

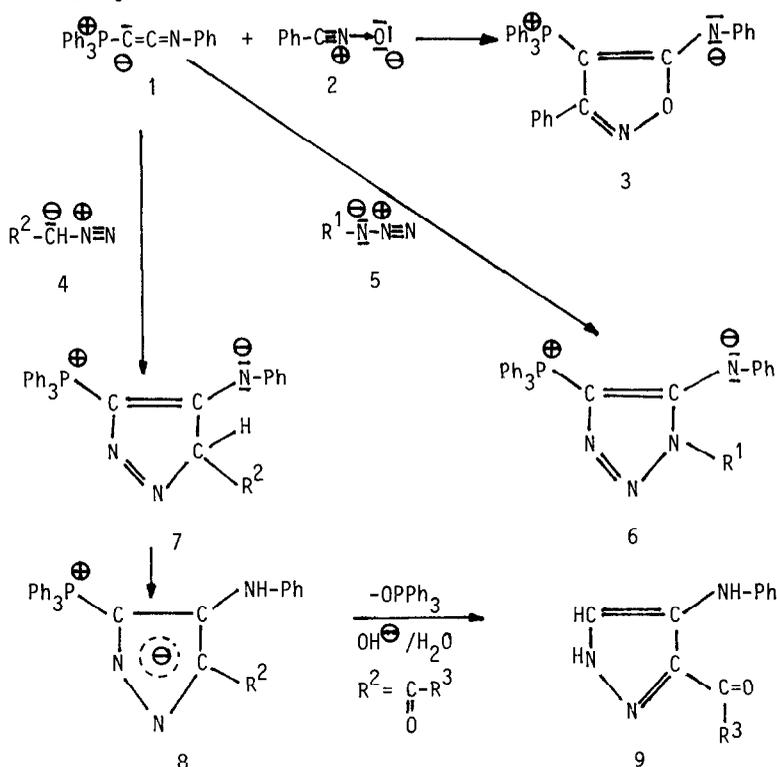
### 1.3-Cycloadditionen an N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran

Hans Jürgen Bestmann\* und Günter Schmid

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 D-8520 Erlangen, Henkestr. 42

#### Summary:

N-Phenyliminoketenylidene-triphenylphosphorane (1) adds to 1.3-dipolar compounds yielding ylidic heterocycles.



Phosphacumulenylide z.B. 1 haben bezüglich ihrer Fähigkeiten Cycloadditionen einzugehen ambidenten Charakter, da solche Reaktionen sowohl an der C-C-Doppelbindung (Weg a) als auch an der polaren ylidischen C-P-Bindung (Weg b) stattfinden können.<sup>1)2)</sup> Bei der Umsetzung von 1 und 1.3.-dipolaren Verbindungen wird, wie wir fanden, ausschließlich Weg a eingeschlagen. 1 reagiert mit Phenylnitroxid 2 zum Isoxazolderivat 3<sup>3)</sup> (Ausbeute 68 %, hellgelb, Schmp. 247°

(Zers.),  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = +9.35$  ppm).

Azide 5 reagieren mit 1 zu Triazolen 6<sup>5)</sup> (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Ausbeute 75%, farblos, Schmp. 185-187<sup>0</sup> (Zers.),  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = +12.93$  ppm; R=p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>: Ausbeute 83%, hellgelb, Schmp. 208-209<sup>0</sup>, (Zers.)  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = +14.29$  ppm; R=OP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Ausbeute 78%, gelb, Schmp. 210<sup>0</sup>, (Zers.)  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = +11.95$  ppm, (d, J<sub>p-p</sub> = 3.05 Hz), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,  $\delta = -11.54$  ppm (d, J<sub>p-p</sub> = 3.05 Hz, OP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)). Die Cycloaddition von 1 mit aliphatischen Diazoverbindungen (untersucht wurden insbesondere Diazocarbonylverbindungen) führt zu den Pyrazolinderivaten 7. Sie lagern sich in die tautomeren "Pyrazol-Ylide" 8 um, in denen wie in 3 und 6 wiederum eine maximale Delokalisierung des ylidischen Elektronenpaares im Heterocyclus möglich ist. Die Struktur 8 gibt sich im IR durch eine NH-Bande bei 3270-3420 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Durch kurzes Erwärmen in methanolischer KOH gehen die Verbindungen 8 (R<sup>2</sup>=CO-R<sup>3</sup>) unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid in die bisher unbekannt orange bis rot gefärbten 3-Acyl- 4-anilinopyrazole 9 über. Die Tabelle gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen 8 und 9.<sup>6)</sup>

Tabelle:<sup>6)</sup> Pyrazole 8 aus 1 und Diazoverbindungen 4. 3-Acyl- 4-anilinopyrazole 9 aus 8

R <sup>2</sup>	Ausb. an <u>8</u> %d.Th.	Schmp. (Zers.) von <u>8</u> in °C (Farbe)	IR (NH) von <u>8</u> in cm <sup>-1</sup>	$^{31}\text{P-NMR}$ von <u>8</u> in ppm	Ausb. an <u>9</u> (%d.Th.)	Schmp. (Zers.) von <u>9</u> in °C (Farbe)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO	74	197(gelb)	3300	+7.12	62	202(gelborange)
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO	76	184(gelb)	3330	+7.90	53	188(orange)
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO	69	201(gelb)	3350	+7.93	67	204(orange)
p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO	57	203(rot)	3370	+8.29	43	189(rotviolett)
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69	201(hellgelb)	3410	+6.97	46	163(farblos)
OP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	65	238(farblos)	3270	+18.32 +10.52		

#### Literatur:

1. H.J. Bestmann, Angew. Chem. 89,361 (1977), Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 16,349 (1977).
2. H.J. Bestmann, G. Schmid und E. Wilhelm, Angew. Chem. 92,134 (1980), Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 19,136 (1980).
3. Über die Reaktion von Phosphoryliden mit Nitriloxiden, vergl. H.J. Bestmann und R. Kunstmann, Chem. Ber. 102,1816 (1969); R. Huisgen und J. Wolff, Chem. Ber. 102,1833 (1969).
4. CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard.
5. Zusammenfassung über die bisher untersuchten Reaktionen von Phosphoryliden mit Aziden, H.J. Bestmann und R. Zimmermann, Fortschritte der Chem. Forschung, 20,111(1971).
6. Für alle in der Tabelle aufgeführten neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen sowie weitere molekülspektroskopische Daten vor.

(Received in Germany 4 February 1981)