

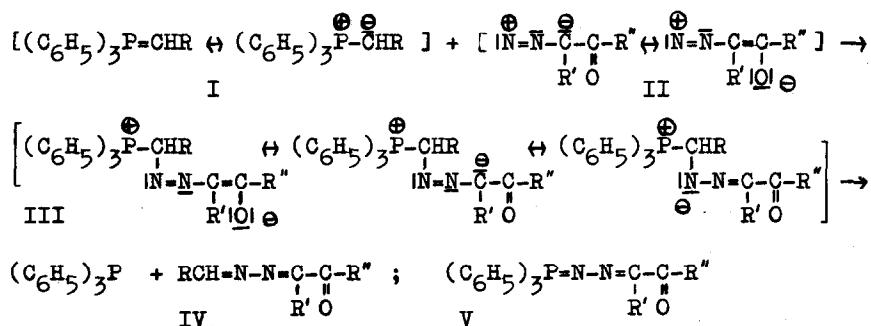
DIE REAKTION VON TRIPHENYLPHOSPHIN-METHYLENEN MIT
ALIPHATISCHEN DIAZOVERBINDUNGEN

Gottfried Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Received 21 November 1961)

STARK nucleophile Triphenylphosphin-methylene I reagieren mit aliphatischen Diazoverbindungen II, wenn deren elektrophile Reaktionsbereitschaft durch Substituenten mit negativem mesomeren Effekt erhöht ist. Dem primären Reaktionsschritt einer Addition von II an I folgt eine Stabilisierung des intermediären Adduktes III, die überraschend nicht durch die Verschiebung des Protons vom ursprünglichen Ylid-Kohlenstoffatom an das freie Elektronenpaar einer der mesomeren Grenzstrukturen von III, sondern unter Fragmentierung zu Triphenylphosphin und das entsprechende gemischte Azin IV erfolgt:



Das gebildete Triphenylphosphin setzt sich mit einem weiteren Mol aliphatischer Diazoverbindung II zu dem Phospha-

zin V um.

Die Umsetzungen werden bei Raumtemperatur in absolutem Benzol oder Toluol durchgeführt. Das aus Azin IV und Phosphazin V bestehende Reaktionsgemisch läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Äther oder Methanol oder durch Chromatographie an Aluminiumoxyd auftrennen. Die Tabelle bringt eine Übersicht der Reaktionsprodukte von Triphenylphosphin-benzyliden (I, R = -C₆H₅) mit verschiedenen Diazoverbindungen II.

Diazoverbindung $\begin{array}{c} R'-C-C-R' \\ \quad \\ O \quad N_2 \end{array}$ II	Phosphazin $(C_6H_5)_3P=N-N=C-C-R''$ $\quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad R' \quad O$			Azin $C_6H_5CH=N-N=C-C-R''$ $\quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad R' \quad O$		
	Schmp. °C		Ausb.	Schmp. °C		Ausb.
	Gef.	Lit.	%	Gef.	Lit.	%
R' = -COOCH ₃ R'' = -C ₆ H ₅	136- 138	138- 140 ¹	100	108- 110	-	34
R' = -COOC ₂ H ₅ R'' = -CH ₃	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺		69	91- 93	-	50
R' = -C ₆ H ₅ R'' = -C ₆ H ₅	116- 117	116- 118	62,5	150- 151	151 ²	90
R' = -H R'' = -C ₆ H ₅	119- 120	119- 120 ³	80	++	-	

+ Diazoacetessigester setzt sich unter den Reaktionsbedingungen noch nicht mit Triphenylphosphin um

++ In dem nicht kristallisierenden Öl durch saure Spaltung in Benzaldehyd, Phenylglyoxal und Hydrazin nachgewiesen

¹ H. Staudinger u. G. Lüscher, Helv. chim. Acta 5, 75 (1922).

² T. W. J. Taylor, N. H. Callow u. C. R. W. Francis, J. chem. Soc. [London] 257 (1939).

³ H. J. Bestmann u. H. Fritzsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 94, 2478 (1961).

Die Umsetzung von Triphenylphosphin mit II zu den Phosphazinen V verläuft - mit Ausnahme des Diazoacetessigesters - schneller als die Addition von II an Triphenylphosphin-benzylen, da auch bei äquimolaren Mengen der Reaktionspartner ein Gemisch von Phosphazin und Azin gebildet wird.

Andere untersuchte Triphenylphosphin-methylene (R = -H , -CH₃ , -C₂H₅ , -C₃H₇) zeigen einen entsprechenden Reaktionsverlauf, wenngleich sich bei einigen Diazoverbindungen II Nebenreaktionen abzeichnen, über die später berichtet wird.

Die weniger reaktionsfähigen Phosphor-Ylide I (R = -COCH₃ , -COC₆H₅ , -COOCH₃) reagieren unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht.

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Roedig für die Förderung dieser Arbeit, den Farbenfabriken Baeyen, Werk Leverkusen, für die großzügige Überlassung von Chemikalien.