

Hans Jürgen Bestmann und Rudolf Kunstmann¹⁾

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXIII²⁾

Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitriloxiden. Eine neue Synthesemöglichkeit für Azirine, Ketenimine und α,β -ungesättigte Oxime^{3,4)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 11. November 1968)

Phosphinalkylene **1** und Nitriloxide **2** setzen sich zu 4,5-Dihydro-1.2.5P^V-oxazaphospholen (**3**) um, die thermisch zerfallen. Die Stabilität der Verbindungen **3** sowie der Verlauf ihrer Zersetzung ist abhängig von den Substituenten R, R¹ und R². Gruppen R¹ und R² mit –I- und –M-Effekt bewirken die Bildung von Keteniminen **10**, während die gleichen Gruppen mit elektronendrückender Wirkung die Entstehung von Azirinen **9** zur Folge haben. In beiden Fällen wird gleichzeitig Triphenylphosphinoxid abgespalten. Üben R einen –I- und gleichzeitig R¹ und R² einen +I-Effekt aus, so isoliert man als Endprodukt des Zerfalls von **3** Triphenylphosphin und α,β -ungesättigte Oxime **8**.

Im Verlauf unserer systematischen Untersuchungen über Phosphinalkylene **1** als nucleophile Reaktionspartner^{5,6)} haben wir deren Reaktionen mit Nitriloxiden **2**⁷⁾ studiert. Der Gesamtreaktionsablauf, der in seiner zweiten Phase entscheidend von den Substituenten R¹ und R² (aus **1**) und R (aus **2**) beeinflusst wird, läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Phosphinalkylene **1** und Nitriloxide **2** vereinigen sich zunächst zu 1:1-Addukten, die man unter gewissen strukturellen Voraussetzungen, auf die weiter unten einge-

¹⁾ Aus der Dissertat. R. Kunstmann, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

²⁾ XXII. Mitteil.: H. J. Bestmann und E. Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969), vorstehend.

³⁾ Vorläufige Mitteil.: H. J. Bestmann und R. Kunstmann, Angew. Chem. 78, 1059 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

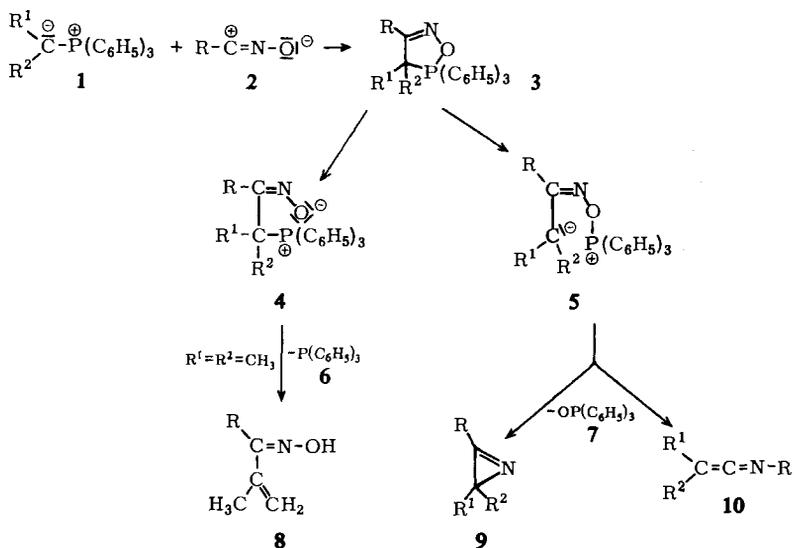
⁴⁾ Nach Verabredung mit Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, Univ. München, veröffentlichen wir unsere unabhängig geführten Untersuchungen gleichzeitig.

⁵⁾ Vgl. die vorhergehenden Mitteil. dieser Reihe.

⁶⁾ Zusammenfassung H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645, 830 (1965).

⁷⁾ Zusammenfassungen über Reaktionen von Nitriloxiden findet man bei ^{7a)} L. I. Smith, Chem. Reviews 23, 193 (1938); ^{7b)} R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963); ^{7c)} C. Grundmann in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) Bd. X/3, S. 837 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

gegangen wird, isolieren kann. *Huisgen* und *Wulff*⁸⁾ konnten in ihren unabhängig von uns durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß es sich bei diesen Addukten um 4.5-Dihydro-1.2.5P^V-oxazaphosphole (3) handelt⁹⁾. Die Substanzen zeigen in der



³¹P-Kernresonanz positive chemische Verschiebungen von +20 bis +40 ppm (85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard), die für Verbindungen des fünfbindigen Phosphors charakteristisch sind¹⁰⁾. Die von uns aufgrund des Nachweises von Betain-Zwischenstufen bei der Reaktion von 1 mit C=N-¹¹⁾ und C=C-Doppelbindungen¹²⁾ in der vorläufigen Mitteil.³⁾ postulierte Betainformel 4 für die isolierbaren 1:1-Addukte ist unzutreffend. Ob jedoch die Bildung von 3 über die Zwischenstufe 4 erfolgt, oder ob es sich um eine synchrone Cycloaddition^{7b,13)} handelt, bleibt vorerst offen.

Die Verbindungen 3 zerfallen thermisch mehr oder weniger leicht in zwei Richtungen. Zur Erklärung des Einflusses, den R, R¹ und R² auf den Zerfall von 3 ausüben, diskutieren wir folgende Mechanismen, in denen das Auftreten von 4 und 5 bisher eine Hypothese ist.

⁸⁾ *Huisgen* und *J. Wulff*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 917.

⁹⁾ Eine Verbindung 3 (mit R=C₆H₅, R¹=R²=H) erhielten auch *A. Umani-Ronchi*, *M. Acampora*, *G. Gaudiano* und *A. Bravo*, *Chim. e Ind.* **49**, 388 (1967), aus ω-Triphenylphosphonio-acetophenonoxim-bromid (A) mit Basen. A wurde durch Umsetzung von Benzonitriloxid mit Methylene-triphenyl-phosphoran und anschließende Aufarbeitung mit Säuren gewonnen. Die gleichen Autoren sowie auch *M. Masaki*, *K. Fukui* und *M. Ohta*, *J. org. Chemistry* **32**, 3564 (1967), stellten A weiter aus ω-Brom-acetophenonoxim mit Triphenylphosphin her.

¹⁰⁾ *E. Fluck*, „Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie“, S. 197, Springer-Verlag Berlin **1963**.

¹¹⁾ *H. J. Bestmann* und *F. Seng*, *Tetrahedron* [London] **21**, 1373 (1965).

¹²⁾ Vgl. Vortragsreferat *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **80**, 628 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 640 (1968); Dissertat. *G. Joachim*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

¹³⁾ *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963).

1. Die C—P-Bindung in **3** wird gelöst¹⁴⁾. Es entsteht **5**, das nun in Abhängigkeit von R¹ und R² weiter zerfällt. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid (**7**) entweder ein Azirin **9** oder durch vermutlich synchrone Wanderung von R ein Ketenimin **10**¹⁵⁾. Sowohl **9** als auch **10** können Sekundärreaktionen eingehen.

2. Die P—O-Bindung in **3** wird unter Bildung von **4** gelöst. Mit aliphatischen Resten R¹ und R² zerfällt **4** in Triphenylphosphin (**6**) und ein α,β -ungesättigtes Oxim **8**.

Zunächst sei auf die Abhängigkeit der Stabilität und des Zerfallverlaufes der Verbindungen **3** von den Substituenten R, R¹ und R² eingegangen.

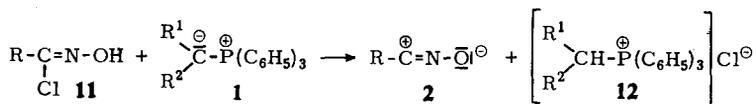
Ziehen R¹ und R² Elektronen an, so bewirken sie eine leichte Heterolyse der C—P-Bindung in **3**, dessen Zerfall dann schon bei Raumtemperatur eintritt. R¹ und R² können dann außerdem das für den Ringschluß zu **9** erforderliche Elektronenpaar in **5** delokalisieren. Als Folge davon verläuft die Umlagerung zu **10** schneller als die Bildung des Azirins **9**. Man isoliert Ketenimine **10**.

Sind R¹ und R² Substituenten mit +I-Effekt, so ist **3** isolierbar. Die C—P-Bindung geht erst bei erhöhter Temperatur auf. Da jedoch die Delokalisierung des freien Elektronenpaares in **5** durch R¹ und R² fehlt, erfolgt nunmehr der Ringschluß schneller als die Umlagerung. Man isoliert Azirine **9**.

Bei geeigneter Wahl von R¹ und R² können **9** und **10** nebeneinander gebildet werden. Ist R ein Rest, der nicht wandern kann, (z. B. —CO₂R), so entstehen auch dann, wenn R¹ und R² einen —I- und —M-Effekt ausüben, die entsprechenden Azirine **9**.

Zeigen R einen ausgeprägten —I- und R¹ und R² einen +I-Effekt, wobei letzterer die Lösung der C—P-Bindung erschwert, so wird die P—O-Bindung in **3** unter Bildung von **4** gelöst. **4** zerfällt sodann in **6** und ein Oxim **8**.

In allen Fällen haben wir die Nitriloxide **2** in der Reaktionslösung aus den entsprechenden Hydroximsäurechloriden **11** durch ein Mol Ylid **1** als Base in Freiheit gesetzt.



Zu einer Lösung von 2 Äquivalenten **1** ließen wir 1 Äquivalent Hydroximsäurechlorid **11** tropfen, wobei das Phosphoniumsalz **12** sofort ausfällt.

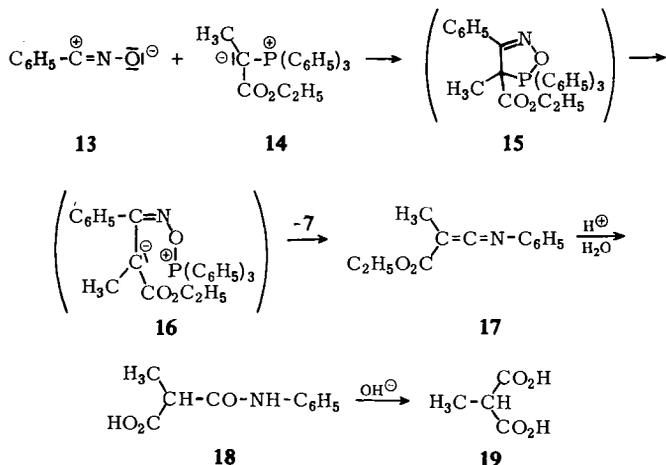
¹⁴⁾ Die analoge Spaltung einer P—C-Bindung in einem 1-Oxa-2-phospha^v-cyclopentan (1.2.PV-Oxaphospholan) als Zwischenstufe wurde bei der Bildung von Cyclopropan-derivaten aus **1** und Epoxiden angenommen (*D. B. Denney, J. J. Vill und M. J. Boskin, J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3944 (1962); *I. Tömösközi, Tetrahedron* [London] **19**, 1969 (1963).

¹⁵⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang *M. Masaki, K. Fukui und M. Ohta, l. c.*⁹⁾ sowie *S. Hünig und W. Rehder, Angew. Chem.* **80**, 314 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 304 (1968).

A. Bildung von Keteniminen und Folgeprodukten

1) Benzonitriloxid (13) und Triphenyl-[1-äthoxycarbonyl-äthyliden]-phosphoran (14)

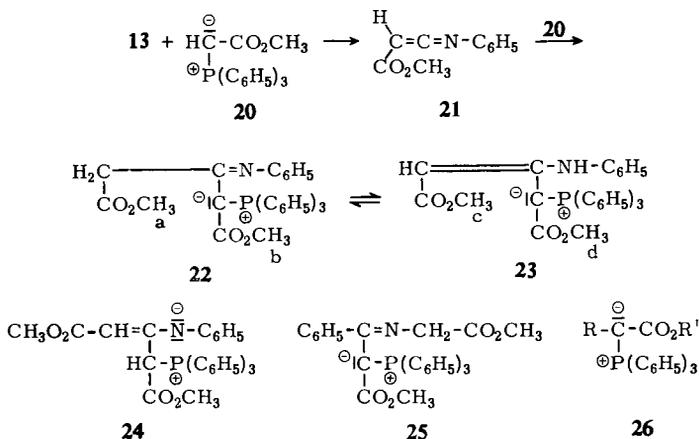
Das aus **13** und **14** entstehende Cycloaddukt **15** ist nicht isolierbar. Durch den -I-Effekt der Estergruppe geht die C-P-Bindung offensichtlich sehr leicht auf. Wegen der Delokalisierung der anionischen Ladung in **16** verläuft die Wanderung der Phenyl-



gruppe zum Stickstoff unter Abspaltung von **7** schneller als die konkurrierende Bildung des Azirins, die das anionische Elektronenpaar benötigt. Das zu 68% isolierte Ketenimin **17** zeigt die charakteristische IR-Absorption der C=C=N-Gruppierung bei 2035/cm. Mit halbkonzentrierter Salzsäure entsteht aus **17** das Methylmalonsäuremonoanilid (**18**), das sich mit Natronlauge zur Methylmalonsäure (**19**) verseifen ließ.

2) Benzonitriloxid (13) und Triphenyl-methoxycarbonylmethylen-phosphoran (20)

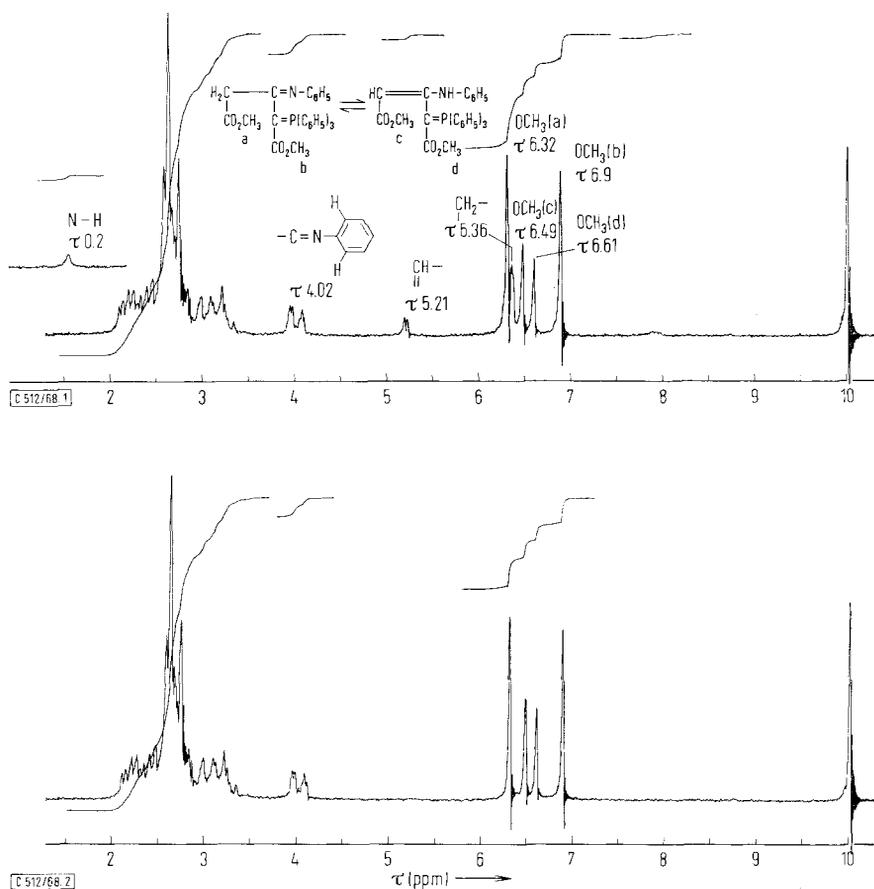
13 und **20** reagieren im Molverhältnis 1 : 2 zu einer kristallinen Verbindung vom Schmp. 205–206°, der wir zunächst aufgrund des Kernresonanzspektrums die Struktur **25** zuordneten³⁾.



Huisgen und Wulff⁸⁾, die die gleiche Verbindung isolierten, wiesen aufgrund eines analogen Befundes bei der Umsetzung von **13** mit Triphenyl-benzyliden-phosphoran sowie durch Abbaubersuche nach, daß es sich um **22** handelt. Das auch hier anzunehmende Ketenimin **21** geht sofort mit einem zweiten Molekül des Ylids **20** eine Michael-Addition¹⁶⁾ zu **22** ein.

Zur Erhärtung des Reaktionsmechanismus haben wir eine Reihe von Keteniminen mit **1** (R^1 oder $R^2 = H$) umgesetzt¹⁾. Dabei trat immer Michael-Addition ein. Wir werden hierüber in einer späteren Mitteilung berichten.

Der Strukturbeweis für **22** durch Hydrolyse wurde von Huisgen und Wulff⁸⁾ beschrieben; daher sei hier nur das ¹H-NMR-Spektrum besprochen, das auf das Vorliegen tautomerer Formen hinweist.



Abbild. 1 und 2. ¹H-NMR-Spektren von **22/23** bei 60 MHz. Tetramethylsilan als innerer Standard. Abbild. 1. in CDCl₃, 2. in CDCl₃ nach Schütteln der Lösung mit D₂O

¹⁶⁾ Über Michael-Addition von Phosphinalkylenen vgl. H. J. Bestmann und F. Seng, Angew. Chem. **74**, 154 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 116 (1962).

Das Signal für die Methylenprotonen erscheint bei τ 6.36 und entspricht weniger als 2 Protonen. Dafür tritt bei τ 5.21 ein Dublett für ein olefinisches Proton auf. Die Kopplungskonstante von 2.5 Hz entspricht dem Wert, den wir in anderen Verbindungen für longrange-Kopplungen zwischen ^{31}P und Wasserstoff gefunden haben¹⁷⁾. Ein Singulett bei τ 0.2 ordnen wir einem N–H-Proton zu. Alle drei Signale sind verschwunden, nachdem man **22** in CDCl_3 mit D_2O geschüttelt hat (Abbild. 2). Dieser Befund scheint uns zu beweisen, daß **22** mit der Enaminform **23** im Tautomeriegleichgewicht steht, während das von *Huisgen* angenommene zweite Tautomere **24** nicht zutrifft. Die bei τ 4.02 zentrierten Signale kann man, wie in einer späteren Arbeit bewiesen wird, den *o*-ständigen Protonen des *N*-Phenyls in **22** zuordnen. Ihre Integration ergibt 1.1 Protonen, während die des Methylensignals bei τ 6.36 in guter Übereinstimmung 1.2 Protonen entsprechen. Daraus ergibt sich, daß im Gleichgewicht ungefähr 57% **22** und 43% **23** vorliegen.

Das Kernresonanzspektrum von **22** und **23** ist nicht temperaturabhängig. Das Auftreten von 4 Signalen im Bereich der OCH_3 -Gruppen kann daher nicht auf eine gehinderte Rotation, die wir früher bei Yliden vom Typ **26** beobachtet haben¹⁸⁾, zurückgeführt werden, sondern stellt einen weiteren Beweis für die Tautomerie $\text{22} \rightleftharpoons \text{23}$ dar. Aufgrund unserer Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen¹⁾ ordnen wir das Signal bei τ 6.32 der OCH_3 -Gruppe a und das bei τ 6.9 der Gruppe b in **22** zu. Die Singulett bei τ 6.49 und τ 6.61 gehören zu den Protonen der Estergruppen c, d in **23**. Die Integration dieser Banden bestätigt das oben angegebene Verhältnis von **22** : **23**.

Der Vergleich der IR-Spektren in Nujol, KBr und Chloroform zeigt, daß im Kristall nur das Azomethin **22** vorliegt. Eine NH-Bande bei 3290/cm tritt nur in Chloroform auf. Die dem Ylid-C-Atom benachbarte Estercarbonylbande bei 1647/cm liegt in dem für Verbindungen **26** erwarteten Bereich¹⁹⁾.

B. Bildung von Azirinen²⁰⁾ und Folgeprodukten

1) Aromatische Nitriloxide und Phosphinalkylene (I) mit aliphatischen und aromatischen Substituenten R^1 und R^2

a) **13** und **28** reagieren in 54proz. Ausb. zum kristallinen 4.4-Dimethyl-3.5.5.5-tetraphenyl-4.5-dihydro-1.2.5 P^{V} -oxazaphosphol (**32**), das im Massenspektrometer nicht ohne Zersetzung verdampft. Als größtes Spaltprodukt wird das Phosphinoxid **7** angezeigt.

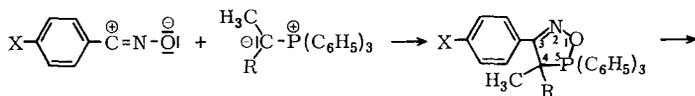
Im Gegensatz zu **15** ist **32** stabil. Wir führen dies auf die elektronendrückende Wirkung der Methylgruppen zurück. In dem beim Erhitzen über den Schmp. (122°) entstehenden Betain **36**, auf dessen hypothetischen Charakter schon hingewiesen wurde, bewirkt der +I-Effekt der Methylgruppen nunmehr, daß der Ringschluß schneller verläuft als die Wanderung des Phenylrestes. Man isoliert zu 88% das be-

¹⁷⁾ O. Rothe, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966; H. G. Liberda, Dissertat., Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

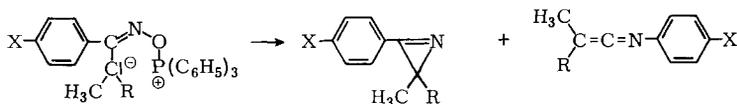
¹⁸⁾ H. J. Bestmann, G. Joachim, J. Lengyel, J. F. M. Oth, J. Merenyi und H. Weitkamp, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3355; H. J. Bestmann und J. P. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3936 (1967); H. J. Bestmann, J. P. Snyder und H. G. Liberda, unveröffentlicht.

¹⁹⁾ H. J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).

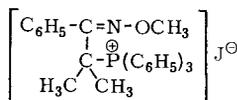
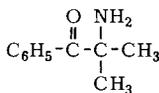
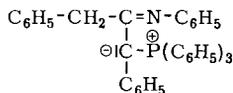
²⁰⁾ Beim Arbeiten mit Azirinen ist Vorsicht geboten. Sie erzeugen auf der Haut Allergien.



- | | | |
|-------------------|--|--|
| 13: X = H | 28: R = CH ₃ | 32: R = CH ₃ , X = H |
| 27: X = Cl | 29: R = C ₂ H ₅ | 33: R = C ₂ H ₅ , X = H |
| | 30: R = H | 34: R = H, X = H |
| | 31: R = C ₆ H ₅ | 35: R = H, X = Cl |



- | | | |
|--|--|--------------------------|
| 36: R = CH ₃ , X = H | 39: R = CH ₃ , X = H | 44: R = H, X = H |
| 37: R = H, X = H | 40: R = C ₂ H ₅ , X = H | 45: R = H, X = Cl |
| 38: R = C ₆ H ₅ , X = H | 41: R = H, X = H | |
| | 42: R = H, X = Cl | |
| | 43: R = C ₆ H ₅ , X = H | |

**46****47****48**

kannte 2.2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**39**)^{21,22}, das durch seine charakteristische Absorption im UV (λ_{max} 245 m μ), die typische C \equiv N-Bande im IR bei 1722/cm, das ¹H-NMR-Spektrum sowie die Verseifung in stark saurem Medium²³) zum α -Amino-isobutyrophenon (**47**) identifiziert wurde. Die Bildung des entsprechenden Ketenimins ließ sich nicht nachweisen.

Aus **32** erhält man mit Methyljodid das Phosphoniumsalz **46**. Die Reaktion zeigt die leichte Spaltbarkeit der P—O-Bindung in **3** durch elektrophile Reagentien²⁴).

b) Aus **13** und **29** bildet sich die cyclische Verbindung **33**, die bei der thermischen Zersetzung analog das Azirin **40** liefert (UV: λ_{max} 245 m μ , IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1722/cm).

c) Bei den bisher besprochenen Beispielen führt der Zerfall der Cycloaddukte **3** einheitlich nur zu Ketenimininen oder Azirinen. In geeigneten Fällen laufen Umlagerung und Ringschluß nebeneinander ab. Ein solches Beispiel fanden *Huisgen* und *Wulff*⁸⁾ in der Umsetzung von Triphenyl-methylen-phosphoran (I: R¹ = R² = H) und **13**.

Wir untersuchten die Reaktion zwischen **13** und Triphenyl-äthyliden-phosphoran (**30**), die zum Addukt **34** führt (Ausb. 74%). Dessen thermische Zersetzung im Hochvakuum ergibt 80% des 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirins (**41**) und 20% des Ketenimins **44**. Das Verhältnis des bei der Zersetzung quantitativ überdestillierenden Gemisches

²¹⁾ R. F. Parcell, Chem. and Ind. 1963, 1396.

²²⁾ N. J. Leonard und B. Zwanenburg, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4456 (1967).

²³⁾ Zur Basizität der 2*H*-Azirine (dort 1-Azirine genannt) vgl. F. W. Fowler und A. Hassner, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2875 (1968). Die dort angeführten Beobachtungen können wir voll bestätigen.

²⁴⁾ Über die Ringöffnung mit HCl vgl. I. c. 14).

dieser Verbindungen wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Das IR-Spektrum des Gemisches weist die für **41** typische $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei $1732/\text{cm}$ und die $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ -Bande für **44** bei $2010/\text{cm}$ auf. Das Ketenimin polymerisiert nach einigen Stunden. Anschließende Destillation liefert das reine Azirin **41** in 63proz. Ausb. Im Betain **37**, reicht also der $+I$ -Effekt einer CH_3 -Gruppe nicht aus, um die Wanderung des Phenylrestes zu unterdrücken.

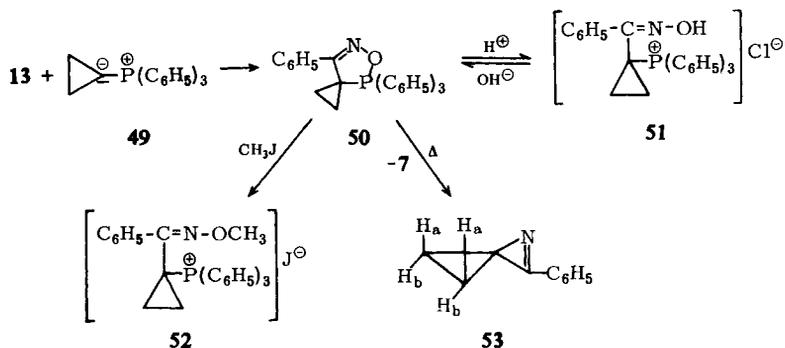
Elektronenziehende Gruppen am Phenylring des Nitriloxids sollten seine Wanderungsgeschwindigkeit in **37** verlangsamen und dadurch die Bildung des Azirins begünstigen. Wir haben daher *p*-Chlor-benzonitriloxid (**27**) mit **30** umgesetzt. Die Zersetzung der zu 85% isolierbaren Verbindung **35** ergab 92% des Azirins **42** und 8% des Ketenimins **45**, nach dessen Polymerisation wiederum reines **42** abdestilliert werden konnte.

d) Ein Phenylrest anstelle der CH_3 -Gruppe im postulierten Zwischenprodukt **37** sollte das freie Elektronenpaar delokalisieren und damit die Umlagerung begünstigen. *Huisgen* und *Wulff*⁸⁾ isolierten tatsächlich nur das **22** entsprechende Michael-Additionsprodukt **48** des Ylids an das Ketenimin und kein Azirin.

Wir waren daher überrascht, als wir beim Einsatz des Ylids **31** umgekehrt kein Ketenimin, sondern nur das Azirin **43** fanden. Das Cycloaddukt (**34**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ist wie bei dem angeführten Versuch von *Huisgen* nicht isolierbar. Der inductive Effekt einer Phenylgruppe reicht offensichtlich aus, den sofortigen Zerfall einzuleiten. Als Grund für die drastische Änderung des weiteren Reaktionsablaufes bei Ersatz eines H-Atoms durch eine CH_3 -Gruppe diskutieren wir eine sterische Hinderung des Phenyl durch den Methylrest in **38**, wodurch die Resonanzstabilisierung des Carbanions geschwächt wird. Ein analoger Effekt wurde z. B. beim Vergleich der UV-Spektren des *cis*- und *trans*-Stilbens mit *cis*- und *trans*- α -Methylstilben festgestellt²⁵⁾.

2) Benzonitriloxid (**13**) und Triphenyl-cyclopropylden-phosphoran (**49**)²⁶⁾

Erwartungsgemäß bildet **13** mit dem Cyclopropyl-Ylid **49**²⁷⁾ das isolierbare Cycloaddukt **50** zu 61%. Die Fünfbindigkeit des Phosphors in **50** wird auch hier wieder durch die ^{31}P -Kernresonanz mit einem Wert von $\delta^{31}\text{P} = +34.2$ ppm bewiesen.

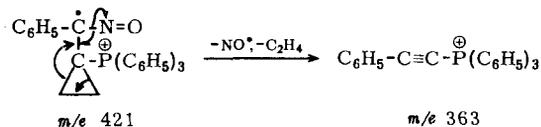


²⁵⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, S. 443, John Wiley and Sons, Inc., New York, London 1964.

²⁶⁾ Vgl. einen Teil der vorläufigen Mitteil. H. J. Bestmann, Th. Denzel, Kunstmann und I. Lengyel, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2895.

²⁷⁾ H. J. Bestmann und Th. Denzel, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3591.

Im Gegensatz zu **32**–**35** läßt sich **50** im Massenspektrometer unzerstört verdampfen (Molekülpeak $M^+ = 421$). Als Schlüsselbruchstück erscheint die Massenzahl 363. Ferner ist eine Fragmentierung unter Verlust von C_2H_4 (m/e 393) und NO (m/e 391) nachzuweisen. Wir diskutieren folgende Umwandlung:

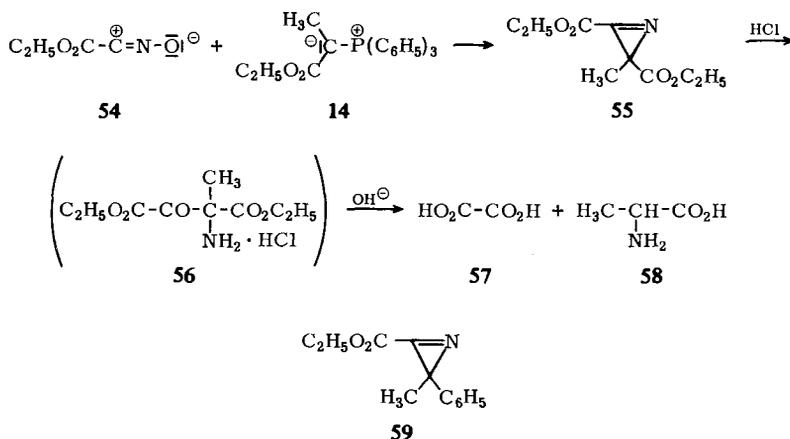


Die übrigen Bruchstücke sind wenig charakteristisch und entsprechen im wesentlichen denen von **6**, Cyclopropyl-diphenyl-phosphin und deren Oxiden.

50 löst sich in Mineralsäuren unter Bildung von **51**, das mit Laugen in **50** zurückverwandelt wird²⁴). Mit Methyljodid erhält man das Phosphoniumsalz **52**. Die thermische Zersetzung von **50** im Hochvakuum ergibt neben **7** mit **53** erstmalig ein Derivat des bisher unbekanntenen 1-Aza-spiro-pentens-(1). Die Verbindung ist auch an der Luft mehrere Tage ohne Zersetzung haltbar. Während im allgemeinen 2*H*-Azirine mit einem Arylsubstituenten in 3-Stellung im UV eine charakteristische Absorption bei 240 $m\mu$ zeigen²⁸), erscheint bei **53** ein breites Maximum bei 256 $m\mu$. Die für die gleiche Verbindungsklasse im IR als Merkmal dienende $C=N$ -Bande bei 1725/cm ist in **53** nach 1747/cm verschoben. ¹H-NMR siehe Versuchsteil.

3) Oxalsäure-äthylester-nitriloxid (**54**) und Triphenyl-[1-äthoxycarbonyl-äthyliden]-phosphoran (**14**) bzw. Triphenyl-[1-phenyl-äthyliden]-phosphoran (**31**)

Es war zu erwarten, daß man mit Resten R, die nicht anionisch wandern können, auch dann Azirine **9** erhält, wenn R^1 und R^2 Gruppen sind, die die Bildung des Ketenimins **10** begünstigen. Eine solche Reaktion fanden wir in der Umsetzung von **54** mit **14**.



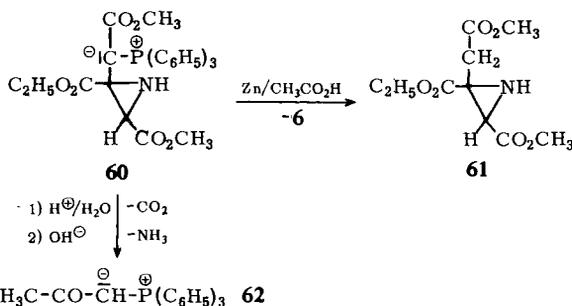
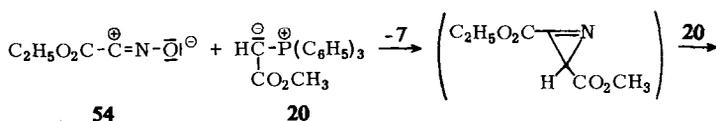
²⁸) G. Smolinsky, J. org. Chemistry **27**, 3557 (1962).

Das Addukt von **14** an **54** läßt sich erwartungsgemäß nicht fassen. Im vermuteten intermediären Betain (**16**, C—CO₂C₂H₅ statt C—C₆H₅) ist die Äthoxycarbonylgruppe zur anionischen Wanderung nicht befähigt. Das zu 27% isolierte 2-Methyl-2,3-bis-äthoxycarbonyl-2*H*-azirin (**55**) wird mit Salzsäure zum Amin-hydrochlorid **56** hydrolysiert, das ohne Isolierung bei der alkalischen Verseifung Oxalsäure (**57**) und Alanin (**58**) ergab.

Analog führt die Reaktion zwischen **54** und dem Ylid **31** zu 18% des Azirins **59**.

4) Oxalsäure-äthylester-nitriloxid (**54**) und Triphenyl-methoxycarbonylmethylen-phosphoran (**20**)

Auch das Ylid **20** reagiert erwartungsgemäß mit **54** ohne Umlagerung. Das erwartete Azirin läßt sich nicht isolieren, sondern addiert ein zweites Molekül **20** unter Bildung des Aziridins **60**²⁹). Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von **60**³⁰) (Versuchsteil) ist für Ylide der allgemeinen Formel **26** charakteristisch¹⁸).



Die Spaltung von **60** mit Zink in Eisessig³¹) liefert das Aziridin **61**. Hydrolysiert man **60** in stark saurem Medium, so entweicht CO₂. Wird anschließend alkalisch gemacht, so kann NH₃ nachgewiesen werden, während Triphenyl-acetonyliden-phosphoran (**62**)³²) ausfällt.

C. Bildung von α,β -ungesättigten Oximen

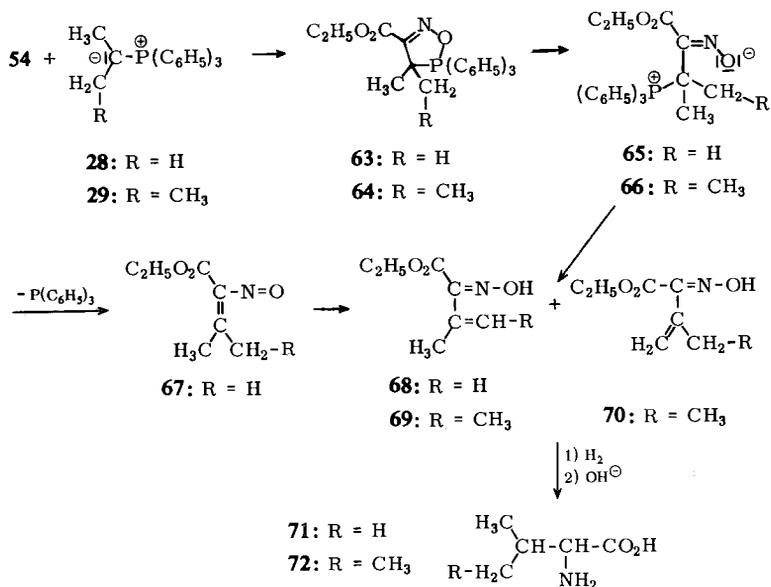
a) **54** und das Ylid **28** bilden das Oxazaphosphol **63**, das mit 1 Mol Methanol kristallisiert. Die chemische Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals liegt mit $\delta^{31}\text{P} = +21$ ppm (in Dimethylsulfoxid) tiefer als die bisher gemessenen Werte dieser Reihe (in Chloroform $\delta^{31}\text{P} = +34$ bis $+40$ ppm).

²⁹) Über Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=N-Doppelbindung vgl. 1. c.¹¹), über Additionen an Azirine 1. c.²³).

³⁰) Eine eingehende Diskussion des H-NMR-Spektrums von **60** erfolgt an anderer Stelle.

³¹) S. Tripett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3874; **1961**, 1266.

³²) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. org. Chemistry **22**, 41 (1957).



Während der +I-Effekt die Heterolyse der C–P-Bindung in **63** erschwert, wird gleichzeitig durch die elektronenanziehende Wirkung der Estergruppe die Heterolyse der O–P-Bindung erleichtert. Die thermische Zersetzung beginnt daher mit der Lösung dieser Bindung unter Bildung von **65**. Als Endprodukt des weiteren Zerfalls isoliert man in 75proz. Ausb. das α,β -ungesättigte Oxim **68**, das durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Versuchsteil), sein Massenspektrum (M^+ 157) sowie durch die Überführung in Valin (**71**) charakterisiert wurde.

Für die Bildung von **68** sind zwei Mechanismen denkbar, zwischen denen bisher nicht entschieden werden kann. Entweder geht **65** durch inter- oder intramolekulare β -Eliminierung³³⁾ direkt in **68** über, oder es bildet sich unter Abspaltung von Triphenylphosphin ein Nitrosoolefin **67**, das sich anschließend sofort in **68** umlagert.

Interessanterweise kann die Zersetzung von **63** in siedendem Benzol in Gegenwart von Methyljodid vorgenommen werden. Neben **68** isoliert man das Methyl-triphenylphosphoniumjodid. Das bedeutet, daß die Reaktion $\mathbf{63} \rightarrow \mathbf{68}$ schneller abläuft als ein elektrophiler Angriff des Methyljodids auf das negative Sauerstoffatom von **65**. Dieser schnelle Zerfall von **65** deutet darauf hin, daß die Bildung von **63** nicht über die Zwischenstufe **65** verläuft, die sofort fragmentieren sollte, sondern daß es sich bei der Reaktion zwischen **54** und **28** um eine synchron verlaufende Cycloaddition handelt^{7b, 13)}.

b) Das aus **54** und **29** in 36proz. Ausbeute isolierbare **64** geht bei der Thermolyse in Triphenylphosphin und ein Gemisch der Oxime **69** und **70** über, das nicht weiter aufgetrennt, sondern durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakterisiert wurde (Versuchsteil). Die katalytische Hydrierung des Gemisches **69** + **70** ergibt nach anschließender Verseifung Isoleucin (**72**).

³³⁾ Vgl. dazu l. c.¹¹⁾ sowie H. J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, Tetrahedron [London] **20**, 2079 (1964).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung unserer Arbeiten, Herrn Dr. K. Geibel für viele anregende Diskussionen bei der Deutung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie den Herren Dr. R. Schmutzler, Dr. M. Murray, Loughborough und Dr. H. Hellwinkel, Heidelberg, für die Aufnahmen von ^{31}P -Kernresonanzspektren.

Beschreibung der Versuche

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer C 60 A der Firma Jeol, Tokyo, aufgenommen. TMS diente als innerer Standard, CDCl_3 als Lösungsmittels.

1. *Methyl-N-phenyl-äthoxycarbonyl-ketenimin (17)*: Zu 6.76 g (20 mMol) *Triphenyl-[1-äthoxycarbonyl-äthyliden]-phosphoran*³⁴⁾ (**14**) in 60 ccm Benzol läßt man in 1 Stde. unter Rühren 1.43 g (10 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 20 ccm Benzol tropfen. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wird abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äther versetzt. Nach einigen Stdn. im Kühlschrank ist der größte Teil des Triphenylphosphinoxids auskristallisiert. Man saugt ab, vertreibt den Äther und destilliert den Rückstand. Ausb. 1.38 g (68%). Sdp._{0.1} 125–130°.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 2035/cm. $^1\text{H-NMR}$: CH_3 s τ 8.16, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ t 8.80 und 5.84, arom. H m 2.65.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (203.2) Ber. C 70.91 H 6.46 N 6.89 Gef. C 70.79 H 6.27 N 7.01

Zur Charakterisierung wird eine Probe des *Ketenimins* mit 10 ccm halbkonz. *Salzsäure* 30 Min. geschüttelt, sodann auf pH 4–5 gebracht, abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *Methylmalonsäure-monoanilid (18)* 163–164° (wasserfreie Probe).

Kocht man **18** 2 Stdn. in 10proz. *Natronlauge*, so kann man nach dem Neutralisieren durch Ausäthern *Methylmalonsäure (19)* vom Schmp. und Misch-Schmp. 134–135° isolieren.

2. *Triphenyl-[2-phenylimino-1.3-bis-methoxycarbonyl-propyliden]-phosphoran (22)*: Zu 10.02 g (30 mMol) *Triphenyl-methoxycarbonylmethylen-phosphoran (20)*^{34a)} in 100 ccm absol. Benzol tropft man in 1.5 Stdn. 1.43 g (10 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 30 ccm Benzol. Das Phosphoniumsalz wird abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit Methanol. Das ungelöste **22** wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 3.45 g. Schmp. 205–206°.

$^1\text{H-NMR}$ (Gleichgewicht zwischen den Tautomeren **22** und **23**): CH_2 s τ 6.36, CO_2CH_3 : a s 6.32, b s 6.9, c s 6.49, d s 6.61, =CH– d 5.21 (J 2.5 Hz), arom. H m 2.1 bis 3.35 und m 4.02, NH s 0.2.

Massenspektrum: M^+ 509.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1732, 1647/cm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{P}$ (509.5) Ber. C 73.07 H 5.54 N 2.75 Gef. C 73.38 H 5.36 N 3.08

3. *4.4-Dimethyl-3.5.5.5-tetraphenyl-4.5-dihydro-1.2.5P^V-oxazaphosphol (32)*: Aus 15.44 g (40 mMol) *Isopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid* wird nach der NaNH_2 -Methode^{6,19,35)} eine salzfreie benzol. Lösung des *Ylids 28* hergestellt. Dazu tropft man unter Rühren in 1.5 Stdn. 2.86 g (20 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 30 ccm Benzol, saugt vom Phosphoniumsalz ab, dampft

³⁴⁾ ^{34a)} O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, *Helv. chim. Acta* **40**, 1242 (1957); ^{34b)} verbesserte Vorschrift: H. J. Bestmann und H. Hartung, *Chem. Ber.* **99**, 1198 (1966).

³⁵⁾ G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 10 (1956); H. J. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).

i. Vak. ein und versetzt den Rückstand mit wenig Methanol. Nach mehreren Stdn. bei 0° wird **32** abgesaugt und aus Methanol unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.30 g (54%), Schmp. 122–123°.

¹H-NMR: CH₃ d τ 8.55 (*J*_{PH} 19 Hz), arom. H m 2.7.

C₂₈H₂₆NOP (423.5) Ber. C 79.40 H 6.19 N 3.30 Gef. C 79.64 H 6.55 N 3.96

4. [2-Methoxyimino-1,1-dimethyl-2-phenyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumjodid (**46**): Man kocht eine Probe von **32** und *Methyljodid* 10 Min. in Benzol. Beim Abkühlen kristallisiert **46** aus, das aus Chloroform mit Äther umgefällt wird. Schmp. 135–139°. IR (KBr): ν_{C=N} 1590/cm.

C₂₉H₂₉NOPJ (565.3) Ber. C 61.59 H 5.19 N 2.47 Gef. C 61.23 H 4.95 N 2.31

5. 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**39**): 1.00 g **32** wird in einem rotierenden Kugelrohr bei 0.1 Torr auf 130° erhitzt. Dabei destilliert das *Azirin* über. Durch Lösen in wenig Äther wird es vom mitgerissenen Triphenylphosphinoxid befreit und dann fraktioniert. Ausb. 0.30 g (88%). Sdp._{0.1} 57–60° (Lit.^{21,22}: Sdp.₁₀ 93–95°).

UV (Cyclohexan): λ_{max} 245 mμ. — IR (KBr): ν_{C=N} 1722/cm.

¹H-NMR: CH₃ s τ 8.52, arom. H m 2.15, m 2.45.

C₁₀H₁₁N (145.2) Ber. C 82.72 H 7.63 N 9.65 Gef. C 82.94 H 7.88 N 9.96

500 mg **39** kocht man in 15 ccm Äthanol mit 5 Tropfen konz. *Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß und gibt nach dem Abkühlen eine gesätt. äthanol. Lösung von *Pikrinsäure* zu. Es kristallisiert das *Pikrat des α-Amino-isobutyrophenons* (**47**) aus; Schmp. und Misch-Schmp. 173–174°.

6. 4-Methyl-4-äthyl-3,5,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydro-1,2,5P^V-oxazaphosphol (**33**): Analog Versuch 3. aus 24.00 g (60 mMol) *sek.-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid*, die in eine salzfreie benzol. Lösung des *Ylids* **29** übergeführt und mit 4.29 g (30 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* umgesetzt werden. Nach Absaugen des Phosphoniumsalzes und Vertreiben des Lösungsmittels wird mit Methanol/Äther (1:1) versetzt und nach mehreren Stdn. bei 0° abgesaugt. Ausb. 7.20 g (55%), Zers.-P. 65–75°. Da sich die Verbindung beim Umkristallisieren zersetzte wurde sie ohne Reinigung weiter eingesetzt.

7. 2-Methyl-2-äthyl-3-phenyl-2H-azirin (**40**): 8.74 g (20 mMol) **33** werden im rotierenden Kugelrohr bei 60°/0.1 Torr zersetzt. Dabei destilliert **40** über (die als Vorlage dienenden Kugeln sind gut zu kühlen) und wird mehrmals fraktioniert. Ausb. 2.50 g (79%), Sdp._{0.1} 37–40°.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 245 mμ. — IR (KBr): ν_{C=N} 1722/cm.

¹H-NMR: C–CH₃ τ 8.68, CH₃CH₂ t 9.22 und q 8.21, arom. H m 2.2–2.8.

C₁₁H₁₃N (159.2) Ber. C 82.98 H 8.23 N 7.79 Gef. C 82.51 H 8.27 N 8.28

8. 4-Methyl-3,5,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydro-1,2,5P^V-oxazaphosphol (**34**): Zu einer salzfreien Lösung von 60 mMol *Triphenyl-äthyliden-phosphoran* (**30**) in 200 ccm absol. Benzol (Darstellung vgl. I. c.^{6,19,33}) tropft man unter Rühren bei 6–8° in 2 Stdn. 4.29 g (30 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 25 ccm absol. Benzol. Anschließend wird vom Äthyl-triphenyl-phosphoniumchlorid abgesaugt, i. Vak. eingedampft und mit wenig Äther versetzt. Nach 2 Stdn. bei 0° wird abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 9.20 g (74%) mit Schmp. 92–93°.

¹H-NMR: >CH 2 q τ 6.7 (*J*_{PH} 3.5 Hz, *J*_{HH} 8 Hz), CH₃ 2 d 8.38 (*J*_{PH} 20 Hz), arom. H m 2.1–2.9.

C₂₇H₂₄NOP (409.4) Ber. C 79.21 H 5.91 N 3.42 Gef. C 79.51 H 5.88 N 3.51

9. *2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin* (**41**): 5.00 g **34** werden im rotierenden Kugelrohr bei 65 bis 70°/0.1 Torr zersetzt. Dabei destilliert quantitativ ein Gemisch aus 80% **41** und 20% *Methyl-N-phenyl-ketenimin* (**44**) über, wie das sofort aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ zeigt. Im IR-Spektrum tritt die Ketiemin-Bande bei 2100/cm auf. **44** polymerisiert innerhalb weniger Stdn. Erneute Destillation gibt reines *Azirin* **41**. Ausb. 1.00 g (63%).

UV (Cyclohexan): λ_{max} 241 mμ. — IR (KBr): ν_{C=N} 1732/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ d τ 8.70 (J_{HH} 5 Hz), >CH q 7.83, arom. H m 2.1–2.35, m 2.4–2.65.

C₉H₉N (131.2) Ber. C 82.41 H 6.91 N 10.68 Gef. C 82.05 H 7.22 N 10.80

¹H-NMR von **44** (CDCl₃): CH₃ d τ 8.31 (J 8 Hz), —CH= q 6.12, arom. H s 2.82.

10. *4-Methyl-5.5.5-triphenyl-3-[p-chlor-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.5P^V-oxazaphosphol* (**35**): Analog Versuch 8. werden 85 mMol *Triphenyl-äthyliden-phosphoran* (**30**) mit 7.61 g (43 mMol) *p-Chlor-benzhydroximsäurechlorid* in absol. Benzol umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisiert **35** aus wenig Methanol und wird aus Methanol/Wasser umgelöst: 15.50 g (85%), Schmp. 107°.

¹H-NMR: CH₃ 2 d τ 8.36 (J_{PH} 20.5 Hz, J_{HH} 8 Hz), >CH 2 q 6.78 (J_{PH} 3.5 Hz), arom. H m 2.0–3.0.

C₂₇H₂₃ClN₂O (443.9) Ber. C 73.05 H 5.24 N 3.15 Gef. C 72.83 H 5.00 N 2.99

11. *2-Methyl-3-[p-chlor-phenyl]-2H-azirin* (**42**): 15.50 g **35** werden im rotierenden Kugelrohr bei 70°/0.08 Torr zersetzt. Dabei destilliert ein Gemisch von 92% **42** und 8% *Methyl-N-[p-chlor-phenyl]-ketenimin* (**45**) über, wie das sofort aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt; IR-Bande bei 2012/cm. **45** ist nach einigen Stdn. vollständig polymerisiert. Nochmalige Destillation ergibt reines **42**. Ausb. 4.00 g (69%), Sdp._{0.05} 37–39°.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 250 mμ. — IR (KBr): ν_{C=N} 1725/cm.

¹H-NMR: CH₃ d τ 8.70 (J 5 Hz), >CH q 7.70, arom. H AA'BB'-System m 2.45.

C₉H₈ClN (165.6) Ber. C 65.28 H 4.87 N 8.46 Gef. C 64.91 H 4.73 N 8.57

¹H-NMR von **45**: CH₃ d τ 8.28 (J 8 Hz), —CH= q 6.05, arom. H m 2.78.

12. *2-Methyl-2.3-diphenyl-2H-azirin* (**43**): Aus 17.88 g (50 mMol) [*1-Phenyl-äthyl*]-*triphenyl-phosphoniumbromid* stellt man nach der *Natriumamid*-Methode^{6,19,35}) eine salzfreie benzol. Lösung des *Ylids* **31** her und tropft dazu bei 6–8° in 1 Stde. 2.86 g (20 mMol) *Benzhydroximsäurechlorid* in 30 ccm Benzol. Nach Absaugen wird das Filtrat i. Vak. eingedampft; weder Filtrat noch Rückstand zeigen eine IR-Bande zwischen 2000 und 2100/cm. Aus Äther kam bei 0° Triphenylphosphinoxid (**7**). Der ölige Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 1.60 g (38%), Sdp._{0.1} 127–130°.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 247 mμ. — IR (KBr): ν_{C=N} 1732/cm.

¹H-NMR: CH₃ s τ 8.13, arom. H s 2.80, m 2.25–2.6.

Massenspektrum: M⁺ 207.

C₁₅H₁₃N (207.3) Ber. C 86.92 H 6.32 N 6.76 Gef. C 86.60 H 6.48 N 6.33

13. *4.4.4.7-Tetraphenyl-5-oxa-6-aza-4-phospha^V-spiro[2.4]hepten-(6)* (**50**): Zur Suspension von 9.86 g (88 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 200 ccm absol. Benzol gibt man 24.19 g (63 mMol) *Cyclopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid*³⁶). Nach 30 Min. Rühren tropft man zu der gelborangefarbenen Lösung des entstandenen *Ylids* **49** in 2 Stdn. 5.0 g (35 mMol) *Benz-*

³⁶ H. J. Bestmann, H. Hartung und I. Pils, *Angew. Chem.* **77**, 1011 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 957 (1965).

hydroximsäurechlorid in 40 ccm Benzol. Anschließend saugt man ab, dampft i. Vak. ein und versetzt mit wenig Methanol. Nach 2 Stdn. Stehenlassen im Eisschrank wird **50** abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 8.60 g (61%). Schmp. 186–187°.

¹H-NMR: Cyclopropan-H m τ 8.5–9.5, arom. H m 2.6. ³¹P-NMR: δP +34.2 ppm (CHCl₃, H₃PO₄ äußerer Standard).

Massenspektrum: M⁺ 421.

C₂₈H₂₄NOP (421.5) Ber. C 79.79 H 5.74 N 3.32 Gef. C 79.34 H 6.08 N 3.45

14. [*1-(α-Methoxyimino-benzyl)-cyclopropyl*]-triphenyl-phosphoniumjodid (**52**): Eine Probe **50** und *Methyljodid* werden in Benzol 10 Min. gekocht. Das sich bildende Öl wird beim Reiben kristallin und dann aus Chloroform mit Äther umgefällt. Schmp. 162–165°.

IR (KBr): ν_{C=N} 1590/cm.

¹H-NMR: Cyclopropan-H m τ 7.9–8.9, OCH₃ s 6.95, arom. H m 2.1 bis 2.7.

C₂₉H₂₇NOPJ (563.4) Ber. C 61.81 H 4.83 N 2.49 Gef. C 61.72 H 4.53 N 2.26

15. *2-Phenyl-1-aza-spiro[2.2]penten-(1)* (**53**): 4.00 g **50** werden im rotierenden Kugelrohr bei 100–110°/0.1 Torr zersetzt, wobei die als Vorlage dienenden Kugeln gut zu kühlen sind. Man versetzt mit wenig Äther, saugt eventuell ausgefallenes **7** ab, und destilliert i. Vak.: Ausb. 1.10 g (84%). Sdp._{0.1} 42–45°.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 256 mμ. — IR (KBr): ν_{C=N} 1747/cm.

¹H-NMR: Cyclopropan-H m τ 8.75 (2H), m 8.95 (2H), arom. H m 2.15 (2H), m 2.4 (3H).

Massenspektrum: *m/e* 143, 128, 115, 104, 103.

C₁₀H₉N (143.2) Ber. C 83.96 H 6.33 N 9.71 Gef. C 84.10 H 6.44 N 9.85

16. *2-Methyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-2H-azirin* (**55**): Zu 6.76 g (20 mMol) *Triphenyl-[1-äthoxycarbonyl-äthyliden]-phosphoran*³³⁾ (**14**) in 60 ccm Benzol läßt man in 1 Stde. 1.51 g (10 mMol) *Chlor-oximino-essigsäure-äthylester*³⁷⁾ tropfen. Aufarbeitung wie im Versuch 12. Ausb. 0.56 g (27%), Sdp._{0.1} 78–80°.

¹H-NMR: CH₃ s τ 8.38, 3-CO₂C₂H₅ t 8.55, q 5.45, 2-CO₂C₂H₅ t 8.73, q 5.83.

C₉H₁₃NO₄ (199.2) Ber. C 54.26 H 6.54 N 7.04 Gef. C 54.33 H 6.86 N 7.33

17. *Verseifung von 55*: Eine Lösung von 0.2 g **55** in wenig Äthanol kocht man mit einigen Tropfen konz. *Salzsäure* 5 Min., gibt darauf konz. äthanol. *Kalilauge* zu und kocht erneut 2 Stdn. Nach dem Abkühlen wird von der einen Hälfte der Lösung das ausgefallene Salz abgesaugt, in verdünnter Essigsäure gelöst, mit *CaCl₂* versetzt und das ausgefallene *Calcium-oxalat* in bekannter Weise nachgewiesen. Die zweite Hälfte wird, ohne abzusaugen, neutralisiert und eingeeengt. Den Rückstand zieht man einige Male mit Methanol aus. Im Auszug läßt sich papierchromatographisch in verschiedenen Systemen durch Vergleich mit authent. Material *Alanin* (**58**) nachweisen.

18. *2-Methyl-2-phenyl-3-äthoxycarbonyl-2H-azirin* (**59**): Analog Versuch 12. durch Umsetzung einer salzfreien benzol. Lösung von 40 mMol des *Ylids 31* mit 3.02 g (20 mMol) *Chlor-oximino-essigsäure-äthylester*. Ausb. 0.73 g (18%), Sdp._{0.1} 107–110°.

¹H-NMR: CH₃ s τ 8.19, CO₂C₂H₅ t 8.63, q 5.45, arom. H s 2.75.

Massenspektrum: M⁺ 203.

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.91 H 6.46 N 6.89 Gef. C 71.15 H 6.35 N 7.26

³⁷⁾ M. Z. Jowitschitsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 151 (1902); 39, 784 (1906).

19. *Triphenyl-[methoxycarbonyl-(3-methoxycarbonyl-2-äthoxycarbonyl-aziridinyl-(2))-methylen]-phosphoran (60)*: Zu 10.02 g (30 mMol) *Triphenyl-methoxycarbonylmethylen-phosphoran (20)* in 100 ccm absol. Benzol trofft man in 1 Stde. 1.51 g (10 mMol) *Chlor-oximino-essigsäure-äthylester* in 20 ccm Benzol. Nach Absaugen wird i. Vak. eingedampft und mit wenig Methanol versetzt. Man läßt einige Stdn. bei 0° stehen, saugt dann ab und kristallisiert aus Essigester um. Ausb. 2.10 g (42%). Schmp. 196–197°.

UV (CHCl₃): λ_{\max} 217, 259, 267, 273, 338 m μ .

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1590 und 1740/cm, ν_{NH} 3230/cm.

¹H-NMR (42°, in CDCl₃): CO₂C₂H₅ t τ 8.75 (3H), q 5.85 (2H), CO₂CH₃ s 6.56 (6H), >CH d 5.68 ($J \approx 2$ Hz) (1H), NH d 0.1 ($J \approx 2$ Hz) (1H), arom. H m 2.2–2.6.

Massenspektrum: M⁺ 505.

C₂₈H₂₈NO₆P (505.5) Ber. C 66.52 H 5.59 N 2.77 Gef. C 66.73 H 5.76 N 3.01

20. *3-Methoxycarbonylmethyl-2-methoxycarbonyl-3-äthoxycarbonyl-aziridin (61)*: 2.00 g **60** werden in 50 ccm *Eisessig* 2 Stdn. mit einem Überschuß an *Zinkstaub* gekocht. Man filtriert (Faltenfilter) und destilliert den *Eisessig* i. Vak. weitgehend ab. Der Rückstand wird in 30 ccm Benzol mit 3 ccm *Methyljodid* 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Man saugt vom Methyltriphenylphosphoniumjodid ab, dampft i. Vak. ein und destilliert. Ausb. 0.60 g (62%), Sdp._{0.1} 82–84°, Schmp. 54–55°.

¹H-NMR: CO₂C₂H₅ t τ 8.75 (3H), q 5.85 (2H), CH₂ s 6.36 (2H), –CO₂CH₃ s 6.3 (6H), >CH s 5.08 (1H), NH s (breit) –0.4.

Massenspektrum: ME 245, 213, 185, 168, 146.

C₁₀H₁₅NO₆ (245.2) Ber. C 48.96 H 6.17 N 5.71 Gef. C 49.29 H 6.06 N 5.93

21. *Verseifung von 60*: 3.50 g **60** werden in 30 ccm halbkonz. *Salzsäure* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen macht man *alkalisch* und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, der nach Trocknen auf einem Tonteller aus Essigester umkristallisiert wird. Schmp. und Misch-Schmp. mit *Triphenyl-acetyliden-phosphoran (62)*³² 204°, Ausb. 0.40 g (18%).

22. *4,4-Dimethyl-5,5,5-triphenyl-3-äthoxycarbonyl-4,5-dihydro-1,2,5-P^V-oxazaphosphol (63)*: Analog Versuch 3. wird eine salzfreie Lösung von 70 mMol des *Ylids 28* in 250 ccm absol. Benzol mit 5.28 g (35 mMol) *Chlor-oximino-essigsäure-äthylester* in 50 ccm Benzol umgesetzt (Zutropfzeit 2.5 Stdn.). (Badtemp. beim Eindampfen nicht über 45°). Aus Methanol Ausb. 8.10 g (51%). Schmp. 88–90° (Zers.). **63** kristallisiert mit einem Mol Methanol.

¹H-NMR: CH₃ d τ 8.48 (J_{PH} 21 Hz), CO₂C₂H₅ t 8.61, q 5.51, arom. H m 2.3–2.8. CH₃–OH s 6.7, OH s 7.45.

C₂₅H₂₆NO₃P·CH₃OH (451.5) Ber. C 69.17 H 6.63 N 3.10 Gef. C 69.10 H 6.75 N 3.20

23. *2-Oximino-3-methylen-buttersäure-äthylester (68)*: 4.00 g **63** werden in 100 ccm Benzol mit 4 ccm *Methyljodid* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie in Versuch 20. Ausb. 1.10 g (75%), Sdp._{0.1} 125–129°. Schmp. 54°.

IR (KBr): ν_{OH} 3210/cm.

¹H-NMR: CO₂C₂H₅ t τ 8.65, q 5.70, CH₃ d 8.00 ($J \approx 1.5$ Hz), =CH₂ m 4.60 ($J \approx 1.5$ Hz) und s 4.85 ($J \approx 0.8$ Hz), OH s –0.4.

C₇H₁₁NO₃ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.05 N 8.91 Gef. C 53.41 H 6.94 N 9.04

24. *Valin (71)*: 0.50 g **68** werden in Methanol mit *Palladium/Aktivkohle* (5proz.) bei 3 atü hydriert. Nach der schnell beendeten *Wasserstoff*-Aufnahme wird der Katalysator abgesaugt und mit etwas methanol. *Kalilauge* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird neu-

traliert, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand einige Male mit heißem Methanol extrahiert. Die Auszüge dampft man auf wenige ccm ein. Beim Zusatz von Wasser kristallisiert das *Valin* aus. Ausb. 0.20 g (58%), Schmp. und Misch-Schmp. 296—297°.

25. 4-Methyl-4-äthyl-5.5.5-triphenyl-3-äthoxycarbonyl-4.5-dihydro-1.2.5P^V-oxazaphosphol (**64**): Analog Versuch 6. wird eine salzfreie Lösung von 60 mMol **29** mit 4.53 g (30 mMol) *Chloroximino-essigsäure-äthylester* umgesetzt. Zutropfzeit 2 Stdn. bei 6—8°. Man saugt ab, vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. bei maximal 40° Badtemp. und versetzt mit wenig Methanol. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° wird abgesaugt. Ausb. 4.70 g (36%), Schmp. 68°.

C₂₆H₂₈NO₃P (433.5) Ber. C 72.03 H 6.52 N 3.23 Gef. C 72.09 H 6.41 N 3.45

26. 2-Oximino-3-methyl-penten-(3)-säure-äthylester (**69**) und 2-Oximino-3-methylen-pentansäure-äthylester (**70**): 2.20 g **64** werden in 20 ccm Benzol mit 1.50 g *Methyljodid* 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des Phosphoniumsalzes vertreibt man das Benzol und destilliert das Gemisch von **69** und **70** i. Vak. Ausb. 0.60 g (71%), Sdp._{0.1} 58—62°.

¹H-NMR des Gemisches (charakteristische Signale): **69**: =CH—CH₃ m (q mit Allylkopplung) τ 4.4, = $\overset{\text{I}}{\text{C}}$ —CH₃ d (Allylkopplung) 8.22. **70**: =CH₂ m (Allylkopplung) 4.75, m (Allylkopplung) 5.0, C—CH₂—CH₃ q 7.7.

C₈H₁₃NO₃ (171.2) Ber. C 56.41 H 7.71 N 8.19 Gef. C 56.08 H 7.33 N 7.75

27. *Isoleucin* (**72**): 0.60 g des Gemisches aus **69** und **70** werden wie im Versuch 24. hydriert, verseift und aufgearbeitet. Man isoliert 0.17 g (49%) *Isoleucin* vom Schmp. und Misch-Schmp. 274°.

[512/68]