

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXVI¹⁾

Aldoladdition von Phosphoryldiazoalkanen — Synthese und Reaktivität von α -Diazo- β -hydroxyphosphinoxiden und -phosphonsäureestern

Walter Disteldorf und Manfred Regitz *

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße

Eingegangen am 19. Juni 1975

(Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (1) und Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (2) addieren sich aldolartig an Aldehyde zu den Diazoverbindungen 3a–x. Die entsprechende Reaktion von Phenylglyoxal mit 1 führt zum 1,4-Dioxanderivat 5, das sich in saurem Medium zu 2 Molekülen 4 spalten läßt. Die Zersetzung der Diazoaldole 3d, e, h, n, s und w mit ätherischem Chlorwasserstoff liefert über Carbeniumionen (6b–g) unter R-Wanderung die (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide 7b–g. Bei der Photolyse und der kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierten Thermolyse einiger Diazoaldole (3d, e, h, n, s und w im Falle der thermischen Zersetzung) konkurrieren R- und Hydridwanderung, das heißt, die Bildung von 7 bzw. 9b–f und g, wobei die letztere immer dominiert. Die bortrifluorid-katalysierte Zersetzung dagegen wandelt die Diazoaldole 3a, d, e, h, n, s, t, w und x in einer Mehrstufenreaktion in Äthinyldiphenylphosphinoxide (11a–i) um.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXVI¹⁾

Aldol Addition of Phosphoryldiazoalkanes — Synthesis and Reactivity of α -Diazo- β -hydroxyphosphinoxides and -phosphonic esters

(Diazomethyl)diphenylphosphinoxide (1) and dimethyl diazomethylphosphonate (2) add to aldehydes in an aldol-like manner to form the diazo compounds 3a–x. The corresponding reaction of phenylglyoxal with 1 leads to the 1,4-dioxan derivative 5, which is cleaved in acidic medium to give two molecules of 4. The decomposition of the diazoaldols 3d, e, h, n, s and w by hydrogen chloride in ether leads to (2-hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxides (7b–g) via formation of carbenium ions (6b–g) and R-migration. In the case of the photolysis and the copper(II)-acetylacetonate catalyzed thermolysis of some diazoaldols (3d, e, h, n, s and w in the thermolysis), R- and hydride migration compete with each other to form 7 and 9b–f, g, respectively, the latter always predominating. The boron trifluoride-catalyzed decomposition, on the other hand, transforms the diazoaldols 3a, d, e, h, n, s, t, w and x in a several-step reaction into ethinyldiphenylphosphinoxides (11a–i).

Die auf der Protonenbeweglichkeit des Diazomethyl-Wasserstoffs beruhende aldolartige Addition des Diazoessigsäure-äthylesters an Alloxantetrahydrat ist lange bekannt²⁾. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion wurde allerdings erst viel später von Eister

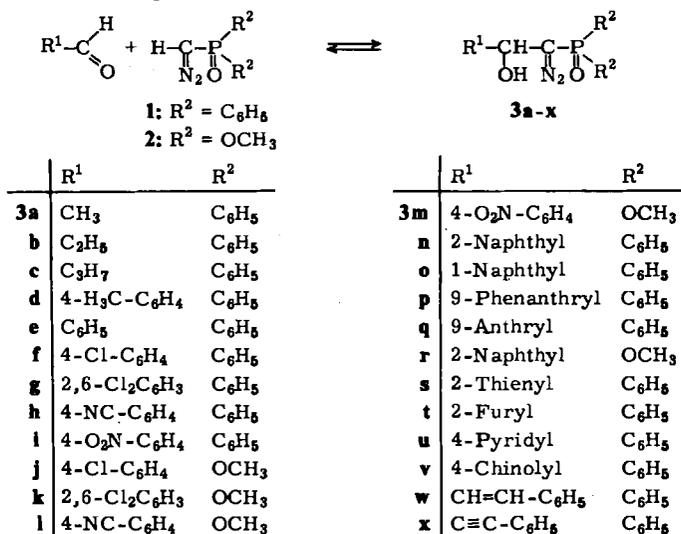
¹⁾ XXV. Mittell.: G. Himbert, D. Frank und M. Regitz, Chem. Ber. 109, 370 (1976).

²⁾ H. Biltz und E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. 436, 154 (1924).

und Mitarbeitern aufgezeigt^{3,4}). Nachdem unsererseits gezeigt war, daß sich (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (1) und Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (2) ebenfalls aldolartig an Di- und Triketone – meistens unter Basenkatalyse – addieren⁵), befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Addition der gleichen Phosphoryldiazoalkane an Aldehyde. Einen Einblick in die vielfältige Reaktivität der Aldoladdukte vermitteln saure, thermische und photolytische Zersetzung.

α -Diazo- β -hydroxyphosphinoxide und -phosphonsäureester

(Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (1) und in untergeordnetem Maße auch Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (2) addieren sich in Äther oder Äther/1,2-Dimethoxyäthan bei Basenkatalyse und Temperaturen zwischen 0 und -10°C meistens problemlos an aliphatische, aromatische, heteroaromatische und α,β -ungesättigte Aldehyde zu den α -Diazo- β -hydroxyphosphoryl-Verbindungen 3a – x. Da Aldoladditionen typische Gleichgewichtsreaktionen sind, wurde das Lösungsmittel so gewählt, daß die Diazoaldehyde 3 in ihm schwerlöslich sind. Unter dem gleichen Aspekt versteht man, daß 3j und t teilweise in die Ausgangskomponenten zerfallen, wenn man versucht, sie durch Umkristallisieren unter Erwärmen zu reinigen.



Triäthylamin und methanol. Kaliumhydroxidlösung sind geeignete Katalysatoren der Reaktion. Letztere wurde auch zur aldolartigen Addition von Diazoessigsäure-äthylester an Aldehyde herangezogen^{6,7}). Das aufwendigere Arbeiten mit metallorganischen Basen⁸⁾ läßt sich also zumindest bei Aldehyden vermeiden.

³⁾ B. Eistert und O. Ganster. Chem. Ber. **104**, 78 (1971), sowie vorhergehende Arbeiten.

⁴⁾ Zusammenfassungen: M. Regitz, Synthesis **1972**, 351; M. Regitz in Methodicum Chemicum, 1. Aufl., Bd. 6, S. 249, Thieme, Stuttgart 1974.

⁵⁾ M. Regitz, W. Disteldorf, U. Eckstein und B. Weber, Tetrahedron Lett. **1972**, 3979.

⁶⁾ E. Wenkert und C. A. McPherson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8084 (1972).

⁷⁾ N. F. Woolsey und M. H. Khalil, J. Org. Chem. **37**, 2405 (1972).

⁸⁾ U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer und H. Beckhaus, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1767.

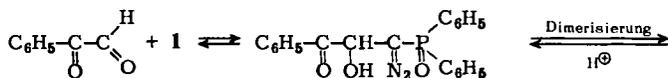
Für den Erfolg der Aldoladdition ist die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs der Aldehyde ebenso verantwortlich wie die Beweglichkeit des Diazomethyl-Wasserstoffs in 1 oder 2 bzw. die Nucleophilie entsprechender Carbanionen⁹⁾.

So reagieren zwar 4-Chlor-, 2,6-Dichlor-, 4-Cyan- und 4-Nitrobenzaldehyd, d. h. Aldehyde mit Elektronenakzeptorgruppen sowohl mit 1 als auch mit 2 im gewünschten Sinne, doch lassen Reaktionszeiten und Ausbeuten (s. Tab. 2) die zuvor erwähnten Einflüsse deutlich erkennen. Daß 1 als Methinkomponente reaktiver ist als 2, mag darauf beruhen, daß die elektronegativen Sauerstoffatome der Phosphonestergruppierung die Nucleophilie am Diazomethyl-C-Atom reduzieren.

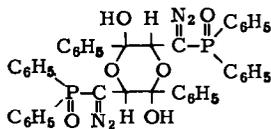
Mit unsubstituiertem Benzaldehyd und mit 4-Methylbenzaldehyd reagiert nur noch 1 im erwünschten Sinne, wobei im letzten Fall Hydroxylionen-Katalyse Voraussetzung ist. 4-Methoxybenzaldehyd dagegen setzt sich selbst unter diesen Bedingungen nicht mehr mit 1 um.

Die Konstitution der Diazoaldole 3a–x ist durch elementaranalytische und spektroskopische Daten (s. Tab. 3) abgesichert. In den IR-Spektren (KBr) findet man neben Diazovalenzschwingungsbanden ($2070-2108\text{ cm}^{-1}$), OH-Frequenzen ($3060-3322\text{ cm}^{-1}$) noch PO-Absorption ($1162-1192\text{ cm}^{-1}$ für Phosphinoxide bzw. $1232-1248\text{ cm}^{-1}$ für Phosphonsäureester). Daß die CN_2 -Frequenz in den Diazophosphonsäureestern 3j–m und r leicht erhöht ist, muß wieder dem größeren Elektronenakzeptorcharakter der Phosphonogruppierung zugeschrieben werden¹⁰⁾.

Phenylglyoxal reagiert mit 1 zunächst im erwarteten Sinne zu 4, d. h. die Aldoladdition findet an der reaktiveren Aldehyd-Carbonylgruppe statt; hieran schließt sich aber eine spontane Dimerisierung durch Halbketal-Bildung zum 1,4-Dioxanderivat 5 an. Mit der vorgesehenen Struktur harmonieren vor allem die IR-Absorptionen der funktionellen Gruppen (s. S. 556), das Fehlen einer CO-Frequenz und die massenspektrometrisch bestimmte Mol.-Masse. Eine NMR-Untersuchung scheitert an der Schwerlöslichkeit von 5 in den üblichen Solventien. Das der Dimerisierung zugrunde liegende Reaktionsprinzip ist wohl bekannt, wie etwa der Übergang von Glycolaldehyd in 1,4-Dioxan-2,5-diol zeigt¹¹⁾.



4



5

⁹⁾ M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. 748, 207 (1971); dort sind Quecksilber- und Silberderivate von 1 und 2 (C_2H_5 statt CH_3) beschrieben.

¹⁰⁾ Zum Einfluß von Elektronenakzeptoren auf die Diazovalenzschwingung s. E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. 617, 11 (1958), sowie 638, 1 (1960).

¹¹⁾ E. Späth und L. Raschik, Monatsh. Chem. 76, 65 (1946).

Strukturbeweisend ist schließlich auch die für Halbketale typische, protonenkatalysierte Spaltung von **5** zu **4**, das überraschend säurestabil ist.

Im IR-Spektrum von **4** (KBr) (s. S. 556) tritt vor allem die bei der Dioxanbildung verlorengegangene Benzoyl-CO-Absorption bei 1692 cm^{-1} wieder auf.

¹H-NMR-Spektren der Diazoaldole **3a**–**x** und **4**

Bei Raumtemperatur weisen die ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃ bzw. CDCl₃/[D₆]DMSO) von **3a**–**x** und **4** meist breite OH-Signale im Bereich von $\delta = 4$ – 8 ppm auf; nur **3e** und **g** zeigen Dubletts mit einer H,H-Kopplung von 4.0 bzw. 7.5 Hz, worauf unten noch einge-

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Diazoaldole **3a**–**x** und **4**

Diazoaldol	CH-tertiär	NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm, J in Hz)	
		³ J _{P,H} ^{a)}	Sonstige Signale
3a	4.55 (Quintett)	6.0 ^{b)}	1.43 (d, ³ J _{H,H} = 6.0, CH ₃)
3b	4.27 (q)	6.5 ^{c)}	0.94 (t, ³ J _{H,H} = 6.5, CH ₃) 1.17–2.17 (m, CH ₂)
3c	4.1–4.7 (m)	–	0.6–2.0 (m, CH ₂ –CH ₂ –CH ₃)
3d	5.52 (d)	6.0	2.31 (s, CH ₃)
3e	5.56 (d)	5.5	
3f	5.54 (d)	6.0	
3g	6.39 (d)	5.0	
3h	5.60 (d)	6.0	
3i ^{d)}	5.61 (d)	6.0	
3j	5.51 (d)	7.5	3.76 (d, ³ J _{P,H} = 11.5, OCH ₃)
3k	6.25 (d)	5.0	3.68 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11.5, OCH ₃)
3l	5.56 (d)	7.5	3.76 (d, ³ J _{P,H} = 12.0, OCH ₃)
3m	5.70 (d)	7.5	3.83 (d, ³ J _{P,H} = 11.5, OCH ₃)
3n	5.75 (d)	5.5	
3o	6.37 (d)	5.5	
3p ^{d)}	6.34 (d)	6.0	
3q	e)		
3r	5.69 (d)	7.0	3.73 (d, ³ J _{P,H} = 11.5, OCH ₃)
3s	5.75 (d)	5.5	
3t	5.42 (d)	6.0	
3u	5.54 (d)	6.5	
3v	6.34 (d)	6.0	
3w	5.13 (dd)	5.5 ^{f)}	6.25 (dd, ³ J _{H,H(trans)} = 15.5, ³ J _{H-olefin, H-aliph.} = 5.0, =CH-3) 6.74 (d, ³ J _{H,H(trans)} = 15.5, Aufspaltung durch Allylkopplung von etwa 0.5 Hz, =CH-4)
3x	5.41 (d)	5.5	
4	5.79 (d)	7.0	

a) Den Spektren der deuterierten Substanzen entnommen.

b) ³J_{H,H} = 6.0 Hz.

c) ³J_{H,H} = 6.5 Hz.

d) Aufnahme in CDCl₃/[D₆]DMSO (ca. 1 : 1).

e) Das CH-Signal liegt unter den aromatischen Protonen.

f) ³J_{H,H-olefin} = 5.0 Hz; das zweite olefinische Proton ist für eine weitere kleine Aufspaltung (Allylkopplung) von etwa 0.5 Hz verantwortlich.

gangen wird. Die chemische Verschiebung der Hydroxylprotonen ist stark konzentrationsabhängig; so erscheint z. B. das OH-Dublett von **3e** in 0.46 M CDCl_3 -Lösung bei $\delta = 5.30$ ppm und erfährt beim Verdünnen auf 0.15 M eine Hochfeldverschiebung bis zu $\delta = 4.57$ ppm, was auf die Abschwächung einer intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung hindeutet¹²⁾.

Die Methinprotonen von **3a-x** und **4** treten als verbreiterte Dubletts auf und gehen nach dem Deuterieren der OH-Gruppen in scharfe Banden über. Die chemischen Verschiebungen und Phosphorkopplungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Beim Abkühlen auf -60°C beobachtet man Signalveränderungen im OH/CH-Bereich, offenbar eine Folge des verminderten intermolekularen Protonenaustausches. Für die exemplarisch untersuchten Diazoaldole **3x** und **4** führt dies zur Spin-Spin-Kopplung von Hydroxyl- und Methinprotonen mit Kopplungskonstanten von 5.5 bzw. 7.0 Hz. Aus dem gesamten Spektrum der Diazoaldole zeigen nur die zuvor erwähnten Verbindungen **3e** und **g** dieses Verhalten bereits bei Raumtemperatur. Für Methanol ist das Temperaturphänomen bereits bekannt: Bei -65°C zeigt es typische AX_3 -Aufspaltung, die bei Temperaturerhöhung verlorengeht¹³⁾.

Saure, photolytische und thermische Zersetzung einiger Diazoaldole

An einigen ausgewählten Beispielen wurde das Verhalten der Diazoaldole im sauren Medium (Carbeniumionenreaktivität) und unter photolytischen bzw. thermokatalytischen Bedingungen (Carben- bzw. Carbenoidreaktivität) untersucht. Es sei vorweggenommen, daß in beiden Fällen intramolekulare Umlagerungen dominieren, da die Hydroxygruppe die Wasserstoff- oder R-Verschiebung zum Sextettkohlenstoff begünstigt.

Behandelt man die Diazoverbindungen **3d, e, h, n, s** und **w** mit äther. Chlorwasserstoff in 1,2-Dimethoxyäthan oder in Chloroform/1,2-Dimethoxyäthan, so gehen die hierbei gebildeten Carbeniumionen **6b-g** ausschließlich unter R-Verschiebung in die (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide **7b-g** über (65–87%)¹⁴⁾. Lediglich bei **3a** beobachtet man anstelle der zu **7a** führenden Methylverschiebung eine Hydridwanderung zum bereits bekannten Acetonyldiphenylphosphinoxid (**9a**). Der Grund hierfür ist sicher darin zu sehen, daß aromatische Reste bzw. die Styrylgruppe leichter anionotrope 1,2-Verschiebung eingehen als die CH_3 -Gruppe.

Die (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide **7b-g** geben die für Enole charakteristische Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion. Die IR-Spektren (KBr) zeigen OH- (2600 bis 2700 cm^{-1}), C=C-Enol- (1625 – 1637 cm^{-1}) und die durch Wasserstoffbrücken-Bindung langwellig verschobene PO-Absorption (1140 – 1172 cm^{-1})¹⁵⁾ (s. auch Tab. 4). $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen sind aus Löslichkeitsgründen nur in begrenztem Umfang möglich. So findet man bei **7e** und **f** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ breite OH-Signale bei $\delta = 10.5$ – 11.2 bzw. bei 11.34 ppm, deren Lage, wie die intramolekulare Chelatisierung verlangt, konzentrationsunabhängig ist; die olefinischen Protonen fallen in den Aromatenbereich. Anzeichen für ein Keto-Enol-Gleichgewicht treten bei diesen Fällen nicht auf.

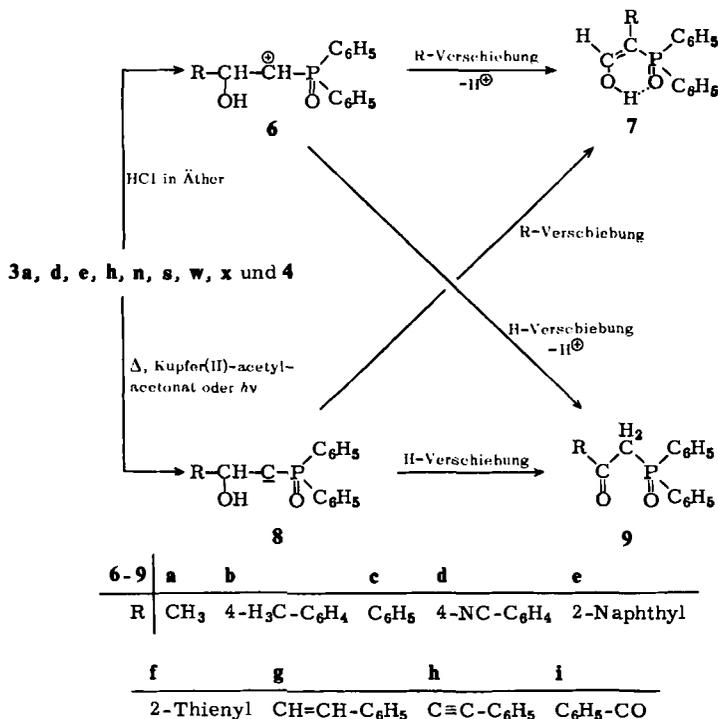
¹²⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 326, Springer, Berlin 1965.

¹³⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 242, Thieme, Stuttgart 1973.

¹⁴⁾ Für die Aldoladdukte von **1** und **2** an cyclische Di- und Tricarbonylverbindungen ist eine derartige, mit Ringerweiterung verbundene Umlagerung bekannt; s. l. c.⁵⁾

¹⁵⁾ L. Larson und L. E. Tammelin, Acta Chem. Scand. **15**, 349 (1961).

Die Photolyse von **3a** in Benzol bringt mit der Bildung von **9a** (45%) das gleiche Ergebnis wie die saure Zersetzung. In allen anderen Fällen (**3d, e, h, n** und **s**) reagieren die Carbene **8b–f** weniger selektiv. Die Bildung der (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide **7b–f** (10–16%) durch R-Anionotropie tritt gegenüber der Bildung der (2-Oxoäthyl)diphenylphosphinoxide **9b–f** (26–34%) deutlich zurück. Der Verlust an Selektivität mag darauf beruhen, daß die Carbene **8** energiereicher und damit weniger selektiv sind als die Carbeniumionen **6**.



Carbonylschwingungen im IR-Spektrum (KBr, 1664–1682 cm⁻¹) sowie die durch Phosphorkopplung mit 15.0 bis 15.5 Hz aufgespaltenen Methylenprotonen ($\delta = 4.04$ bis 4.24 ppm)¹⁶⁾ im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) sichern die Konstitution der zusätzlich erhaltenen Verbindungen **9b–f** ab.

Anhaltspunkte für eine Umsetzung der Carbene mit dem Solvens Benzol existieren nicht; ebensowenig liegen Hinweise auf eine mögliche, konkurrierende Phosphorylcarben/Methylenoxophosphoran-Umlagerung vor¹⁷⁾.

Führt man dagegen die Photolyse in Methanol aus, so isoliert man für **3h** neben 14% **9d** noch 57% 4-Cyanbenzaldehyd und 19% Benzylphenylphosphinsäure. Die Bildung der beiden letzten Produkte beruht darauf, daß **3h** in Methanol teilweise in die Ausgangs-

¹⁶⁾ M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969); dort sind auch IR- und NMR-Spektrum von **9c** beschrieben.

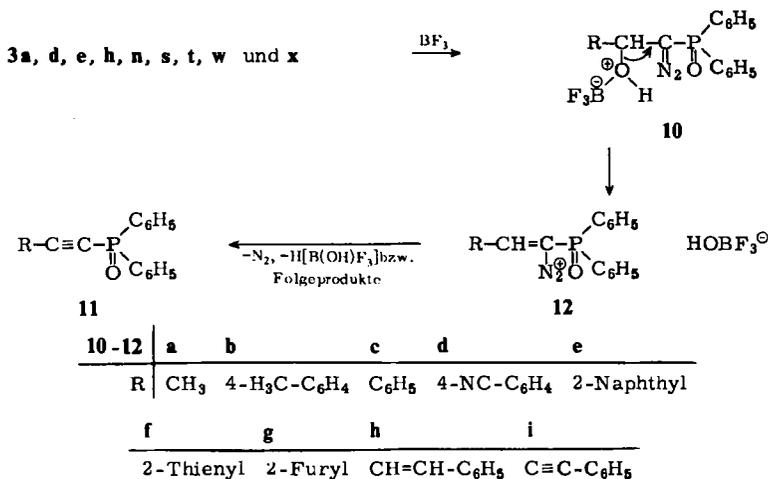
¹⁷⁾ Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. 87, 259 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 222 (1975).

komponenten zerfällt. Auf diese Art zurückgebildetes **1** geht dann P/C-Phenylverschiebung zur Benzylphenylphosphinsäure ein¹⁸⁾.

Die thermische Zersetzung von **3a** in Benzol in Gegenwart von Kupfer(II)-acetylacetonat liefert mit *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphoryl)äthylen, dem Carbendimeren, ein vom üblichen Schema abweichendes Ergebnis. Die thermokatalytische Zersetzung der Diazoaldole **3d, e, h, n, s** und **w** dagegen ergibt das gleiche Produktbild wie entsprechende Photolysen. Auch hier dominiert in jedem Einzelfall die Hydridverschiebung zu **9b–g** (22–54%) über die R-Anionotropie zu **7b–g** (5–33%). Bei **3x** und **4** konnten allerdings nur die (2-Oxoäthyl)diphenylphosphinoxide **9h** (32%) und **9i** (45%) isoliert werden. Für die Konstitution von **9g–i** gelten die bereits zuvor für **9b–f** gegebenen spektroskopischen Argumente (Daten s. experimenteller Teil).

Äthinyldiphenylphosphinoxide

Behandelt man die Diazoaldole **3a, d, e, h, n, s, t, w** und **x** in Chloroform, 1,2-Dimethoxyäthan oder einem Gemisch beider Solventien mit Bortrifluoridätherat in Acetonitril, so entstehen die Äthinyldiphenylphosphinoxide **11a–i** in 45–71% Ausbeuten. Deren Bildung ist so zu verstehen, daß die Lewissäure zunächst zum Betain **10** addiert wird, das dann unter Abspaltung des HOBF_3 -Anions in das Vinyldiazoniumsalz **12** übergeht. Stickstoff- und Protonenabspaltung lassen daraus die Acetylene **11** entstehen.



Daß α -Diazo- β -hydroxy-carbonylverbindungen auf dem gleichen Wege in carbonylsubstituierte Acetylene übergehen, ist seit kurzem bekannt⁶⁾.

Die Äthinyldiphenylphosphinoxide **11a–c** sind bereits auf anderem Wege synthetisiert worden; **11d–i** geben die ihrer Zusammensetzung entsprechenden Analysenwerte und zeigen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum (KBr) im Bereich von 2128 bis 2212 cm^{-1} ¹⁹⁾.

¹⁸⁾ M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschutz und H. Eckes, Chem. Ber. **104**, 2177 (1971).

¹⁹⁾ S. hierzu auch C. Charrier, M. P. Simonnin, W. Chodkiewicz und P. Cadiot, C. R. Acad. Sci., Ser. C **258**, 1537 (1964).

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-20A. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV). Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode²⁰⁾ durchgeführt. Säulenchromatographische Trennungen an Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) wurden dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel Merck GF₂₅₄ mit den für die Säulentrennung angegebenen Fließmitteln kontrolliert. Alle Ausgangsverbindungen ohne Literaturhinweise sind käuflich.

Addition von Phosphoryldiazoalkanen an Aldehyde

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (1) und Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (2) mit Aldehyden: 1.0 g 1⁹⁾ oder 0.5 g 2²¹⁾ in wasserfreiem

Tab. 2. Einzelheiten zur Herstellung der Diazoaldehyde 3a–x

Diazo- verbin- dung	Aldehyd [g]	1,2-Dimeth- oxyäthan/ Äther [ml]	Kataly- sator ^{a)}	Reaktions- temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	% Ausb.
3a	0.25	5/10	OH [⊖]	0	6	85
3b	0.3	5/10	OH [⊖]	0	6	57
3c	0.4	5/10	OH [⊖]	0	6	58
3d	0.5	5/10	OH [⊖]	0	24	48
3e	0.5	5/10	TÄA	0	12	63
3f	0.65	5/10	TÄA	0	6	24
3g	0.8	5/10	TÄA	0	6	71
3h	0.6	5/10	TÄA	0	2	85
3i	0.65	5/10	TÄA	0	2	100
3j	0.5	0/15	TÄA	–10	72	31
3k	0.6	0/15	TÄA	0	24	46
3l	0.5	0/15	TÄA	0	12	48
3m	0.55	0/15	TÄA	0	6	50
3n	0.65	5/10	TÄA	–10	12	68
3o	0.65	5/10	TÄA	–10	12	65
3p	0.9	5/10	TÄA	–10	12	49
3q	0.9	5/10	TÄA	–10	12	41
3r	0.5	0/15	TÄA	–10	48	22
3s	0.5	5/10	TÄA	0	12	68
3t	0.5	5/10	OH [⊖]	–10	24	58
3u	0.45	5/10	TÄA	–10	6	84
3v	0.7	5/10	TÄA	–10	6	85
3w	0.6	5/10	TÄA	0	48	55
3x	0.6	5/10	TÄA	0	6	66

^{a)} TÄA = Triäthylamin, OH[⊖] = 10proz. methanol. Kaliumhydroxidlösung.

²⁰⁾ W. Wälisch, Chem. Ber. 94, 2314 (1961).

²¹⁾ D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, J. Org. Chem. 36, 1379 (1971).

Tab. 3. Analytische und IR-spektroskopische Daten der Diazoaldole 3a-x

Diazoverbindung	Zers.-P. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	IR (KBr) OH C=N ₂ P=O
(1-Diazo-2-hydroxypropyl)diphenylphosphinoxid (3a)	76–77 °C (1,2-Dimethoxyäthan/ Petroläther 40–75 °C)	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂ P (286.3)	Ber. 62.93 5.28 9.79 Gef. 62.4 5.26 10.2	3260 2082 1180
(1-Diazo-2-hydroxybutyl)diphenylphosphinoxid (3b)	77–78 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₂ P (300.3)	Ber. 64.00 5.70 9.33 Gef. 64.1 5.90 9.3	3236 2080 1170
(1-Diazo-2-hydroxypentyl)diphenylphosphinoxid (3c)	77–78 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (314.3)	Ber. 64.96 6.09 8.91 Gef. 64.8 6.10 8.9	3322 2098 1175
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(p-tolyl)äthyl]- diphenylphosphinoxid (3d)	81 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (362.4)	Ber. 69.59 5.29 7.74 Gef. 69.3 5.24 7.3	3190 2090 1163
(α-Diazo-β-hydroxyphenäthyl)diphenyl- phosphinoxid (3e)	87 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₂₀ H ₁₇ N ₂ O ₂ P (348.4)	Ber. 68.96 4.92 8.05 Gef. 68.2 4.86 7.8	3200 2082 1168
[2-(4-Chlorphenyl)-1-diazo-2-hydroxy- äthyl]diphenylphosphinoxid (3f)	116–118 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₂₀ H ₁₆ ClN ₂ O ₂ P (382.8)	Ber. 62.77 4.21 7.31 Gef. 62.9 4.24 7.5	3163 2088 1168
[1-Diazo-2-(2,6-dichlorphenyl)-2- hydroxyäthyl]diphenylphosphinoxid (3g)	138–139 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₂₀ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₂ P (417.2)	Ber. 57.58 3.63 6.72 Gef. 57.6 3.79 6.7	3180 2096 1175
[2-(4-Cyanphenyl)-1-diazo-2-hydroxy- äthyl]diphenylphosphinoxid (3h)	114–116 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂ P (373.3)	Ber. 67.57 4.32 11.26 Gef. 67.4 4.30 10.8	3230 2085 1172
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(4-nitrophenyl)- äthyl]diphenylphosphinoxid (3i)	129–130 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₂₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ P (393.4)	Ber. 61.06 4.10 10.68 Gef. 60.9 4.03 10.6	3220 2080 1171
[2-(4-Chlorphenyl)-1-diazo-2-hydroxy- äthan]phosphonsäure-dimethylester (3j)	53 °C (Rohprodukt) ^{a)}	C ₁₀ H ₁₂ ClN ₂ O ₄ P (290.6)	Ber. 41.33 4.16 9.65 Gef. 41.1 4.16 9.1	3320 2108 1240
[1-Diazo-2-(2,6-dichlorphenyl)-2- hydroxyäthan]phosphonsäure- dimethylester (3k)	111 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ P (325.1)	Ber. 36.95 3.41 8.62 Gef. 36.4 3.33 8.6	3248 2108 1248
[2-(4-Cyanphenyl)-1-diazo-2-hydroxy- äthan]phosphonsäure-dimethylester (3l)	79–81 °C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75 °C)	C ₁₁ H ₁₂ N ₃ O ₄ P (281.2)	Ber. 46.98 4.30 14.94 Gef. 47.0 4.31 14.4	3290 2108 1232

Tab. 3 (Fortsetzung)

Diazverbindung	Zers.-P. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			IR (KBr) [cm ⁻¹]	
			C	H	N	OH	C=N ₂ P=O
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(4-nitrophenyl)- äthan]phosphonsäure-dimethylester (3m)	125–126°C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75°C)	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₆ P (301.2)	Ber. 39.87 Gef. 40.0	4.02 4.06	13.95 14.0	3270	2090 2090
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(2-naphthyl)- äthyl]diphenylphosphinoxid (3n)	120–121°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (398.4)	Ber. 72.36 Gef. 71.9	4.81 4.85	7.03 7.1	3200	2084
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(1-naphthyl)- äthyl]diphenylphosphinoxid (3o)	89–90°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (398.4)	Ber. 72.36 Gef. 72.0	4.81 4.87	7.03 7.0	3220	2078
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(9-phenanthryl)- äthyl]diphenylphosphinoxid (3p)	136–137°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₈ H ₂₁ N ₂ O ₂ P (448.5)	Ber. 74.99 Gef. 75.0	4.72 4.77	6.25 6.4	3306	2079
[2-(9-Anthryl)-1-diazo-2-hydroxyäthyl]- diphenylphosphinoxid (3q)	105–106°C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75°C)	C ₂₈ H ₂₁ N ₂ O ₂ P (448.5)	Ber. 74.99 Gef. 75.3	4.72 4.56	6.25 6.1	3260	2078
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(2-naphthyl)- äthan]phosphonsäure-dimethylester (3r)	78–79°C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75°C)	C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₄ P (306.3)	Ber. 54.89 Gef. 54.3	4.93 4.86	9.14 8.6	3280	2100
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(2-thienyl)äthyl]- diphenylphosphinoxid (3s)	91–92°C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75°C)	C ₁₈ H ₁₅ N ₂ O ₂ PS (354.4)	Ber. 61.01 Gef. 61.1	4.27 4.35	7.9 7.7	3170	2080
[1-Diazo-2-(2-furyl)-2-hydroxyäthyl]- diphenylphosphinoxid (3t)	63–64°C (Rohprodukt ^{a)})	C ₁₈ H ₁₅ N ₂ O ₃ P (338.3)	Ber. 63.91 Gef. 63.2	4.47 4.52	8.30 8.2	3180	2086
[1-Diazo-2-hydroxy-2-(4-pyridyl)äthyl]- diphenylphosphinoxid (3u)	108–109°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O ₂ P (349.3)	Ber. 65.33 Gef. 65.0	4.62 4.66	12.03 11.5	3060	2070
[2-(4-Chinoly)-1-diazo-2-hydroxy- äthyl]diphenylphosphinoxid (3v)	139–140°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₃ H ₁₈ N ₃ O ₂ P (399.4)	Ber. 69.17 Gef. 68.9	4.55 4.63	10.52 10.5	3180	2080
(1-Diazo-2-hydroxy-4-phenyl-3-butenyl)- diphenylphosphinoxid (3w)	118–119°C (CHCl ₃ /Petroläther 40–75°C)	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (374.4)	Ber. 70.58 Gef. 70.3	5.12 5.26	7.48 7.2	3180	2092
(1-Diazo-2-hydroxy-4-phenyl-3-butenyl)- diphenylphosphinoxid (3x)	116–118°C (1,2-Dimethoxyäthan/ Petroläther 40–75°C)	C ₂₂ H ₁₇ N ₂ O ₂ P (372.4)	Ber. 70.96 Gef. 71.2	4.60 4.60	7.53 7.2	3270 ^{c)}	2080

^{a)} Bei Versuchen, das Diazoalol umzukristallisieren, zerfällt es teilweise in die Ausgangskomponenten.

^{b)} C≡N-Absorption: 2240, 31: 2238 cm⁻¹.

^{c)} C=C-Absorption: 2038 cm⁻¹.

Äther oder einem Gemisch aus wasserfreiem 1,2-Dimethoxyäthan/Äther werden mit dem Aldehyd versetzt, gekühlt und nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Katalysator mehrere Stunden gerührt. Nach Absaugen wird mit Äther gewaschen. Über Einzelheiten der Umsetzung und die analytischen bzw. IR-spektroskopischen Daten der gelben Diazoaldole **3a**–**x** informieren Tab. 2 und 3.

3,6-Bis(diazodiphenylphosphorylmethyl)-2,5-diphenyl-1,4-dioxan-2,5-diol (5): Zu 1.0 g (4.1 mmol) **1⁹⁾** und 0.65 g (4.3 mmol) Phenylglyoxalmonohydrat in 5 ml 1,2-Dimethoxyäthan/10 ml Äther (beide wasserfrei) gibt man drei Tropfen Triäthylamin. Man beläßt 24 h bei -25°C und erhält 1.3 g (85%) analysenreines, gelbes **5** vom Zers.-P. $144-146^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 3150 (OH, breit), 2100 (CN_2), 1443 (P–Phenyl), 1183 cm^{-1} (PO). In den üblichen Lösungsmitteln ist **5** schwerlöslich.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$ (752.7) Ber. C 67.02 H 4.56 N 7.44

Gef. C 67.0 H 4.53 N 7.5 Mol.-Masse 753 (MS)

(1-Diazo-2-hydroxy-3-oxo-3-phenylpropyl)diphenylphosphinoxid (4): Die Suspension von 1.5 g **5** in 60 ml Methanol, 30 ml Chloroform und 5 ml Eisessig wird bis zum vollständigen Lösen auf 55°C erhitzt und weitere 15 min bei gleicher Temp. gerührt. Nach Abkühlen setzt man 50 ml Chloroform zu, gießt auf 50 ml Wasser, schüttelt gut durch und trennt die organische Phase ab. Diese wird mit je 30 ml gesättigter, wäbr. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl in 10 ml Äther aufgenommen, wobei es kristallisiert. Ausb. 0.9 g (60%) analysenreines, gelbes **4** vom Zers.-P. $98-99^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 3100 (OH), 2096 (CN_2), 1692 (CO), 1444 (P–Phenyl), 1208 cm^{-1} (PO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (376.4) Ber. C 67.02 H 4.56 N 7.44

Gef. C 66.7 H 4.53 N 7.2 Mol.-Masse 376 (MS)

Saure, photolytische und thermische Zersetzung von Diazoaldolen

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxiden (7b–g) durch saure Zersetzung von Diazoaldolen (3d, e, h, n, s und w): Die Lösung bzw. Suspension von 0.5 g Diazoaldol **3d, e, h** in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan, von **3n, s** in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan/10 ml Chloroform und von **3w** in 15 ml 1,2-Dimethoxyäthan wird mit 1 ml gesättigtem äther. Chlorwasserstoff versetzt und nach Beendigung der Stickstoffentwicklung i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert nach dem Aufnehmen in 5–10 ml 1,2-Dimethoxyäthan (**7b–f**) bzw. Äther (**7g**). Die analytischen und IR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 4 enthalten. Mit methanol. Eisen(III)-chlorid geben die (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide eine violette (**7b–f**) bzw. blaugüne Farbreaktion (**7g**).

Acetylondiphenylphosphinoxid (9a) durch saure Zersetzung von 3a: Die Lösung von 1.0 g **3a** in 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan wird mit 1 ml gesättigtem äther. Chlorwasserstoff versetzt, nach Beendigung der Stickstoffentwicklung i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 5 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst. Ätherzusatz nach Maßgabe der Kristallisation liefert 0.6 g (66%) **9a**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. $127-128^{\circ}\text{C}$ (Lit.²²⁾: $127-129^{\circ}\text{C}$. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe²²⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Photolyse der Diazoaldole 3a, d, e, h, n und s – Herstellung von (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxiden (7b–f) und (2-Oxoäthyl)diphenylphosphinoxiden (9a–f): Die Lösung bzw. die Suspension von 1.0 g Diazoaldol **3a, d, e, h, n** und **s** in 120 ml wasserfreiem Benzol wird 4 h unter Stickstoff bestrahlt (Bestrahlungsgefäß nach Schenk²³⁾, Pyrex-Filter, Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W), i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 10 ml

²²⁾ T. Y. Medved, Y. M. Polikarpov, K. S. Yudina und M. J. Kabachnik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1965, 1707 [C. A. 64, 3591 d (1966)].

²³⁾ G. O. Schenck und A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, 1. Aufl., S. 120, Springer, Berlin 1958.

Tab. 4. Analytische und IR-spektroskopische Daten der (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide 7b - g

(2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxid	% Ausb.	Zers.-P. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	OH	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=C P-Phenyl	PO-Bereich
[2-Hydroxy-1-(p-tolyl)vinyl]-diphenylphosphinoxid (7b)	87	205 - 206 °C (Lösen in Methanol/ CHCl ₃ 9:1 und Fallen mit Äther)	C ₂₁ H ₁₉ O ₂ P (334.4)	Ber. 75.43 5.73 Gef. 74.9 5.86	2700 (breit)	1630 1444	1170 1158 1143
(2-Hydroxy-1-phenylvinyl)di-phenylphosphinoxid (7c)	78	216 °C ^{a)}			2630 (breit)	1637 1445	1140
[1-(4-Cyanphenyl)-2-hydroxyvinyl]diphenylphosphinoxid (7d)	78	229 - 231 °C (CHCl ₃)	C ₂₁ H ₁₆ NO ₂ P (345.3)	Ber. 73.05 4.67 ^{b)} Gef. 73.2 4.71	2700 (breit)	1630 1444	1170 1160 1150
[2-Hydroxy-1-(2-naphthyl)vinyl]-diphenylphosphinoxid (7e)	86	187 - 189 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₄ H ₁₉ O ₂ P (370.4)	Ber. 77.84 5.18 Gef. 78.1 5.16	2600 (breit)	1625 1440	1169 1160 1140
[2-Hydroxy-1-(2-thienyl)vinyl]-diphenylphosphinoxid (7f)	87	230 - 231 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₁₈ H ₁₅ O ₂ PS (326.4)	Ber. 66.28 4.63 Gef. 65.9 4.54	2600 (breit)	1630 1440	1172 1165 1145
[1-(Hydroxymethylen)-3-phenylallyl]diphenylphosphinoxid (7g)	65	211 - 213 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₂ H ₁₉ O ₂ P · 0.1 CHCl ₃ (358.3)	Ber. 74.03 5.37 ^{d)} Gef. 74.3 5.41	2600 (breit)	1630 1444	1164 1144

^{a)} Lit. ¹⁶⁾: 214 - 216 °C; IR-Vergleich mit authentischer Probe.

^{b)} Ber. N 4.06; Gef. N 3.9.

^{c)} C≡N: 2232 cm⁻¹.

^{d)} Ber. Cl 2.97; Gef. Cl 3.15.

1,2-Dimethoxyäthan aufgenommen. Die alsbald auskristallisierenden (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxide **7b–f** werden abgesaugt und mit 1,2-Dimethoxyäthan gewaschen. Die Filtrate werden eingengt und zur Isolierung der (2-Oxoäthyl)diphenylphosphinoxide **9a–f** an Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) chromatographiert.

Photolyse von 3a: Die eingengte Photolyselösung (es entstand kein **7a**) wird an 60 g Kieselgel mit 500 ml Essigester chromatographiert, wobei man 0.4 g (45%) **9a** erhält. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 127–128°C (Lit.²²): 127–129°C). IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe²².

Photolyse von 3d: Man erhält 0.1 g (11%) **7b** vom Zers.-P. 204°C. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem sauren Zersetzungsprodukt von **3d**. – Das Filtrat wird an 60 g Kieselgel mit 300 ml Essigester chromatographiert, das Eluat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in wenig 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und [2-Oxo-2-(*p*-tolyl)äthyl]diphenylphosphinoxid (**9b**) nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther ausgefällt. Ausb. 0.3 g (32%). Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 143–144°C.

IR (KBr): 1668 (CO), 1445 (P–Phenyl), 1201, 1190 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 ppm (s, CH₃), 4.09 (d, J = 15.5 Hz, CH₂).

C₂₁H₁₉O₂P (334.4) Ber. C 75.43 H 5.73 Gef. C 75.4 H 5.70

Photolyse von 3e: Man erhält 0.15 g (16%) **7c** vom Zers.-P. 216°C (Lit.¹⁶): 214–216°C). IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe¹⁶). – Das Filtrat wird an 100 g Kieselgel mit 500 ml Essigester/Methanol (9 : 1) chromatographiert, das Eluat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in wenig 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und **9c** nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther ausgefällt. Ausb. 0.26 g (28%). Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 139°C (Lit.²²): 139–140°C). IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe²².

Photolyse von 3h: Man erhält 0.13 g (14%) **7d** vom Zers.-P. 229°C. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem sauren Zersetzungsprodukt von **3h**. – Das Filtrat wird an 60 g Kieselgel mit 300 ml Essigester chromatographiert, das Eluat i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 5 ml Äther aufgenommen, wobei er sofort kristallisiert. Ausb. 0.25 g (34%) farbloser, analysenreiner [2-(4-Cyanphenyl)-2-oxoäthyl]diphenylphosphinoxid (**9d**) vom Schmp. 176–177°C.

IR (KBr): 2242 (C=N), 1682 (CO), 1442 (P–Phenyl), 1195, 1182 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.14 ppm (d, J = 15 Hz, CH₂).

C₂₁H₁₆NO₂P (345.3) Ber. C 73.05 H 4.67 N 4.06 Gef. C 73.0 H 4.76 N 3.8

Photolyse von 3n: Man erhält 0.1 g (10%) **7e** vom Zers.-P. 187°C. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem sauren Zersetzungsprodukt von **3n**. – Das Filtrat wird an 60 g Kieselgel mit 600 ml Chloroform/Essigester (9 : 1) chromatographiert, das Eluat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und [2-(2-Naphthyl)-2-oxoäthyl]diphenylphosphinoxid (**9e**) nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther ausgefällt. Ausb. 0.25 g (26%) farbloser, analysenreiner 1,2-Dimethoxyäthan-Addukt an **9e** vom Schmp. 117–118°C.

IR (KBr): 1670 (CO), 1444 (P–Phenyl), 1192 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.24 ppm (d, J = 15.5 Hz, CH₂). Bei δ = 3.36 bzw. 3.52 ppm erscheint die OCH₃- bzw. OCH₂-Gruppe des 1,2-Dimethoxyäthans; durch Integrationsvergleich mit dem CH₂-Dublett von **9e** ermittelt man einen 0.1 Mol-Anteil des Solvens.

C₂₄H₁₉O₂P · 0.1 C₄H₁₀O₂ (379.4) Ber. C 77.24 H 5.31 Gef. C 77.4 H 5.36

Photolyse von 3s: Man erhält 0.15 g (16%) **7f** vom Zers.-P. 231°C. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem sauren Zersetzungsprodukt von **3s**. – Das Filtrat wird an 60 g Kieselgel mit 1000 ml Chloroform/Essigester (9 : 1) chromatographiert, das Eluat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 5 ml Chloroform gelöst und [2-Oxo-2-(2-thienyl)äthyl]diphenylphosphinoxid (**9f**) nach Maßgabe

der Kristallisation mit Äther ausgefällt. Ausb. 0.25 g (27%) farbloses, analysenreines **9f** vom Schmp. 119–120°C.

IR (KBr): 1664 (CO), 1442 (P–Phenyl), 1203, 1188 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.04 ppm (d, J = 15.5 Hz, CH₂), 6.8–8.15 (m, CH-Phenyl/Thienyl).

C₁₈H₁₅O₂PS (326.4) Ber. C 66.28 H 4.63 Gef. C 66.5 H 4.68

Photolyse von 3h in Methanol: 2.0 g **3h** in 120 ml wasserfreiem Methanol werden gemäß der allgemeinen Photolysevorschrift (s. S.556) bestrahlt und aufgearbeitet. Man erhält 0.15 g (8%) **7d** vom Zers.-P. 229°C. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem sauren Zersetzungsprodukt von **3h**. – Das Filtrat wird an 100 g Kieselgel mit 500 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

- 0.4 g (57%) 4-Cyanbenzaldehyd. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe.
- Farbloses Öl, das beim Aufnehmen in 10 ml Äther kristallisiert. Ausb. 0.25 g (14%) **9d** vom Schmp. 176–177°C. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem Photolyseprodukt von **3h** in Benzol.
- Farbloses Öl, das in 10 ml Äther gelöst und nach Maßgabe der Kristallisation mit Petroläther (40–75°C) versetzt wird. Ausb. 0.25 g (19%) farblose Benzylphenylphosphinsäure vom Schmp. 93°C (Lit.¹⁸): 94–95°C). IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe¹⁸).

Allgemeine Vorschrift zur Thermolyse der Diazoaldole 3d, e, h, n und s – Herstellung von (2-Hydroxyvinyl)diphenylphosphinoxiden (7b–f) und (2-Oxoäthyl)diphenylphosphinoxiden (9b–f): 1.0 g Diazoaldol **3d, e, h, n** und **s** und 50 mg Kupfer(II)-acetylacetonat werden in 20 ml wasserfreiem Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch wie bei der Photolyse der entsprechenden Diazoaldole aufgearbeitet. Die Produkte sind die gleichen wie dort und wurden durch IR-Vergleich und Misch-Schmp. identifiziert. Die Ausbeuten sind Tab. 5 zu entnehmen.

Tab. 5. Produktausbeuten bei der thermischen Zersetzung der Diazoaldole **3d, e, h, n** und **s**

7 bzw. 9	b	c	d	e	f
% Ausb. 7	22	22	5	10	33
% Ausb. 9	33	40	54	31	43

Thermolyse von 3a: 1.0 g **3a** liefern gemäß der allgemeinen Thermolysevorschrift (vorstehend) beim Abkühlen der Lösung 0.3 g (41%) *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphoryl)äthylen. Aus Chloroform farblose Kristalle vom Schmp. 308°C (Lit.²⁴): 310–311°C). IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe²⁴).

Thermolyse von 3w: 1.0 g **3w** werden gemäß der allgemeinen Thermolysevorschrift zersetzt und eingedampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan bleiben 0.05 g (5%) **7g** vom Zers.-P. 209–210°C ungelöst. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem Produkt der sauren Zersetzung von **3w**. Das Filtrat wird eingeeengt, an 60 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 300 ml Essigester/Chloroform (1 : 1) chromatographiert, der ölige Rückstand in 5 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und das (2-Oxo-4-phenyl-3-butenyl)diphenylphosphinoxid (**9g**) nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther ausgefällt. Ausb. 0.2 g (22%). Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 95–97°C.

IR (KBr): 1688 (CO), 1650 (C=C-olefin), 1444 P–Phenyl, 1196 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 ppm (d, J = 15 Hz, CH₂), 7.7–8.2 (m, CH-olefin. und CH-aromat.).

C₂₂H₁₉O₂P (346.4) Ber. C 76.29 H 5.53 Gef. C 76.1 H 5.55

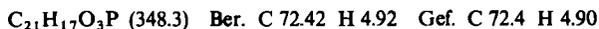
²⁴) A. M. Guiar und D. Daigle, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2299 (1964).

Thermolyse von 3x: 1.0 g 3x werden gemäß der allgemeinen Thermolysevorschrift zersetzt und die Lösung weitgehend eingengt. Chromatographie an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 1500 ml Chloroform/Essigester (1 : 1), Eindampfen i. Vak. und Aufnehmen des öligen Rückstandes in 5 ml Äther liefert 0.3 g (32%) (*2-Oxo-4-phenyl-3-butinyl*)diphenylphosphinoxid (9h). Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 116–117°C. – IR (KBr): 2216, 2170 (C≡C), 1650 (CO), 1448 (P–Phenyl), 1205, 1194, 1172 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.91 ppm (d, J = 15 Hz, CH₂).



Thermolyse von 4: 1.0 g 4 werden gemäß der allgemeinen Thermolysevorschrift zersetzt und die Lösung weitgehend eingengt. Chromatographie an 45 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 500 ml Chloroform/Essigester (1 : 1), Eindampfen i. Vak. und Aufnehmen des öligen Rückstandes in 5 ml Äther liefert 0.4 g (45%) (*2,3-Dioxo-3-phenylpropyl*)diphenylphosphinoxid (9i). Aus Äther gelbliche Kristalle vom Schmp. 105–106°C.

IR (KBr): 1719, 1711 (2-CO), 1675 (3-CO), 1445 (P–Phenyl), 1200 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.2 ppm (d, J = 14.5 Hz, CH₂).



Äthinyldiphenylphosphinoxide

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Äthinyldiphenylphosphinoxiden (11a–i): 1.0 g Diazoaldol 3a, d, e, h, n, s, t, w bzw. x werden in Chloroform, 1,2-Dimethoxyäthan oder in einem Lösungsmittelgemisch gelöst und bei 0°C innerhalb von 15 min mit 10 ml Bortrifluoridätherat in 10 ml Acetonitril tropfenweise versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemp., gießt in 50 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, schüttelt die wäbr. Phase zweimal mit je 20 ml Chloroform und Benzol aus und trocknet die organischen Extrakte über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit Essigester bzw. Essigester/Chloroform chromatographiert. Weitere Informationen zur Umsetzung und Reinigung der Produkte sind Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6. Einzelheiten zur Herstellung und Reinigung von Äthinyldiphenylphosphinoxiden (11a–i)

Acetylen	CHCl ₃ /1,2-Dimethoxyäthan [ml]	Kieselgel [g]	Fließmittel [ml]
11a	0/20	60	Essigester, 200
11b	20/0	30	Essigester, 200
11c	20/0	30	Essigester, 200
11d	20/0	30	CHCl ₃ /Essigester (9 : 1), 200
11e	30/0	50	Essigester, 300
11f	20/0	45	Essigester, 200
11g	10/10	60	Essigester, 200
11h	20/0	30	Essigester, 200
11i	0/20	30	Essigester, 200

Diphenyl(1-propinyl)phosphinoxid (11a): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 10 ml Äther aufgenommen und bei –50°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.6 g (71%) 11a. Aus Äther/Petroläther (40–75°C) bei –25°C farblose Kristalle vom Schmp. 92–93°C (Lit.²⁵) 94°C). – IR (KBr): 2208 (C≡C), 1446 (P–Phenyl), 1212 cm⁻¹ (PO).

²⁵ C. Charrier, W. Chodkiewicz und P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France 1966, 1002.

Diphenyl(p-tolyläthynyl)phosphinoxid (11b): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther versetzt. Ausb. 0.6 g (70%) **11b**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 164 bis 165°C. – IR (KBr): 2190 (C≡C), 1447 (P–Phenyl), 1198 cm⁻¹ (PO).

C₂₁H₁₇OP (416.3) Ber. C 79.74 H 5.42 Gef. C 79.6 H 5.46

Diphenyl(phenyläthynyl)phosphinoxid (11c): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 5 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und durch Zugabe von je 5 ml Äther und Petroläther (40 bis 75°C) zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.5 g (58%) **11c**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther/Petroläther (40–75°C) farblose Kristalle vom Schmp. 99–100°C (Lit.²⁵⁾ 102°C). – IR (KBr): 2188 (C≡C), 1445 (P–Phenyl), 1200 cm⁻¹ (PO).

[(4-Cyanphenyl)äthynyl]diphenylphosphinoxid (11d): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther versetzt (Anreiben). Ausb. 0.5 g (62%) **11d**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 158–159°C. – IR (KBr): 2240 (C≡N), 2188 (C≡C), 1444 (P–Phenyl), 1210 cm⁻¹ (PO).

C₂₁H₁₄NOP (327.2) Ber. C 77.10 H 4.31 N 4.28 Gef. C 77.2 H 4.42 N 4.0

(2-Naphthyläthynyl)diphenylphosphinoxid (11e): Nach Eindampfen i. Vak. wird das gelbe Öl in 5 ml Äther aufgenommen, wobei Kristallisation eintritt. Ausb. 0.4 g (45%) **11e**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 182–183°C. – IR (KBr): 2188 (C≡C), 1442, 1440 (P–Phenyl), 1205 cm⁻¹ (PO).

C₂₄H₁₇OP (352.4) Ber. C 81.80 H 4.87 Gef. C 81.9 H 4.87

Diphenyl(2-thienyläthynyl)phosphinoxid (11f): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und durch Zugabe von je 5 ml Äther und Petroläther (40–75°C) zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.5 g (58%). Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Äther/Petroläther (40–75°C) farblose Kristalle vom Schmp. 90–91°C. – IR (KBr): 2190 (C≡C), 1444 (P–Phenyl), 1203 cm⁻¹ (PO).

C₁₈H₁₃OPS (308.3) Ber. C 70.13 H 4.25 Gef. C 69.9 H 4.19

(2-Furyläthynyl)diphenylphosphinoxid (11g): Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in 10 ml Äther gelöst und nach Maßgabe der Kristallisation mit Petroläther (40–75°C) versetzt. Ausb. 0.45 g (55%) **11g**. Aus Äther/Petroläther (40–75°C) farblose Kristalle vom Schmp. 84 bis 85°C. – IR (KBr): 2200, 2180 (C≡C, aufgespalten), 1444 (P–Phenyl), 1200 cm⁻¹ (PO).

C₁₈H₁₃O₂P (292.3) Ber. C 73.97 H 4.49 Gef. C 74.2 H 4.41

Diphenyl(4-phenyl-3-buten-1-ynyl)phosphinoxid (11h): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 10 ml Äther aufgenommen, wobei er kristallisiert. Ausb. 0.5 g (57%) **11h**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Petroläther (40–75°C) farblose Kristalle vom Schmp. 138°C. – IR (KBr): 2156 (C≡C), 1618 (C=C), 1446 (P–Phenyl), 1200 cm⁻¹ (PO).

C₂₂H₁₇OP (328.4) Ber. C 80.48 H 5.22 Gef. C 80.0 H 5.30

Diphenyl(phenylbutadiinyl)phosphinoxid (11i): Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand in 10 ml Äther aufgenommen, wobei er kristallisiert. Ausb. 0.5 g (57%) **11i**. Aus 1,2-Dimethoxyäthan/Petroläther (40–75°C) farblose Kristalle vom Schmp. 130°C (Lit.²⁵⁾ 131°C). – IR (KBr): 2212, 2128 (C≡C), 1448 (P–Phenyl), 1200 cm⁻¹ (PO).

[271/75]