

$[(C_6H_5)_3P-CH_2R] X$ ($X = Cl, Br$) in Wasser oder Methanol/Wasser wird bei 0° mit einer frisch bereiteten Diazoniumsalzlösung versetzt. Unter intensivem Rühren tropft man 2n Natronlauge bis zur Ausfällung des Azo-Ylids III zu.

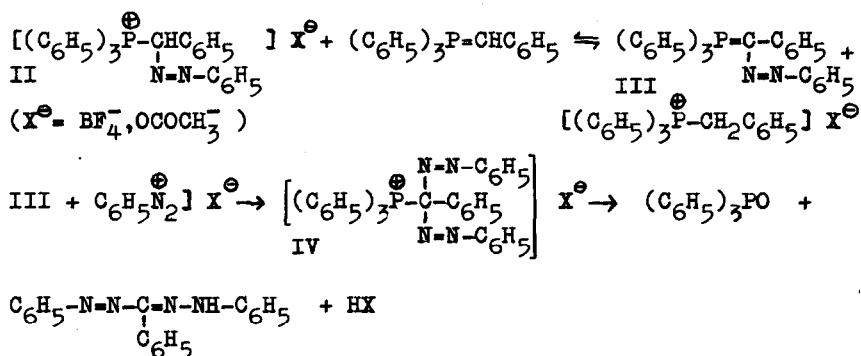
G. In der Lösung von I in wenig Methanol löst man eine äquimolare Menge N-Nitrosoacetanilid. Nach etwa 30 Minuten beginnt direkt das Azo-Ylid III in sehr reiner Form auszukristallisieren.

Das Verfahren B kann zur Darstellung der Azo-Ylide III aus weniger beständigen Phosphor-Yliden I nur dann herangezogen werden, wenn die Kuppelungsreaktion von I wesentlich schneller verläuft als deren Hydrolyse. Die leicht hydrolysierenden Phosphor-Ylide I ($R = -CH=CH-COOCH_3, -(CH=CH)_2-COOCH_3, -p-C_6H_4NO_2, -o-C_6H_4NO_2$) lassen sich nach dieser Methode noch in die Azo-Ylide III überführen.

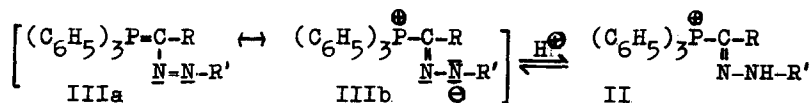
Für die stärker basischen, nicht resonanzstabilisierten Triphenylphosphin-methylene I ($R = -C_6H_5, -Alkyl, -H$) sind die Methoden A - C zur Darstellung von III nicht geeignet, da sich unter der Einwirkung wässriger Alkalien diese Ylide nicht mehr bilden. Nach der Alkoholat-Methode in absolutem Methanol oder Äthanol bereitete Ylid-Lösungen zersetzen sich mit festen Diazoniumfluorboraten $R-N_2] BF_4$ ($R = -C_6H_5, -p-C_6H_4NO_2$) unter Stickstoffabspaltung.

Zur Bildung der hydrolyseempfindlichen Ylide I aus ihren Phosphoniumsalzen wurde nun die noch nicht beschriebene Umsetzung mit Kalium-tert. Butylat herangezogen. Nach 60-90 minütigem Schütteln in absolutem Benzol oder Toluol haben sich die Salze praktisch völlig unter Bildung der roten Ylidlösungen umgesetzt.

Sowohl die Reaktion dieser Ylid-Lösungen mit in Benzol oder Toluol suspendierten Diazoniumfluoboraten als auch die Umsetzung mit N-Nitrosoacetanilid in Benzol-Lösung verlaufen ebenfalls nicht glatt zu den Azo-Yliden III. Bei der näher untersuchten Umsetzung von Triphenylphosphin-benzylen ($R = -C_6H_5$) bildet sich neben einer geringen Menge Azo-Ylid III überwiegend Triphenyl-formazan. Es zeichnet sich somit ein Reaktionsverlauf ab, bei dem intermediär gebildetes freies Azo-Ylid III mit einem weiteren Mol Diazoniumverbindung zu einem Phosphoniumsalz IV weiterreagiert, das durch Hydrolyse in Triphenylphosphinoxyd und Triphenyl-formazan zerlegt wird:



Die bisher dargestellten und untersuchten Azo-Ylide III sind gelbe bis blauviolette Verbindungen, die relativ hydrolysebeständig sind und erst nach längerem Kochen in wässrigem Methanol zerlegt werden. Die Azo-Gruppe bewirkt also eine zusätzliche Resonanzstabilisierung (IIIa \leftrightarrow IIIb). Die ausgeprägte kurzwellige Verschiebung der Spektren im sichtbaren und nahen UV-Bereich in methanolischer Lösung gegenüber Benzol als Lösungsmittel sowie das Auftreten isosbestischer Punkte sprechen für die Ausbildung von Protonierungsgleichgewichten III \rightleftharpoons II:



Daß die Phosphoniumsalze in der Hydrazonform II vorliegen, ergibt sich aus IR-spektroskopischen Untersuchungen.

In der Tabelle werden einige der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Azo-Ylide beschrieben.

| Azo-Ylid III (C ₆ H ₅) ₃ P=C-R R'-N=N | Schmp. °C | Methode | Ausbeute in % | Farbe | λ ⁺ in mμ |
|--|--------------|---------|------------------|----------------------------------|-------------------------|
| R= -COOCH ₃ R'= -C ₆ H ₅ | 197- 198 | A, B, C | 96; 98; 91 | gelb | 360 |
| R= -COOCH ₃ R'= -p-C ₆ H ₄ NO ₂ | 196- 198 | B | 100 | ziegelrot | 450 |
| R= -(CH=CH) ₂ - COOCH ₃ R'= -p-C ₆ H ₄ NO ₂ | amorph | B | 78 | blau- violett | 566; 590 |
| R= -CO-C ₆ H ₅ R'= -C ₆ H ₅ | 160- 162 | A, C | 100; 94 | orange | 370 |
| R= -p-C ₆ H ₄ NO ₂ R'= -C ₆ H ₅ | 146- 147 | B | 89 | tiefrot grüner Metallglanz | 512 |

⁺Lage der langwelligsten Maxima in Benzol-Lösung

Das Studium der Azo-Ylide wird in verschiedenen Richtungen, insbesondere im Hinblick auf ihre Fähigkeit zu Olefinierungsreaktionen unter Bildung von Äthylenazofarbstoffen fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. A. Roedig bin ich für die Unterstützung dieser Arbeiten zu großem Dank verpflichtet, den Farbenfabriken Baeyer, Werk Leverkusen, danke ich für die Überlassung von Chemikalien.