

Versuche zur Darstellung von 1,3,4,2-Oxdiazaphospholen

Von

E. Steininger*

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. Main

(Eingegangen am 26. Mai 1966)

Versuche, Oxdiazaphosphole oder Oxdiazadiphosphole aus Phosphinsäure-hydraziden nach Methoden herzustellen, die bei Carbonsäure-hydraziden Oxdiazole ergeben, führten nicht zum Ziel. Es wurde bewiesen, daß Phosphinsäure-hydrazide nicht zur Tautomerie mit der Oxyhydrazon-Form befähigt sind. In Ausweichreaktionen entstehen a) aus Bisphosphinyl-hydrazinen und Phosphoroxychlorid Bis[dichlor-orthophosphinyl]-hydrazine, b) aus N-Phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazinen und Phosphorpentachlorid Orthophosphinsäure-trichloride und Tetrazine, c) aus Phosphinsäure-hydraziden und Orthoestern Phosphinyl-hydrazidoester und weiter Phosphinsäureester neben Esterazinen, Aminotriazolen und Tetrazinen und d) aus Phosphinsäure-hydraziden und Imidoester-hydrochloriden Phosphinyl-hydrazidine und weiter Phosphinsäureester neben Triazolen. Die Substituenten am Phosphor haben einen bemerkenswerten Einfluß auf den Ablauf der Reaktionen.

An attempt at the synthesis of oxdiazaphospholes or oxdiazadiphospholes on the basis of phosphinic hydrazides was based on methods yielding oxdiazoles in the case of carboxylic hydrazides. It has been proved that phosphinic hydrazides are not capable of tautomerism with the hydroxyhydrzone form. Hence, the routes adopted in the investigations fail to give phospholes. The reactions involved in these experiments furnished: a) bis[dichloro-orthophosphinyl]hydrazine from bisphosphinyl hydrazines and phosphorus oxychloride; b) orthophosphinic trichlorides and tetrazines from N-phosphinyl-N'-benzoyl hydrazines and phosphorus pentachloride; c) hydrazido ester of phosphinic acid and then phosphinates in addition to esterazines, aminotriazoles and tetrazines from phosphinic hydrazides and orthoesters; and d) phosphinyl hydrazidines and then phosphinates in addition to triazoles from phosphinic hydrazides and imidoester hydrochloro-

* Neue Anschrift: 4020 Linz/Donau.-Boschweg 1 b, Österreich.

rides. The substituents at the phosphorus atom have a pronounced effect on the course of the reactions.

Nach wie vor ist ungeklärt, ob Phosphorheterocyclen mit Phosphor (V) der Koordinationszahl 4, die formal aromatisch sein können, wie trimere Phosphonitrile durch ein völlig delokalisiertes π -System („Durchkonjugation am Phosphoratom“) oder durch ein am Phosphor unterbrochenes („P als Isolator“) Mehrzentren- π -System stabilisiert werden¹.

Dewar nimmt für Phosphonitrile Dreizentren- π -Bindungen mit Phosphor als „Isolator“ an²; *Craig* hingegen ist der Ansicht, es handele sich um ein neuartiges aromatisches System³. *Märkl* glaubte zunächst, die Eigenschaften der von ihm hergestellten, im Vergleich mit nicht cyclischen Phosphinmethylenen überraschend stabilen Phosphabenzol-Abkömmlinge ließen sich nur durch den Gewinn an Mesomerieenergie infolge Ausbildung einer cyclischen Konjugation im P-Ringsystem deuten⁴; er stellte aber bald danach fest, daß für die Stabilität auch der Mesomerie-Energiegewinn eines delokalisierten π -Elektronensystems mit dem P-Atom als Isolator in Analogie zu *Dewars* Vorstellungen² ausreichen könnte⁵.¹ Durch eingehende spektroskopische Untersuchungen an einer großen Anzahl von Modellsubstanzen mit Phosphazenen-Gruppen konnte *Bock* überzeugend belegen, daß zumindest in —P=N— -Systemen Phosphor als Konjugationssperre („Isolator“) wirkte⁶.

Kabachnik kommt in einer ausführlichen Betrachtung zu der Annahme, daß Phosphor(V) der Koordinationszahl 4 an einer Konjugation teilnimmt, wenn auch nur in geringem Maße⁷.

In dem dargelegten Zusammenhang interessierten uns Phosphoranaloge des 1,3,4-Oxadiazols, das 1,3,4,2-Oxdiaza-phosphol und das 1,3,4,2,5-Oxdiaza-diphosphol. Bei dem Versuch, thermisch aus Diphenylphosphinsäure-hydrazid durch Abspaltung von Hydrazin das Bis[diphenylphosphinyl]hydrazin zu erhalten, war überraschend das trimere Diphenylphosphonitril neben Diphenylphosphinsäure entstanden⁸. Obwohl wir diese Reaktion nicht näher untersucht hatten, wurde zunächst angenommen, daß das Phosphinsäure-hydrazid in seiner tautomeren Oxyhydrazonform reagiert hatte.

¹ *G. Märkl*, *Angew. Chem.* **77**, 1109 (1965).

² *M. J. S. Dewar*, *E. A. C. Lucken* und *M. A. Whitehead*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2423.

³ *D. P. Craig* und *N. L. Paddock*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 4118.

⁴ *G. Märkl*, *Angew. Chem.* **75**, 168, 669 (1963).

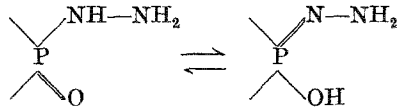
⁵ *G. Märkl*, *Angew. Chem.* **75**, 1121 (1963).

⁶ *H. Bock*, *E. Baltin*, *J. Kroner* und *G. Rudolph*, *Angew. Chem.* **76**, 575 (1964); *H. Bock* und *G. Rudolph*, *Chem. Ber.* **98**, 2273 (1965); vgl. *Angew. Chem.* **77**, 469 (1965).

⁷ *M. I. Kabachnik*, *Tetrahedron [London]* **20**, 655 (1964).

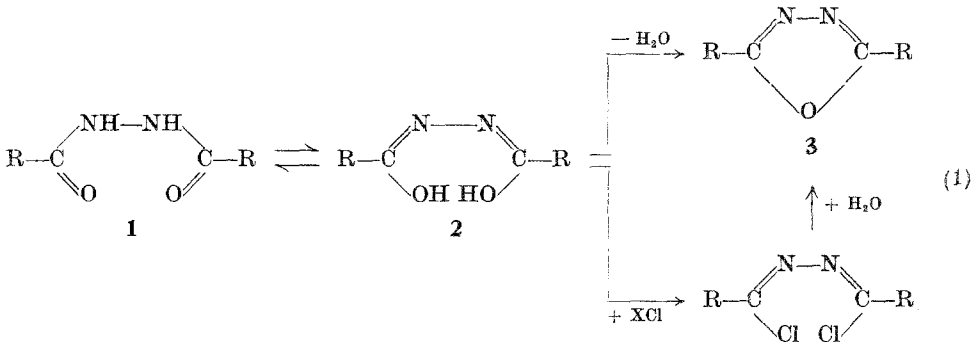
⁸ *E. Steininger*, *Mh. Chem.* **97**, 383 (1966).

Diese Vermutung und einige Hinweise in der Literatur über tautomere Formen an Phosphoramiden¹⁸⁻²¹ ließen erwarten, daß 1,3,4,2-Oxdiaza-phosphole bzw. 1,3,4,2,5-Oxdiaza-diphosphole aus Phosphinsäure-hydraziden nach Reaktionen, die an Carbonsäurehydraziden zu 1,3,4-Oxadiazolen führen, zugänglich sind.



I. Wasserabspaltung aus einem Bis-phosphinyl-hydrazin bzw. N-Phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin

1,3,4-Oxadiazole (**3**) können unter anderem durch Wasserabspaltung aus N-N'-Diacyl-hydrazinen (**1**) synthetisiert werden; die Abspaltung kann thermisch erfolgen⁹, oder auch mittels Schwefelsäure oder Oleum¹⁰, Phosphorpentoxid¹¹, Phosphorpentachlorid^{12, 13}, Phosphoroxychlorid¹⁴ oder Thionylchlorid¹³. Die Bildung von **3** aus **1** wird dadurch ermöglicht, daß **1** in der tautomeren Oxyhydrizon-Form (**2**) reagieren kann.



Uns interessierte die Frage, ob Phosphinyl-hydrazine analog reagieren.

⁹ R. Stolle, J. prakt. Chem. [2] **68**, 130 (1903).

¹⁰ Ciba AG., Basel (Erf.: E. Margeli und K. Hölzle), Dtsch. Bundes-Pat. 932184 (1955).

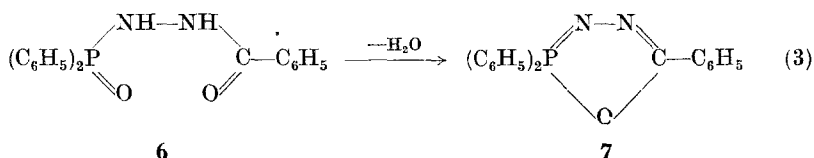
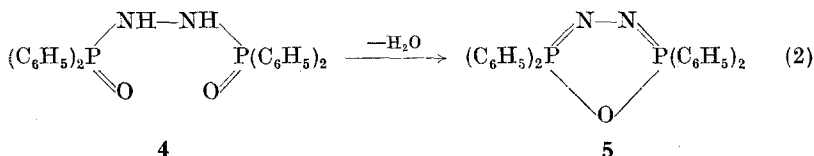
¹¹ R. Stolle, J. prakt. Chem. [2] **69**, 382, 474, 480 (1904); R. Stolle und W. Kind, J. prakt. Chem. [2] **70**, 423 (1904).

¹² F. Günther, Ann. Chem. **252**, 44 (1889); B. M. Krasovitskii, R. M. Matkevich und N. I. Mal'tseva, J. obschtsch. Chim. **31**, 2259 (1961); engl. Ausgabe: J. Gen. Chem. USSR **31**, 2107 (1961).

¹³ R. Stolle, J. prakt. Chem. [2] **73**, 277, 288 (1906).

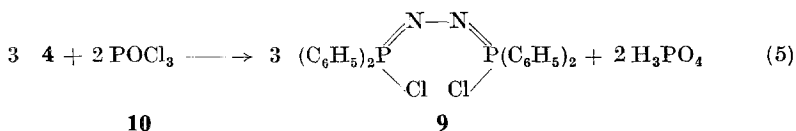
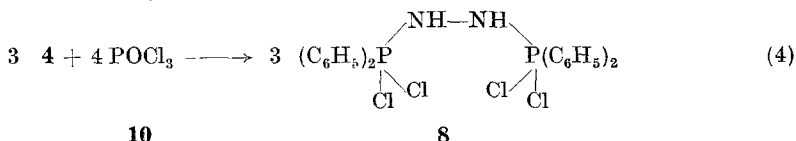
¹⁴ F. N. Hayes, B. S. Rogers und D. G. Ott, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1850 (1955); A. P. Grekov und R. S. Azen, J. obschtsch. Chim. **29**, 1995 (1959); Chem. Abstr. **54**, 9898 g (1960).

Aus Bis[diphenylphosphinyl]hydrazin (4) sollte das 2,2,5,5-Tetra-phenyl-1,3,4,2,5-oxdiazia-diphosphol (5) bzw. aus N-Diphenylphosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin (6) das 2,2,5-Triphenyl-1,3,4,2-oxdiazia-phosphol (7) entstehen.



Thermisch konnten wir, entgegen Literaturangaben⁹, aus 1 kein reines 3 erhalten. Aus 6 entstand bei 220° C (unter N₂) Diphenylphosphinsäure in 80% neben Benzonitril, wenig Hydrazin und nicht untersuchten Gasen. Mit Phosphorpentoxid wurden die P—N-Bindungen in 4 gespalten, und neben einem unlöslichen Harz konnte nur Diphenylphosphinsäure isoliert werden.

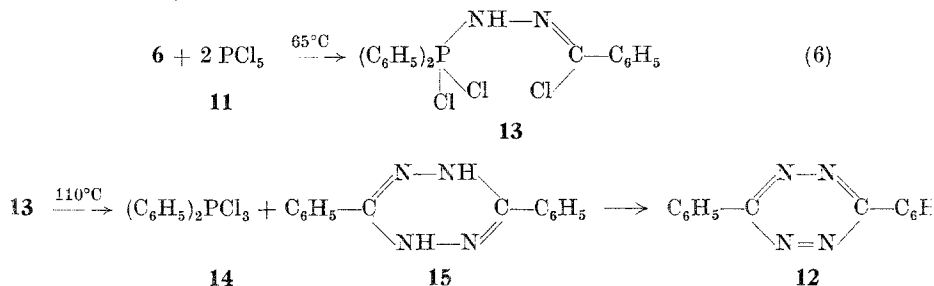
Die Versuche zur chlorierenden Wasserabspaltung aus 4 und 6 zeigten eindeutig, daß die zur Bildung der Phosphole 5 und 7 nötige Isomerisierung in die Oxyhydrazon-Form nicht stattfindet. Aus 4 und Phosphor-pentachlorid entstand eine zähe Masse, aus der nur durch Hydrolyse eine einheitliche Verbindung, und zwar Diphenylphosphinsäure, erhalten werden konnte. Auch aus dem Reaktionsprodukt von 4 mit Phosphoroxychlorid (10) wurde nach Hydrolyse Diphenylphosphinsäure (83%) gewonnen. Da 4 aber gegen Hydrolyse recht beständig ist, muß bei der Chlorierung eine Reaktion stattgefunden haben. Folgende zwei Reaktionen schienen möglich:



Da das Reaktionsprodukt aus 4 mit überschüss. 10 äußerst hydrolyseempfindlich ist, konnte es nicht rein erhalten werden. Wir haben deshalb

überschüssiges **10** im Vak. abgezogen, zur Entfernung des restlichen **10** den Rückstand nochmals in Petroläther (*PÄ*) dispergiert, diesen im Vak. bei 100° C abdestilliert und dann den Rückstand mit Eis hydrolysiert. Verläuft die Reaktion nach (4), müssen hierbei neben 6 Mol Diphenylphosphinsäure 3 Mol Hydrazin, 12 Mol HCl und 4 Mol Phosphorsäure (molares Verhältnis 1 : 4 : 1,33) entstehen und nach (5) 3 Mol Hydrazin, 6 Mol HCl und 2 Mol Phosphorsäure (molares Verhältnis 1 : 2 : 0,67). Die Diphenylphosphinsäure wurde quantitativ erhalten. Die Analyse der wäßrigen Lösung ergab eindeutig, daß die Chlorierung nach (4) verläuft; bezogen auf die zu erwartenden Mengen wurden 88% Hydrazin, 97% HCl und 104% Phosphorsäure bestimmt.

Auch aus **6** wurde mit **10** nur Diphenylphosphinsäure erhalten. Hier untersuchten wir die Reaktion mit PCl₅ (**11**) näher. Wird **6** mit **11** erwärmt, tritt bei 65° C eine exotherme Reaktion ein, wobei sich HCl und **10** bildete; bei ca. 110° C wird das Gemisch kräftig rot. Nach der Hydrolyse wurde das rote 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**12**) neben Diphenylphosphinsäure, nach der Alkohololyse **12** neben Diphenylphosphinsäureäthylester isoliert. Folgende Schritte müssen angenommen werden:



14 ergibt mit Wasser Diphenylphosphinsäure, mit Alkohol deren Ester, und **15** wird leicht zu **12** dehydriert¹⁵. Aus der roten Färbung während der Reaktion kann man schließen, daß **12** bereits vor der Hydrolyse des Reaktionsproduktes entsteht.

II. Reaktion von Phosphinsäurehydraziden mit Orthobenzoesäure-triäthylester

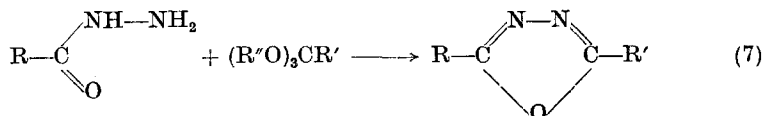
Eine sehr elegante Methode zur Darstellung von 1,3,4-Oxadiazolen beruht auf der Umsetzung eines Carbonsäurehydrazids mit einem Orthoester¹⁶.

Auch hier interessierte uns die Übertragung der Reaktion auf Phosphinsäurehydrazide. Aus Diphenylphosphinsäurehydrazid (**16**) sollte

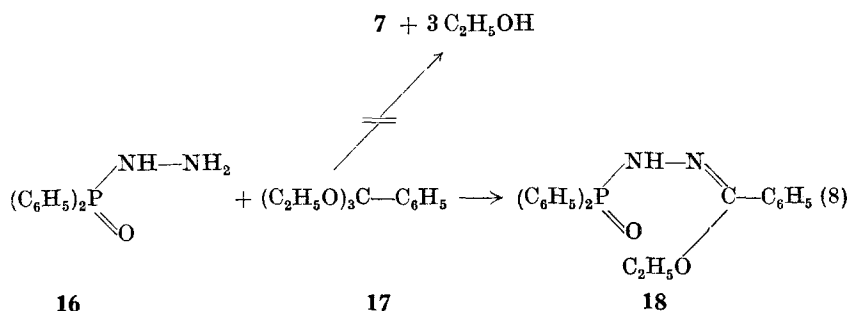
¹⁵ J. G. Erickson, P. F. Wiley und V. P. Wystrach, „The 1.2.3- and 1.2.4-Triazines, Tetrazines and Pentazines“, S. 179; Intersci. Publ. NY 1956.

¹⁶ C. Ainsworth, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1148 (1955).

beim Kochen mit einem Überschuß an Orthobenzoesäure-triäthylester (**17**) unter Abspalten von 3 Mol Äthanol das 2,2,5-Triphenyl-1,3,4,2-oxadiazaphosphol **7** entstehen. Wie unsere Versuche ergaben, werden aber nur 2 Mol Äthanol abgespalten und es entsteht in sehr guter Ausbeute das Diphenylphosphinyl-hydrazidoäthylbenzoat (**18**).

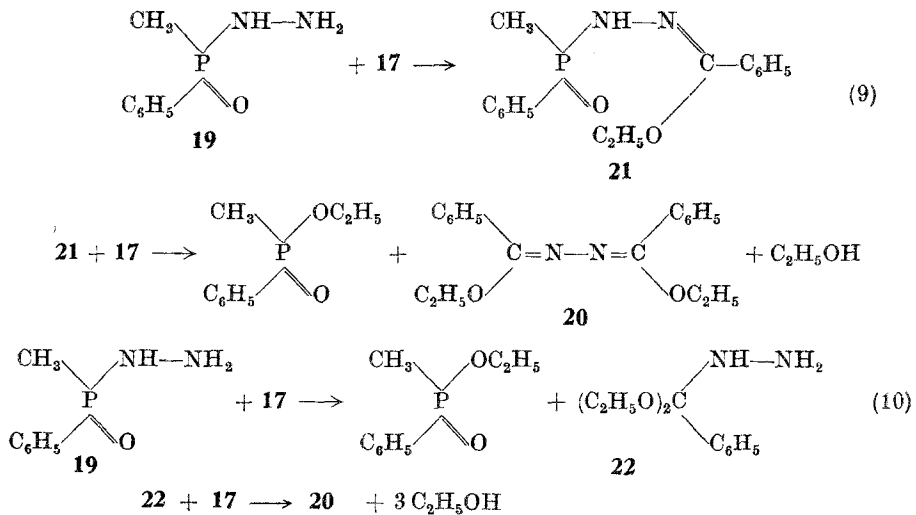


Das dritte Mol Alkohol konnte weder thermisch noch mittels Schwefelsäure ohne Spaltung der P—N-Bindung abgespalten werden. **18** wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektrum eindeutig identifiziert.

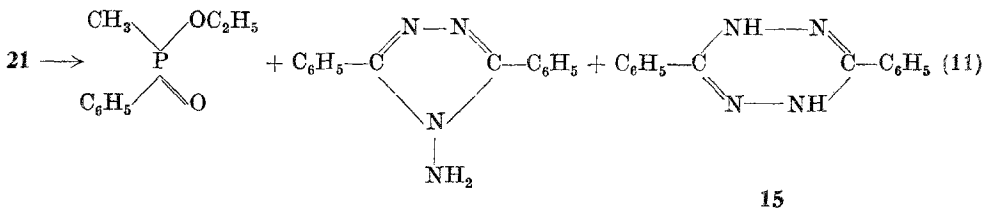


Bei dem Versuch, die gleiche Reaktion mit Methyl-phenyl-phosphinsäure-hydrazid (**19**) durchzuführen, zeigte sich, daß weder eine Verbindung vom Typ **7** noch vom Typ **18** entsteht, sondern neben Phosphinsäure-äthylester das Azin des Benzoesäure-äthylesters (**20**). Hierfür scheinen zwei Reaktionswege möglich: bei dem einen würde intermediär das Phosphinyl-hydrazido-äthylbenzoat **21** neben 2 Mol Äthanol entstehen (9), und bei dem anderen wäre der Austausch des Hydrazinrestes gegen eine Äthoxygruppe der erste Schritt (10). In jedem Fall reagiert ein **19** mit zwei **17**.

Zur Aufklärung der Reaktion haben wir **19** mit **17** in molarem Verhältnis in Xylol umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte kein **20** isoliert werden, aber in der Lösung konnten über 70% des nach (9) zu erwartenden Äthanol gaschromatographisch nachgewiesen werden. Dies spricht für eine Reaktion nach (9). Neben Phosphinsäureäthylester wurde hier 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol, 3,6-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin und wenig 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin gefunden. **21** scheint demnach unter den Reaktionsbedingungen unbeständig zu sein und gemäß (11) zu disproportionieren.

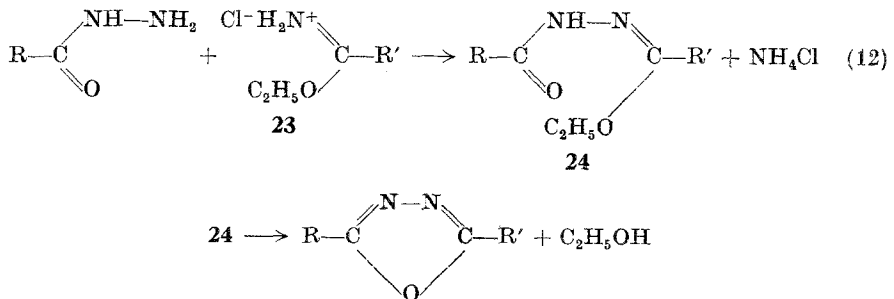


Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Phosphinylhydrazine 14 und 19 bzw. der Phosphinylhydrazido-äthylbenzoate 18 und 21 ist bemerkenswert.



III. Reaktion von Phosphinsäurehydraziden mit Benzimidssäure-äthylester-hydrochlorid

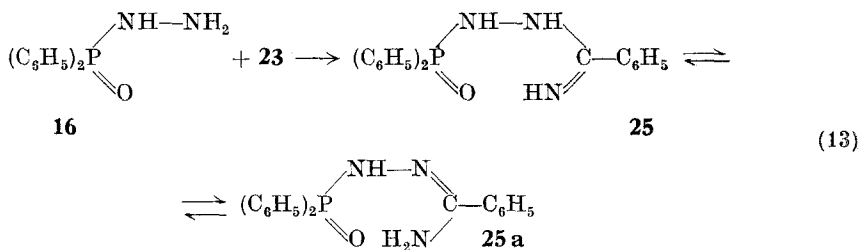
Ein weiterer interessanter Weg zu 1,3,4-Ox Diazaphospholen besteht in der Reaktion eines Carbonsäurehydrazids mit einem Imidoester-hydrochlorid¹⁷:



¹⁷ H. Weidinger und J. Kranz, Chem. Ber. 96, 1049 (1963).

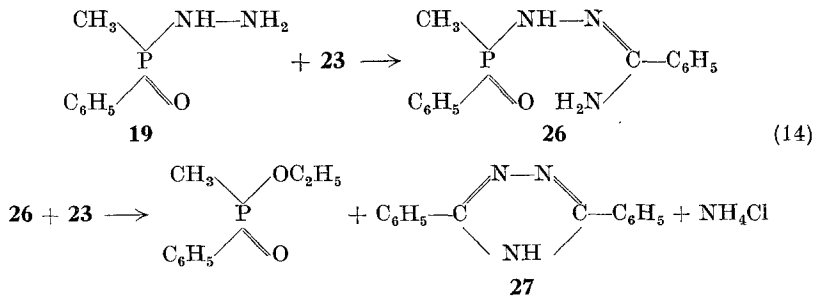
Als Zwischenstufe konnte in einigen Fällen das Acyl-hydrazon **24** des Carbonsäure-äthylesters isoliert werden, welches thermisch unter Äthanolabspaltung das Oxadiazol ergibt.

Bei Verwendung von Diphenylphosphinsäure-hydrazid an Stelle des Carbonsäure-hydrazids wurde überraschend zunächst in **23** die Alkoxygruppe substituiert, und es entstand das N'-Diphenylphosphinyl-benzoesäure-hydrazidin (**25**), welches im tautomeren Gleichgewicht zwischen Imidohydrazid und Aminohydrazon (**25 a**) vorliegen dürfte.



Die Synthese der Oxadiazole nach (12) wird in N-Methylpyrrolidin durchgeführt. Da aber in diesem Lösungsmittel zwischen **16** und **23** nur eine sehr unvollständige Reaktion möglich war — es bildeten sich nur geringe Mengen Ammoniumchlorid und Äthanol — und keine einheitliche Verbindung erhalten wurde, verwendeten wir Pyridin. Vermutlich wird wegen der stärkeren Basizität dieses Lösungsmittels aus dem Chlorid **23** der Imidoester in Freiheit gesetzt und dann die Äthoxygruppe substituiert.

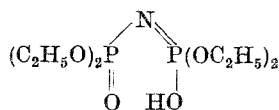
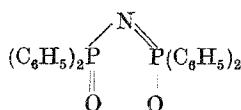
Überraschend war auch hier die Reaktion von **23** mit Methylphenylphosphinsäure-hydrazid (**19**). Das analog (13) zu erwartende Hydrazidin **26** scheint primär zu entstehen, aber sofort mit überschüssigem **23** unter Bildung von Phosphinsäureester und 3,5-Diphenyl-4H-1,2,4-triazol (**27**) weiterzureagieren.



Auch bei Verwendung von **19** und **23** in molarem Verhältnis konnte nur **27** isoliert werden, außerdem 90% der nach (14) zu erwartenden Menge Ammoniumchlorid.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Reaktionen von Phosphinsäure-hydraziden mit POCl_3 , PCl_5 , Orthobenzoesäure-triäthylester und Benzimidssäure-äthylester-hydrochlorid werden nicht die erwarteten Phosphole erhalten. Während bei der Chlorierung von Carbonsäure-hydraziden die tautomere Oxyhydrazon-Form reagiert, wird an Phosphinsäure-hydraziden der Sauerstoff gegen zwei Chlor ausgetauscht. Die Reaktionen von Phosphinsäure-hydraziden mit Orthoester bzw. Imidoester führen zu Verbindungen, die zu einem Phosphol weiterreagieren müßten, falls die Oxyhydrazon-Form am Phosphor möglich wäre. Nach diesen Befunden kann man sagen, daß Bis-phosphinyl-hydrazine und N-Phosphinyl-N'-acylhydrazine am Phosphor keiner Tautomerie unter Bildung der Oxyhydrazon-Form unterliegen und deshalb auch nicht in dieser Form reagieren können. Dies ist bemerkenswert, da an verschiedenen Phosphoramiden sogar im IR-Spektrum die Oxyimino-Form nachgewiesen wurde^{18, 19}. Das Bis-phosphoryl-imid **28** konnte mit Diazomethan am Sauerstoff methyliert werden und ergab mit Dibenzylamin ein Salz¹⁹.

**28****29**

Dem Bis[diphenylphosphinyl]imid wurde die Hydroxyimino-Form **29** mit einer Wasserstoffbrückenbindung zugeschrieben²⁰. Alle diese Befunde wurden nur an Amiden erhoben, deren Stickstoffatom stark elektrophil substituiert ist. Bei den anderen Amiden geben die IR-Spektren keinen Hinweis auf eine Hydroxyimino-Form¹⁸⁻²¹, was aber nicht ausschließt, daß sie in dieser Form reagieren können; Hinweise auf solche Reaktionen haben wir in der Literatur nicht gefunden. Unsere Versuche geben nur für einige Phosphinsäure-hydrazide Auskunft. Eine allgemein gültige Aussage über die Tautomerie an Phosphoramiden wird erst nach weiteren Untersuchungen möglich sein.

¹⁸ V. A. Gilyarov, 2. Konf. über Chemie und Anwendung phosphororganischer Verbindungen, Kazan 1959; JPRS-Bericht 15432, S. 141 (1962), U. S. Dep. of Commerce.

¹⁹ M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov und E. M. Popov, Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Khim. Nauk **1961**, 1022; Chem. Abstr. **55**, 27014 g (1964).

²⁰ E. Fluck und F. L. Goldmann, Chem. Ber. **96**, 3091 (1963).

²¹ B. Hohnstedt und L. Larson, Acta. chem. scand. **5**, 1179 (1951); L. J. Bellamy und L. Beecher, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1701; M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, Cheng-Te Chang und E. I. Matrosov, Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Khim. Nauk **1962**, 1589; Chem. Abstr. **58**, 6673 g (1963).

Auffallend ist das unterschiedliche Verhalten von Diphenyl- (26) und Methyl-phenyl-phosphinsäure-hydrazid (19) in der Reaktion sowohl mit dem Orthoester 17 als auch mit dem Imidoester-hydrochlorid 23. Während mit 16 stabile 1:1-Produkte erhalten werden, sind die Produkte aus 19 instabil und lagern sich sofort in stabile Folgeprodukte um.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages für Armstrong Cork Comp., Lancaster/Pa., USA, durchgeführt. Wir danken Dr. L. H. Dunlap für interessante Anregung und dem Auftraggeber für die Erlaubnis zur Publikation. An der experimentellen Durchführung waren die Herren M. Schmidt und K. Melcher maßgeblich beteiligt.

Experimenteller Teil

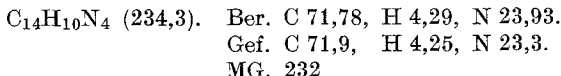
Synthese der Phosphinsäure-hydrazide siehe⁸

Reaktion von Bis[diphenyl-phosphinyl]hydrazin (4) mit POCl₃ (10)

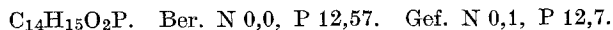
8,64 g (0,02 Mol) 4 wurden mit 150 ml 10 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Unverbrauchtes 10 wurde im Vak. abdestilliert, der Rückstand 3mal mit je 50 ml P_A gekocht und dieser jeweils im Vak. bei 100° C abdestilliert. Nach Zugabe von Eis wurde von der entstandenen Diphenylphosphinsäure abfiltriert und 3mal mit Wasser nachgewaschen. Die wäßrigen Auszüge wurden vereinigt und in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Die Diphenylphosphinsäure wurde in verd. KOH gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. Schmp. und Mischschmp. mit authent. Präparat: 192—194° C, Ausb. 8,5 g (97%). In der wäßrigen Lösung wurden 0,0175 Mol Hydrazin, 0,0773 Mol HCl und 0,0279 Mol Phosphorsäure bestimmt.

Reaktion von N-Diphenyl-phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin (6) mit PCl₅

10,15 g (0,03 Mol) 6 wurden mit 14,6 g (0,07 Mol) 11 vermischt und auf 65° C erhitzt. In exothermer Reaktion stieg die Temp. unter Bildung einer flüssigen Phase auf 80° C. Beim weiteren Erhitzen färbte sich die Masse bei 105° C schwach rot und wurde beim weiteren Erhitzen auf 130° C kräftig rot. Nach 30 min. wurde abgekühlt, mit 50 ml absol. Äthanol versetzt und filtriert. Der Rückstand wurde aus EtOH—CHCl₃ (5:1) umkristallisiert und ergab 1,15 g (33%) 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (15); Schmp. 199° C (Lit. 195° C).



Destillation der alkohol. Lösung ergab 3,3 g (44%) Diphenylphosphinsäure-äthylester, Sdp._{0,6} 155—157° C, Schmp. 35° C.



Diphenyl-phosphinyl-hydrazido-äthylbenzoat (18)

10,0 g (0,043 Mol) Diphenyl-phosphinsäure-hydrazid wurden in 100 ml Orthobenzoesäure-triäthylester 4 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen weiße Kristalle aus, die gemeinsam mit dem Eindampfdruckstand

zweimal aus Äthylacetat umkristallisiert wurden. Schmp. 158—159° C, Ausb. 12,7 g **18** (81%).

$C_{21}H_{21}N_2O_2P$ (364,4). Ber. C 69,22, H 5,81, N 7,69, P 8,50.
Gef. C 69,3, H 5,78, N 8,12, P 8,35.
MG. 352.

Protonen-NMR-Spektrum: 3,7—4,2 ppm Multipllett, 2,0 ppm Quadruplett, 0,6 ppm Triplet im Verhältnis 16 (Aromat. + H am Stickstoff): 2(O—CH₂—C): 3(C—CH₃).

Umsetzung von Methyl-phenyl-phosphinsäure-hydrazid (19) mit Orthobenzoesäure-triäthylester (17)

a) *Mit Überschuß an 17*: 5,10 g (0,03 Mol) **19** wurden in 50 ml **17** 6 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Überschüssiges **17** wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5,9 g (66%) an dem Azin (**20**) des Benzoesäure-äthylesters; Schmp. 82—83° C.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296,4). Ber. C 72,93, H 6,79, N 9,45, P 0,0.
Gef. C 73,2, H 6,70, N 10,16, P 0,0.
MG. 274.

b) *19 und 17 in molarem Verhältnis*

17 g (0,1 Mol) **19** und 22,4 g (0,1 Mol) **17** wurden in 500 ml Xylol 5 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Über eine Kolonne wurde gebildetes Äthanol mit einem Teil des Xylols abdestilliert. Das Destillat enthielt gemäß Gaschromatogramm 4,5 g Äthanol (71% gemäß Gl. 11). Die eingeeengte Lösung wurde nach dem Abkühlen filtriert und im Vak. destilliert; hierbei wurden 12,6 g (69%) Methylphenyl-phosphinsäure-äthylester (Sdp.₁₂ 155° C) erhalten (Gl. 10).

$C_9H_{13}O_2P$. Ber. P 16,81. Gef. P 16,6.

Die bei der Filtration verbliebenen, roten Kristalle wurden mit Essigester gewaschen; der Rückstand wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 3,4 g 4-Amino-3,5-diphenyl-4*H*-1,2,4-triazol; Schmp. 267—269° C (Gl. 11).

$C_{14}H_{12}N_4$. Ber. C 71,07, H 5,11, N 23,72.
Gef. C 71,3, H 5,03, N 23,4.

Die rote Essigesterlösung wurde eingedampft und mit CHCl₃ behandelt. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Toluol 2,9 g 3,6-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**15**), Schmp. 188—190° C.

$C_{14}H_{12}N_4$. Ber. C 71,07, H 5,11, N 23,72.
Gef. C 71,4, H 4,88, N 23,9.

Aus dem CHCl₃ wurden nach Zugabe von Äthanol 0,7 g 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**12**) gewonnen; Schmp. 198° C.

$C_{14}H_{10}N_4$. Ber. C 71,78, H 4,29, N 23,93.
Gef. C 71,5, H 4,34, N 23,4.

N' [Diphenyl-phosphinyl]benzoesäure-hydrazidin (25)

11,6 g (0,05 Mol) Diphenyl-phosphinsäure-hydrazid und 9,3 g (0,05 Mol) Benzimidazole-äthylester-hydrochlorid wurden in 200 ml Pyridin 1 Stde. auf

50° C erhitzt. Es wurde filtriert und der Rückstand einmal aus Pyridin und einmal aus EtOH—CHCl₃ umkristallisiert. Aus der Lösung wurden über eine Kolonne 40 ml abdestilliert; sie enthielten gemäß Gaschromatogramm 1,6 g Äthanol (70% gemäß Gl. 13). Ausb. 10,8 g (64%), Schmp. 220—223° C.

C₁₉H₁₈N₃OP. Ber. C 68,11, H 5,42, N 12,52, P 9,24.
Gef. C 67,9, H 5,40, N 11,68, P 9,21.

Basischer Stickstoff (Titration mit Perchlorsäure). Ber. 4,17. Gef. 4,33.

Reaktion von Methylphenyl-phosphinsäure-hydrazid (19) mit Benzimidazole-äthylester-hydrochlorid (23)

8,5 g (0,05 Mol) **19** und 9,3 g (0,05 Mol) **23** wurden in 150 ml Pyridin 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde NH₄Cl (45% gemäß Gl. 15) abfiltriert. Nach Zugabe von Wasser fielen 5 g zum Teil rote Kristalle aus, die aus *PA* und Benzol umkristallisiert wurden. Ausb. 3,3 g (55%) 3,5-Diphenyl-4*H*-1,2,4-triazol (**27**); Schmp. 194° C.

C₁₄H₁₁N₃. Ber. C 75,99, H 5,01, N 19,01.
Gef. C 75,6, H 5,09, N 19,05.