

## 105. Verschiedenartige Addukte von Ketonen, Diazocyaniden sowie Nitrosobenzol an (Methylidenamino)phosphine

von Walter Ried<sup>a)</sup>\*, Maria Fulde<sup>a)1)</sup> und Jan W. Bats<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7,  
D-6000 Frankfurt am Main 70

und <sup>b)</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt am Main

Herrn Prof. Dr. Hansgeorg Gareis zum 60. Geburtstag gewidmet

(10.IV.89)

---

### Various Adducts from Ketones, Diazocyanides, and Nitrosobenzene with (Methylidenamino)phosphines

(Methylidenamino)phosphine **1a** reacts with activated ketones to 2,7-dioxa-5-aza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptanes **2a,b** and with nitrosobenzene to 1,3,5,2 $\lambda^3$ -oxadiazaphosphole **3a**. The reaction of **1b** with nitrosobenzene and diethyl mesoxalate yields 2,7-dioxa-3,5-diaza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptane **4**. With the cyano group of diazocyanides, **1a** reacts to the adducts **5a-d**. The structure of **5a** is proven by an X-ray diffraction analysis.

---

**Einleitung.** – Die Bereitschaft der (Methylidenamino)phosphine 1,3-dipolare Additionen einzugehen, wurde an zahlreichen Umsetzungen mit olefinischen und acetylenischen Verbindungen gezeigt [2]. Die Reaktionen mit Heterodipolarophilen liefern auf diesem Weg Dioxazaphosphabicycloheptane **2a,b**, Dioxadiazaphosphabicycloheptan **4**, Oxadiazaphosphol **3a** sowie Triazolylphosphinimidsäure-amide **5a-d**.

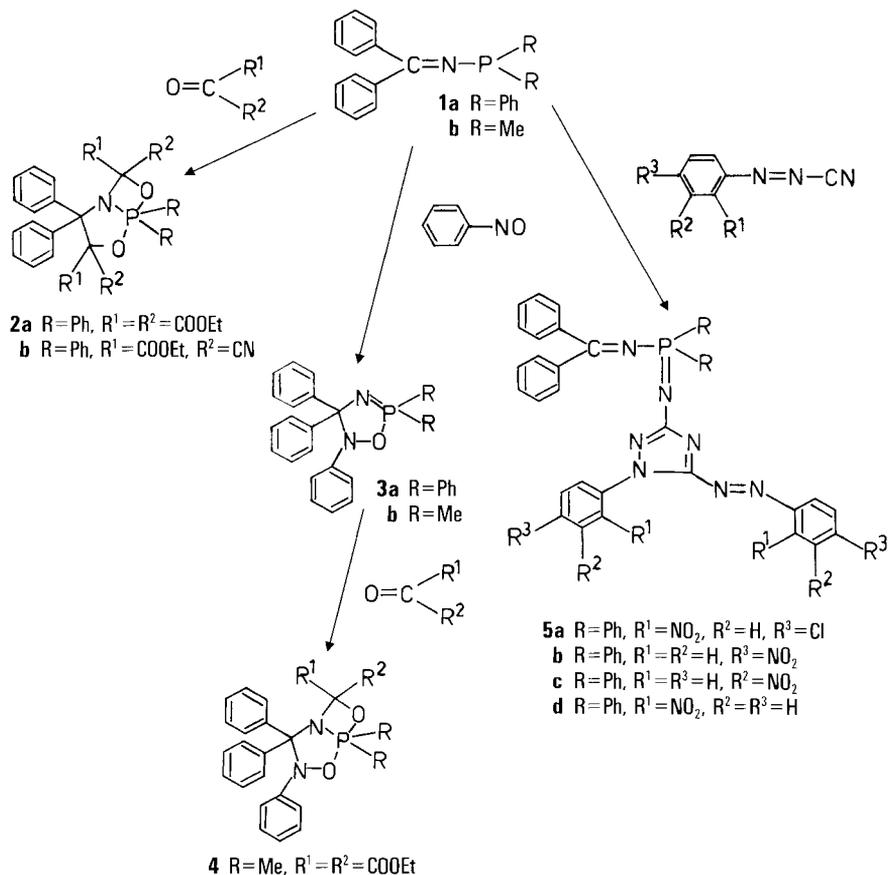
**2,7-Dioxa-5-aza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptane 2a,b** sowie **2,7-Dioxa-3,5-diaza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptan 4.** – [(Diphenylmethyliden)amino]diphenylphosphin (**1a**) reagiert mit einem Überschuss von elektronenarmen Ketonen unter Bildung der Bicycloheptane **2a,b**. Vermutlich lagert sich in einer [2 + 2]-Addition an die aktive Phosphazenen-Doppelbindung des zunächst entstandenen Oxazaphosphols ein zweites Molekül Keton an [3]. Die Bicycloheptane **2a,b** sind farblose und kristalline Festkörper. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum weisen sie eine Hochfeldverschiebung auf, die die angenommene Pentakoordination des P-Atoms bestätigt. Die Abklärung der Regioselektivität der Reaktion erfolgt mit Hilfe der 2D-<sup>13</sup>C/<sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2a**. Obwohl (Methylidenamino)phosphine im P-Atom ein nukleophiles und im C-Atom ein elektrophiles Zentrum besitzen [4], scheint die stabilisierende Wirkung der elektronegativen Substituenten an einem pentakoordinierten P-Atom [5] bei der Additionsrichtung von vorherrschender Bedeutung zu sein.

Im <sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C-COSY-Experiment mit **2a** lassen sich aufgrund verschiedener Kopplungskonstanten die mit dem P-Atom direkt koppelnden C-Atome von denen, die über zwei und mehr Bindungen koppeln, unterscheiden. Dabei

---

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von M. F. [1].

## Schema



wird festgestellt, dass nur bei einem Signal, das zwei äquivalenten C-Atomen entspricht (138,7 ppm), die Multiplizität (*d*) im <sup>13</sup>C- und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum durch eine direkte <sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P-Kopplung hervorgerufen ist. Die Kopplungskonstante <sup>1</sup>*J*(P,C) beträgt 162,8 Hz. Alle anderen im COSY-Spektrum beobachteten Signale erscheinen unter den Aufnahmebedingungen als *s*. Die ihnen entsprechenden C-Atome koppeln mit P mit Kopplungskonstanten < 10 Hz. In einem weiteren <sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C-COSY-Experiment werden selektiv nur die <sup>13</sup>C-Signale detektiert, die <sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten von 162,8 Hz haben. Nur das Signal bei 138,7 ppm, aufgespalten durch <sup>31</sup>P-Kopplung, erscheint im Spektrum, wobei auf der <sup>31</sup>P-Achse die <sup>13</sup>C-Kopplung eliminiert worden ist. Da von den vier denkbaren Additionsprodukten [6] nur eine Struktur existiert, die ausser den Bindungen zu den *ipso*-C-Atomen keine anderen (P–C)-Bindungen besitzt, ist damit die Konstitution des Cycloadduktes aufgeklärt.

Im Falle des untrennbaren Diastereoisomerengemisches **2b** ist wegen der zwei Asymmetriezentren ein komplizierteres <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) treten zwei Hochfeld-Signale bei –26,9 und –24,2 ppm im Verhältnis 3:2 auf.

Bei den Reaktionen mit aktivierten Ketonen wird stets mit einem Überschuss des Dipolarophils gearbeitet. Bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen lässt sich das zu erwartende Monoadditionsprodukt – Oxazaphosphol – nicht isolieren. Die hohe Stabilität der (2:1)-Cycloaddukte ist durch den begünstigenden Einbau des pentakoordinierten P-Atoms als Brückenkopf in **2a,b** erreicht.

Beim Versetzen von (Methylidenamino)phosphin **1b** in Et<sub>2</sub>O-Lösung mit der stöchiometrischen Menge Nitrosobenzol entfärbt sich die Lösung innerhalb weniger min, wobei sich ein farbloser Feststoff abscheidet. Wird die entstandene Suspension mit Mesoxalsäure-diethylester (= Diethyl-2-oxopropandioat) umgesetzt, löst sich der Niederschlag allmählich wieder auf. Nach 24 h isoliert man aus dem gelben Reaktionsgemisch 2,7-Dioxa-3,5-diaza-1λ<sup>5</sup>-phosphabicyclo[3.2.0]heptan **4**. Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der grosse Stabilität aufweist. Seine <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren mit negativer P-Verschiebung bestätigen die angenommene Struktur.

Beim Versetzen der Et<sub>2</sub>O-Lösung von **1a** mit äquimolaren Mengen von Nitrosobenzol kann zuerst keine sichtbare Veränderung beobachtet werden. Das nach 24 h isolierte 1,3,5,2λ<sup>5</sup>-Oxadiazaphosphol **3a** besitzt ausreichende Stabilität, um in reiner Form isoliert zu werden. Dagegen bleibt die zu 2,7-Dioxa-3,5-diaza-1λ<sup>5</sup>-phosphabicyclo[3.2.0]heptan führende Reaktion mit Mesoxalsäure-diethylester aus. Die Additionsrichtung von Nitrosobenzol wird anhand des Fragmentationsweges im Massenspektrum von **3a** aufgeklärt und die gleiche (→ **3b**) bei der Bildung von **4** angenommen.

**N-Triazolyl-phosphinimidsäure-amide 5a–d.** – Bei der Reaktion des (Methylidenamino)phosphins **1a** mit elektronenarmen aromatischen Diazocyaniden entstehen glänzende, dunkelgefärbte, kristalline Substanzen, deren Elementaranalysen sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf die Addition von zwei Molekülen Diazocyanid an ein Molekül (Methylidenamino)phosphin hindeuten. Der beobachtete positive Wert der chemischen Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum spricht gegen einen zu **2** oder **4** analogen Bicyclus. Die Strukturaufklärung erfolgt anhand der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse. Das Additionsprodukt stellt ein (Triazolyl)phosphinimidsäure-Derivat dar, in dem das P-Atom tetrakoordiniert vorliegt. Möglicherweise verläuft die Reaktion über eine Betain-Form [7], die in einer ihrer Grenzformeln ein reaktionsfähiges Nitrilimin beinhaltet. Die 1,3-dipolare Cycloaddition der Nitril-Gruppe des im Reaktionsmilieu noch vorhandenen Diazocyanids mit dem Nitrilimin-Derivat führt zum 1,2,4-Triazol [8].

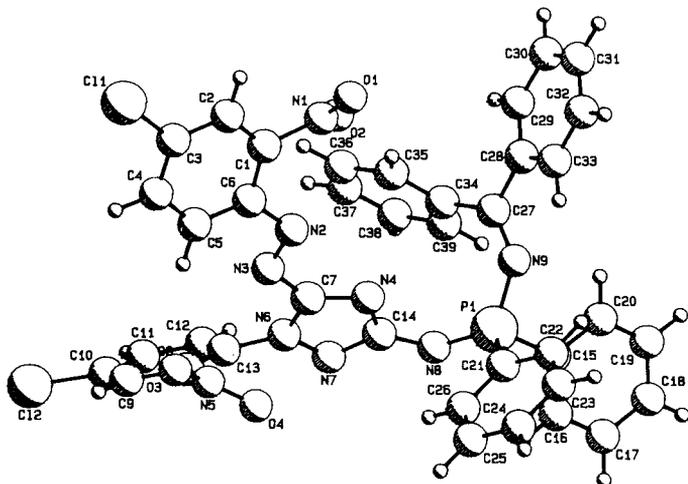
#### Röntgenstrukturanalyse von **5a**<sup>2)</sup>.

Die Kristalle von **5a** sind dunkelviolett bis schwarz. Monokline Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*a*, *a* = 10,4638(7) Å, *b* = 23,466(3) Å, *c* = 15,795(2) Å, β = 96,425(7)°, *V* = 3854(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D*<sub>x</sub> = 1,358 g/cm<sup>3</sup>. Der Einzelkristall (0,12 × 0,45 × 0,60 mm) wurde auf einem *Enraf-Nonius-CAD4*-Diffraktometer untersucht. Es wurden 4816 unabhängige Reflexe bis zu einem Grenzwinkel von 2θ = 110° gemessen. Die Struktur wurde mittels des MULTAN-80-Programms [9] bestimmt. Über eine Differenz-Fourier-Synthese konnten die Positionen aller 26 H-Atome festgelegt werden. Die Strukturverfeinerung ergab *R*(*F*) = 0,057 und *R*<sub>w</sub>(*F*) = 0,058 für 4735 Reflexe mit *I* > 0.

Die *Figur* zeigt die perspektivische Darstellung der aus Röntgen-Daten berechneten Struktur.

Alle Phenyl-Ringe von **5a** sind planar. Die Winkel der NO<sub>2</sub>-Gruppen zu den Ebenen der ihnen zugehörigen Phenyl-Ringe betragen 47,1(2) bzw. 39,6(2)°. Diese Abweichung ist durch sterische Effekte bedingt. Der Triazol-Ring weist ebenfalls Planarität sowie eine beträchtliche Konjugation mit der (C(14)–N(8)=P)-Gruppe auf. Die Phenyl-Ringe C(28–33) bzw. C(34–39) bilden einen Winkel von 22 bzw. 61° mit der Ebene der

<sup>2)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim *Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH*, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53781 des Autors und des Zeitschriftenzitates sowie beim *Cambridge Crystallographic Data Center* angefordert werden.



Figur. Perspektivische Darstellung der aus Röntgen-Daten berechneten Struktur von **5a**

(C(27)=N(9))-Gruppe. Folglich besitzt die (C(27)–C(28))-Bindung einen stärkeren Doppelbindungscharakter und ist auch kürzer als die (C(27)–C(34))-Bindung. Es wurden keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet.

Wir danken der *Degussa AG* und der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden sowie dem *Fond der chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn *Alain Pagelot* von *Bruker Spectrospin S.A.*, F-67160 Wissenbourg, danken wir für die Durchführung der  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ -COSY-Experimente.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Es wurde stets unter Ausschluss von Feuchtigkeit unter Ar gearbeitet. Alle Lsg. waren absolut. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 *Machery-Nagel* (0,063–0,2 mm). Schmp.: Kupferblock, unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): *Perkin-Elmer-398-IR-Spektrometer*; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: *Bruker WH 270* (270 MHz) bzw. *Bruker AM 300* (300 MHz), TMS innerer Standard,  $\delta$ -Werte in ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: *Bruker AM 300* (300 MHz), externer Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , positive  $\delta$ -Werte (ppm) bedeuten chemische Verschiebungen zu tiefem Feld. Massenspektren (70 eV): *Varian CH 7*,  $m/z$  (Intensität in % des Basispiks). Elementaranalysen: *Heraeus-CHN-Rapid*.

2. *Heterobicycloheptane 2a,b.* Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (2,1 g) [(Diphcnylmethyliden)amino]diphenylphosphin (**1a**; hergestellt aus äquimolaren Mengen von Benzophenon-imin [9], Diphenylchlorophosphin und  $\text{Et}_3\text{N}$  nach [4]) in 30 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 14,0 mmol Keton gegeben und noch 24 h gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lsgm. wird das Produkt entweder in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und durch Versetzen mit Petrolether (40–80°) zur Kristallisation gebracht oder säulenchromatographisch mit Toluol/AcOEt 10:1 gereinigt.

1,1,4,4-Tetraphenyl-2,7-dioxa-5-aza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptan-3,3,6,6-tetracarbonsäure-tetraethylester (**2a**); 2,47 g (62%) farblose Kristalle. Schmp. 114–116°. IR: 3050 $m$  (CH), 2980 $m$ , 2930 $w$ , 2900 $w$  (CH), 1750 $s$ , 1740 $s$ , 1730 $s$  (C=O), 1600 $w$  (C=C).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,75 ( $t$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 0,85 ( $t$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3,34–3,40 ( $dq$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3,60–3,77 ( $m$ , 3  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 7,10–7,18 ( $m$ , 6 arom. H); 7,35–7,46 ( $m$ , 10 arom. H); 8,31–8,40 ( $m$ , 4  $\text{H}_\alpha$  von PhP).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 13,1 ( $s$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 13,2 ( $s$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 61,5 ( $s$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 61,6 ( $s$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 69,2 ( $d$ ,  $^2J = 6,0$ , C(6)); 86,1 ( $s$ , C(3)); 93,6 ( $s$ , 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$  von PhC); 126,9 ( $s$ , 2  $\text{C}_m$  von PhC); 127,5 ( $s$ , 2  $\text{C}_p$  von PhC); 127,9 ( $d$ ,  $^3J = 15,6$ , 2  $\text{C}_m$  von PhP); 129,8 ( $s$ , 2  $\text{C}_p$  von PhC); 130,8 ( $d$ ,  $^4J = 3,3$ , 2  $\text{C}_p$  von PhP); 135,0 ( $d$ ,  $^2J = 12,2$ , 2  $\text{C}_o$  von PhP); 138,7 ( $d$ ,  $^1J = 162,8$ , 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$  von PhP); 139,7 ( $d$ ,  $^2J = 5,1$ , C(4)); 167,1 ( $d$ ,  $^3J = 5,3$ , 2  $\text{COOEt}$ ); 167,6 ( $d$ ,  $^3J = 3,6$ , 2  $\text{COOEt}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): –28,4. MS (70 eV): 365 (46,  $\text{Ph}_2\text{CNPPH}_2$ ), 185 (54,  $\text{PPh}_2$ ), 183 (79,  $\text{Ph}_2\text{CN}$ ), 101 (50,  $\text{EtOOC-CO}$ ), 77 (75, Ph), 73 (100,  $\text{COOEt}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{NO}_{10}\text{P}$  (713,7): C 65,63, H 5,65, N 1,96; gef.: C 65,54, H 5,68, N 2,07.

3,6-Dicyano-1,1,4,4-tetraphenyl-2,7-dioxa-5-aza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptan-3,6-dicarbonsäure-diethylester (**2b**): 0,52 g (15%) farblose Kristalle. Schmp. 90–94°. IR: 3050m (CH), 2960m, 2940m, 2920m, 2850m (CH), 2220w (C=N), 1755s, 1735s (C=O), 1610m, 1585m (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,82–1,02 (m, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 3,44–4,09 (m, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 7,17–7,72 (m, 16 arom. H); 8,23–8,43 (m, 4 H<sub>o</sub> von Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –24,2, –26,9. Anal. ber. für C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P (619,6): C 67,85, H 4,88, N 6,78; gef.: C 67,78, H 4,79, N 6,86.

3. 2,2,4,4,5-Pentaphenyl-1,3,5,2 $\lambda^5$ -oxadiazaphosphol (**3a**). Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (2,1 g) **1a** in 60 ml abs. Et<sub>2</sub>O werden 5,6 mmol Nitrosobenzol (0,6 g) gegeben und noch 24 h gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lsgm. wird das Produkt durch säulenchromatographische Trennung mit Toluol/AcOEt 1:1 gewonnen; 0,66 g (25%) farblose Kristalle. Schmp. 168–169°. IR: 3050m (CH), 1585s, 1550w (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,73–6,90 (m, 7 arom. H); 7,06–7,54 (m, 14 arom. H); 7,93–8,00 (m, 4 H<sub>o</sub> von PhP). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): +30,8 (m, wenn <sup>1</sup>H-gekoppelt). MS (70 eV): 472 (100, M<sup>+</sup>), 292 (4, Ph<sub>2</sub>PONPh), 271 (11, Ph<sub>2</sub>CNNPh), 257 (2, Ph<sub>2</sub>CNPh), 201 (12, Ph<sub>2</sub>PO), 180 (10, Ph<sub>2</sub>CN). Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P (472,5): C 78,80, H 5,33, N 5,93; gef.: C 78,54, H 5,49, N 5,96.

4. 1,1-Dimethyl-3,4,4-triphenyl-2,7-dioxa-3,5-diaza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptan-6,6-dicarbonsäure-diethylester (**4**). Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (1,4 g) [(Diphenylmethyliden)amino]dimethylphosphin (**1b**; hergestellt aus äquimolaren Mengen von Benzophenon-imin [10], Dimethylchlorophosphin [11] und Et<sub>3</sub>N nach [4]) in 60 ml abs. Et<sub>2</sub>O werden 5,6 mmol Nitrosobenzol (0,6 g) gegeben. Das Gemisch wird noch 15 min gerührt, wobei sich grosse Mengen eines farblosen Niederschlags abscheiden. Die Suspension wird mit 6,0 mmol (1,0 ml) Mesoxalsäure-diethylester versetzt und 24 h gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lsgm. kristallisiert das Produkt aus und wird durch Umlösen aus Et<sub>2</sub>O/Petrolether (40–80°) oder säulenchromatographische Trennung mit Toluol/AcOEt 10:1 gereinigt; 1,05 g (36%) farblose Kristalle. Schmp. 124–125°. IR: 3080w, 3050m (CH), 2975m, 2900w (CH), 1760s, 1740s (C=O), 1590m, 1580w (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,98 (t, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2,02 (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 14,6, 2 CH<sub>3</sub>-P); 3,66–3,87 (m, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 6,75–6,92 (m, 5 arom. H); 7,18–7,29 (m, 6 arom. H); 7,45–7,56 (m, 4 arom. H). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –17,0 (sept., wenn <sup>1</sup>H-gekoppelt). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P (522,5): C 64,36, H 5,98, N 5,36; gef.: C 64,17, H 6,07, N 5,32.

5. Phosphinimid-amide (**5a–d**). Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (2,1 g) **1a** in 80 ml abs. Et<sub>2</sub>O werden 14,0 mmol Diazocyanid gegeben und noch 24 h gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lsgm. wird das Produkt säulenchromatographisch mit Toluol/AcOEt 1:1 gereinigt, dann in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch Versetzen mit Et<sub>2</sub>O zur Kristallisation gebracht.

N-[1-(4-Chloro-2-nitrophenyl)-5-(4-chloro-2-nitrophenylazo)-1,2,4-triazol-3-yl]-P,P-diphenylphosphinimid-(diphenylmethyliden)amid (**5a**): 2,46 g (56%) dunkelviolette, glänzende Kristalle. Schmp. 177–179°. IR: 3050w, 3020w (CH), 1625m (C=N), 1590m, 1570m (C=C), 1500s, 1360m (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,26–7,62 (m, 20 H von Ph und Ar); 7,74–7,75 (m, 1 H, Ar); 7,91–7,92 (m, 1 H, Ar); 8,06–8,14 (m, 4 H<sub>o</sub> von PhP). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): +5,1. Anal. ber. für C<sub>39</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>4</sub>P (786,6): C 59,55, H 3,33, N 16,03; gef.: C 59,40, H 3,38, N 15,91.

N-[1-(4-Nitrophenyl)-5-(4-nitrophenylazo)-1,2,4-triazol-3-yl]-P,P-diphenylphosphinimid-(diphenylmethyliden)amid (**5b**): 2,80 g (70%) dunkelrote Kristalle. Schmp. 138–140°. IR: 3050w (CH), 1620m (C=N), 1590m, 1570m (C=C), 1520s, 1340s (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,23–7,56 (m, 16 H von Ph und Ar); 7,74–7,78 (m<sup>3</sup>), 2 H von Ar); 7,99–8,02 (m<sup>3</sup>), 2 H von Ar); 8,08–8,16 (m, 4 H<sub>o</sub> von PhP); 8,25–8,28 (m<sup>3</sup>), 2 H von Ar); 8,35–8,40 (m<sup>3</sup>), 2 H von Ar). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): +8,9. Anal. ber. für C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>N<sub>9</sub>O<sub>4</sub>P (717,7): C 65,27, H 3,93, N 17,56; gef.: C 64,99, H 4,08, N 17,31.

N-[1-(3-Nitrophenyl)-5-(3-nitrophenylazo)-1,2,4-triazol-3-yl]-P,P-diphenylphosphinimid-(diphenylmethyliden)amid (**5c**): 0,6 g (15%) dunkelrote Kristalle. Schmp. 197–198°. IR: 3085m, 3060w (CH), 1605m (C=N), 1590m, 1565m (C=C), 1540s, 1360s (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,24–7,66 (m, 17 arom. H); 7,68–7,79 (m, 1 arom. H); 7,93–7,96 (m, 1 arom. H); 8,09–8,19 (m, 5 arom. H); 8,20–8,26 (m, 1 arom. H); 8,32–8,37 (m, 1 arom. H); 8,54–8,56 (m, 1 arom. H); 8,69–8,70 (m, 1 arom. H). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): +8,6 (m, wenn <sup>1</sup>H-gekoppelt). Anal. ber. für C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>N<sub>9</sub>O<sub>4</sub>P (717,7): C 65,27, H 3,93, N 17,56; gef.: C 64,99, H 4,13, N 17,37.

N-[1-(2-Nitrophenyl)-5-(2-nitrophenylazo)-1,2,4-triazol-3-yl]-P,P-diphenylphosphinimid-(diphenylmethyliden)amid (**5d**): 1,29 g (32%) dunkelrote Nadeln. Schmp. 130–132°. IR: 3060w (CH), 1620m (C=N), 1590w, 1570m (C=C), 1500s, 1350s (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,28–7,66 (m, 22 H von Ph und Ar); 7,74–7,78 (m, 1 H von Ar); 7,90–7,94 (m, 1 H von Ar); 8,07–8,16 (m, 4 H<sub>o</sub> von PhP). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,6. Anal. ber. für C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>N<sub>9</sub>O<sub>4</sub>P (717,7): C 65,27, H 3,93, N 17,56; gef.: C 65,29, H 4,15, N 17,38.

<sup>3</sup>) AA'BB'-System.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Fulde, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt/Main.
- [2] a) A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 397; b) A. Schmidpeter, W. Zeiss, H. Eckert, *Z. Naturforsch., B* **1972**, *27*, 769; c) W. Zeiss, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *41*, 4229.
- [3] a) W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 55; b) A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 64.
- [4] A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1199.
- [5] Mazhar-Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5229.
- [6] A. J. Kirby, S. G. Warren, 'The Organic Chemistry of Phosphorus', Elsevier Publ. Comp. Amsterdam–London–New York, 1967.
- [7] R. Huisgen, E. Brunn, R. Gilardi, I. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7766.
- [8] a) R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knapfer, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *653*, 105; b) R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knapfer, G. Wallbillich, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98/4*, 1618.
- [9] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declerque, M. M. Woolfson, MULTAN 80 Program System, Univ. York, GB, 1980.
- [10] P. L. Pickard, T. L. Tolbert, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4886.
- [11] a) G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 191; b) S. A. Butter, J. Chatt, *ibid.* **1974**, *15*, 185.