

Manfred Regitz und Walter Anschütz

Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden, XXV¹⁾

Synthese von Diphenylphosphinyl-diazomethanen durch Diazogruppen-Übertragung

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

(Eingegangen am 14. Januar 1969)

Diphenylphosphinyl-acyl-methane (**1a–h**) sind aus Diphenylphosphinigsäure-äthylester und Halogenacetyl-Verbindungen nach Michaelis-Arbusow gut zugänglich. Lediglich 4-Nitro-phenacylbromid liefert dabei in einer konkurrierenden Perkov-Reaktion einen beträchtlichen Anteil des isomeren Diphenylphosphinsäure- $[\alpha$ -(4-nitro-phenyl)-vinylesters] (**2e**). Die Methylenverbindungen **1a–g** werden durch Diazogruppen-Übertragung in die substituierten Diazomethane **3a–g** umgewandelt. Die gleiche Reaktion von Diphenylphosphinyl-carbamoyl-methan (**1h**) führt zunächst zum 5-Hydroxy-4-diphenylphosphinyl-1.2.3-triazol (**5**), das aber beim Erwärmen in Dimethylformamid zum Diazomethan **4** isomerisiert. — Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (**11**) wird aus **8** erhalten. Der versuchte Syntheseweg **8** → **10** → **13** → **14** → **11** führt vom Triazol **14** ausschließlich unter intramolekularer PO-aktiver Olefinierung zu 4(bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol (**15**) und Diphenylphosphinsäure. Der Diazogruppen-Übertragung auf Diphenylphosphinyl-pyridyl-(2)-methan (**16**) folgt Ringschluß zum Triazolopyridin **18**. — Die Umsetzung von Diphenylphosphinyl-cyan-methan (**22**) mit *p*-Toluolsulfonsäureazid verläuft anomal zu Diphenylphosphinsäure-*p*-toluolsulfonsäureamid (**24**).

Für einen Reaktivitätsvergleich PO- und CO-substituierter Diazoverbindungen und hieraus zu erzeugenden Carbene war zunächst die synthetische Erschließung der erforderlichen P-haltigen Modellsubstanzen notwendig. Während wir nun kürzlich bereits über Synthesemöglichkeiten von α -Diazo-phosphonsäureestern berichteten²⁾, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung phosphinyl-substituierter Diazomethane³⁾. Horner und Mitarbb.⁴⁾ erwähnen erstmals einen Vertreter dieser Stoffklasse, das Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (**11**), das durch Aminodiazo-lierung erhalten wurde, aber mit Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxid (**9**, X = OH) verunreinigt war. Nach der gleichen Methode synthetisierten *Kreutzkamp*

¹⁾ XXIV. Mitteil.: M. Regitz und H. J. Geelhaar (unter Mitarb. von J. Hocker), Chem. Ber. **102**, 1743 (1969).

²⁾ M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **101**, 3734 (1968).

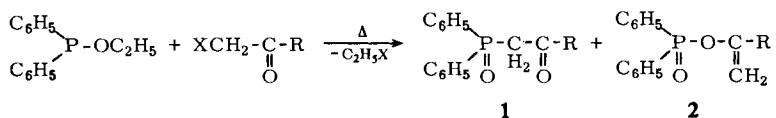
³⁾ Vorläufige Mitteil.: M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3171.

⁴⁾ L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel und G. Klahre, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 9.

und Mitarbb. Diphenyl- bzw. Dibenzylphosphinyl-diazomethan⁵⁾. Die große Anwendungsbreite der Diazogruppen-Übertragung zur Einführung der N₂-Gruppe in CH-aktive Verbindungen⁶⁾ empfahl dieses Prinzip auch zur Herstellung der Titelverbindungen.

Diphenylphosphinyl-acyl-methane

Einige der zur Diazogruppen-Übertragung benötigten α -Methylenphosphinyl-Verbindungen (**1a**, **f** und **g**) sind bereits bekannt; sie wurden durch Michaelis-Arbusow-Reaktion^{7, 8)} aus Diphenylphosphinigsäure-äthylester und den entspre-



1, 2	a	b	c	d	e
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Br-(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)
1, 2	f	g	h		
R	CH ₃	OC ₂ H ₅	NH ₂		

chenden Halogenacetyl-Verbindungen gewonnen (s. Reaktionsschema). Auf die gleiche Art haben wir die *p*-substituierten Diphenylphosphinyl-benzoyl-methane **1b–e** und Diphenylphosphinyl-carbamoyl-methan (**1h**) hergestellt. Eine empfindliche Ausbeuteminderung an **1** durch die zuweilen als Konkurrenz in Erscheinung tretende Perkov-Reaktion⁸⁾, bei der **2** anstelle von **1** aus den gleichen Komponenten entsteht, wurde lediglich bei der Umsetzung von Diphenylphosphinigsäure-äthylester mit *p*-Nitro-phenacylbromid beobachtet: Sie liefert in 96proz. Ausbeute ein Isomerenmisch von **1e** und **2e** im Verhältnis 38 : 62, das NMR-spektroskopisch (CDCl₃) aus den Flächenintegralen der Methylenprotonen beider Isomeren bestimmt wurde (**1e** s. Tab. 1; **2e** Dublett bei $\delta = 5.4$ ppm, $J = 1.5$ Hz; ob es sich um eine P/CH₂- oder um eine geminale H-Kopplung handelt, sei dahingestellt). Präparativ läßt sich der größte Teil des Phosphinigsäure-enoesters durch fraktionierte Kristallisation entfernen und das so angereicherte **1e** auf Grund seiner Acidität über das Piperidiniumsalz isolieren.

Die Struktur der neu hergestellten Phosphinyl-Verbindungen wird u. a. durch ihre Reaktivität (s. folg. Abschnitt), durch charakteristische IR-Absorption (vgl. Tab. 2) und die NMR-Spektren (s. Tab. 1) belegt. In diesen zeigen sie ebenso wie die bereits bekannten Diphenylphosphinyl-methane **1a**, **f** und **g** und die später zu behandelnden

⁵⁾ N. Kreutzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, *Angew. Chem.* **77**, 1138 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 1078 (1965).

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

⁷⁾ Übersicht: H. G. Henning und G. Hilgetag, *Z. Chem.* **7**, 169 (1967).

⁸⁾ Übersicht: F. W. Lichtenhaler, *Chem. Reviews* **61**, 607 (1961).

Verbindungen **8**, **16** und **22** die Methylenprotonen im Bereich von $\delta = 3.4\text{--}4.2$ ppm mit einer Kopplungskonstanten J_{PCH_2} von 13.5–15.5 Hz. Zum Vergleich sind noch entsprechende Werte einiger substituierter Methyl-diphenyl-phosphinoxide in Tab. 1 aufgenommen.

Tab. 1. NMR-Daten von substituierten Diphenylphosphinyl-methanen in CDCl_3 (20 bis 25proz. Lösung) bei 60 MHz (TMS als innerer Standard, $T = 37^\circ$)

Diphenylphosphinyl-methan	δ_{CH_2} (ppm)	J_{PCH_2} (Hz)	Sonstige Signale (δ in ppm)
1a	4.15	15.5	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.3–8.1
1b	4.13	15.5	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.3–8.0
1c	4.11	15.0	OCH_3 (s) 3.73; $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 6.7–8.1
1d	4.04	15.5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) 3.00; $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 6.5–8.0
1e	4.21	15.0	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.4–8.5
1f	3.60	15.0	COCH_3 (s) 2.32; $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.4–8.0
1g	3.52	15.0	CH_3 (t) 1.03 ($J = 7$ Hz); CH_2 (q) 4.02 ($J = 7$ Hz); $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.3–8.1
8	3.64	13.5	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.1–7.9
16	3.95	15.0	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.0–8.3
22	3.44	14.5	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.4–8.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	2.00	13.0	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.3–8.0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	4.14	6.5	$\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.5–8.2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NH}_2$	3.54	4.5	NH_2 (s) 1.59; $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.3–8.0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$	4.36	0	OH (s) 5.94; $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ (m) 7.2–7.8

s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett; **1h** ist nicht ausreichend löslich in CDCl_3 .

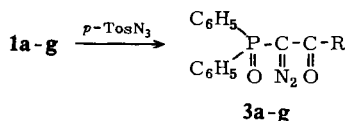
Diphenylphosphinyl-acyl-diazomethane

Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (**3a**) und die Substitutionsprodukte **3b–d** entstehen glatt aus entsprechenden Methylenverbindungen durch Diazo-gruppen-Übertragung⁶⁾ in Methylenchlorid/Piperidin, also unter Bedingungen, die für die analoge Synthese von Dibenzoyl-diazomethanen geeignet sind⁹⁾. Unbrauchbar sind sie allerdings zur Herstellung von **3e**; auch beim Austausch von Piperidin gegen Triäthylamin wird dieses nur zu 12% erhalten, neben 16% 4-Nitro-benzoyldiazomethan und etwas unverändertem **1e**. Das Auftreten des Diazoketons legt eine teilweise hydrolytische Spaltung von **3e** zwischen Diazo- und Phosphinylgruppe bei der Aufarbeitung nahe¹⁰⁾. Die Synthese von Diphenylphosphinyl-acetyl-diazomethan (**3f**) erfordert ebenfalls eine Abwandlung der obigen Reaktionsbedingungen, da die nucleophile Verdrängung der N_3 -Gruppe des *p*-Toluolsulfonsäureazids mit Piperidin zum Sulfonsäurepiperidid offenbar mit einer recht langsamen Diazo-gruppen-Übertragung konkurriert¹¹⁾. Als Base verwendet man hier und auch im Falle von **3g** zweckmäßig Kalium-tert.-butylat in Benzol.

⁹⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

¹⁰⁾ Eine analoge Spaltung wurde am Diäthylphosphono-benzoyl-diazomethan beobachtet; s. l. c.²⁾.

¹¹⁾ S. hierzu auch M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron [London] **23**, 2701 (1967).



1, 3	a	b	c	d
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Br-(p)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)
1, 3	e	f	g	
R	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	CH ₃	OC ₂ H ₅	

Die Phosphinyl-diazomethane **3a** und **g** sowie das später besprochene **11** sind kürzlich unabhängig von uns durch *Petzold* und *Henning*¹²⁾ nach der gleichen Methode synthetisiert worden.

Die Diazo-Valenzschwingungen von **3a** – **g** liegen im erwarteten Bereich (s. Tab. 2); mesomere Wechselwirkungen zwischen CN₂- und PO-Gruppe scheinen nicht vorhanden zu sein, da sich die Lage der PO-Absorptionen im IR-Spektrum beim Übergang **1** → **3** praktisch nicht ändert (s. Tab. 2). Die Absorption der flankierenden CO-Gruppe dagegen ist in **3** langwellig verschoben (s. Tab. 2), was auf die Abschwächung ihres Doppelbindungscharakters hindeutet.

Tab. 2. Charakteristische IR-Daten (KBr) von Diphenylphosphinyl-diazomethanen (**3a** – **g**, **4**, **11**)

	$\nu\text{C}=\text{N}_2$ [cm ⁻¹]	$\nu\text{P}=\text{O}$ [cm ⁻¹] *)	$\nu\text{C}=\text{O}$ [cm ⁻¹] *)
3a	2092	1198 (1185)	1631 (1684)
3b	2101	1200 (1200)	1639 (1678)
3c	2110	1195 (1196)	1631 (1672)
3d	2105	1200 (1199)	1621 (1656)
3e	2137	1203 (1198)	1631 (1965)
3f	2105	1196 (1186)	1653 (1715)
3g	2128	1198 (1195)	1704 (1739)
4	2132	1192 (1196)	1658 (1667)
11	2075	1202 (1199) 1188 (1188)	—

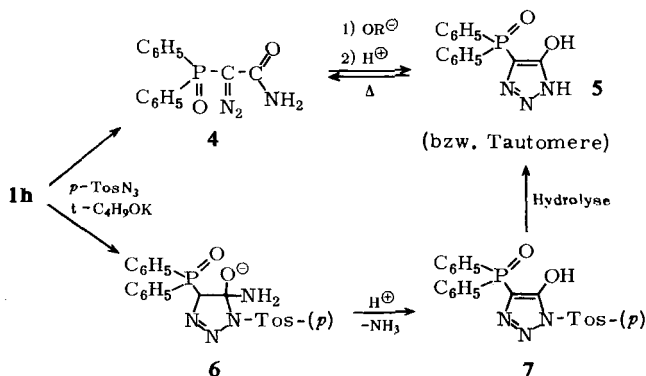
*) In Klammern befinden sich die entsprechenden Werte der Methylenverbindungen.

Wie wir kürzlich berichteten^{2,3)}, ist Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan thermisch wesentlich stabiler als das carbonylanaloge Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan. Den gleichen Effekt zeigt auch die Phosphinylgruppe, wie ein Vergleich der thermischen Zersetzungsgeschwindigkeiten (in Mesitylen) von Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (**3a**) und Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (**11**) (s. S. 2220) mit deren CO-Analogen (Dibenzoyl-

¹²⁾ G. *Petzold* und H. G. *Henning*, *Naturwissenschaften* **54**, 469 (1967).

diazomethan bzw. Phenyl-benzoyl-diazomethan) zeigt. Um eine Zersetzungskonstante $k = 0.1 \text{ min}^{-1}$ zu erreichen, ist bei **3a** eine Temperatur von 124° erforderlich gegenüber 95° beim Dibenzoyldiazomethan. Die entsprechenden Werte für **11** und Phenyl-benzoyl-diazomethan betragen 121 bzw. 76° ¹³⁾.

Schließlich wurde noch eine Diazogruppen-Übertragung (Benzol/Kalium-tert.-butylat) auf Diphenylphosphinyl-carbamoyl-methan (**1h**) ausgeführt. Der alkalische Anteil der Aufarbeitung liefert ein Gemisch aus etwas *p*-Toluolsulfonsäureamid und dem zu **4** isomeren 5-Hydroxy-4-diphenylphosphinyl-1.2.3-triazol (**5**).



Beim Versuch, **5** aus heißem Dimethylformamid umzukristallisieren, isomerisierte dieses unter Ringöffnung zum Diphenylphosphinyl-carbamoyl-diazomethan (**4**) (IR-Daten s. Tab. 2). Umgekehrt findet die 1.5-Cyclisierung **4** \rightarrow **5** (IR, KBr: Keine Diazobande, breite NH/OH-Absorption mit Schwerpunkt bei $2500/\text{cm}$) in Äthanol/Kaliumäthylat statt¹⁴⁾. Beide Isomeren zeigen den gleichen Zersetzungspunkt; dies beruht darauf, daß die Umwandlung **5** \rightarrow **4** vor der Zersetzung der Diazoverbindung erfolgt¹⁵⁾. Für die Bildung des Triazols **5** aus **1h** und *p*-Toluolsulfonsäureazid ist neben dem naheliegenden Weg **1h** \rightarrow **4** \rightarrow **5** noch die Alternative **1h** \rightarrow **6** \rightarrow **7** \rightarrow **5** in Betracht zu ziehen; zu ihren Gunsten ließe sich die geringe Ausbeute an *p*-Toluolsulfonsäureamid anführen.

Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan und Diphenylphosphinyl- γ -triazolo[3.4-*a*]pyridin

Mit Phenyllithium in Äther/1.2-Dimethoxy-äthan metalliertes Diphenylphosphinyl-phenyl-methan (**8**) reagiert mit *p*-Toluolsulfonsäureazid in 25–30proz. Ausbeute zum Diazoderivat **11** (IR-Daten s. Tab. 2). Das bescheidene Resultat veranlaßte uns zu versuchen, **11** durch entformylierende Diazogruppen-Übertragung zu synthetisieren, da diese Variante besonders die Herstellung von Diazoverbindungen aus nur schwach CH-aktiven Methylen- und Acetyl-Verbindungen erlaubt¹⁶⁾.

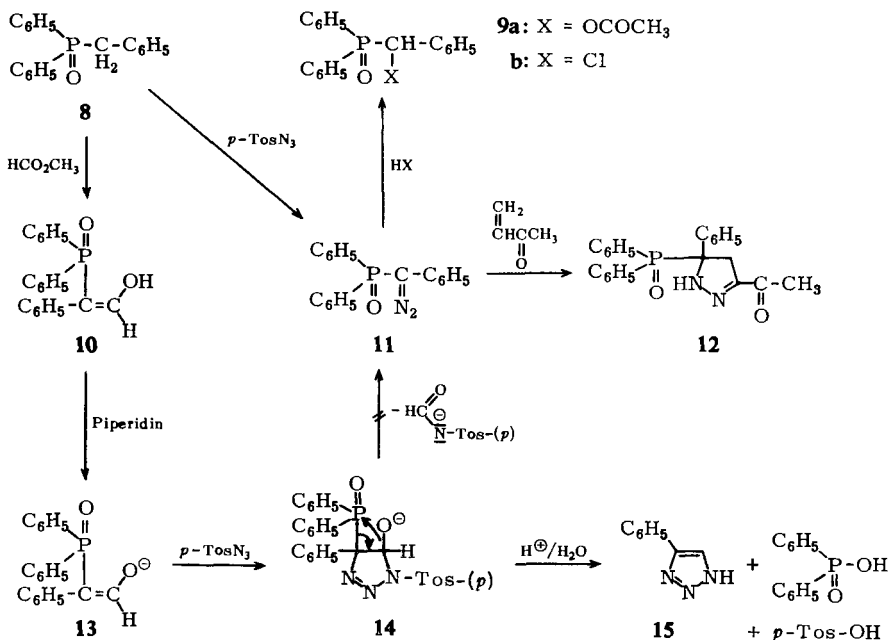
¹³⁾ W. Bartz, Dissertat., Univ. Saarbrücken (voraussichtlich 1969); vgl. auch I. c.³⁾.

¹⁴⁾ S. hierzu auch I. c.¹⁾.

¹⁵⁾ Kurzes Erwärmen auf 165° , anschließend IR-Vergleich der Probe.

¹⁶⁾ M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **101**, 1263 (1968); M. Regitz und F. Menz, ebenda **101**, 2622 (1968).

Die Kondensation von **8** mit Ameisensäure-methylester/Kalium-tert.-butylat in Benzol liefert das zur erwarteten Formylverbindung tautomere **10**. Im IR-Spektrum (KBr) zeigt es eine breite OH-Bande mit Schwerpunkt bei 2630/cm, die C=C-Doppelbindung der Enolgruppierung bei 1637/cm und eine offenbar durch H-Brücken bedingte, langwellige PO-Bande bei 1140/cm¹⁷. Mit methanol. Eisen(III)-chlorid gibt **10** nach einiger Zeit eine rotviolette Farbreaktion, die bei Zusatz von Pyridin momentan auftritt. **10** enthält 0.5 Mol Kristallwasser, das sich nur sehr schwer entfernen läßt. Mit *p*-Toluolsulfonsäureazid in Acetonitril/Piperidin bleibt die erwartete Umwandlung in **11** und Ameisensäure-*p*-toluolsulfonsäureamid aus; an ihrer Stelle entstehen 4(bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol (**15**) und Diphenylphosphinsäure. Als Vorstufe kommt das aus dem Enolat **13** und dem Azid gebildete Cycloaddukt **14** in Frage, das statt des sonst üblichen Diazozerfalles (**14** → **11**) eine intramolekulare PO-aktivierte Olefinierung (**14** → **15**) mit Tosylspaltung eingeht¹⁸.



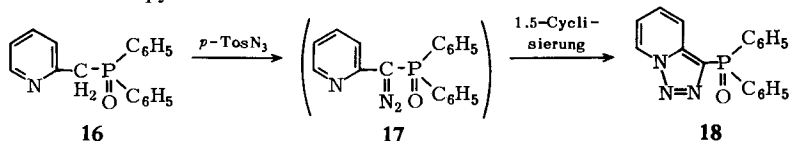
11 addiert sich glatt an Methyl-vinyl-ke-ton zum Δ^2 -Pyrazolin **12** (NH bei 3175/cm); die langwellige CO-Absorption (1667/cm) ist Folge der Konjugation mit der C=N-Doppelbindung und steht mit der formulierten Additionsrichtung im Einklang.

Mit Eisessig bzw. konz. Salzsäure reagiert **11** unter Stickstoffabspaltung zu den üblichen Insertionsprodukten **9a** bzw. **9b**; ihre tert. H-Atome lassen sich NMR-spektroskopisch nachweisen: **9a** $\delta = 6.8$ ppm ($J_{\text{PCH}} = 4.5$ Hz), **9b** $\delta = 5.42$ ppm ($J_{\text{PCH}} = 4.0$ Hz).

¹⁷) Ob diese mit --OH intermolekular assoziiert oder intramolekular chelatisiert ist, konnte auf Grund der Schwerlöslichkeit von **10** nicht untersucht werden. Zum Tautomerieproblem des strukturell verwandten 2-Oxo-1-phenyl-äthanphosphonsäure-diäthylesters s. L. Larsson und L.-E. Tammelin, Acta chem. scand. **15**, 349 (1961).

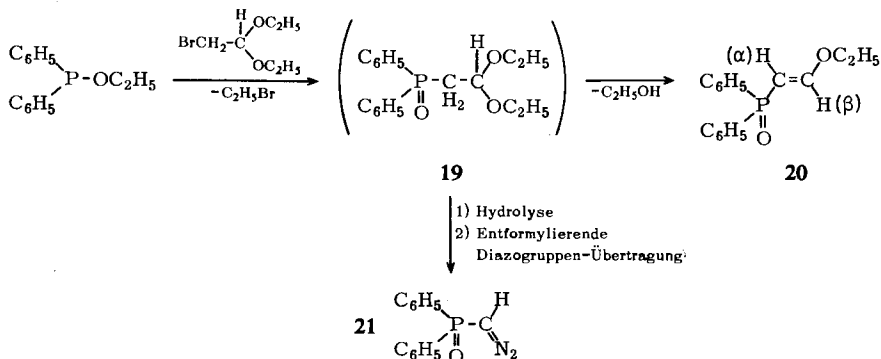
¹⁸) Zur analogen Reaktion eines α -Formyl-phosphonsäureesters vgl. l. c.²⁾.

Die Umsetzung der Carbanionen von Acyl-pyridyl-(2)-methanen mit *p*-Toluolsulfonsäureazid verläuft im Sinne einer Diazogruppen-Übertragung, der sich ein rascher 1.5-Ringschluß zu Acyl-*v*-triazolo[3,4-*a*]pyridinen (**18**, Acyl statt Diphenylphosphinyl) anschließt¹⁹. Die Lithiumverbindung des Diphenylphosphinyl-pyridyl-(2)-methans (**16**) (NMR-Daten s. Tab. 1) geht in einer analogen Reaktionsfolge über **17** in das Triazolopyridin **18** über.



Versuche zur Herstellung von Diphenylphosphinyl-diazomethan und Diphenylphosphinyl-cyan-diazomethan

Zur Herstellung des bereits bekannten Diphenylphosphinyl-diazomethans (**21**)⁵ durch entformylierende Diazogruppen-Übertragung wurde Diphenylphosphinyl-formyl-methan (**19**, CHO statt CH(OC₂H₅)₂) benötigt. Da die Formylierung von Methyl-diphenyl-phosphinoxid analog **8** → **10** erfolglos war, wurde eine Michaelis-Arbusow-Reaktion^{7,8} mit Diphenylphosphinigsäure-äthylester und Bromacetaldehyddiäthylacetal versucht. Sie führte allerdings über das erwartete Acetal **19** hinaus unter Äthanolabsplattung zum [β-Äthoxy-vinyl]-diphenyl-phosphinoxid (**20**)²⁰. Im IR-Spektrum zeigt dieses die Enol-Doppelbindung bei 1616/cm; im NMR-Spektrum (CDCl₃) von **20** erscheinen die beiden olefinischen Protonen jeweils in Form zweier Dubletts bei δ = 5.31 ppm (α-H) bzw. δ = 7.06 ppm (β-H). Die Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{PCH}(\alpha)} = 15$, $J_{\text{PCH}(\beta)} = 11$ und $J_{\text{H}(\alpha)\text{H}(\beta)} = 13.5$ Hz; aus der letzteren ergibt sich die *trans*-Anordnung der H-Atome an der Doppelbindung²¹.



Das Verhalten C≡N-aktivierter Methylenverbindungen bei der Diazogruppen-Übertragung ist uneinheitlich^{6,22}. Eine neue Variante wurde an dem aus Diphenyl-

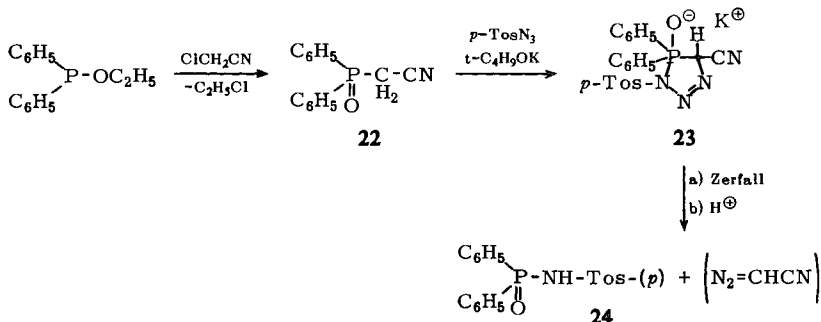
¹⁹) M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 2918 (1966).

²⁰) β-Oxo-butyaldehyd-dimethylacetal geht eine vergleichbare Methanolabsplattung zu 1-Methoxy-3-oxo-buten-(1) ein: R. Müller und H. Plieninger, Chem. Ber. **92**, 3009 (1959).

²¹) H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 153, Springer Verlag, Berlin 1965.

²²) M. Regitz und D. Stadler, Chem. Ber. **101**, 2351 (1968).

phosphinigsäure-äthylester und Chloracetonitril gut zugänglichen Diphenylphosphinyl-cyan-methan (**22**) beobachtet. Als einziges Reaktionsprodukt konnte Diphenylphosphinigsäure-*p*-toluolsulfonsäureamid (**24**) rein erhalten werden. Nimmt man, was naheliegt, das Triazol²³ **23** als Zwischenstufe an, so sollte als zweites Zerfallsprodukt Cyandiazomethan auftreten. Dessen Nachweis mißlang (s. S. 2229), was möglicherweise darauf beruht, daß es noch während der Umsetzung auf uns unbekannte Art weiterreagiert.



Unser Dank gilt Prof. Dr. B. Eistert für die Förderung dieser Arbeit. Der ⁷Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. H. Schäfer danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

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 Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach dem Ultramikroschnellverfahren von Walisch²³.

Diphenylphosphinyl-acyl-methane

Diphenylphosphinyl-benzoyl-methan (**1a**)²⁴, Diphenylphosphinyl-acetyl-methan (**1f**)²⁴ und Diphenylphosphinyl-äthoxycarbonyl-methan (**1g**)²⁵ sind bereits bekannt.

Herstellung der Diphenylphosphinyl-benzoyl-methane 1b–d: Die Lösung von 0.10 Mol Phenacylbromid (R = C₆H₄–Br-(*p*)²⁶, R = C₆H₄–OCH₃-(*p*)²⁷, R = C₆H₄–N(CH₃)₂-(*p*)²⁸) in 50 ccm absol. Xylol wird unter Stickstoff auf 100° erhitzt und ohne weiteres Heizen während 10–15 Min. tropfenweise mit 23.0 g (0.10 Mol) Diphenylphosphinigsäure-äthylester²⁹

²³ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

²⁴ T. Y. Medved, Y. M. Polikarpov, K. S. Yudina und M. I. Kabachnik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. **1965**, 1707, C. A. **64**, 3591d (1966).

²⁵ N. G. Zabusova und A. I. Razumov, Tr. Kasansk Khim.-Tekhnol. Inst. No. **33**, 161 (1964), C. A. **65**, 737 e (1966).

²⁶ W. D. Langley, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 127 (1948).

²⁷ M. M. Böeseken, L. W. Hansen und S. H. Bertram, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **35**, 311 (1915).

²⁸ M. Suzuki und M. Nagawa, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **75**, 54 (1955), C. A. **50**, 864 f (1956).

²⁹ R. Rabinowitz und J. Pellon, J. org. Chemistry **26**, 4623 (1961).

so versetzt, daß sich die Temperatur zwischen 100 und 110° bewegt. Anschließend hält man 15 Min. auf 140–145°, wobei Äthylbromid abdestilliert, versetzt nach dem Abkühlen mit 50 ccm Petroläther (60–90°), beläßt zur Kristallisation einige Stdn. bei –20° und wäscht nach dem Absaugen mit Petroläther (60–90°) nach.

Diphenylphosphinyl-[4-brom-benzoyl]-methan (1b): Ausb. 28.3 g (71%); aus Essigsäure-äthylester farblose Nadeln vom Schmp. 156–158°.

$C_{20}H_{16}BrO_2P$ (399.2) Ber. C 60.18 H 4.04 Gef. C 59.5 H 3.97

Diphenylphosphinyl-[4-methoxy-benzoyl]-methan (1c): Ausb. 33.9 g (97%); aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 158–160°.

$C_{21}H_{19}O_3P$ (350.4) Ber. C 71.99 H 5.47 Gef. C 71.5 H 5.45

Diphenylphosphinyl-[4-dimethylamino-benzoyl]-methan (1d): Ausb. 34.5 g (95%); aus Benzol farblose Nadelchen vom Schmp. 154–156°.

$C_{22}H_{22}NO_2P$ (363.4) Ber. C 72.71 H 6.10 N 3.86 Gef. C 72.3 H 6.00 N 3.7

Diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-methan (1e) und Diphenylphosphinsäure-[α -(4-nitro-phenyl)-vinylester] (2e): Zu der unter Stickstoff auf 100° erhitzten Lösung von 24.4 g (0.10 Mol) 4-Nitro-phenacylbromid³⁰⁾ in 50 ccm Xylol tropft man in 10 Min. ohne weiteres Heizen 23.0 g (0.10 Mol) *Diphenylphosphinigsäure-äthylester*²⁹⁾, wobei die Temperatur auf 110–115° ansteigt. Danach erhitzt man 15 Min. auf 140–145°, setzt nach dem Abkühlen 50 ccm Petroläther (60–90°) zu und beläßt zur Kristallisation noch 3 Stdn. bei –15°. Ausb. 35.1 g (96%) Isomerengemisch **1e** und **2e** vom Schmp. 120–125°. Einmaliges Umkristallisieren aus 150 ccm Eisessig/Wasser (3 : 2) liefert 19.7 g (54%) rohen *Vinylester 2e* vom Schmp. 141–144°. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 145–147°.

$C_{20}H_{16}NO_4P$ (365.3) Ber. C 65.75 H 4.42 N 3.84 Gef. C 65.0 H 4.27 N 3.8

Das ursprüngliche, essigsäure Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 150 ccm Acetonitril aufgekocht, mit 10 ccm *Piperidin* versetzt und auf 0° gekühlt. Nach Absaugen und Waschen mit Acetonitril und Äther erhält man 19.1 g (42%) *Piperidiniumsalz von 1e*, Zers.-P. 135–140°. Aus Essigsäure-äthylester unter Zusatz eines Tropfens *Piperidin* orangefarbene Nadeln vom Zers.-P. 145–148°. Mit wenig **1e** verunreinigtes *Piperidiniumsalz* spaltet bei 130–140° *Piperidin* ab und geht in das farblose **1e** vom Schmp. 166–168° über.

$C_5H_{12}N[C_{20}H_{15}NO_4P$ (450.5) Ber. C 66.66 H 6.04 Gef. C 66.0 H 5.96

Die freie Methylenverbindung **1e** erhält man aus obigem Salz, indem man dessen Suspension in wenig Äthanol mit der ber. Menge *Eisessig* versetzt und kurz rührt. Ausb. 93% farblose Kristalle vom Schmp. 166–168°, der sich beim Umkristallisieren aus Äthanol nicht mehr erhöht.

$C_{20}H_{16}NO_4P$ (365.3) Ber. C 65.75 H 4.42 Gef. C 65.1 H 4.29

Diphenylphosphinyl-carbamoyl-methan (1h): 23.0 g (0.10 Mol) *Diphenylphosphinigsäure-äthylester*²⁹⁾ und 10.2 g (0.11 Mol) *Chloracetamid* werden unter Stickstoff in 50 ccm absol. Xylol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich nach einigen Min. farblose Kristalle abscheiden. Nach Abkühlen setzt man 100 ccm Petroläther (60–90°) zu und wäscht nach Absaugen mit dem gleichen Lösungsmittel nach. Ausb. 22.9 g (88%) rohes **1h** vom Schmp. 225–230°. Aus Eisessig/Wasser (1:1) farblose Kristalle vom Schmp. 241–244°.

$C_{14}H_{14}NO_2P$ (259.2) Ber. C 64.87 H 5.44 N 5.40 Gef. C 64.4 H 5.35 N 5.3

³⁰⁾ C. Engler und O. Zielke, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 203 (1889).

Diphenylphosphinyl-acyl-diazomethane

Herstellung der Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethane 3a—d: Zur Lösung von 20 mMol des *Diphenylphosphinyl-benzoyl-methans (1a—d)* in 50 ccm Methylenchlorid/2.6 g (30 mMol) *Piperidin* tropft man unter Stickstoff bei 0° in 30 Min. 3.9 g (20 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*³¹⁾ in 25 ccm Methylenchlorid und beläßt 1 Stde. im Eisbad. Man rührt weitere 15 Stdn. (im Falle von **3a** nur 4 Stdn.), versetzt die gelben Lösungen mit 50 ccm Wasser, schüttelt die wäßr. Phasen zweimal mit je 50 ccm Methylenchlorid aus und wäscht die vereinigten Methylenchloridphasen zweimal mit je 50 ccm 5proz. Natronlauge. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **3a** sofort, **3b—d** nach Stehenlassen der öligen Rohprodukte kristallin.

Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (3a): Ausb. 6.9 g (100%); aus Benzol/Petroläther (60—90°) (3:1) gelbstichige Kristalle vom Zers.-P. 155° (Lit.¹²⁾: 139°.

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

Diphenylphosphinyl-[4-brom-benzoyl]-diazomethan (3b): Ausb. 3.9 g (46%) nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol; farblose Kristalle vom Zers.-P. 140°.

C₂₀H₁₄BrN₂O₂P (425.2) Ber. C 56.49 H 3.32 N 6.59 Gef. C 56.3 H 3.22 N 6.6

Diphenylphosphinyl-[4-methoxy-benzoyl]-diazomethan (3c): Ausb. 5.8 g (77%) nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60—90°) (3:2); farblose Kristalle vom Zers.-P. 115—116°.

C₂₁H₁₇N₂O₃P (376.4) Ber. C 67.02 H 4.56 N 7.44 Gef. C 66.2 H 4.54 N 7.4

Diphenylphosphinyl-[4-dimethylamino-benzoyl]-diazomethan (3d): Ausb. 5.8 g (75%) nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol; gelbe, im Licht sich langsam grün färbende Kristalle vom Zers.-P. 139°.

C₂₂H₂₀N₃O₂P (389.4) Ber. C 67.86 H 5.18 N 10.79 Gef. C 67.0 H 5.04 N 10.3

Diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-diazomethan (3e): Zur Suspension von 3.65 g (10 mMol) *Diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-methan (1e)* in 50 ccm Methylenchlorid/1.5 g *Triäthylamin* tropft man unter Stickstoff bei 0—5° in 10 Min. 1.97 g (10 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*³¹⁾, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Nach 1 Stde. bei 0° und 15 Stdn. bei Raumtemp. versetzt man mit 50 ccm Wasser, schüttelt die wäßr. Phase zweimal mit je 50 ccm Methylenchlorid aus und extrahiert die vereinigten Methylenchlorid-Phasen zweimal mit je 50 ccm 2.5proz. Natronlauge. Die wäßr. alkalische Phase liefert beim Ansäuern 1.3 g (76%) rohes *p-Toluolsulfonsäureamid* vom Schmp. 128—131°. Aus der organischen Phase erhält man nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels 3.4 g braunes Harz, das an 60 g Kieselgel Merck (0.2—0.5 mm) mit Chloroform als Fließmittel (ca. 2.5 l) chromatographiert wurde. Nacheinander wurden erhalten:

0.30 g (16%) *4-Nitro-benzoyldiazomethan*; aus Benzol/Petroläther (60—90°) gelbe Kristalle vom Schmp. 112—114°. Das IR-Spektrum stimmte überein mit dem einer authent. Probe³²⁾.

C₈H₅N₃O₃ (191.1) Ber. C 50.27 H 2.64 N 21.98 Gef. C 49.9 H 2.44 N 21.6

0.45 g (12%) **3e**; aus Benzol/Petroläther (60—90°) blaßgelbe, verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 146°.

C₂₀H₁₄N₃O₄P (391.3) Ber. C 61.39 H 3.61 N 10.74 Gef. C 61.4 H 3.74 N 10.7

0.15 g (4.1%) **1e**; identifiziert durch Misch-Schmp.

³¹⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1969).

³²⁾ P. Karrer und J. Schukri, Helv. chim. Acta **28**, 820 (1945).

Diphenylphosphinyl-acetyl-diazomethan (3f): Zur Suspension von 2.2 g (20 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 5.2 g (20 mMol) *Diphenylphosphinyl-acetyl-methan (1f)*. Bei 5° tropft man unter Rühren 3.9 g (20 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*³¹⁾ in 30 ccm absol. Benzol innerhalb 30 Min. zu, rührt 3 Stdn. bei Raumtemp. und versetzt die nunmehr rotbraune Suspension mit 50 ccm Wasser. Die wäbr. Phase wird dreimal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt und liefert nach Ansäuern in fast quantitativer Ausb. *p-Toluolsulfonsäureamid*. Die vereinigten Benzolphasen werden mit 50 ccm 2.5proz. Natronlauge gewaschen und das Lösungsmittel nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. entfernt. Das verbleibende orangefarbene Öl (5.5 g) kristallisiert beim Anreiben mit Äther; nach Lösen in Tetrachlorkohlenstoff und Reinigen mit Aktivkohle wird die Diazoverbindung mit Petroläther (60–90°) ausgefällt. Ausb. 2.5 g (44%) Rohprodukt vom Schmp. 78–80°. Aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther (60–90°) farblose Kristalle vom Schmp. 83–85°.

$C_{15}H_{13}N_2O_2P$ (284.3) Ber. C 63.38 H 4.61 N 9.86 Gef. C 62.7 H 4.44 N 9.6

Diphenylphosphinyl-äthoxycarbonyl-diazomethan (3g): 11.5 g (40 mMol) *Diphenylphosphinyl-äthoxycarbonyl-methan (1g)* und 4.5 g (40 mMol) *Kalium-tert.-butylat* werden unter Stickstoff in 100 ccm Benzol/Tetrahydrofuran (4:1) 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Zur gelborangefarbenen Lösung tropft man bei 0° in 15 Min. 7.9 g (40 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*³¹⁾ in 20 ccm absol. Benzol und rührt 1 Stde. im Eisbad sowie 15 Stdn. bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **3f** (vorstehend). Aus der wäbr. alkalischen Phase erhält man beim Ansäuern 5.5 g (80%) rohes *p-Toluolsulfonsäureamid* vom Schmp. 123–128°. Die Benzolphase liefert ein langsam kristallisierendes gelbes Öl. Aus Diisopropyläther (100 ccm) erhält man 7.2 g (57%) **3g** in Form hellgelber Kristalle vom Schmp. 99–100° (Lit.¹²⁾: 104°).

$C_{16}H_{15}N_2O_3P$ (314.3) Ber. C 61.14 H 4.82 N 8.91 Gef. C 60.8 H 4.77 N 9.0

Diphenylphosphinyl-carbamoyl-diazomethan (4): 6.7 g (60 mMol) *Kalium-tert.-butylat* und 10.4 g (40 mMol) *Diphenylphosphinyl-carbamoyl-methan (1h)* werden unter Stickstoff in 100 ccm absol. Benzol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Zu der gelblichen Suspension tropft man unter Rühren bei 5–10° 7.9 g (40 mMol) *p-Toluolsulfonsäureazid*³¹⁾ in 50 ccm absol. Benzol und rührt 2 Stdn. im Eisbad sowie 2 Tage bei Raumtemp. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser wird die wäbr. Phase dreimal mit je 50 ccm Benzol extrahiert; die vereinigten Benzolphasen werden noch zweimal mit je 50 ccm 5proz. Kalilauge gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 1.6 g (20%) nicht umgesetztes *p-Toluolsulfonsäureazid* (IR-Vergleich). Aus der wäbr. Phase erhält man beim Ansäuern mit Salzsäure 10.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 148–150°, die im wesentlichen aus **5** und etwas *p-Toluolsulfonsäureamid* bestanden (dünnschichtchromatographisch auf der DC-Fertigplatte Merck F₂₅₄ mit Essigsäure-äthylester). Man erhitzt das Substanzgemisch in 25 ccm Dimethylformamid 1 Min. zum Sieden und versetzt die gelbe Lösung mit 100 ccm Wasser. Beim Abkühlen und Anreiben erhält man 5.2 g (46%) rohes **4** vom Zers.-P. 155–160°. Aus Essigsäure-äthylester gelbstichige Kristalle vom Zers.-P. 174°.

$C_{14}H_{12}N_3O_2P$ (285.2) Ber. C 58.95 H 4.24 N 14.73 Gef. C 58.2 H 4.16 N 14.6

5-Hydroxy-4-diphenylphosphinyl-1.2.3-triazol (5): 0.57 g **4** werden mit 0.20 g *Kalium* in 10 ccm *Äthanol* 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser wird mit konz. Salzsäure angesäuert, auf –15° gekühlt und nach Absaugen gut mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.40 g (70%) **5**; aus Äthanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 177–178°.

$C_{14}H_{12}N_3O_2P$ (285.2) Ber. C 58.95 H 4.24 N 14.73 Gef. C 58.0 H 4.15 N 14.6

Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan und Diphenylphosphinyl-*r*-triazolo[3.4-*a*]pyridin

Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (**11**): Zu der aus 2.8 g (0.4 g-Atom) *Lithium* und 31.4 g (0.2 Mol) *Brombenzol* in 480 ccm absol. Äther/absol. 1.2-Dimethoxy-äthan (1:1) bereiteten Lösung von *Phenyllithium* gibt man unter Stickstoff und bei Rühren 58.4 g (0.2 Mol) *Diphenylphosphinyl-phenyl-methan* (**8**)³³. Man rührt 1.5 Stdn. bei Raumtemp., läßt unter Kühlen im Eisbad 39.4 g (0.2 Mol) *p-Toluolsulfonsäureazid*³¹) in 80 ccm Äther zuffließen und entfernt das Lösungsmittel nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. Der Rückstand wird mit 200 ccm Wasser verrührt, dreimal mit je 250 ccm Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 200 ccm 5proz. Kalilauge sowie mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein leicht orangefarbenes Gemisch der Ausgangsverbindungen und von **11**, das durch Chromatographie an Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) aufgetrennt wird. Man eluiert zunächst das *p*-Toluolsulfonsäureazid mit Petroläther (60–90°) und dann die Diazoverbindung mit Methylenchlorid. Ausb. 30%. Größere Mengen **11** lassen sich am schnellsten durch fraktionierte Kristallisation rein darstellen: Das Substanzgemisch liefert aus 150 ccm Äthanol nach Kristallisation bei Raumtemp. 17.7 g rohes **11**; aus dem eingedampften Filtrat erhält man mit 60 ccm Äthanol 11.4 g rohes **8**. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 4.1 g **11** auf analoge Art gewinnen. Die vereinigten Fraktionen der rohen Diazoverbindung liefern nach Umkristallisieren aus Äthanol (Einengen der Lösung!) ca. 16 g (25%) reines orangefarbenes **11** vom Zers.-P. 155–156° (Lit.¹²); 160°).

C₁₉H₁₅N₂OP (318.3) Ber. C 71.69 H 4.75 N 8.80 Gef. C 71.7 H 4.63 N 8.6

5-Diphenylphosphinyl-5-phenyl-3-acetyl-Δ²-pyrazolin (**12**): 0.5 g **11** und 5 ccm *Methyl-vinylketon* werden 1 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Kristallbrei entsteht. Nach Zusatz von 5 ccm Äthanol wird im Eisbad gekühlt und abgesaugt. Ausb. 0.54 g (89%); Lösen in warmem Dimethylformamid und Zusatz von etwas Wasser liefert farblose Kriställchen vom Schmp. 142°.

C₂₃H₂₁N₂O₂P (388.4) Ber. C 71.12 H 5.45 N 7.21 Gef. C 71.0 H 5.33 N 7.1

Diphenyl-[α-acetoxy-benzyl]-phosphinoxid (**9a**): 1.0 g **11** wird mit 10 ccm *Eisessig* übergossen, wobei es langsam unter Stickstoffentwicklung in Lösung geht. Nach 30 Min. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand nach Aufnehmen in 5 ccm Äthanol abgesaugt. Ausb. 0.80 g (73%) **9a** vom Schmp. 169–170°. Aus Äthanol, dem man nach Lösen der Substanz etwas Wasser zusetzt, farblose Kristalle vom Schmp. 172–173° (Lit.⁴); 175°.

IR (KBr): CO 1751, *P*-Phenyl 1443, PO 1199/cm.

C₂₁H₁₉O₃P (350.4) Ber. C 71.98 H 5.47 Gef. C 71.8 H 5.38

Diphenyl-[α-chlor-benzyl]-phosphinoxid (**9b**): 0.5 g gepulvertes **11** werden mit 10 ccm konz. *Salzsäure* bis zum Verschwinden der orangefarbenen Farbe unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Absaugen erhält man 0.50 g (97%) rohes **9b** vom Schmp. 189–192°. Aus Äthanol, dem man nach Lösen etwas Wasser zusetzt, farblose Kristalle vom Schmp. 199–200°. IR (KBr): CH (tertiär, nicht arom.) 2941, *P*-Phenyl 1445, PO (aufgespalten) 1196, 1186/cm.

C₁₉H₁₆ClOP (326.8) Ber. C 69.82 H 5.09 Gef. C 69.8 H 4.99

Diphenyl-[α-hydroxymethylen-benzyl]-phosphinoxid (**10**): 11.7 g (40 mMol) *Diphenylbenzyl-phosphinoxid* (**8**)³³ werden unter Stickstoff mit 6.7 g (60 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 150 ccm absol. Benzol 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf 5° tropfenweise mit 4.0 g (67 mMol) *Ameisensäure-methylester* in 25 ccm absol. Benzol während ca. 30 Min. versetzt. Man rührt 15 Stdn. bei Raumtemp., gibt 100 ccm Wasser zur dann farb-

³³) *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. L. Horner, H. Hoffmann und H.-G. Wippel) D. A. S. 1044813, C. 1959, 12057.

losen Suspension, schüttelt die organische Phase zweimal mit je 50 ccm 10proz. Kalilauge aus und wäscht die vereinigten wäbr. Phasen zweimal mit je 50 ccm Benzol. Aus ihnen erhält man durch vorsichtiges Ansäuern mit 6*n* *HCl* unter Kühlen 9.4 g (71 %) **10** vom Schmp. 216–219°. Aus Dioxan farblose Kristalle vom Schmp. 222–224°.

$C_{20}H_{17}O_2P \cdot 0.5 H_2O$ (329.3) Ber. C 72.95 H 5.51 Gef. C 73.4 H 5.54

Nach Trocknen bei 100°/0.1 Torr (24 Stdn.) liefert das Produkt die folgende Analyse:

$C_{20}H_{17}O_2P$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.35 Gef. C 73.9 H 5.23

4 (bzw. 5)-Phenyl-1,2,3-triazol (**15**): Zur Suspension von 3.2 g (10 mMol) **10** in 100 ccm Acetonitril/2.55 g (30 mMol) *Piperidin* tropft man bei Raumtemp. 2.0 g (10 mMol) *p*-Toluolsulfonsäureazid³¹⁾ in 10 ccm Acetonitril. Unter geringer Erwärmung entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich nach einigen Min. farblose Kristalle abscheiden. Nach 20 Stdn. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 50 ccm 5proz. Natronlauge behandelt und das gesamte Gemisch zweimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organ. Phase wird noch zweimal mit je 25 ccm 5proz. Natronlauge gewaschen; sie enthält noch die beiden Ausgangsverbindungen. Die vereinigten wäbr. alkalischen Phasen liefern beim Ansäuern mit *Salzsäure* 1.1 g eines Substanzgemisches von **15** und Diphenylphosphinsäure; aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen noch 70 mg reines **15**. Obiges Gemisch wird mit 10 ccm Aceton verrührt, abgesaugt und zweimal mit 10 ccm des gleichen Lösungsmittels gewaschen. Es verbleiben 0.83 g (38 %) rohe *Diphenylphosphinsäure* vom Schmp. 190–192°; aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 194–196°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe³³⁾ überein. Das Aceton-Filtrat liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 0.26 g rohes **15** vom Schmp. 140–145°. Gesamtausb. 0.33 g (23 %); aus Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 147–148°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer Vergleichsprobe³⁴⁾ überein.

3-Diphenylphosphinyl-*v*-triazolo[3,4-*a*]pyridin (**18**): Zu der aus 0.14 g (20 mg-Atom) *Lithium* und 1.57 g (10 mMol) *Brombenzol* bereiteten Lösung von *Phenyllithium* in 75 ccm absol. Äther gibt man unter Stickstoff 2.95 g (10 mMol) *Diphenylphosphinyl-pyridyl-(2)-methan* (**16**)³⁵⁾ und erhitzt 10 Min. unter Rückfluß. Nach Kühlen im Eisbad tropft man 1.97 g (10 mMol) *p*-Toluolsulfonsäureazid³¹⁾ in 25 ccm absol. Äther innerhalb 15 Min. zur gelben Suspension und rührt 1 Stde. bei 0° sowie 3 Stdn. bei Raumtemp. Die fast farblose Suspension wird wie bei der Herstellung von **3a–d** (s. S. 2225) aufgearbeitet. Die wäbr. Phase liefert beim Ansäuern 0.60 g (35 %) *p*-Toluolsulfonsäureamid vom Schmp. 135–137°. Aus der Methylenchloridphase erhält man ein bräunliches Harz, das bei wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–90°) (1:1) 0.20 g (6 %) analysenreines farbloses **18** vom Schmp. 169–170° liefert. UV (Methanol): λ_{\max} 273 und 281 m μ (aufgespalten) ($\epsilon = 10700$); Schulter 268 (9000).

$C_{18}H_{14}N_3OP$ (319.3) Ber. C 67.71 H 4.42 N 13.16 Gef. C 67.0 H 4.43 N 12.8

Versuche zur Herstellung von Diphenylphosphinyl-diazomethan und Diphenylphosphinyl-cyan-diazomethan

[β -Äthoxy-vinyl]-diphenyl-phosphinoxid (**20**): 23.0 g (0.1 Mol) *Diphenylphosphinigsäure-äthylester*²⁹⁾ und 19.7 g (0.1 Mol) *Bromacetaldehyd-diäthylacetal*³⁶⁾ werden unter Stickstoff

³⁴⁾ *M. Ruccia*, Ann. Chimie **50**, 1363 (1960), C. A. **55**, 8394 a (1961).

³⁵⁾ Wurde von uns durch Michaelis-Arbusow-Reaktion vollkommen analog **1a** hergestellt (s. I. c.²⁴⁾). Ausb. 60 %; aus Benzol/Petroläther (60–90°) farblose Kristalle vom Schmp. 132°. *E. Maruszewska-Wieczorkowska* und *J. Michalski* (Roczniki Chem. **38**, 625 (1964), C. A. **61**, 10703 a (1964)) geben für das durch Michaelis-Becker-Reaktion erhaltene **18** den Schmp. 133–134° an.

³⁶⁾ *S. M. McElvain* und *D. Kundiger*, Org. Syntheses, Coll. Vol. **3**, 123 (1955).

auf 160° erhitzt, wobei die Reaktion unter spontaner Temperaturerhöhung auf 180–190° einsetzt. Nach deren Abklingen hält man weitere 10 Min. bei 190–200°, bringt den nach Abkühlen größtenteils erstarrten Kolbeninhalt auf die Nutsche und wäscht mit Petroläther (60 bis 90°) aus. Zweimaliges Suspendieren in je 25 ccm Äther liefert nach Absaugen und Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel 8.1 g (30%) rohes **20** vom Schmp. 128°. Aus Benzol/Petroläther (60–90°) (1:1) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 140–141°. (Die Mutterlauge des Rohproduktes, die mindestens aus drei Verbindungen besteht, wurde nicht aufgearbeitet.)

$C_{16}H_{17}O_2P$ (272.3) Ber. C 70.58 H 6.29 Gef. C 70.3 H 6.23

Diphenylphosphinyl-cyan-methan (**22**): Zu 23.0 g (0.1 Mol) unter Stickstoff auf 100° erhitztem *Diphenylphosphinigsäure-äthylester*²⁹⁾ tropft man langsam bei der gleichen Temp. 15.0 g (0.2 Mol) *Chloracetonitril*, wobei nach einigen Min. eine heftige Reaktion mit Temperaturanstieg bis 160° eintritt. Anschließend hält man noch 1 Stde. bei 110–120°, kühlt ab, pulverisiert die erstarrte Schmelze und wäscht sie auf der Nutsche gut mit Petroläther (60 bis 90°). Ausb. 23.3 g (97%) rohes **22** vom Schmp. 143–148°. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 151–152°.

$C_{14}H_{12}NOP$ (241.2) Ber. C 69.70 H 5.01 N 5.81 Gef. C 69.6 H 4.92 N 5.8

Diphenylphosphinsäure-p-toluolsulfonsäureamid (**24**): 4.8 g (20 mMol) **22** werden mit 2.2 g (20 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 80 ccm absol. Benzol 5 Min. unter Rückfluß erhitzt und bei 5° tropfenweise unter Rühren während 30 Min. mit 3.9 g (20 mMol) *p-Toluolsulfonsäure-azid*³¹⁾ in 20 ccm Benzol versetzt. Nach 4 Stdn. wird analog **3f** (s. S. 2226) aufgearbeitet. Die Benzolphase liefert 1.0 g orangefarbenes Öl, das hauptsächlich aus *p*-Toluolsulfonsäureazid besteht (IR-Spektrum); sie enthält kein Diazoacetonitril (vergleichende Dünnschichtchromatographie mit authent. Probe³⁷⁾). Extrahiert man die wäßr. Phase mehrmals mit Methylenchlorid, so läßt sich auch in diesem kein Diazoacetonitril nachweisen. Sie liefert nach Ansäuern mit 6 *n* *HCl* (Gasentwicklung, HCN-Geruch) braune Kristalle, aus denen man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1) unter Zusatz von Aktivkohle 1.1 g (15%) reines farbloses **24** vom Schmp. 215–217° (Lit.³⁸⁾: 217–218°) erhält.

$C_{19}H_{18}NO_3PS$ (371.4) Ber. C 61.44 H 4.88 N 3.77 Gef. C 60.7 H 4.82 N 3.7

³⁷⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 523, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

³⁸⁾ H. Bock und W. Wiegräbe, Chem. Ber. **99**, 1068 (1966).