

UMSETZUNGEN DER NITRILOXIDE MIT IMINOPHOSPHORANEN

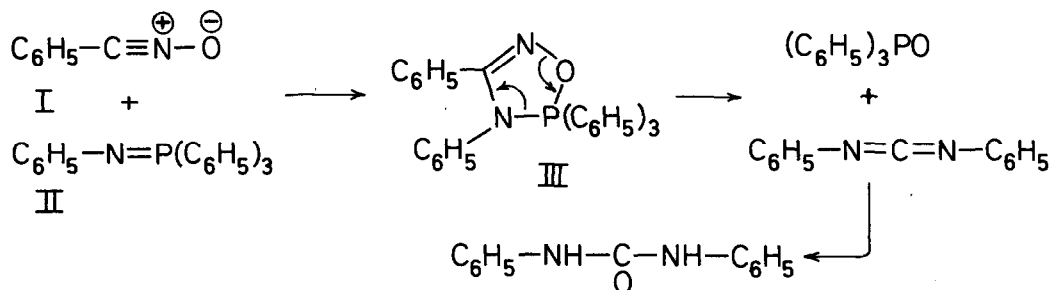
Rolf Huisgen und Jochen Wulff

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 23 December 1966)

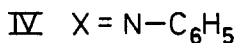
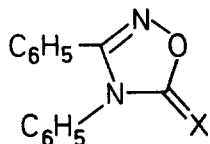
Das Energiegefälle vom Methylen- zum Imino-phosphoran und von dort zum Phosphinoxid läßt auch noch eine dipolarophile Aktivität der PN-Bindung gegenüber Nitriloxiden erwarten. Im Gegensatz zu den Addukten der Methylen-phosphorane (1) ist bei den Imino-phosphoranen das Ergebnis der 1.3-Dipolaren Cycloaddition nicht zu fassen. Sämtliche isolierten Produkte befinden sich im Einklang mit der Annahme eines 5-gliedrigen Cycloaddukts mit pentakovalentem Phosphor als Zwischenstufe.

Setzt man Benzonitriloxid (I) aus Benzhydroxamsäure-chlorid mit Triäthylamin in der siedenden benzolischen Lösung des N-Phenylimino-triphenylphosphorans (II) frei, gelangt man bei der Aufarbeitung zu 83% Triphenylphosphin-oxid. Die IR-Bande um 2120/cm zeigt im Hochvakuum-Destillat Diphenylcarbo-diimid an, das zur quantitat. Bestimmung mit Oxalsäure (2) in heißem Dioxan in N,N'-Diphenyl-harnstoff (66%) übergeführt wird. Mit der Ringöffnung von III ist also eine Phenylwanderung verbunden.



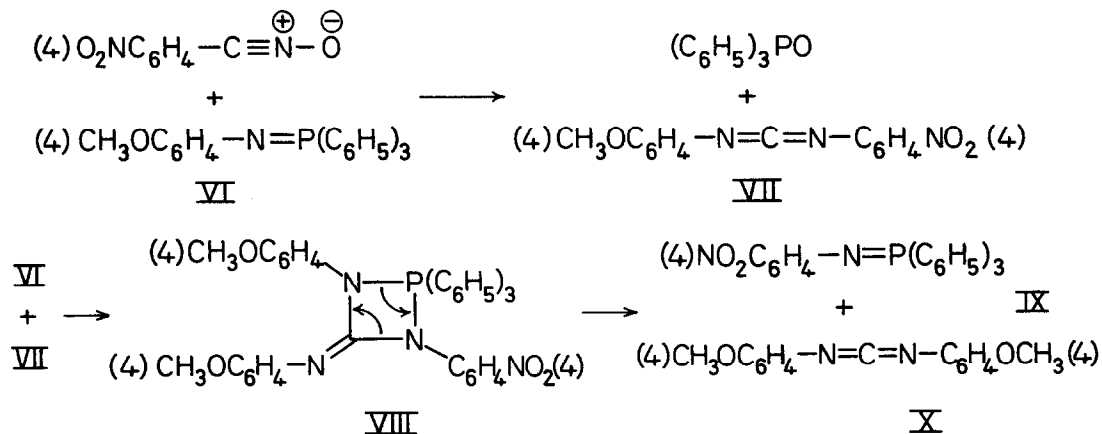
Daneben treten 8% 3.4-Diphenyl-1.2.4-oxadiazolon-(5)-anil (IV) auf, das bei 159-160° schmilzt (Lit. (3): 159-160°) und mit starker Salzsäure in 3.4-Di-

phenyl-1.3.4-oxadiazolon-(5) (V) übergeht; Schmp. 166-167° und Misch-Schmp. mit authent. Präparat (4). Die Vermutung, daß IV aus Diphenylcarbodiimid und I durch 1.3-Cycloaddition hervorgeht, findet keine experimentelle Bestätigung. II muß dabei eine noch unbekannte Überträgerfunktion ausüben.



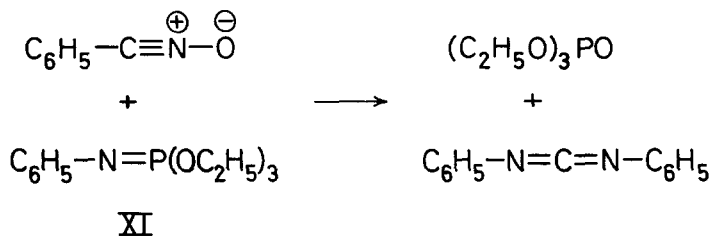
Daß man aus I und N-[4-Chlor-phenyl]-imino-triphenylphosphoran (5) ein Gemisch aus N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-carbodiimid und N.N'-Di-[4-chlor-phenyl]-carbodiimid erhält, bietet einen Hinweis auf eine sekundäre Austauschreaktion des Carbodiimids mit dem Iminophosphoran. Diese erfolgt wohl über eine 4-gliedrige cyclische Zwischenstufe, ähnlich wie die Bildung von Diphenylcarbodiimid aus II und Phenylisocyanat (6).

Behandelt man 2 Äquiv. N-[4-Methoxy-phenyl]-imino-triphenylphosphoran (VI) (5) mit 1 Äquiv. 4-Nitro-benzonitriloxid, so tritt neben 73% Triphenylphosphin-oxid nicht etwa VII auf; als Produkt der Weiterreaktion mit VI faßt



man 60% Di-[4-methoxy-phenyl]-carbodiimid (X, als Harnstoff isoliert) und 63% N-[4-Nitro-phenyl]-imino-triphenylphosphoran (IX, Schmp. 155-157°, Misch-Schmp. mit authent. (5) Präparat). Der Austausch über den hypothetischen Heterocyclus VIII bringt denjenigen Substituenten an den Imino-phosphoran-Stickstoff, der die partielle Anionladung am besten stabilisiert.

Analog wie II reagiert auch N-Phenylimino-triäthoxyphosphoran (XI) (7) mit I in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur. Neben 65% Triäthylphosphat werden 76% N.N'-Diphenylcarbodiimid als Diphenylharnstoff isoliert.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung des Arbeitsprogramms.

#### LITERATUR

1. R. Huisgen und J. Wulff, Tetrahedron Letters 1967, vorstehend.
2. F. Zetsche und A. Fredrich, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 363 (1939).
3. M.W. Partridge und H.A. Turner, J. Chem. Soc. 1958, 2086.
4. H. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1669 (1886).
5. L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).
6. J.J. Monagle, T.W. Campbell und H.F. McShane, J. Am. chem. Soc. 84, 4288 (1962).
7. M.I. Kabachnik und V.A. Gilyarov, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1956, 790; C.A. 51, 1823 (1957).