindet beim Deuterieren).

C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>ClNO<sub>2</sub>P (560.0) Ber. C 75.06 H 4.86 N 2.50 Gef. C 75.26 H 4.99 N 2.52

*[4,5-Bis(3-chlorphenylimino)-4,5-dihydro-1,2-diphenyl-3-pyrrolyl]triphenylphosphonium-chlorid (6a)*: Die Mischung von 0.91 g (2.0 mmol) **8a** und 0.69 g (2.0 mmol) *N,N'*-Bis(3-chlorphenyl)oxaldiimidoyldichlorid (**7a**) in 50 ml Benzol wird 2 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Dichlormethan/Ether fraktioniert umgefällt. Die 1. Fraktion liefert 0.37 g (24%) rote Nadeln, Schmp. 212°C. — MS:  $m/z = 728$  (M – HCl). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.39$ –7.99 (m, arom. H).

C<sub>46</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>P (765.1) Ber. C 72.21 H 4.35 N 5.49 Gef. C 72.20 H 4.36 N 5.44

*[4,5-Bis(3,5-dichlorphenylimino)-4,5-dihydro-1,2-diphenyl-3-pyrrolyl]triphenylphosphonium-chlorid (6b)*: Dargestellt analog **6a** aus 0.91 g (2.0 mmol) **8a** und 0.83 g (2.0 mmol) *N,N'*-Bis(3,5-dichlorphenyl)oxaldiimidoyldichlorid (**7b**). Ausb. 0.55 g (34%) rote Nadeln, Schmp. 214°C (aus Dichlormethan/Pentan). — MS:  $m/z = 651$  (M – Cl – Ar). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.17$ –8.23 (m, arom. H).

C<sub>46</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>3</sub>P (834.0) Ber. C 66.25 H 3.75 N 5.04 Gef. C 65.95 H 3.92 N 5.12

*(1,2-Dihydro-2-oxo-1,4,6-triphenyl-5-pyrimidinyl)triphenylphosphonium-chlorid (10)*: Zu 1.82 g (4.0 mmol) **8a** in 40 ml Toluol werden bei Siedetemp. 0.85 g (4.0 mmol) *N*-(Ethoxycarbonyl)benzimidoylchlorid (**9**) in 5 ml Toluol getropft. Es wird noch 12 h weiter erhitzt. Dann wird der Niederschlag abgesaugt und aus trockenem Dichlormethan/Ether umgefällt.

Ausb. 1.73 g (69%), Schmp. 314°C. — MS:  $m/z = 584$  (M — HCl). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.37-7.96$  (m, arom. H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{OP}$  (621.1) Ber. C 77.35 H 4.87 N 4.51 Gef. C 76.69 H 4.96 N 4.60

[1-Benzoyl-2-phenyl-2-(3-phenylureido)vinyl]triphenylphosphonium-chlorid (15): Zu der Lösung von 0.50 g (0.80 mmol) **10** in nicht absolutiertem Dichlormethan wird Ether gegeben. Es scheiden sich gelbe Nadeln aus, die abgesaugt werden. Ausb. 0.40 g (78%), Schmp. 215°C (aus Ethanol). — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1608, 1708$ , breite Bande mit Spitzen bei 2800–3100  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z = 483$  (M — HCl — PhNCO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.99-8.13$  (m, 30 arom. H); 10.21, 11.58 (jeweils 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren).

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}$  (639.1) Ber. C 75.17 H 5.05 N 4.38 Gef. C 75.09 H 5.10 N 4.60

Triphenyl(1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxo-1,3,6-triphenyl-5-pyrimidinyl)phosphonium-chlorid (14a): Zu 0.91 g (2.0 mmol) **8a** in 50 ml Benzol werden bei Siedetemp. 0.44 g (2.0 mmol) *N,N*-Bis(chlorformyl)anilin (**12a**) in 10 ml Benzol getropft. Es wird noch 5 h bei Siedetemp. weitererhitzt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 0.73 g (57%), Schmp. 393°C (aus Ethanol). — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1650, 1710$   $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z = 600$  (M — HCl). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 6.64-7.82$  (m, arom. H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}$  (637.1) Ber. C 75.41 H 4.75 N 4.40 Gef. C 75.78 H 4.94 N 4.39

Triphenyl[1,2,3,4-tetrahydro-6-(4-methoxyphenyl)-2,4-dioxo-1,3-diphenyl-5-pyrimidinyl]phosphonium-chlorid (14b): Dargestellt analog **14a** aus 0.97 g (2.0 mmol) [2-(4-Methoxyphenyl)-2-(phenylimino)ethyliden]triphenylphosphoran (**8b**) und 0.44 g (2.0 mmol) **12a**. Ausb. 0.63 g (47%), Schmp. 302°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1657, 1729$   $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.08-7.99$  (m, 29 arom. H), 3.52 (6H, 2OCH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{P}$  (667.2) Ber. C 73.81 H 4.83 N 4.20 Gef. C 73.40 H 5.02 N 4.11

Triphenyl(1,2,3,4-tetrahydro-3-methyl-2,4-dioxo-1,6-diphenyl-5-pyrimidinyl)phosphonium-chlorid-Hydrat (14c · H<sub>2</sub>O): Dargestellt analog **14a** aus 0.91 g (2.0 mmol) **8a** und 0.32 g (2.0 mmol) *N,N*-Bis(chlorformyl)methanamin (**12b**). Ausb. 0.77 g (67%), Schmp. 216°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1690, 1755$   $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z = 540$  (M — Cl). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.77-7.74$  (m, 25 arom. H); 3.04 (3H, CH<sub>3</sub>); 2.77 (2H, H<sub>2</sub>O).

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (593.1) Ber. C 70.88 H 5.10 N 4.72  
Gef. C 70.18 H 4.90 N 4.78

1,3,4,5-Tetraaryl-1,2,4-triazolium-halogenide **17**. — Allgemeine Vorschrift (AV): Die Mischung von 2.0 mmol **8** und 0.93 g (4.0 mmol) *N*-Phenylbenzhydrazonoylchlorid [Vorstufe von *N*-Phenylbenzotrilimid (**11**)] in 50 ml Toluol wird 3 h auf Siedetemp. erhitzt. Das sich ausscheidende Gemisch von Methyltriphenylphosphonium-chlorid (**16**) und **17** wird in Wasser bei 40–50°C gelöst. Zu der nötigenfalls filtrierten Lösung wird eine Spatelspitze Kaliumiodid gegeben, wobei sich reines **17** ausscheidet.

1,3,4,5-Tetraphenyl-1,2,4-triazolium-chlorid (**17a**) bzw. -iodid (**17b**): Dargestellt nach AV aus 0.91 g (2.0 mmol) **8a** und **11**. Ausb. 0.60 g (59%) wattige Nadeln von **17b**, die bis 350°C nicht schmelzen (aus Methanol). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.44-7.66$  (m, arom. H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{IN}_3$  (501.4) Ber. C 62.29 H 4.02 N 8.38 Gef. C 62.09 H 4.09 N 8.44

5-(4-Methoxyphenyl)-1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazolium-iodid (**17c**): Dargestellt nach AV aus 0.97 g (2.0 mmol) **8b** und **11**. Ausb. 0.60 g (56%) wattige Nadeln, Schmp. 309°C (aus Me-

thanol). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 6.97\text{--}7.68$  (m, 14 arom. H); 3.73 (3H,  $\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{IN}_3\text{O}$  (531.4) Ber. C 61.03 H 4.17 N 7.91 Gef. C 60.94 H 4.22 N 7.95

Tab. 1. Atomparameter von **2**.  $U_{\text{eq}} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
P	.8057(2)	.62826(9)	.33529(8)	.0256(8)
N	.5279(5)	.4521(3)	.2287(2)	.025(3)
C 1	.5233(6)	.4203(4)	.2952(3)	.030(4)
C 2	.6219(7)	.4809(4)	.3421(3)	.032(4)
C 3	.6783(6)	.5472(3)	.3010(3)	.026(3)
C 4	.6285(6)	.5335(3)	.2247(3)	.027(3)
C 5	.4022(9)	.6056(5)	.2344(5)	.051(5)
C 1	.4554(5)	.3552(3)	.3148(2)	.043(3)
C 2	.6407(5)	.4641(3)	.4047(2)	.040(3)
C 3	.5427(4)	.5947(2)	.1982(2)	.029(2)
	x	y	z	U
C 6	.4550(6)	.4123(3)	.1691(3)	.028(1)
C 7	.4010(8)	.3295(4)	.1714(4)	.044(2)
C 8	.3276(9)	.2914(5)	.1132(4)	.051(2)
C 9	.3097(9)	.3340(5)	.0522(4)	.052(2)
C10	.3668(8)	.4160(5)	.0499(4)	.048(2)
C11	.4390(7)	.4555(4)	.1074(3)	.036(2)
C12	.7646(6)	.5283(3)	.1753(3)	.026(1)
C13	.8597(7)	.4669(4)	.1854(3)	.031(1)
C14	.9914(8)	.4638(4)	.1453(3)	.042(2)
C15	1.0309(8)	.5226(4)	.0940(4)	.047(2)
C16	.9382(8)	.5830(4)	.0832(4)	.044(2)
C17	.8035(7)	.5850(4)	.1238(3)	.035(1)
C18	.9695(7)	.5895(4)	.3775(3)	.029(1)
C19	1.0421(8)	.5306(4)	.3450(4)	.043(2)
C20	1.1713(8)	.5016(4)	.3758(4)	.049(2)
C21	1.2220(8)	.5306(4)	.4399(4)	.047(2)
C22	1.1514(8)	.5900(5)	.4727(4)	.052(2)
C23	1.0226(7)	.6205(4)	.4420(3)	.040(2)
C24	.8779(7)	.6992(4)	.2665(3)	.030(1)
C25	.7752(7)	.7442(4)	.2322(3)	.033(1)
C26	.8236(8)	.7943(4)	.1769(4)	.045(2)
C27	.9786(8)	.7998(4)	.1554(4)	.048(2)
C28	1.0841(8)	.7570(4)	.1898(4)	.050(2)
C29	1.0326(7)	.7060(4)	.2450(3)	.040(2)
C30	.7223(7)	.6876(4)	.4016(3)	.029(1)
C31	.7748(8)	.7716(4)	.4072(3)	.040(2)
C32	.7276(8)	.8133(4)	.4651(4)	.051(2)
C33	.6376(9)	.7742(5)	.5163(4)	.053(2)
C34	.5849(8)	.6922(4)	.5105(4)	.051(2)
C35	.6266(7)	.6479(4)	.4530(3)	.040(2)

Röntgenstrukturanalyse von **2** (V. Schramm)<sup>7)</sup>

Verbindung **2**: farblose, stengelige bis tafelförmige Einkristalle; Ermittlung von Raumgruppe und Gitterkonstanten auf einem Gerät PW 1100<sup>8)</sup>, Messung von 3436 Reflexen mit einem CAD-4-Gerät<sup>9)</sup> ( $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 22^\circ$ ) und Mittelung zu 3300 symmetrisch unabhängigen Intensitäten. Lösung der Struktur mit MULTAN<sup>10)</sup>; Verfeinerung<sup>11)</sup> (3004 Reflexe,  $F \geq 3\sigma(F)$ ) aller Nicht-H-Atome ( $U$  für Phenylgruppen,  $U_{ij}$  für Fünfringsystem) bis  $R =$

0.101; Lokalisierung aller H-Atome mit zwei Differenz-Fourier-Synthesen<sup>11)</sup>, finale Verfeinerung (zusätzlich x,y,z,U für die H-Atome) bis  $R = 0.075$ . Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur, Tab. 1 enthält die Atomparameter.

*Kristalldaten von 2:* Formel  $C_{35}H_{28}NO_3P$ , Molmasse 541.6, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/b$ , Gitterkonstanten  $a = 8.65(1)$ ,  $b = 16.44(1)$ ,  $c = 19.15(2)$  pm,  $\gamma = 97.34(6)^\circ$ , Zellvolumen  $V = 2696.9 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , Dichte  $D_x = 1.33$  gcm<sup>-3</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 104438-93-9 / **1b:** 104438-94-0 / **2:** 104462-67-1 / **3a:** 104438-95-1 / **3b:** 104438-96-2 / **3c:** 104438-97-3 / **4a:** 79-37-8 / **4b:** 15219-34-8 / **5a:** 5659-93-8 / **5b:** 54505-72-5 / **5c:** 1663-67-8 / **6a:** 104438-98-4 / **6b:** 104438-99-5 / **7a:** 104439-07-8 / **7b:** 104439-08-9 / **8a:** 64723-81-5 / **8b:** 104438-92-8 / **9:** 6019-28-9 / **10:** 104439-00-1 / **11:** 15409-32-2 / **12a:** 23197-36-6 / **12b:** 23197-35-5 / **14a:** 104439-02-3 / **14b:** 104439-03-4 / **14c:** 104439-04-5 / **15:** 104439-01-2 / **17a:** 104439-05-6 / **17b:** 104439-06-7 / **17c:** 104462-68-2

- <sup>1)</sup> Als IV. Mitteilung soll gelten: *L. Capuano, Th. Triesch, V. Schramm und W. Hiller*, Chem. Ber. **117**, 2785 (1984).
- <sup>2)</sup> *L. Capuano, Th. Triesch und A. Willmes*, Chem. Ber. **116**, 3767 (1983).
- <sup>3)</sup> *H. Yoshida, T. Ogata und S. Inokawa*, Synthesis **1977**, 626.
- <sup>4)</sup> Vgl. *E. D. Bergmann, M. Rabinovitz, C. Lipschütz, D. Shapiro und I. Agranat*, Org. Mass Spectrom. **4**, 89 (1970).
- <sup>5)</sup> *M. R. Atkinson und J. B. Polya*, J. Chem. Soc. **1954**, 141; *Th. Eicher, S. Hünig, H. Hansen und P. Nikolaus*, Chem. Ber. **102**, 3159 (1969).
- <sup>6)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- <sup>7)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51967, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>8)</sup> Automatisches Einkristalldiffraktometer PW 1100 der Firma Philips, Almelo, Holland.
- <sup>9)</sup> Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS, Delft, Holland.
- <sup>10)</sup> MULTAN 82, *P. Main et al.*, Department of Physics, University of York, England.
- <sup>11)</sup> SHEL-X 76, *G. M. Sheldrick*, Anorg. Institut der Universität Göttingen.

[126/86]