

Manfred Regitz, Walter Anschütz und Annemarie Liedhegener

Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden, XXIII¹⁾

Synthese von α -Diazo-phosphonsäureestern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 18. Mai 1968)

Die α -Diazo-phosphonsäureester **2a–g** entstehen bei der Diazogruppen-Übertragung mit *p*-Toluolsulfonsäureazid auf die PO-aktivierten Methylenverbindungen **1a–g**; die analoge Umsetzung des Carbamoylmethanphosphonsäure-diäthylesters (**3**) verläuft über das Diazo-derivat **4** zum Triazol **5**. Die entformylierende Diazogruppen-Übertragung versagt allerdings bei der Anwendung auf 2-Oxo-1-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**6**). Statt des erwarteten **2a** wurde lediglich 4(5)-Phenyl-1.2.3-triazol (**9**) erhalten; sein Entstehen wird über das Triazolin **8** gedeutet, das den Phosphono-Rest in einer intramolekularen PO-aktivierten Olefinierung abspaltet. Für die Synthese von **2a** hat sich vor allem die Bamford-Stevens-Reaktion bewährt, die von **11** ausgehend über die *syn-anti*-Isomeren **13** bzw. **12** verläuft. Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**2a**) und das 4-Nitro-Derivat **2b** addieren sich an Methyl-vinyl-keton zu den Δ^2 -Pyrazolinen **14a** und **b**.

PO-substituierte Diazoverbindungen haben bisher im Gegensatz zu den Carbonyl-analogen nur geringes Interesse gefunden, obwohl sie im Hinblick auf die Erzeugung entsprechender Carbene Beachtung verdienen. So waren bis zum Beginn unserer eigenen Arbeiten im Jahre 1967 nur zwei Mitteilungen bekannt, die sich mit der Synthese einiger α -Diazo-phosphinoxide durch Amindiazotierung beschäftigten^{2,3)}. Die ersten Vertreter der α -Diazo-phosphonsäureester, die im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen, wurden von Seyferth und Mitarbb.⁴⁾ durch Bamford-Stevens-Reaktion⁵⁾ erhalten.

Diazogruppen-Übertragung

Wir haben die Diazogruppen-Übertragung⁶⁾ zur Herstellung eines breiten Spektrums von α -Diazo-phosphonsäureestern (**2a–g**) aus entsprechenden Methylenverbindun-

¹⁾ XXII. Mitteil.: M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3171.

²⁾ L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel und G. Klahre, Tetrahedron Letters [London] 1961, 9.

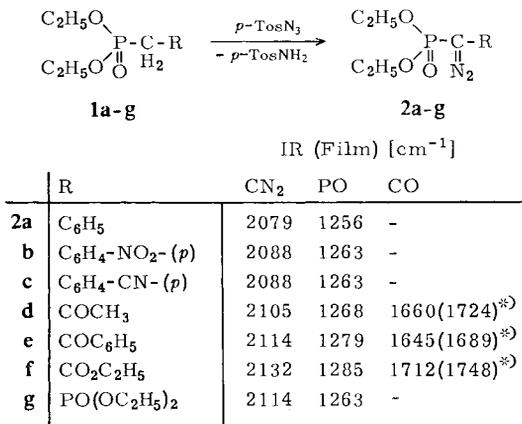
³⁾ N. Kreuzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, Angew. Chem. 77, 1138 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1078 (1965).

⁴⁾ D. Seyferth, P. Hilbert und R. S. Marmor, J. Amer. chem. Soc. 89, 4811 (1967).

⁵⁾ Zusammenfassung: B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 557, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

⁶⁾ Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).

gen (**1a–g**) herangezogen. Zur Erzeugung der reaktiven Carbanionen von **1** wurden starke Basen wie Phenyllithium in Äther (**1a** und **e**) oder Kalium-tert.-butylat in Benzol (**1b**, **c**, **f** und **g**) verwendet; lediglich im Falle von **1d** genügte Piperidin in Methylenchlorid.



^{*)}CO-Frequenz entsprechender Methylenverbindungen.

Allerdings konnten Diäthylphosphono-[4-cyan-phenyl]-diazomethan (**2c**) und Diäthylphosphono-acetyl-diazomethan (**2d**) weder durch Chromatographie noch durch Destillation völlig rein erhalten werden. Ihre Struktur ist aber eindeutig durch die IR-spektroskopischen Daten (s. oben) und im Falle des letzteren auch durch das NMR-Spektrum (CDCl₃) gesichert: Es zeigt neben einem Oktett für die Methylenprotonen der Estergruppe ($\delta = 4.2$ ppm, $J = 7$ Hz) und einem Triplet der entsprechenden Methylprotonen ($\delta = 1.4$ ppm, $J = 7$ Hz) noch das Singulett der Acetylgruppe bei $\delta = 2.22$ ppm.

Als Verunreinigung (ca. 10%) für **2d** wurde NMR-spektroskopisch eindeutig nicht umgesetztes **1d** am Auftreten der authentischen Signale erkannt (PO-CH₂-CO: Dublett bei $\delta = 3.12$ ppm, $J_{\text{PCH}} = 23$ Hz; CH₃ (Ester): Triplet bei $\delta = 1.35$ ppm, $J = 7$ Hz; CH₃ (Acetyl): Singulett bei $\delta = 2.33$ ppm).

Diäthylphosphono-äthoxycarbonyl-diazomethan (**2f**) wurde unabhängig von uns durch *Petzold* und *Henning*⁷⁾ nach der gleichen Methode synthetisiert.

Bei der Diazogruppen-Übertragung auf 2-Oxo-2-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**1e**) in Gegenwart von Phenyllithium entstehen neben dem erwarteten α -Diazooester **2e** noch 6% Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (**2e**, C₆H₅ statt C₂H₅O), das nach der gleichen Methode auch direkt aus Diphenylphosphinyl-benzoyl-methan (**1e**, C₆H₅ statt C₂H₅O) zugänglich ist¹⁾. Vermutlich erfolgt der durch das Phenyllithium hervorgerufene Ligandenaustausch bereits auf der Methylenstufe; eine analoge Umwandlung von Benzolphosphonsäure-diäthylester in Triphenyl-

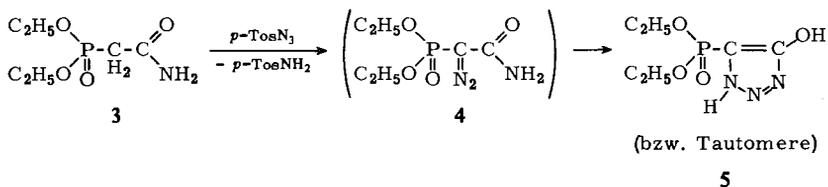
⁷⁾ G. *Petzold* und H. G. *Henning*, *Naturwissenschaften* **54**, 469 (1967).

phosphinoxid ist bereits bekannt⁸⁾. Als weiteres Nebenprodukt obiger Reaktion entsteht noch Benzoyl-diazomethan (4%), offenbar aus **2e** durch solvolytische Abspaltung des Phosphonester-Restes bei der Aufarbeitung.

Alle Diazo-phosphonsäureester **2a–g** zeigen im IR-Spektrum (Film) die strukturbeweisende Diazobande (s. Tab.). Sie ist in den CO-flankierten Verbindungen **2d–f** und in **2g** kurzweilig gegenüber **2a–c** verschoben. Die PO-Frequenzen von **1** und **2** differieren nur unwesentlich: Mesomere Wechselwirkungen zwischen Diazo- und PO-Gruppe, die zur Bindungsaufweitung und somit zur Verschiebung der PO-Frequenz ins Langwellige führen sollten, sind demnach nicht vorhanden. Dagegen beobachtet man diesen Effekt an der CO-Frequenz von **1** (bzw. **2**) **d–f** (s. Tab.)⁹⁾.

Bemerkenswert ist die außerordentliche thermische Stabilität der α -Diazo-phosphonsäureester, verglichen mit ihren Carbonylanalogen¹⁾. So beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der Zersetzung in Mesitylen bei 125° für Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**2a**) $0.8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, während der entsprechende Wert für Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan bei der gleichen Zersetzungstemperatur mit $9.8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ um etwa eine Zehnerpotenz größer ist¹⁰⁾.

Schließlich wurde noch Carbamoylmethanphosphonsäure-diäthylester (**3**) mit Kalium-tert.-butylat in Benzol metalliert und mit *p*-Toluolsulfonsäureazid umgesetzt. Hier schließt sich der Diazogruppen-Übertragung zu **4** noch die Cyclisierung zum Triazol **5** an. Letzteres wurde, da es nicht kristallisierte, als Silbersalz charakterisiert.



Die unbefriedigende Ausbeute bei der direkten Umwandlung von **1a** in **2a** veranlaßte uns, das in der Synthese der α -Diazo-carbonylverbindungen bewährte Prinzip der entformylierenden Diazogruppen-Übertragung^{11,12)} anzuwenden. Hierzu wurde 2-Oxo-1-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester (**6**) in Äthanol/Natriumäthylat oder Acetonitril/Diäthylamin mit *p*-Toluolsulfonsäureazid umgesetzt. Letzteres sollte sich als 1,3-Dipol an die Enolat-Doppelbindung von **7** zum Triazolinsalz **8** addieren, um dann in **2a** und das Anion des Ameisensäure-*p*-toluolsulfonsäureamids zu zerfallen (Weg A).

Statt dessen wurde aber neben den Ausgangskomponenten nur 4(5)-Phenyl-1.2.3-triazol (**9**) erhalten. Seine Bildung läßt sich so interpretieren, daß auf der Triazolinstufe **8** eine intramolekulare PO-aktivierte Olefinierung nach *Horner*¹³⁾ erfolgt, die neben Phosphorsäure-diäthylester¹⁴⁾ noch 1-[*p*-Toluolsulfonyl]-4-phenyl-1.2.3-

⁸⁾ M. Janczewski, Roczniki Chem. **33**, 185 (1959); C. **1964**, 24-0853.

⁹⁾ E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **617**, 11 (1958).

¹⁰⁾ W. Bartz, Dissertat., Univ. Saarbrücken (voraussichtlich 1969).

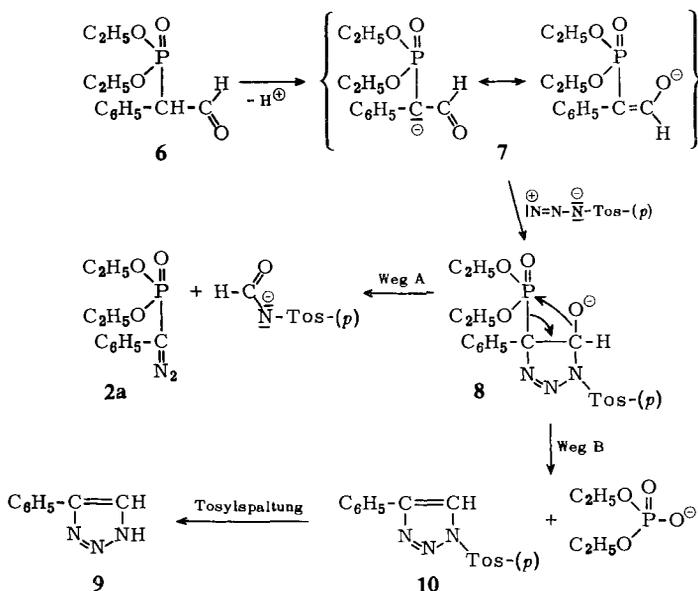
¹¹⁾ M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **101**, 1263 (1968).

¹²⁾ M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968).

¹³⁾ L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 (1958); **92**, 2499 (1959).

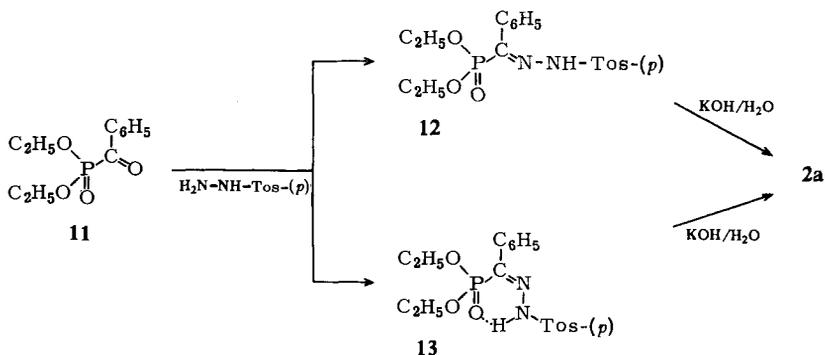
¹⁴⁾ Im Falle der analogen Umsetzung des Diphenyl- $[\alpha$ -formyl-benzyl]-phosphinoxides (**6**, C_6H_5 statt $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) wird die neben **9** entstehende Diphenylphosphinsäure isoliert; s. l. c.¹⁾

triazol (**10**) liefern sollte. Für die leichte solvolytische Abspaltung des ringständigen Tosylrestes (**10** → **9**), die auch bereits auf der Stufe **8** erfolgen könnte, gibt es Analogbeispiele^{15, 16}. Der letzte Schritt unterbleibt bei der Reaktion von **6** mit 4-Nitrophenylazid, die zu 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (**10**, C₆H₄-NO₂(-p) statt Tos(-p)) führt.



Bamford-Stevens-Reaktion

Für die Synthese von **2a** ist die *Bamford-Stevens*-Reaktion⁵⁾ der Diazogruppen-Übertragung überlegen. Ausgehend von Benzoylphosphonsäure-diäthylester (**11**) erhält man mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in siedendem Äthanol zwei Tosylhydrazone gleicher Zusammensetzung, die wir als *syn-anti*-Isomere bez. der C=N-



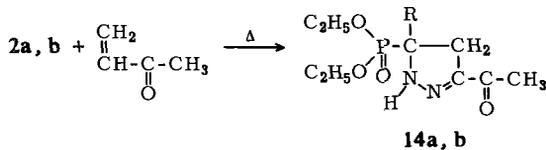
¹⁵⁾ H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962).

¹⁶⁾ H. A. Staab und K. Wendel, Chem. Ber. 93, 2902 (1960); Liebigs Ann. Chem. 694, 91 (1966).

Doppelbindung ansehen (**13** bzw. **12**)¹⁷⁾. Das *anti*-Isomere (**12**) zeigt im IR-Spektrum in Chloroform eine NH-Bande bei 3252/cm, die beim *syn*-Isomeren (**13**) auf Grund der Chelatisierung fehlt. Im NMR-Spektrum besitzt **12** in Deuteriochloroform bei einer Konzentration von ca. 70% ein NH-Signal bei $\delta = 9.1$ ppm. Dieses wandert beim Verdünnen auf ca. 5% bis zu $\delta = 8.3$ ppm, was auf die Abschwächung einer intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindung deutet. Das Isomere **13** dagegen zeigt in Übereinstimmung mit unserem Strukturvorschlag ein zu tiefem Feld verschobenes NH-Signal bei $\delta = 12.5$ ppm (30proz. Lösung). Dessen Lage ändert sich in einer Verdünnungsreihe bis zu 5% nicht, wie es die intramolekulare Chelatisierung verlangt. Beide Stereoisomere liefern bei der Spaltung mit wäbr. Kalilauge **2a** in hoher Ausbeute.

Δ^2 -Pyrazoline

Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**2a**) und sein 4-Nitro-Derivat **2b** addieren sich glatt an die C=C-Doppelbindung von Methyl-vinyl-ke-ton; die acylierten Diazo-phosphonsäureester reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht. Für die Addukte scheint uns eine Δ^2 -Pyrazolin-Struktur sicher zu sein, belegt durch das Auftreten von NH-Banden im IR-Spektrum (s. unten). Die in Analogie zu den α -Diazo-carbonyl-verbindingen angenehmen Additionsrichtung¹⁸⁾ erklärt die langwellige Verschiebung der CO-Frequenz (s. unten) als eine Folge der Konjugation der Carbonylgruppe mit der C=N-Doppelbindung.



		IR(KBr) cm^{-1}		
	R	NH	CO	PO
14a	C_6H_5	3215	1661	1232
b	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$	3200	1672	1238

Das NH-Signal von **14a** erscheint im NMR-Spektrum (CDCl_3) als Dublett bei $\delta = 7.91$ ppm ($J = 4$ Hz) und zeigt hiermit die kopplungsfähige Lage zum Phosphor an. Analoges gilt für **14b** ($\delta(\text{NH}) = 8.1$ ppm, $J = 4$ Hz).

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für sein freundliches Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. G. Humme danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

¹⁷⁾ Bezugsgruppe für die Bezeichnung ist der P-haltige Rest; vgl. hierzu E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 386, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

¹⁸⁾ Vgl. I. c.³⁾, und zwar S. 813; zur analogen Addition von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen s. I. c.⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden nach dem Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*¹⁹⁾ durchgeführt.

Diazogruppen-Übertragung

Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (2a): 11.4 g *Phenylmethanphosphonsäure-diäthylester*²⁰⁾ (**1a**) werden unter Stickstoff zu der aus 8.5 g *Brombenzol* und 0.75 g *Lithium* in 150 ccm absol. Äther bereiteten *Phenyllithium*-Lösung getropft und die fast farblose Suspension 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Beim Zutropfen von 9.94 g *p-Toluolsulfonsäureazid*²¹⁾ in 50 ccm Äther unter Eiskühlung entsteht ein tiefrotes Gemisch, das 1 Stde. bei 0°, dann 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt wird. Man schüttelt mit 50 ccm Wasser aus, extrahiert die wäbr. Phase noch zweimal mit je 100 ccm Äther und wäscht die vereinigten Ätherphasen noch mit 50 ccm 10proz. Natronlauge aus. Die wäbr. Phase liefert beim Ansäuern mit Salzsäure 4.75 g (56%) *p-Toluolsulfonsäureamid*, die organische nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen i. Vak. 11.5 g eines roten Öles vom Sdp._{0,4} 112–115°. Die weitere Reinigung des Destillates, das neben **2a** noch die beiden Ausgangskomponenten enthält, erfolgte durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel Merck PF₂₅₄ (Schichtdicke 2 mm) mit Essigester als Fließmittel. Ausb. 3.0 g (24%) orangefarbenes Öl; aus Äther bei –70° gelborangefarbene Kristalle, die bei etwa 0° schmelzen; n_D^{20} 1.5328.

C₁₁H₁₅N₂O₃P (254.2) Ber. C 51.97 H 5.95 N 11.02 Gef. C 51.8 H 6.09 N 11.0

Diäthylphosphono-[4-nitro-phenyl]-diazomethan (2b): Zu 6.7 g (60 mMol) sublimiertem *Kalium-tert.-butylat* in 250 ccm absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 10.9 g (40 mMol) *[4-Nitro-phenyl]-methanphosphonsäure-diäthylester*²²⁾ (**1b**), wobei eine tiefrote Suspension entsteht. Bei 5° tropft man 8.0 g (40 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*²¹⁾ in 50 ccm Benzol hinzu und rührt 3 Tage bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man mit 100 ccm Wasser, schüttelt dreimal mit je 100 ccm Methylenchlorid aus und wäscht die organische Phase noch mit 50 ccm 5proz. Natronlauge. Die wäbr. Phase liefert beim Ansäuern mit Salzsäure 3.5–3.6 g (51–53%) *p-Toluolsulfonsäureamid*. Trocknen der Methylenchloridphase über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert 11.0–12.2 g tiefrotes viskoses Öl, das durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel Merck PF₂₅₄ (Schichtdicke 2 mm) mit Essigester als Fließmittel gereinigt wurde. Ausb. 4.2–4.6 g (35–39%) orangerotes Öl; n_D^{20} 1.587.

C₁₁H₁₄N₃O₃P (299.2) Ber. C 44.15 H 4.72 Gef. C 43.2 H 4.71

Diäthylphosphono-[4-cyan-phenyl]-diazomethan (2c): 10.1 g (40 mMol) *[4-Cyan-phenyl]-methanphosphonsäure-diäthylester*²³⁾ (**1c**) werden unter Stickstoff mit 6.7 g (60 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 200 ccm siedendem Benzol 30 Min. metalliert. Zur gelben Suspension tropft man bei 5° 8.0 g (40 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*²¹⁾, rührt das jetzt tiefrote Gemisch 1 Stde. bei 5°, dann 3 Tage bei Raumtemperatur und entfernt das Benzol i. Vak. Der Rückstand wird mit 100 ccm Wasser versetzt, dreimal mit je 100 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase mit 50 ccm 5proz. Kalilauge gewaschen. Die wäbr.

¹⁹⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

²⁰⁾ *B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild und J. G. E. Wilding*, J. chem. Soc. [London] **1948**, 699.

²¹⁾ *M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener*, Org. Syntheses, im Druck; s. a. *W. von E. Doering und C. H. De Puy*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 (1953).

²²⁾ *F. Kagan, R. D. Birkenmeyer und R. E. Strube*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3026 (1959).

²³⁾ *N. Kreutzkamp und G. Cordes*, Arch. Pharmaz. **294**, 49 (1961).

Phase liefert beim Ansäuern 3.6–3.8 g (53–56%) *p*-Toluolsulfonsäureamid vom Schmp. 129–132°. Aus der Methylenchloridphase erhält man nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 9.4–9.6 g rotes Öl. Beim Verreiben mit 30 ccm Essigester verbleiben 0.5 g orangefarbene Kristalle bisher unbekannter Struktur vom Zers.-P. 155–157°, der nach Umkristallisieren aus Äthanol auf 163–164° ansteigt. Gef. C 55.6; H 4.74; N 12.4%. Aus dem Filtrat erhält man beim Entfernen des Lösungsmittels ca. 60% **2c** als rotes Öl, das noch etwas von der unbekannteren Verbindung enthält. Trennung durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel Merck PF₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, gelang nicht da sich **2c** beim Eluieren mit Methanol zersetzt.

Diäthylphosphono-acetyl-diazomethan (2d): Unter Stickstoff löst man 9.7 g *2-Oxo-propan-phosphonsäure-diäthylester*²⁴⁾ (**1d**) in 100 ccm Methylenchlorid/4.5 g *Piperidin*, kühlt auf 0° und tropft 9.85 g *p*-Toluolsulfonsäureazid²¹⁾ hinzu. Nach 20 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und von *p*-Toluolsulfonsäureamid (2.5 g, 29%) abgesaugt. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und das verbleibende gelbe Öl an 100 g Kieselgel Merck, 0.2–0.5 mm, chromatographiert. Eluieren mit ca. 250 ccm Petroläther (40–90°) liefert 2.5 g *p*-Toluolsulfonsäurepiperidid vom Schmp. 92–95° (aus Äthanol/Wasser), identifiziert durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe²⁵⁾. Nicht umgesetztes Azid eluiert man mit Benzol (ca. 250 ccm) und erhält dann **2d** durch Eluieren mit ca. 2000 ccm Benzol/Methanol (97 : 3). Ausb. 8.6 g (78%) blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.6} 92–93°. Reinheitsgrad ca. 90%; zur Verunreinigung s. S. 3735.

Diäthylphosphono-benzoyl-diazomethan (2e): Zu der aus 5.5 g *Brombenzol* und 0.485 g *Lithium* in 80 ccm absol. Äther bereiteten *Phenyllithium*-Lösung tropft man in etwa 1 Min. unter Stickstoff bei Rühren im Eisbad 8.7 g *2-Oxo-2-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester*²⁶⁾ (**1e**) in 20 ccm absol. Äther. Nach Abklingen der heftigen Reaktion setzt man bei 0° tropfenweise 6.7 g *p*-Toluolsulfonsäureazid²¹⁾ in 20 ccm absol. Äther zu und rührt die gelbe Suspension 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. wird der Rückstand mit 50 ccm Wasser versetzt, dreimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase mit 25 ccm 5proz. Natronlauge gewaschen. Die wäßr. Phase liefert beim Ansäuern einen farblosen Niederschlag, der aus Äthanol/Wasser 2.8 g (48%) *p*-Toluolsulfonsäureamid vom Schmp. 135–137° ergibt. Die Methylenchloridphase liefert nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels 4.6 g Öl, aus dem sich beim Verreiben mit 20 ccm Äther 0.5 g (6%) *Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (2e, C₆H₅ statt C₂H₅O)* abscheiden. Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 60–90° (3 : 1) ändert den Zers.-P. von 155° der blaßgelben Kristalle nicht.

C₂₀H₁₅N₂O₂P (346.3) Ber. C 69.36 H 4.37 N 8.09 Gef. C 70.0 H 4.36 N 7.6

Obiges äther. Filtrat wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel Merck (0.2 bis 0.5 mm) chromatographiert. Eluieren mit Benzol (ca. 500 ccm) liefert 210 mg (4.2%) *Benzoyl-diazomethan* vom Schmp. 47–48° (aus Äther/Petroläther 60–90°), dessen IR-Spektrum mit dem einer authent. Probe²⁷⁾ übereinstimmt. Weiteres Eluieren mit je 500 ccm Benzol/Methanol (99.5 : 0.5 bzw. 99 : 1) liefert 1.3 g (18%) *Diazophosphonester 2e* als orangefarbenes Öl, das sich nicht destillieren ließ; n_D^{20} 1.5358.

C₁₂H₁₅N₂O₄P (282.2) Ber. C 51.07 H 5.36 Gef. C 51.9 H 5.60

²⁴⁾ A. N. Pudovik, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **105**, 735 (1955); C. A. **50**, 11230 g (1956).

²⁵⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron [London] **23**, 2701 (1967).

²⁶⁾ K. Zieloff, H. Paul und G. Hilgetag, J. prakt. Chem. **31**, 200 (1966).

²⁷⁾ F. Arndt und J. Amende, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1122 (1928).

Diäthylphosphono-äthoxycarbonyl-diazomethan (2f): Zu der Suspension von 12.2 g *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. Benzol tropft man unter Stickstoff 22.4 g *Äthoxycarbonylmethanphosphonsäure-diäthylester*²⁸⁾ (**1f**) in 50 ccm des gleichen Lösungsmittels und hält 10 Min. unter Rückfluß. Bei 5° tropft man 19.7 g *p-Toluolsulfonsäureazid*²¹⁾ in 50 ccm absol. Benzol in 15 Min. zu und rührt die gelbe Suspension 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Man schüttelt mit 100 ccm Wasser aus, extrahiert die wäßr. Phase dreimal mit je 50 ccm Benzol und wäscht die vereinigten Benzolextrakte noch mit 100 ccm 5proz. Natronlauge. Die wäßr. Phase liefert beim Ansäuern 13.2 g (78%) *p-Toluolsulfonsäureamid* vom Schmp. 135–137°. Aus der organ. Phase erhält man nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels 22.5 g gelbes Öl, das an Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) chromatographiert wird. Nach Eluieren mit ca. 250 ccm Petroläther (60–90°) und ca. 250 ccm Benzol zur Abtrennung nicht umgesetzten Sulfonylazids eluiert man **2f** mit ca. 1000 ccm Benzol/Methanol (97:3). Ausb. 9.3 g (37%) gelbliche Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} 103–104°; n_D^{20} 1.4580.

$C_8H_{15}N_2O_5P$ (250.2) Ber. C 38.40 H 6.04 N 11.20 Gef. C 38.6 H 6.11 N 11.3

Bis-[diäthylphosphono]-diazomethan (2g): Zur Suspension von 4.0 g (36 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 20 ccm absol. Benzol tropft man unter Stickstoff 5.76 g (20 mMol) *Methandiphosphonsäure-tetraäthylester*²⁹⁾ (**1g**) in 10 ccm absol. Benzol, wobei sich das Gemisch unter Erwärmen orangerot färbt. Man hält 15 Min. unter Rückfluß, rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur, kühlt auf 5° und tropft 5.0 g (25 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*²¹⁾ in 10 ccm absol. Benzol zu. Die orangefarbene Suspension wird 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, das Benzol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 50 ccm Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die wäßr. Phase liefert beim Ansäuern mit Salzsäure 2.5 g (73%) *p-Toluolsulfonsäureamid* vom Schmp. 136–138°. Die Methylenchloridphase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der orangerote ölige Rückstand an Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) chromatographiert. Ausb. 2.2 g (35%) hellgelbes Öl vom Sdp._{0.4} 131–133°; n_D^{20} 1.4552.

$C_9H_{20}N_2O_6P_2$ (314.2) Ber. C 34.39 H 6.42 N 8.91 Gef. C 33.6 H 6.50 N 8.8

Silbersalz des 5-Hydroxy-4-diäthylphosphono-1.2.3-triazols (5): 9.75 g *Carbamoylmethanphosphonsäure-diäthylester*²⁸⁾ (**3**) und 5.6 g *Kalium-tert.-butylat* werden unter Stickstoff in 100 ccm absol. Benzol 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und auf 5° abgekühlt. Zur orangeroten Suspension tropft man 9.85 g *p-Toluolsulfonsäureazid*²¹⁾ in 50 ccm absol. Benzol innerhalb von 30 Min., wobei sich ein rötliches Harz abscheidet. Man rührt 2 Tage bei Raumtemperatur, setzt 50 ccm Wasser zu und schüttelt die organische Phase zweimal mit je 50 ccm 5proz. Kalilauge aus. Die organische Phase liefert nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels 3.6 g nicht umgesetztes *p-Toluolsulfonsäureazid* (IR-Spektrum). Die wäßr. alkalische Phase wird mit 100 ccm Benzol gewaschen und mit Salzsäure angesäuert, wobei 3.4–4.1 g (40–48%) *p-Toluolsulfonsäureamid* vom Schmp. 135–137° ausfallen. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand viermal mit je 50 ccm Aceton ausgekocht, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Es verbleiben 9.6 g eines orangeroten zähen Öles, das mit stark saurer Reaktion in Wasser löslich ist und mit Eisen(III)-chlorid in Wasser eine Rotfärbung gibt. Obiges Öl wird in 120 ccm dest. Wasser gelöst, unter Rühren mit 8.5 g *Silbernitrat* in 60 ccm Wasser versetzt, nach 1 Stde. abgesaugt und mehrfach mit dest. Wasser gewaschen. Ausb. 9.2 g (56%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 186–189° (> 150° Dunkelfärbung). IR (KBr): NH breite Bande mit Schwerpunkten bei 3375 und 3230; Doppelbindungsbereich 1615; PO 1223/cm.

$Ag[C_6H_{11}N_3O_4P]$ (328.0) Ber. C 21.97 H 3.38 N 12.81 Gef. C 21.2 H 3.31 N 11.4

²⁸⁾ A. J. Speziale und R. C. Freeman, J. org. Chemistry **23**, 1883 (1958).

²⁹⁾ J. A. Cade, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2266.

4 (bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol (9): Zu einer Lösung von 0.5 g Natrium in 100 ccm Äthanol gibt man unter Stickstoff 5.1 g 2-Oxo-1-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester³⁰⁾ (6), kühlt auf 0° und tropft 4.0 g *p*-Toluolsulfonsäureazid²¹⁾ in 10 ccm Äthanol zu. Man rührt 3 Tage bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt in 50 ccm Wasser auf und äthert mehrfach aus. Die Ätherphase enthält im wesentlichen die beiden Ausgangskomponenten. Die wäbr. Phase liefert beim Ansäuern 0.3 g (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 148–149°, der sich beim Umkristallisieren aus Wasser nicht mehr ändert. Das IR-Spektrum (KBr) stimmt mit dem einer authent. Probe von 9³¹⁾ überein.

C₈H₇N₃ (145.2) Ber. C 66.19 H 4.86 N 28.95 Gef. C 65.7 H 4.77 N 29.3

Führt man die gleiche Umsetzung in Acetonitril unter Verwendung von Diäthylamin als Base durch, so beträgt die Ausb. an 9 20%.

4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (10, C₆H₄–NO₂–(*p*) statt Tos–(*p*)): Zu der unter Stickstoff bereiteten Lösung von 5.1 g (20 mMol) 2-Oxo-1-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylester³⁰⁾ (6) und 5.1 g (60 mMol) Piperidin in 75 ccm Acetonitril tropft man 3.3 g 4-Nitrophenylazid³²⁾ in 25 ccm Acetonitril. Nach 24 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wird auf die Hälfte eingengt und abgesaugt. Ausb. 0.55 g (10%) des Triazols vom Schmp. 255–256°. Aus Dimethylformamid blaßgelbe Blättchen mit unverändertem Schmp.

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 Gef. C 64.1 H 3.84

Bamford-Stevens-Reaktion

syn-anti-Isomere Benzoylphosphonsäure-diäthylester-p-toluolsulfonylhydrazone 13 bzw. 12: 36 g Benzoylphosphonsäure-diäthylester³³⁾ (11) und 29 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid³⁴⁾ in 200 ccm Äthanol werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man das verbleibende Öl in 60 ccm absol. Äther auf, reibt zur Kristallisation an und beläßt über Nacht bei 0°. Absaugen und Trocknen bei 50°/20 Torr liefert 27 g (44%) Rohprodukt des *anti-Isomeren* 12 vom Schmp. 119–122°. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 124–125°.

C₁₈H₂₃N₂O₅PS (410.4) Ber. C 52.68 H 5.65 N 6.83 Gef. C 52.3 H 5.52 N 6.8

Das äther. Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 20 ccm Äthanol aufgenommen und einige Stdn. bei –5° belassen. Dabei kristallisieren 22 g (36%) rohes *syn-Isomeres* 13 vom Schmp. 63–66° aus. Aus Äthanol bei 0° farblose glänzende Kriställchen vom Schmp. 67–68°.

C₁₈H₂₃N₂O₅PS (410.4) Ber. C 52.68 H 5.65 N 6.83 Gef. C 52.3 H 5.48 N 6.7

Alkalisplaltung der p-Toluolsulfonylhydrazone 12 bzw. 13 zu Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (2a): 20.5 g *anti-Isomeres* 12 werden mit 5 g Kaliumhydroxid in 250 ccm Wasser 24 Stdn. gerührt. Man extrahiert dreimal mit je 150 ccm Äther, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel bei 40°/12 Torr, wobei 11.1 g (87%) 2a als orangefarbenes Öl verbleiben. Das Produkt ist dünnschichtchromatographisch rein (DC-Fertigplatte Merck F₂₅₄, Chloroform als Fließmittel) und kristallisiert beim Aufbewahren bei –5°. Die Identität mit dem durch Diazogruppen-Übertragung hergestellten 2a wurde durch das IR-Spektrum bewiesen.

Die Spaltung des *syn-Isomeren* 13 nach der gleichen Vorschrift liefert 8.9 g (70%) ebenfalls reines 2a.

³⁰⁾ L. Larsson und L. E. Tammlin, Acta chem. scand. **15**, 349 (1961).

³¹⁾ M. Ruccia, Ann. Chimie **50**, 1363 (1960), C. A. **55**, 8394a (1961).

³²⁾ H. H. Hodgson und W. H. H. Norris, J. chem. Soc. [London] **1949**, 762.

³³⁾ M. J. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Bull. Acad. Sci. URSS, Ser. chim. **1945**, 364; C. A. **40**, 4688⁷ (1946).

³⁴⁾ W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **450**, 81 (1926).

Δ^2 -Pyrazoline

5-Diäthylphosphono-5-phenyl-3-acetyl- Δ^2 -pyrazolin (14a): 1.0 g **2a** in 5 ccm *Methyl-vinyl-keton* wird 3 Min. unter Rückfluß erhitzt, überschüss. Keton i. Vak. entfernt und der farblose kristalline Rückstand nach Lösen in 2–3 ccm Äthanol und Zusatz von 5 ccm Wasser zur Kristallisation bei 0° belassen. Nach Absaugen und Abpressen auf Ton erhält man 0.7 g (55%) Rohprodukt vom Schmp. 145–147°. Aus Äthanol, dem man nach Lösen Wasser zusetzt, farblose Nadeln vom Schmp. 150°.

$C_{15}H_{21}N_2O_4P$ (324.3) Ber. C 55.55 H 6.52 N 9.91 Gef. C 55.4 H 6.47 N 8.7

5-Diäthylphosphono-5-[4-nitro-phenyl]-3-acetyl- Δ^2 -pyrazolin (14b): 0.5 g **2b** werden in 5 ccm *Methyl-vinyl-keton* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, nicht umgesetztes Keton i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit wenig Äther durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Nach Absaugen und Waschen mit Äther erhält man 0.26 g (42%) Rohprodukt vom Zers.-P. 178–180°. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 182°.

$C_{15}H_{20}N_3O_6P$ (369.3) Ber. C 48.78 H 5.46 Gef. C 48.6 H 5.45

[206/68]