

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXIII<sup>1)</sup>Herstellung von  $\alpha$ -Diazophosphinsäureestern

Utz Felcht und Manfred Regitz\*

Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern,  
D-6750 Kaiserslautern, Pfaffenbergstr., Postfach 3049

Eingegangen am 27. November 1974

$\alpha$ -Diazophosphinsäureester werden auf verschiedenen Wegen hergestellt: Durch Bamford-Stevens-Reaktion werden **4a–h**, durch Diazogruppen-Übertragung **6a–d** und durch Amin-diazotierung schließlich wird **10**, die Stammverbindung dieser Reihe, erhalten. In allen Fällen werden die Ausgangsverbindungen (**1a–e, h; 3f, g; 5a–d** und **9**) durch Michaelis-Arbusov-Reaktion aus Dimethoxyphenylphosphin und entsprechenden Halogenverbindungen aufgebaut. Der Diazomethylphosphinsäureester **10** addiert sich an Carbonylverbindungen zu den Diazoaldolen **12a–c**. Mit Silberoxid wird **10** zum Silbersalz **13** metalliert, das mit  $S_N1$ -aktiven Halogeniden zu **4f** und **g** alkyliert werden kann.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXIII<sup>1)</sup>Synthesis of  $\alpha$ -Diazophosphinic esters

$\alpha$ -Diazophosphinic esters are synthesized by different ways: The diazo compounds **4a–h** are obtained by Bamford-Stevens-reaction, **6a–d** by diazo group transfer and **10** finally, the basis compound of this series, by amine diazotization. In all cases the starting materials (**1a–e, h; 3f, g; 5a–d** and **9**) are received from dimethoxyphenylphosphine and corresponding halogen compounds by Michaelis-Arbusov-reaction. The diazomethylphosphinic ester **10** adds to carbonyl compounds forming the diazoaldoles **12a–c**. With silver oxide **10** is metalated to the silver salt **13**, which may be alkylated with  $S_N1$ -active halides yielding **4f** and **g**.

Im Hinblick auf die erhebliche Bedeutung von Diazocarbonylverbindungen in der präparativen organischen Chemie haben wir vor einigen Jahren begonnen, Phosphoryldiazoalkane zu synthetisieren<sup>2)</sup> und ihre Carbenreaktionen zu studieren<sup>3)</sup>. In Fortführung dieser Untersuchungen berichten wir über die Herstellung von Diazophosphinsäureestern  $(R^1)(R^2O)P(O)CN_2R^3$ , die zwischen die bereits bekannten Diazophosphinoxide  $(R^1)_2P(O)CN_2R^2$ <sup>4)</sup> und Diazophosphonsäureester  $(R^1O)_2P(O)CN_2R^2$ <sup>5)</sup> einzuordnen sind. Bisher sind lediglich zwei Vertreter dieser Stoffklasse durch Bamford-Stevens-Reaktion erhalten worden:  $(p-X-C_6H_4)(C_2H_5O)P(O)CN_2C_6H_5$  mit  $X = CH_3$  bzw.  $Cl$ <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> XXII. Mittteil.: G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. 107, 2513 (1974).

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: M. Regitz, Synthesis 1972, 351.

<sup>3)</sup> Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. 87, 259 (1975).

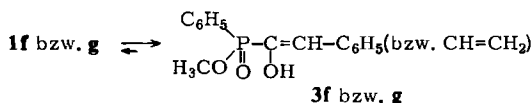
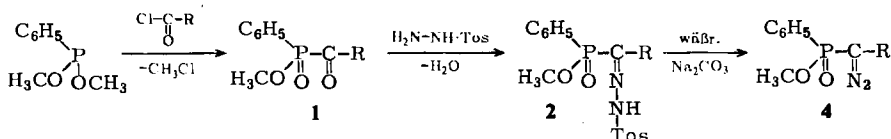
<sup>4)</sup> M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969).

<sup>5)</sup> M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).

<sup>6)</sup> W. Jugelt, W. Lamm und F. Pragst, J. Prakt. Chem. 314, 193 (1972).

### Bamford-Stevens-Reaktion

Die gleiche Methode zogen wir zunächst zur Herstellung zahlreicher  $\alpha$ -Diazophosphinsäureester heran. Voraussetzung ist allerdings die erfolgreiche Synthese der  $\alpha$ -Oxophosphinsäureester **1** aus Dimethoxyphenylphosphin und Carbonsäurechloriden durch Michaelis-Arbusov-Reaktion<sup>7)</sup>. Für **1b–d** eignet sich die von *Razumov* und *Gazizov*<sup>8)</sup> beschriebene Technik, bei der man ohne Lösungsmittel arbeitet und das bei der Umsetzung gebildete Methylchlorid unter vermindertem Druck destillativ entfernt<sup>9)</sup>. So verhindert man die durch das Alkylhalogenid katalysierte Isomerisierung von Dimethoxyphenylphosphin zu Methylphenylphosphinsäure-methylester (**1**, CH<sub>3</sub> statt CO–R), die der Michaelis-Arbusov-Reaktion im Wege steht. Die  $\alpha$ -Oxophosphinsäureester **1f–h** sind nach dieser Variante nicht zugänglich; sie wurden in Äther um 0°C erhalten, wobei **1f** und **g** in Form der tautomeren Enole **3f** und **g** ausfallen.



1-4	a	b	c	d
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -(4)

1-4	e	f	g	h
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Beide zeigen anstelle der Carbonylbande OH-Absorptionen im IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s. S. 2046). Mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung geben **3f** und **g** dunkelblaue Farbreaktionen.

In [D<sub>6</sub>]DMSO steht **3g** im Gleichgewicht mit der tautomeren Ketoform **1g**; durch Integrationsvergleich der beiden OCH<sub>3</sub>-Dubletts ergibt sich ein 60:40-Verhältnis. Für **3f** dagegen gibt das NMR-Spektrum im gleichen Solvens keinerlei Hinweis auf einen Gleichgewichtsanteil an **1f**. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Styrylgruppierung als Konjugationspartner das Enol zusätzlich stabilisiert.

Alle anderen Michaelis-Arbusov-Produkte (**1a–e** und **h**) zeigen CO-Frequenzen im IR-Spektrum zwischen 1640 und 1700 cm<sup>-1</sup> sowie die typischen Dubletts der Ester-methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\tau = 6.1–6.4$  ppm mit einer P/H-Kopplung von 10–12 Hz (s. experimenteller Teil).

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

<sup>8)</sup> *A. Razumov* und *M. B. Gazizov*, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 2738 (1967) [*C. A.* **69**, 19263j (1968)].

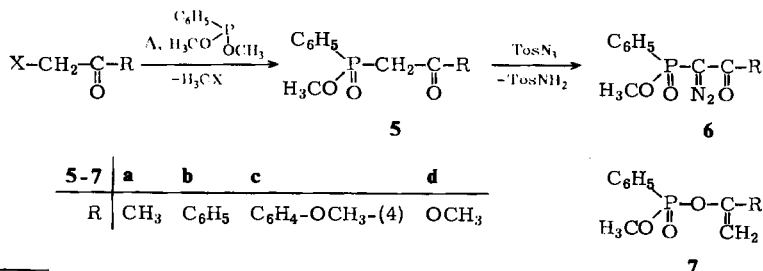
<sup>9)</sup> **1a** und **e** sind auf diesem Wege bereits synthetisiert worden<sup>8)</sup>.

Kondensation der Ketone **1a–e** und **h** (Methanol/Salzsäure bei 0°C) und der Enole **3f** und **g** (Erhitzen in Äthanol) mit *p*-Toluolsulfonhydrazid liefert die Tosylhydrazone **2a–h**. Hierbei fallen **2a–d, f** und **h** als *anti*-Isomere, **2e** und **g** dagegen als *syn*-Isomere an; als Bezugsgruppe gilt der Phosphorylrest<sup>10)</sup>. Das Auftreten beider Isomere nebeneinander wie bei den Tosylhydrazonen von  $\alpha$ -Oxophosphonsäureestern<sup>5)</sup> wurde hier nicht beobachtet. Ein sicheres Kriterium für die Konfigurationszuordnung an der C=N-Doppelbindung ist die Lage des NH-Signals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Bei allen *anti*-Isomeren erfährt dieses beim Verdünnen von 40 auf 10% eine Hochfeldverschiebung von 0.3 bis 0.5 ppm, die als Abschwächung einer intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindung gedeutet wird. Bei den *syn*-Isomeren dagegen ist die chemische Verschiebung der NH-Gruppe, wie es die intramolekulare Chelatisierung mit dem Phosphorylrest verlangt, konzentrationsunabhängig; zudem erscheint der chelatisierte Wasserstoff bei tieferem Feld (s. experimenteller Teil).

Die Bamford-Stevens-Reaktion der Tosylhydrazone spielt sich im Zweiphasensystem Wasser/Methylenchlorid (**2a–e** und **g**) bzw. Wasser/Äther (**2f** und **h**) ab und liefert die  $\alpha$ -Diazophosphinsäureester **4a–h** in Ausbeuten von 34–83%. Im IR-Spektrum zeigen sie die Diazovalenzschwingung bei 2080–2090 cm<sup>-1</sup>. Auffallend ist die geringe Stabilität von **4f–h**, die deren Reinigung außerordentlich erschwert. Die  $\alpha$ -Diazophosphinsäureester **4f** und **g** wurden auch unabhängig durch Alkylierung von Phenyl(silberdiazomethyl)-phosphinsäure-methylester (**13**) synthetisiert (s. S. 2045).

### Diazgruppen-Übertragung

Zur Herstellung der  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -oxophosphinsäureester **6a–d** wurde, wie für entsprechende Phosphinoxide<sup>4)</sup> und Phosphonsäureester<sup>5)</sup> bereits bekannt, die Diazgruppen-Übertragung<sup>11)</sup> auf die Methylenverbindungen **5a–d** herangezogen. Letztere sind wieder durch Michaelis-Arbusov-Reaktion<sup>7)</sup> aus  $\alpha$ -Halogenacetylverbindungen und Dimethoxyphenylphosphin zugänglich. In Anlehnung an neuere Untersuchungen<sup>12, 13)</sup>, nach denen die Michaelis-Arbusov-Reaktion durch polare aprotische Solventien, hohe Temperatur und große Konzentration der Reaktionspartner begünstigt wird, wurden **5a–c** in siedendem Acetonitril hergestellt. Die konkurrierende Perkov-Reaktion, die zu den Benzolphosphonsäureestern **7** führt, wird unter diesen Bedingungen weitgehend (**5a**)



<sup>10)</sup> S. hierzu E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 386, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

<sup>11)</sup> Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 733 (1967).

<sup>12)</sup> J. Borowitz und R. Crouch, Phosphorus 2, 209 (1973).

<sup>13)</sup> G. Aksnes und D. Aksnes, Acta Chem. Scand. 18, 38 (1964).

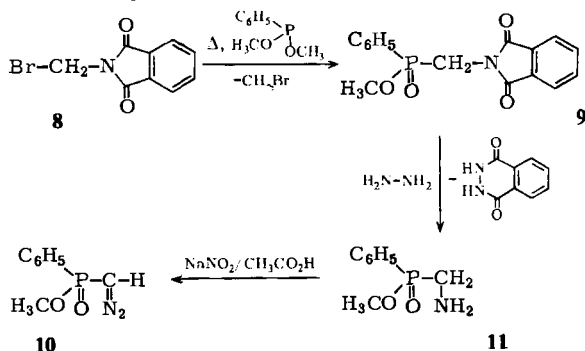
oder aber völlig unterdrückt (**5b** und **c**); zudem wird die Ausbeute an dem bereits auf gleichem Wege synthetisierten **5a**<sup>14)</sup> wesentlich erhöht. Während für **5a** – **c**  $\alpha$ -Bromketone verwendet wurden, war die Michaelis-Arbusov-Reaktion für **5d** auch mit dem reaktions-trägeren Chloressigsäure-methylester erfolgreich, wenn sie bei 160–170°C ausgeführt wurde.

Alle Methylenverbindungen zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) neben den Dubletts der Estermethylprotonen ( $\tau = 6.25$ – $6.37$  ppm mit <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.0–11.5 Hz) noch das aufgespaltene Signal der Methylengruppe bei  $\tau = 6.21$ – $6.85$  ppm mit einer P/H-Kopplung von 17–19 Hz. Carbonylfrequenzen im Bereich von 1660–1745 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum stützen ebenfalls die vorgesehene Struktur.

Der Diazogruppen-Übertragung<sup>11)</sup> mit Tosylazid geht die Umwandlung der Methylenverbindungen **5a**–**d** in deren Carbanionen voraus. Sie erfolgt mit Kalium-*tert*-butylat in Benzol/Tetrahydrofuran (5:1). Die so erhaltenen  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -oxophosphinsäureester **6a**–**d** zeigen Diazoabsorption im IR-Bereich von 2115–2130 cm<sup>-1</sup>; für die Verschiebung zu höheren Frequenzen relativ zu **4** ist der Elektronenakzeptorcharakter der Carbonylgruppe verantwortlich. Als Konsequenz hiervon wird deren Absorption jeweils zu kleinerer Frequenz verschoben (s. experimenteller Teil sowie Lit.<sup>5)</sup>).

### Amindiazotierung

Da sowohl (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (**10**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> statt OCH<sub>3</sub>)<sup>15,16)</sup> als auch Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (**10**, OCH<sub>3</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>17)</sup> durch Amindiazotierung zugänglich sind, wurde dieser Weg auch für (Diazomethyl)phenylphosphinsäure-methylester (**10**) gewählt. Unter Berücksichtigung der Erfahrungen bei der Herstellung von **5** durch Michaelis-Arbusov-Reaktion (s. vorhergehenden Abschnitt) wurde die Synthese des (Phthalimidomethyl)phosphinsäureesters **9** aus *N*-(Brommethyl)-phthalimid und Dimethoxyphenylphosphin<sup>18)</sup> verbessert. Spaltung mit Hydrazin führt zum  $\alpha$ -Aminophosphinsäureester **11**, der unter Verzicht auf Isolierung mit Natriumnitrit in Wasser/Methylenchlorid zum (Diazomethyl)phenylphosphinsäure-methylester (**10**) diazotiert wurde.



<sup>14)</sup> A. Pudovik und V. Averyanova, J. Gen. Chem. URSS **26**, 1605 (1956) [C. A. **51**, 6506d (1957)].

<sup>15)</sup> N. Kreutzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, Angew. Chem. **77**, 1138 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 1078 (1965).

<sup>16)</sup> M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschutz, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971).

<sup>17)</sup> D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, J. Org. Chem. **36**, 1384 (1971).

<sup>18)</sup> J. Popoff und L. Huber, J. Org. Chem. **28**, 2898 (1963).

Die zersetzliche Verbindung wurde im Wasserstrahlvakuum an Aluminiumoxid gereinigt und als Triphenylphosphazin charakterisiert. Ihre Struktur ist trotz analytischen Mangels spektroskopisch abgesichert (s. S.2052).

Herausgehoben sei lediglich der starke Lösungsmiteleinfluß auf die chemische Verschiebung des Diazomethyl-Dubletts (s. Tab. 1). Er ist Ausdruck hoher Protonenbeweglichkeit, von der präparativ bei den folgenden Aldoladditionen sowie der Silbersalzbildung noch Gebrauch gemacht wird.

Tab. 1. Lösungsmiteleinfluß auf die chemische Verschiebung des Diazomethylprotons von **10** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

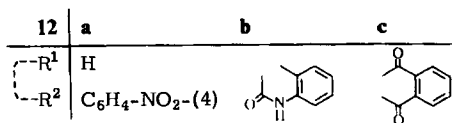
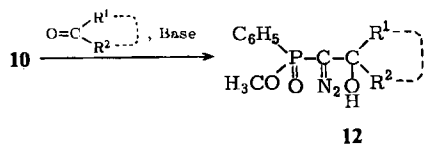
Lösungsmittel	$[\text{D}_6]$ DMSO	$[\text{D}_5]$ Pyridin	$[\text{D}_6]$ Aceton	$[\text{D}_3]$ Acetonitril	$\text{CDCl}_3$	$[\text{D}_6]$ Benzol
CH *) ( $\tau$ in ppm)	5.06	5.32	5.52	5.78	6.05	6.41

\*)  $^2J_{\text{P,H}}$  beträgt in allen Fällen 13.5 Hz.

### Aldoladdition

Die aldolartige Addition von Diazoessigsäure-äthylester an Alloxantetrahydrat ist lange bekannt<sup>19)</sup>. Diese Reaktion wurde in neuerer Zeit von *Eistert* und Mitarbeitern aufgegriffen und in ihrer Anwendungsbreite abgesteckt<sup>20)</sup>. Auch (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (**10**,  $\text{C}_6\text{H}_5$  statt  $\text{OCH}_3$ ) und Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (**10**,  $\text{OCH}_3$  statt  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) gehen den gleichen Reaktionstyp mit Aldehyden<sup>21)</sup> sowie Di- und Tricarbonylverbindungen<sup>22, 23)</sup> ein.

Modellreaktionen von **10** wurden durchgeführt mit 4-Nitrobenzaldehyd, 2,3-Dioxo-2,3-dihydroindol und 1,2,3-Trioxoindan, wobei einheitlich Diazoaldole (**12a-c**) entstanden. Die beiden erstgenannten Carbonylverbindungen setzen sich mit **10** nur bei Basenkatalyse um. Unsubstituierter Benzaldehyd mit weniger elektrophilem Carbonylkohlenstoff ist selbst bei Triäthylaminkatalyse nicht mehr additionsfähig. Erhaltung der Lactamcarbonylabsorption in **12b** ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) weist die 3-ständige CO-Gruppe als Reaktionszentrum aus.



<sup>19)</sup> H. Biltz und E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 (1924).

<sup>20)</sup> B. Eistert und O. Ganster, Chem. Ber. **104**, 78 (1971), sowie vorhergehende Arbeiten.

<sup>21)</sup> W. Disteldorf, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1974.

<sup>22)</sup> U. Eckstein, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1973.

<sup>23)</sup> M. Regitz, W. Disteldorf, U. Eckstein und B. Weber, Tetrahedron Lett. **1972**, 3979.

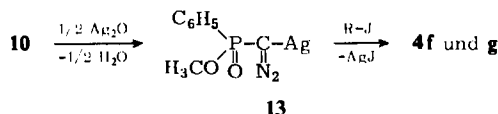
Im Falle des Triketons gibt es keinen Grund für die Annahme, daß die Alkylierung nicht durch die mittlere Carbonylgruppe erfolgt; deren hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen ist hinreichend bekannt<sup>24)</sup>.

Erhaltung der Diazoabsorption und Auftreten von OH-Banden im IR-Spektrum (KBr, 2090–2110 bzw. 3180–3250  $\text{cm}^{-1}$ ) sprechen ebenso wie die Elementarzusammensetzung für die Diazoaldol-Strukturen **12a–c**.

Unklar bleibt allerdings, warum **12b** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) jeweils zwei  $\text{POCH}_3$ -Dubletts ( $\tau = 6.24$  und  $6.46$ ) und NH-Signale ( $\tau = -0.18$  und  $-0.34$ ) aufweist. In der Intensität entspricht das bei tieferem Feld erscheinende NH-Signal dem Methylester-Dublett mit dem größeren  $\tau$ -Wert. Erwärmt man auf  $80^\circ\text{C}$ , so koaleszieren die NH-Signale, während sich das  $\text{POCH}_3$ -Dublett bei  $\tau = 6.24$  auf Kosten des anderen vergrößert. Zusätzlich beginnt die Dissoziation von **12b** in die Ausgangskomponenten. Beim Abkühlen erhält man das ursprüngliche Spektrum zurück. Sterische Rotationsbehinderung um die  $\alpha\text{-C/C}$ -Bindung der Seitenkette könnte die Ursache dieses Phänomens sein.

### Alkylierung von 13

Die zuvor erwähnte Protonbeweglichkeit von **10** wird durch die glatte Umsetzung mit Silberoxid in Methylenchlorid zum Silbersalz **13** bestätigt. Erwartungsgemäß wird dessen Diazovalenzschwingung gegenüber **10** langwellig verschoben<sup>16)</sup>.



Mit  $\text{S}_{\text{N}}1$ -aktiven Halogeniden wie Benzyl- und Allyljodid in Äther erhält man aus **13** die bereits durch Bamford-Stevens-Reaktion synthetisierten  $\alpha$ -Diazophosphinsäureester **4f** und **g**. Von  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen ist eine entsprechende Reaktion bekannt<sup>25)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn G. Haage und Herrn R. Schroer danken wir für die Aufnahme der Spektren und die Ausführung der Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. IR-Spektren: Beckman IR-20 A, NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard), Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV), UV-Spektren: Varian Techtron 635. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode<sup>26)</sup> durchgeführt. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel Merck GF<sub>254</sub> mit den für die Säulentrennung angegebenen Fließmitteln kontrolliert.

<sup>24)</sup> M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690**, 125 (1965).

<sup>25)</sup> U. Schöllkopf und N. Rieber, Chem. Ber. **102**, 488 (1969).

<sup>26)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

**Bamford-Stevens-Reaktion**

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der  $\alpha$ -Oxophosphinsäureester 1b–d:* Zu 0.33 mol Carbonsäurechlorid tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren bei 20–30°C und 80–100 Torr 51.0 g (0.30 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27)</sup> und hält noch 1 h bei 40–50°C. Bei gleicher Temperatur entfernt man überschüssiges Carbonsäurechlorid i. Vak. (ca. 0.1 Torr), nimmt den öligen Rückstand in warmem Äther auf, reibt zur Kristallisation an und beläßt 10–15 h bei –20°C. Absaugen und Waschen mit kaltem Äther liefert die  $\alpha$ -Oxophosphinsäureester 1b–d.

(4-Chlorbenzoyl)phenylphosphinsäure-methylester (1b): Ausb. 63.7 g (72%); aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 74°C. – IR (KBr): 1660 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1220, 1235 (PO-Bereich), 1020 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 6.12 (d, *J* = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClO<sub>3</sub>P (294.7) Ber. C 57.06 H 4.15 Gef. C 56.7 H 4.14

Phenyl(*p*-toluoyl)phosphinsäure-methylester (1c): Ausb. 69.0 g (83%); aus Cyclohexan farblose Kristalle vom Schmp. 95°C. – IR (KBr): 1655 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1240, 1222 (PO-Bereich), 1025 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 6.12 (d, *J* = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.62 (s, CH<sub>3</sub>-Aryl).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P (274.3) Ber. C 65.69 H 5.51 Gef. C 65.2 H 5.51

(*p*-Anisoyl)phenylphosphinsäure-methylester (1d): Ausb. 68.3 g (78%); aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 60°C. – IR (KBr): 1640 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1230, 1280 (PO-Bereich), 1025 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 6.14 (d, *J* = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 6.20 (s, CH<sub>3</sub>O-Aryl).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P (290.3) Ber. C 62.07 H 5.21 Gef. C 61.5 H 5.22

( $\alpha$ -Hydroxystyryl)phenylphosphinsäure-methylester (3f): Zu der Lösung von 68.0 g (0.44 mol) Phenylessigsäurechlorid in 400 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Stickstoff und bei magnetischem Rühren im Eis/Kochsalz-Bad 68.0 g (0.40 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27)</sup> so zu, daß sich die Temperatur zwischen –5 und +5°C bewegt. Das bereits während der Reaktion abgeschiedene 3f wird nach 2 h Rühren bei Raumtemp. abgesaugt und mit viel Äther gewaschen. Ausb. 104.1 g (95%); aus Chloroform/Äther (wasserfrei) farbloses Kristallpulver vom Zers.-P. 144°C. – IR (KBr): 3020 (OH, breit), 1595 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1170 (PO), 1030, 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\tau$  = 0.66 (s, breit, OH), 3.70 (d, *J* = 11 Hz, CH-olefin.), 6.28 (d, *J* = 10.0 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P (274.3) Ber. C 65.69 H 5.51 Gef. C 65.7 H 5.51

(1-Hydroxy-1,3-butadienyl)phenylphosphinsäure-methylester (3g): Aus 11.6 g (0.11 mol) 3-Butensäurechlorid in 150 ml wasserfreiem Äther und 17.0 g (0.10 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27)</sup> erhält man analog 3f 19.1 g (85%) 3g in farblosen Kristallen. Analysenrein mit Zers.-P. 97–98°C erhält man es durch Digerieren mit kaltem Äther (beim Erwärmen tritt Zersetzung ein). – IR (KBr): 3060 (OH, breit), 1630, 1590 (C=C), 1439 (P–Phenyl), 1170 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO), Isomerenmischung von 1g und 3g; 1g:  $\tau$  = 6.46 (d, *J* = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), CH<sub>2</sub>-aliph. liegt als unstrukturiertes Multiplett unter den OCH<sub>3</sub>-Signalen beider Isomeren; 3g:  $\tau$  = 0.64 (s, OH, breit), 6.34 (d, *J* = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester); das Verhältnis 3g : 1g ist etwa 60 : 40.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P (224.2) Ber. C 58.93 H 5.84 Gef. C 58.7 H 5.86

(3-Methylcrotonoyl)phenylphosphinsäure-methylester (1h): Zu 35.6 g (0.3 mol) 3-Methylcrotonoylchlorid<sup>28)</sup> in 300 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Stickstoff und magnetischem Rühren im Eisbad 51.0 g (0.3 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27)</sup> so zu, daß die Temperatur +5°C nicht

<sup>27)</sup> H. J. Harwood und D. W. Grisley, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 423 (1960).

<sup>28)</sup> H. Staudinger und E. Ott, Ber. Deut. Chem. Ges. **44**, 1636 (1911).

überschreitet. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp., erhitzt 15 min unter Rückfluß, dampft bei 30°C/12 Torr ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr bei 1 Torr/160°C Ofentemp. Ausb. 44.2 g (62%) gelbes, öliges **1h**. Redestillation liefert eine analysenreine Probe vom Sdp. 125–130°C/0.09 Torr. – IR (Film): 1660 (CO), 1600 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1240 (PO), 1030, 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.10 (m, CH-olefin.), 6.19 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.82 (d, J = 1.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Vinyl), 8.02 (d, J = 1.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Vinyl).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P (238.2) Ber. C 60.50 H 6.35 Gef. C 59.7 H 6.42

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Tosylhydrazone 2a–e und h:* Die Lösung von 0.1 mol α-Oxophosphinsäureester **1a–e** und **h** und 18.6 g (0.1 mol) *p*-Toluolsulfonohydrazid<sup>29</sup> in 200 ml Methanol wird bei 0°C mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und 12 h bei gleicher Temperatur gerührt. Absaugen und Waschen mit eiskaltem Methanol liefert die Tosylhydrazone **2a–e** und **h**.

*Phenyl(anti-tosylhydrazonobenzyl)phosphinsäure-methylester (2a):* Ausb. 36.4 g (85%); aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 88°C (nach Entfernen von mitkristallisierendem Methanol bei 70°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 3000 (NH, breit), 1440 (P–Phenyl), 1350, 1310, 1170, 1130 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1220 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20proz.): τ = 1.36 (s, NH, breit), 6.34 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.60 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (428.4) Ber. C 58.87 H 4.94 N 6.54 Gef. C 59.1 H 4.89 N 6.4

*[4-Chlor(anti-tosylhydrazonobenzyl)]phenylphosphinsäure-methylester (2b):* Ausb. 33.3 g (72%); aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 112°C (nach Trocknen bei 60°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 2960 (NH, breit), 1445 (P–Phenyl), 1355, 1310, 1175, 1130 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1220 (PO), 1025, 1050 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20proz.): τ = 1.34 (s, NH, breit), 6.54 (s, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.56 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (462.9) Ber. C 54.49 H 4.36 N 6.05 Gef. C 54.1 H 4.55 N 5.5

*[4-Methyl-(anti-tosylhydrazonobenzyl)]phenylphosphinsäure-methylester (2c):* Ausb. 40.6 g (92%); aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 164°C (nach Trocknen bei 60°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 3340 (NH, breit), 1440 (P–Phenyl), 1350, 1310, 1175, 1130 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1225 (PO), 1030, 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20proz.): τ = 1.66 (s, NH, breit), 6.34 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.59 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl), 7.66 (s, CH<sub>3</sub>-Aryl).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (442.5) Ber. C 59.72 H 5.24 N 6.33 Gef. C 59.5 H 5.28 N 6.2

*[4-Methoxy-(anti-tosylhydrazonobenzyl)]phenylphosphinsäure-methylester (2d):* Ausb. 37.5 g (82%); aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 147°C (nach Trocknen bei 70°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 3160 (NH, breit), 1445 (P–Phenyl), 1355, 1305, 1175, 1130 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1225 (PO), 1030 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20proz.): τ = 1.60 (s, NH, breit), 6.23 (s, CH<sub>3</sub>O-Aryl), 6.34 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.58 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PS (458.5) Ber. C 57.64 H 5.06 N 6.33 Gef. C 57.6 H 5.10 N 5.8

*Phenyl[1-(syn-tosylhydrazono)äthyl]phosphinsäure-methylester (2e):* Ausb. 26.9 g (73%); aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 188°C (nach Trocknen bei 50°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 1440 (P–Phenyl), 1350, 1310, 1190, 1170 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1230 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = -1.16 (s, NH, breit), 6.40 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.60 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl), 8.02 (d, J = 10 Hz, CH<sub>3</sub>-Äthyl).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (366.4) Ber. C 52.45 H 5.23 N 7.65 Gef. C 52.1 H 5.19 N 7.5

*[3-Methyl-1-(anti-tosylhydrazono)-2-butenyl]phenylphosphinsäure-methylester (2h):* Ausb. 26.1 g (64%); aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 179°C (nach Trocknen bei 50°C/

<sup>29</sup> W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **450**, 81 (1926).



0.1 Torr). — IR (KBr): 3030 (NH, breit), 1600, 1595 (C=C), 1445 (P-Phenyl), 1345, 1310, 1138, 1172 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1220 (PO), 1045 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 12proz.): τ = 1.60 (s, NH, breit), 4.48 (h, J ≤ 0.5 Hz, CH-olefin.), 6.29 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 8.14 bzw. 8.56 (q, J ≤ 0.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Vinyl), 7.58 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (406.4) Ber. C 56.15 H 5.71 N 6.89 Gef. C 56.0 H 5.76 N 6.9

*Phenyl[α-(anti-tosylhydrazono)phenäthyl]phosphinsäure-methylester (2f)*: Die Lösung von 27.4 g (0.1 mol) **1f** bzw. **3f** und 18.6 g (0.1 mol) *p*-Toluolsulfonohydrazid<sup>29</sup> in 200 ml Äthanol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, bei 40°C/12 Torr eingedampft, der ölige Rückstand in 200 ml Äther aufgenommen und nach Anreiben 10–15 h bei –20°C belassen. Absaugen und Waschen mit Äther liefert 20.3 g (46%) **2f**; aus Essigester/Äther farblose Kristalle vom Zers.-P. 152°C (nach Trocknen bei 50°C/0.1 Torr). — IR (KBr): 3020 (NH, breit), 1445 (P-Phenyl), 1355, 1310, 1175, 1130 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1205 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20proz.): τ = 0.90 (s, NH, breit), 6.18 (d, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.42 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.64 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (442.5) Ber. C 59.71 H 5.24 N 6.33 Gef. C 59.85 H 5.25 N 6.41

*Phenyl[1-(syn-tosylhydrazono)-3-butenyl]phosphinsäure-methylester (2g)*: Die Lösung von 22.4 g (0.1 mol) **1g** bzw. **3g** und 18.6 g (0.1 mol) *p*-Toluolsulfonohydrazid<sup>29</sup> in 200 ml Äthanol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und auf 0°C abgekühlt, wobei Kristallisation einsetzt. Absaugen und Waschen mit Äther liefert 31.0 g (79%) **2g**; aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 153°C. — IR (KBr): 1600 (C=C), 1445 (P-Phenyl), 1355, 1310, 1175, 1135 (SO<sub>2</sub>-Bereich), 1205 (PO), 1025 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = –1.40 (s, NH, breit), 3.86–4.60 (m, CH-olefin.), 4.80–5.20 (m, CH<sub>2</sub>-olefin.), 6.40–6.90 (m, CH<sub>2</sub>-aliph.), 6.42 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.60 (s, CH<sub>3</sub>-Tosyl).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (392.4) Ber. C 55.10 H 5.39 N 7.14 Gef. C 55.0 H 5.55 N 7.5

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der α-Diazophosphinsäureester 4a–e*: Die Lösung von 12.7 g (0.12 mol) Natriumcarbonat in 250 ml Wasser wird mit 0.1 mol Tosylhydrazon **2a–e** versetzt, mit 250 ml Methylenchlorid unterschichtet und solange magnetisch gerührt, bis sich in beiden Phasen dünnschichtchromatographisch (Kieselgel Merck GF<sub>254</sub>, Äther als Fließmittel) kein **2** mehr nachweisen läßt (ca. 48 h). Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei 30°C/12 Torr eingedampft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Einzelfall beschrieben.

*(Diazobenzyl)phenylphosphinsäure-methylester (4a)*: Aufnehmen des öligen Rückstandes in wenig Äther, Anreiben und 10–15 h Kühlen auf –20°C liefert 18.0 g (66%) **4a**; aus wenig Äther rote Kristalle vom Schmp. 71–72°C. — IR (KBr): 2080 (C=N<sub>2</sub>), 1445 (P-Phenyl), 1225, 1180 (PO), 1029 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.17 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester). — UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 264 nm (4.1).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (272.3) Ber. C 61.77 H 4.81 N 10.29

Gef. C 62.2 H 4.78 N 9.9 Mol.-Masse 272 (MS)

*(4-Chlor-diazobenzyl)phenylphosphinsäure-methylester (4b)*: Aufnehmen des öligen Rückstandes in wenig Äther, Anreiben und 10–15 h Kühlen auf –70°C liefert 16.9 g (55%) **4b**; aus Äther orangefarbene Kristalle von Schmp. 54°C. — IR (KBr): 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1445 (P-Phenyl), 1230, 1180 (PO), 1030 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.14 (d, J = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester). — UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 271 nm (4.3).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (306.7) Ber. C 54.83 H 3.95 N 9.13

Gef. C 55.0 H 3.98 N 8.4 Mol.-Masse 307 (MS)

(*Diazo-4-methylbenzyl*)phenylphosphinsäure-methylester (**4c**): Aufnehmen des öligen Rückstandes in wenig Äther, Anreiben und 10–15 h Kühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  liefert 23.9 g (83%) **4c**; aus Äther rote Kristalle vom Schmp.  $81^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1445 (P–Phenyl), 1230, 1180 (PO),  $1030\text{ cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.14$  (d,  $J = 12$  Hz,  $\text{CH}_3$ -Ester), 7.75 (s,  $\text{CH}_3$ -Aryl). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 266 nm (4.3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (286.3) Ber. C 62.94 H 5.29 N 9.78  
Gef. C 62.6 H 5.30 N 9.7 Mol.-Masse 286 (MS)

(*Diazo-4-methoxybenzyl*)phenylphosphinsäure-methylester (**4d**): Aufnehmen des öligen Rückstandes in wenig Äther, Anreiben, 24 h Kühlen auf  $-70^{\circ}\text{C}$ , Absaugen mit einer auf die gleiche Temperatur gebrachten Nutsche, Überführen in einen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Exsikkator, den man evakuiert und bei  $0^{\circ}\text{C}$  beläßt, liefert nach Wiederholung der Reinigungsoperation 10.2 g (34%) rotes **4d** vom Schmp.  $35^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 2080 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1440 (P–Phenyl), 1250, 1180 (PO),  $1030\text{ cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.17$  (d,  $J = 11.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ -Ester), 6.30 (s,  $\text{CH}_3\text{O-Aryl}$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 266 nm (4.2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$  (302.3) Ber. C 59.60 H 5.00 N 9.27  
Gef. C 60.1 H 4.98 N 8.8 Mol.-Masse 302 (MS)

(*1-Diazoäthyl*)phenylphosphinsäure-methylester (**4e**): Analog **4d** (vorstehend) erhält man nach Trocknen bei Temperaturen von  $\leq -30^{\circ}\text{C}$  12.3 g (59%) **4e**; aus Äther/Petroläther ( $40-60^{\circ}\text{C}$ ) 1:1 bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle, die bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  schmelzen. – IR (Film): 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1445 (P–Phenyl), 1240 (PO), 1040,  $1030\text{ cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.22$  (d,  $J = 11.5$ ,  $\text{CH}_3$ -Ester), 8.20 (d,  $J = 9$  Hz,  $\text{CH}_3$ -Äthyl). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 246 nm (4.0).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (210.2) Ber. C 51.43 H 5.28 N 13.33  
Gef. C 51.3 H 5.41 N 12.4 Mol.-Masse 210 (MS)

( $\alpha$ -Diazophenäthyl)phenylphosphinsäure-methylester (**4f**): Die Spaltung von **2f** zu **4f** erfolgt gemäß der allgemeinen Vorschrift für **4a–e**, nur wird Äther anstelle von Methylenchlorid verwendet. Das rohe **4f** wird an 120 g Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm (wassergekühlte Säule, Länge 80 cm, Durchmesser 2 cm) mit 2000 ml Äther chromatographiert, wobei man 23.4 g (81%) **4f** erhält. Das gelbe Öl ist nur bei  $-20^{\circ}\text{C}$  längere Zeit haltbar. Eine analysenreine Probe erhält man durch PSC an Kieselgel Merck PF<sub>254</sub> (Schichtdicke 2 mm) bei dreifacher Entwicklung mit Äther als Fließmittel. – IR (Film): 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1440 (P–Phenyl), 1238 (PO),  $1035\text{ cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.36$  (d,  $J = 11.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ -Ester), 6.67 (d,  $J = 8.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 256 nm (3.9).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (286.3) Ber. C 62.94 H 5.29 N 9.78  
Gef. C 62.7 H 5.59 N 7.34 Mol.-Masse 286 (MS)

(*1-Diazo-3-butenyl*)phenylphosphinsäure-methylester (**4g**): Die Spaltung von **2g** sowie die Aufarbeitung von **4g** erfolgt wie soeben beschrieben. Ausb. 16.0 g (68%) **4g**. Das gelbe Öl ist nur bei  $-20^{\circ}\text{C}$  längere Zeit haltbar. Eine analysenreine Probe erhält man analog **4f** (vorstehend). – IR (Film): 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1595 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1445 (P–Phenyl), 1240 (PO),  $1040\text{ cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  3.90–4.57 (m, CH-olefin.), 4.75–5.15 (m,  $\text{CH}_2$ -olefin.), 6.21 (d,  $J = 11.5$ ,  $\text{CH}_3$ -Ester), 7.17 (12 Linien mit folgenden Kopplungen:  $t$ ,  $^4J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2\text{-olefin.}} = 1$  Hz; d,  $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH-olefin.}} = 6$  Hz; d,  $^3J_{\text{CH}_2/\text{P}} = 9$  Hz;  $\text{CH}_2$ -aliph.). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 258 nm (4.2).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (236.2) Ber. C 55.93 H 5.55 N 11.9  
Gef. C 55.5 H 5.59 N 11.6 Mol.-Masse 236 (MS)

(*1-Diazo-3-methyl-2-butenyl*)phenylphosphinsäure-methylester (**4h**): Die Spaltung von **2h** zu **4h** erfolgt gemäß der allgemeinen Vorschrift für **4a–e** (s. S. 2048) mit dem Unterschied, daß man Äther anstelle von Methylenchlorid verwendet und diesen mehrmals während der Reaktion wech-

Chemische Berichte Jahrg. 108

selt. Die vereinigten Ätherextrakte werden eingeeengt und an 60 g Aluminiumoxid neutral der Akt-St. I (wassergekühlte Säule, Länge 30 cm, Durchmesser 1.6 cm) mit 1500 ml Äther chromatographiert. Trotz teilweiser Zersetzung auf der Säule erhält man 10.2 g (41 %) **4h**. Das dünn-schichtchromatographisch einheitliche gelbe Öl zersetzt sich selbst bei 0 °C und ist nur bei  $\leq -20$  °C einigermaßen haltbar. – IR (Film): 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1600 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1250 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 4.92$  (14 Linien mit folgenden Kopplungen: h, <sup>4</sup>J<sub>CH/C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> = 1.8 Hz; d, <sup>3</sup>J<sub>CH/P</sub>  $\leq 0.5$  Hz; CH-olefin.), 6.19 (d, J = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 8.20 (q, <sup>4</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub></sub>  $\leq 0.2$  Hz, CH<sub>3</sub>-Vinyl, *cis* zum PO-Rest), 8.32 (q, <sup>4</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub></sub>  $\leq 0.2$  Hz, CH<sub>3</sub>-Vinyl, *trans* zum PO-Rest). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 258 nm (3.9).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (250.2) Ber. C 57.57 H 6.04 N 11.20

Gef. C 57.6 H 6.24 N 9.57 Mol.-Masse 250 (MS)

### Diazgruppen-Übertragung

(Acetonyl)phenylphosphinsäure-methylester (**5a**), verbesserte Vorschrift<sup>14</sup>): Zu der siedenden Lösung von 41.1 g (0.3 mol) Bromaceton in 150 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man unter Stickstoff und bei magnetischem Rühren 51.0 g (0.3 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27</sup>) so zu, daß sich die Lösung selbst am Sieden hält. Man erhitzt weitere 3 h zum Rückfluß, dampft bei 30 °C/12 Torr ein und fraktioniert den öligen Rückstand. Ausb. 16.8 g (27 %) Phenylphosphonsäure-isopropenylester-methylester (**7a**) vom Sdp. 92 °C/0.07 Torr sowie 20.5 g (32 %) **5a** vom Sdp. 125–127 °C/0.07 Torr; Redestillation liefert farbloses **5a** vom Sdp. 128–129 °C/0.06 Torr (Lit.<sup>14</sup>): 168–170 °C/8 Torr). – IR (Film): 1715 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1250 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 6.37$  (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 6.54 (d, J = 17 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.72 (s, CH<sub>3</sub>-Acetyl).

(Phenacyl)phenylphosphinsäure-methylester (**5b**): 19.9 g (0.1 mol)  $\omega$ -Bromacetophenon in 100 ml wasserfreiem Acetonitril werden analog **5a** (vorstehend) mit 17.0 g (0.1 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27</sup>) umgesetzt und eingedampft. Aufnehmen des öligen Rückstandes in 150 ml Äther, Anreiben, 10–15 h Kühlen auf –70 °C, Absaugen und Waschen mit Äther liefert 15.1 g (55 %) **5b**; aus viel Äther farblose Kristalle vom Schmp. 46–47 °C. – IR (KBr): 1675 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1235 (PO), 1030, 1015 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 6.21$  (d, J = 19 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.35 (d, J = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P (274.3) Ber. C 65.69 H 5.51 Gef. C 65.4 H 5.48

(4-Methoxyphenacyl)phenylphosphinsäure-methylester (**5c**): 45.8 g (0.2 mol)  $\omega$ -Brom-4-methoxyacetophenon in 200 ml wasserfreiem Acetonitril werden analog **5a** mit 34.0 g (0.2 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27</sup>) umgesetzt (lediglich 2 statt 3 h Erhitzen unter Rückfluß) und eingedampft. Aufnehmen des öligen Rückstandes in 100 ml Benzol, Zusatz von 150 ml Äther, Anreiben, 10–15 h Kühlen auf –20 °C und Absaugen liefert 30.6 g (50 %) **5c**; aus Benzol/Äther (1 : 2) farblose Kristalle vom Schmp. 61 °C. – IR (KBr): 1660 (CO), 1450 (P–Phenyl), 1260, 1235 (PO), 1040, 1025 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 6.19$  (s, CH<sub>3</sub>O-Aryl), 6.26 (d, J = 18.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.34 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P (304.3) Ber. C 63.16 H 5.63 Gef. C 62.3 H 5.57

(Methoxyphenylphosphoryl)essigsäure-methylester (**5d**): Man erhitzt 38.0 g (0.35 mol) Chloroessigsäure-methylester unter Stickstoff und bei magnetischem Rühren zum Rückfluß, tropft 51.0 g (0.3 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27</sup>) so zu, daß die Temperatur sich zwischen 160 und 170 °C bewegt und hält noch 1 h bei 150 °C. Fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum liefert nach den Ausgangsverbindungen rohes **5d**; nach Redestillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne erhält man 43.5 g (63 %) reines **5d** vom Sdp. 147 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 1743 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1280, 1245 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 6.25$  (d, J = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Phosphinester), 6.38 (s, CH<sub>3</sub>-Carbonester), 6.85 (d, J = 18 Hz, CH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (228.2) Ber. C 52.63 H 5.74 Gef. C 52.5 H 5.69

(1-Diazoacetyl)phenylphosphinsäure-methylester (6a): Zu der Suspension von 9.8 g (87 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 150 ml Benzol/30 ml Tetrahydrofuran (beide wasserfrei) tropft man unter Stickstoff und bei Rühren 18.5 g (87 mmol) 5a. Man erhitzt 30 min unter Rückfluß, kühlt im Eisbad auf +5°C und tropft 17.2 g (87 mmol) Tosylazid<sup>30)</sup> so zu, daß die Temperatur +10°C nicht übersteigt, rührt noch 4 h bei Raumtemp. und entfernt das Lösungsmittel bei 40°C/12 Torr. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml Wasser aufgenommen, viermal mit je 100 ml Benzol ausgeschüttelt, die vereinigte organische Phase zweimal mit je 100 ml 3proz. Natronlauge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die alkalische Phase liefert beim Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure 7.3 g (49%) *p*-Toluolsulfonamid vom Schmp. 132°C (Lit.<sup>31)</sup>: 138°C). Die organische Phase wird bei 30°C/12 Torr eingedampft und der gelbe ölige Rückstand an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) (Säulenlänge 50 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit 500 ml Benzol eluiert man nicht umgesetztes Tosylazid, mit 2000 ml Äther 6.4 g (31%) 6a, das dünnstschichtchromatographisch noch Spuren von Verunreinigungen enthält. Eine analysenreine Probe erhält man durch PSC an Kieselgel Merck PF<sub>254</sub> (Schichtdicke 2 mm) bei vierfacher Entwicklung mit Äther als Fließmittel. – IR (Film): 2130 (C=N<sub>2</sub>) 1660 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1260 (PO), 1035 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.16 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), 7.82 (s, CH<sub>3</sub>-Acetyl). – UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 229 nm (4.3).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (238.3) Ber. C 50.43 H 4.65 N 11.76 Gef. C 50.0 H 4.78 N 11.7

(Diazophenacyl)phenylphosphinsäure-methylester (6b): 7.0 g (25 mmol) 5b werden mit 3.4 g (30 mmol) Kalium *tert*-butylat in 100 ml Benzol/20 ml Tetrahydrofuran (beide wasserfrei) und 5.0 g (25 mmol) Tosylazid<sup>30)</sup> analog 6a (vorstehend) umgesetzt und eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser aufgenommen, viermal mit je 75 ml Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigte organische Phase zweimal mit je 100 ml 3proz. Natronlauge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die alkalische Phase liefert beim Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure 2.1 g (48%) *p*-Toluolsulfonamid vom Schmp. 134°C (Lit.<sup>31)</sup>: 138°C). Die organische Phase wird bei 30°C/12 Torr eingedampft, der rotbraune ölige Rückstand in der notwendigen Menge Benzol gelöst, mit 100 ml Äther versetzt, angerieben und 10–15 h bei –20°C belassen. Absaugen und Umkristallisieren aus Benzol/Äther (1 : 3) liefert 3.2 g (42%) hellgelbes 6b vom Schmp. 118°C.

Kristallisiert 6b nicht wie oben beschrieben aus, so wird der rotbraune ölige Rückstand an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) (Säulenlänge 50 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit 500 ml Benzol eluiert man nicht umgesetztes Tosylazid, mit 2500 ml Äther dann die Diazoverbindung, die aus Benzol/Äther 1 : 3 kristallisiert. – IR (KBr): 2120 C=N<sub>2</sub>, 1635 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1240 (PO), 1035, 1030 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.15 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester). – UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 231 nm (4.3).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (300.3) Ber. C 60.00 H 4.36 N 9.33

Gef. C 60.0 H 4.40 N 8.8 Mol.-Masse 300 (MS)

(Diazo-4-methoxyphenacyl)phenylphosphinsäure-methylester (6c): 15.2 g (50 mmol) 5c werden mit 5.6 g (50 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 150 ml Benzol/30 ml Tetrahydrofuran (beide wasserfrei) und 9.9 g (50 mmol) Tosylazid<sup>30)</sup> analog 6b umgesetzt und aufgearbeitet. Die alkalische Phase liefert beim Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure 4.4 g (51%) *p*-Toluolsulfonamid vom Schmp. 135°C (Lit.<sup>31)</sup>: 138°C). Der aus der organischen Phase nach Eindampfen erhaltene ölige Rückstand wird an 120 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) (Säulenlänge 80 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit 1000 ml Benzol eluiert man nicht umgesetztes Tosylazid, mit 3000 ml Äther dann die Diazoverbindung, die nach Eindampfen bei 20°C/12 Torr als Öl anfällt. Man erhält sie kristallin, indem man das Öl in 10 ml Äther löst, 30 min auf –70°C abkühlt und die ein-

<sup>30)</sup> M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syn. 48, 36 (1968).

<sup>31)</sup> T. Curtius und W. Klavehn, J. Prakt. Chem. [2] 112, 65 (1926).

setzende Kristallisation während 24 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  vervollständigt. Absaugen mit einer auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlten Nutsche, Überführen in einen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Exsikkator, den man evakuiert und bei  $0^{\circ}\text{C}$  belüftet, liefert nach Wiederholung der Reinigungsoperation 7.2 g (44%) **6c** als hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $73^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 2115 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1635 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1260 (PO), 1035, 1025  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.14$  (d,  $J = 12\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ -Ester), 6.19 (s,  $\text{CH}_3\text{O-Aryl}$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 289 nm (4.1).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  (330.3) Ber. C 57.18 H 4.58 N 8.48

Gef. C 57.8 H 4.60 N 8.3 Mol.-Masse 330 (MS)

(Methoxyphenylphosphoryl)diazoessigsäure-methylester (**6d**): 45.6 g (0.2 mol) **5d** werden mit 22.4 g (0.2 mol) Kalium-*tert*-butylat in 200 ml Benzol/40 ml Tetrahydrofuran (beide wasserfrei) und 39.4 g (0.2 mol) Tosylazid<sup>30)</sup> analog **6a** umgesetzt. Man rührt 15 h bei Raumtemp., dampft bei  $40^{\circ}\text{C}/12$  Torr ein, nimmt den Rückstand in 200 ml Wasser auf, extrahiert viermal mit je 150 ml Benzol, schüttelt die vereinigten Benzolextrakte zweimal mit je 200 ml 5proz. Natronlauge aus und trocknet über Natriumsulfat. Die alkalische Phase liefert beim Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure 18.8 g (55%) *p*-Toluolsulfonamid vom Schmp.  $131^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>31)</sup>:  $138^{\circ}\text{C}$ ). Die organische Phase wird bei  $30^{\circ}\text{C}/12$  Torr eingedampft und der ölige Rückstand an 200 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) (Säulenlänge 120 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit 1000 ml Benzol eluiert man nicht umgesetztes Tosylazid, mit 3000 ml Äther dann die Diazoverbindung. Ausb. 21.8 g (43%) **6d** als gelbes Öl, das nach einigen Wochen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert; aus Äther/Petroläther ( $40$ – $60^{\circ}\text{C}$ ), 1 : 1, hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $37^{\circ}\text{C}$ . – IR (Film): 2120 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1710 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1290 (PO), 1040, 1030  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.15$  (d,  $J = 12\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ -Phosphinester), 6.29 (s,  $\text{CH}_3$ -Carbonester). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 250 nm (4.2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$  (254.2) Ber. C 47.25 H 4.35 N 11.02

Gef. C 47.3 H 4.56 N 10.7 Mol.-Masse 254 (MS)

### Amindiazotierung

Phenyl(phthalimidomethyl)phosphinsäure-methylester (**9**), verbesserte Vorschrift<sup>18)</sup>: Zu der siedenden Lösung von 72.0 g (0.3 mol) *N*-(Brommethyl)phthalimid (**8**)<sup>32)</sup> in 250 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man Stickstoff und bei magnetischem Rühren ohne weiteres Heizen 51.0 g (0.3 mol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>27)</sup>. Man hält noch 2 h am Rückfluß, dampft bei  $30^{\circ}\text{C}/12$  Torr ein und nimmt den öligen Rückstand in 200 ml Methanol/Äther (1 : 1) auf. Anreiben, 10–15 h Kühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  liefert nach Absaugen und Umkristallisieren aus Methanol/Äther (1 : 5) 72.2 g (76%) **9** als farblose Kristalle vom Schmp.  $87$ – $88^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>18)</sup>:  $94$ – $96^{\circ}\text{C}$ ).

(Diazomethyl)phenylphosphinsäure-methylester (**10**): Die Lösung von 31.5 g (0.1 mol) **9**, 5.0 g (0.1 mol) Hydrazinhydrat und 12.0 g (0.2 mol) Essigsäure in 100 ml Methanol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt, das ausgefallene Phthalsäurehydrazid (12.8 g, 79%) abgesaugt und mit 50 ml Methanol gewaschen. Das Filtrat wird bei  $30^{\circ}\text{C}/12$  Torr eingedampft, das verbleibende Öl in 200 ml Wasser/12.0 g (0.2 mol) Essigsäure aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid gewaschen, das verworfen wird. Die wäßr. Phase wird mit 200 ml Methylenchlorid unterschichtet und unter Rühren bei  $5^{\circ}\text{C}$  mit 6.9 g (0.1 mol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser diazotiert. Man rührt noch 1 h im Eisbad, schüttelt die wäßr. Phase zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid aus, wäscht die vereinigten Methylenchlorid-Phasen noch zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat- bzw. Natriumchlorid-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft bei  $20^{\circ}\text{C}/12$  Torr ein. Das gelbe zersetzliche Öl wird umgehend an 60 g Aluminiumoxid neutral der Akt.-St. I (wassergekühlte Säule, Länge 30 cm, Durchmesser 1.6 cm) bei Unterdruck (man legt Wasserstrahlvakuum an die Säulenvorlage) mit 2000 ml Äther chromatographiert. Eindampfen bei

<sup>32)</sup> C. W. Pucher und T. B. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 817 (1922).

20°C/12 Torr liefert 3.1 g (16%) dünn-schichtchromatographisch einheitliches **10** als hellgelbes Öl, das einige Wochen bei 0°C haltbar ist. – IR (Film): 2110 (C=N<sub>2</sub>), 1440 (P–Phenyl), 1233 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.05 (d, J = 13.5 Hz, CH-Diazomethyl), 6.25 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester). – UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 238 nm (4.1).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (196.2) Ber. C 48.99 H 4.63 N 14.28

Gef. C 48.8 H 4.80 N 12.8 Mol.-Masse 196 (MS)

*Phenyl(triphenylphosphazinomethyl)phosphinsäure-methylester (10, =N–N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> statt =N<sub>2</sub>):* 1.96 g (10 mmol) **10** und 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml wasserfreiem Äther werden 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Anreiben beläßt man 10 h bei –20°C und erhält 4.1 g (90%) Phosphazin; aus Benzol/Äther 2:5 (beide wasserfrei) farblose Kristalle vom Schmp. 142°C. – IR (KBr): 1440 (P–Phenyl), 1220 (PO), 1030 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1.87 (d, d, <sup>2</sup>J<sub>CH/P</sub> = 31.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CH/P</sub> = 2 Hz, CH-Triphenylphosphazin), 6.39 (d, J = 11 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (458.4) Ber. C 68.12 H 5.28 N 6.11 Gef. C 68.8 H 5.25 N 5.8

#### Aldoladdition

*(α-Diazo-β-hydroxy-4-nitrophenäthyl)phenylphosphinsäure-methylester (12a):* 2.2 g (11 mmol) **10** und 1.5 g (10 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 20 ml Äthylenglycoldimethyläther/Äther 1:1 (beide wasserfrei) werden auf 0°C gekühlt und bei magnetischem Rühren mit einigen Tropfen Triäthylamin versetzt. Nach 1 h erhält man 2.3 g (67%) **12a**; aus Methylenchlorid/Petroläther (40–60°C) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 105–106°C. – IR (KBr): 3250 (OH, breit), 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1440 (P–Phenyl), 1205 (P=O), 1025 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 3.37 (d, J = 5 Hz, OH, verschwindet beim Deutieren mit D<sub>2</sub>O), 4.43 (m, breit, CH-Benzyl), 6.22 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 253 nm (4.1).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P (347.3) Ber. C 51.88 H 4.07 N 12.10 Gef. C 51.8 H 4.10 N 11.7

*3-[Diazo(methoxyphenylphosphoryl)methyl]-3-hydroxy-2,3-dihydro-2-indolon (12b):* 2.2 g (11 mmol) **10** und 1.5 g (10 mmol) 2,3-Dioxo-2,3-dihydroindol in 20 ml wasserfreiem Acetonitril werden auf 0°C gekühlt und bei magnetischem Rühren mit einigen Tropfen Triäthylamin versetzt. Nach 1 h erhält man 3.3 g (95%) **12b**; aus Tetrahydrofuran nach Zusatz von Äther, Anreiben und Kühlen auf –20°C gelbe Kristalle vom Zers.-P. 122°C. – IR (KBr): 3200 (NH/OH, breit), 2100 (C=N<sub>2</sub>, Schulter bei 2120), 1730 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1225 (PO), 1030 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = –0.18 bzw. –0.34 (s, breit, NH), 6.24 bzw. 6.46 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), (s. hierzu auch S. 2045), das OH-Signal liegt unter dem Multiplett der arom. Protonen. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 249 nm (nur Schulter) (4.1).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P (343.3) Ber. C 55.98 H 4.11 N 12.24 Gef. C 56.8 H 4.26 N 11.4

*2-[Diazo(methoxyphenylphosphoryl)methyl]-2-hydroxy-1,3-indandion (12c):* Die Suspension von 2.2 g (11 mmol) **10** und 1.6 g (10 mmol) 1,2,3-Trioxindan in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wird 5 h bei 0°C magnetisch gerührt. Absaugen liefert 2.5 g (71%) **12c**; aus Tetrahydrofuran/Äther 3:5 (beide wasserfrei) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 145–146°C. – IR (KBr): 3180 (OH, breit), 2100 (C=N<sub>2</sub>), 1715 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1210 (PO), 1045 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 6.30 (d, J = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester), das OH-Signal liegt unter dem Multiplett der arom. Protonen. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 230 nm (4.7).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P (356.3) Ber. C 57.31 H 3.68 N 7.86 Gef. C 57.4 H 3.68 N 7.7

#### Alkylierung von 13

*Phenyl(silberdiazomethyl)phosphinsäure-methylester (13):* Die Suspension aus 3.9 g (20 mmol) **10**, 2.5 g (11 mmol) Silberoxid und 3.0 g wasserfreiem Magnesiumsulfat in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Man filtriert, wäscht den

Rückstand mit 40 ml Methylenchlorid aus, dampft bei 20°C/12 Torr ein und digeriert den harzigen Rückstand zweimal mit je 30 ml wasserfreiem Petroläther (40–60°C), den man verwirft. Das verbleibende Harz wird in möglichst wenig wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, unter magnetischem Rühren langsam mit 30 ml wasserfreiem Äther versetzt und verschlossen weitere 6 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt, wobei **13** vollständig kristallisiert. Absaugen und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther 1 : 5 (beide wasserfrei) liefert 2.6 g (43%) **13** als hellgelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 118–119°C (>100°C Dunkelfärbung). – IR (KBr): 2070 (C=N<sub>2</sub>), 1445 (P–Phenyl), 1205 (PO), 1030, 1040 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.37 (d, J = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>-Ester).

Ag[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P] (303.0) Ber. C 31.71 H 2.66 N 9.25 Gef. C 30.2 H 2.69 N 9.01

**4f** aus **13** und Benzyljodid: Zur Suspension von 6.1 g (20 mmol) **13** in 40 ml wasserfreiem Äther tropft man bei –5 bis –10°C unter Rühren 4.4 g (20 mmol) Benzyljodid in 40 ml wasserfreiem Äther. Man rührt weiter 4 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp., filtriert vom Silberjodid ab, wäscht mit 100 ml Äther nach und dampft bei 20°C/12 Torr ein. Chromatographie des Rückstandes an 140 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) (wassergekühlte Säule, Länge 100 cm, Durchmesser 3 cm) mit 2000 ml Äther liefert 4.1 g (72%) **4f** als gelbes Öl. IR- und NMR-Vergleich mit dem aus **2f** erhaltenen Produkt (s. S. 2049).

**4g** aus **13** und Allyljodid: Aus 6.1 g (20 mmol) **13** und 3.4 g (20 mmol) Allyljodid erhält man analog **4f** (vorstehend) nach 6 d 2.8 g (59%) **4g** als gelbes Öl. IR- und NMR-Vergleich mit dem aus **2g** erhaltenen Produkt (s. S. 2049).

[485/74]