

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXX<sup>1)</sup>

## C-Alkylierung von Diazomethylphosphorylverbindungen mit Enaminen

Wolfgang Welter, Manfred Regitz\* und Heinrich Heydt

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

Eingegangen am 10. Oktober 1977

Die Phosphoryldiazoalkane **1a** und **b** reagieren mit den Enaminen **2a–d** zu den  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -diazophosphorylverbindungen **3a–f**. Addition von Perchlorsäure bzw. Chlorwasserstoff liefert die Ammoniumsalze **4a–f**. Es erscheint plausibel, daß die Alkylierungsreaktion über die Zwischenstufen **5** und **7** verläuft.

**Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXX<sup>1)</sup>**

### C-Alkylation of (Diazomethyl)phosphoryl Compounds with Enamines

The phosphoryl diazomethanes **1a** and **b** react with the enamines **2a–d** to form the  $\beta$ -amino- $\alpha$ -diazophosphoryl compounds **3a–f**. Addition of perchloric acid and hydrogen chloride, respectively, yields the ammonium salts **4a–f**. It seems to be plausible, that the alkylation reaction proceeds *via* the intermediates **5** and **7**.

Obwohl Substitutionsreaktionen am Diazokohlenstoff von Diazomethylverbindungen wie die Metallierung mit Quecksilberoxid<sup>2)</sup> oder die Acylierung mit Carbonsäurechloriden<sup>3)</sup> schon lange bekannt sind, haben erst systematische Untersuchungen in den letzten zehn Jahren die ganze Variationsbreite dieses Prinzips erkennen lassen<sup>4)</sup>. Neben der Halogenierung, Nitrierung und Metallierung wurde vor allem der C-Alkylierung Interesse entgegengebracht. Sie erfolgt zum einen durch Umsetzung der Metallderivate von Diazomethylverbindungen mit S<sub>N</sub>1-aktiven Halogeniden<sup>5)</sup>, zum anderen durch aldolartige Addition der Diazoverbindungen an Ketone und Aldehyde<sup>6)</sup>. Nur wenig Beachtung fanden dagegen die Alkylierungsreaktionen mit Enaminen. Fast gleichzeitig wurden Diazomethylsulfonyl-<sup>7)</sup>, Diazomethylcarbonyl-<sup>8)</sup> und Diazomethylphosphorylverbindungen<sup>9)</sup> als geeignete Substrate erkannt, letztere im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über phosphorylierte Diazoalkane und Carbene<sup>10)</sup>; über sie wird im folgenden Schritt berichtet.

<sup>1)</sup> XXIX. Mittel.: D. Frank, G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. 111, 183 (1978).

<sup>2)</sup> E. Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 215 (1895).

<sup>3)</sup> F. Arndt, B. Eistert und W. Partale, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1364 (1927); F. Arndt und J. Amende, ebenda 61, 1122 (1928).

<sup>4)</sup> M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 235ff, Thieme, Stuttgart 1977.

<sup>5)</sup> U. Schöllkopf und N. Rieber, Chem. Ber. 102, 488 (1969); Zusammenfassung mit weiteren Beispielen s. Lit.<sup>4)</sup>, S. 265ff.

<sup>6)</sup> B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. 96, 1234 (1963); Zusammenfassung mit weiteren Beispielen s. Lit.<sup>4)</sup>, S. 269ff.

<sup>7)</sup> A. M. van Leusen, B. A. Reith, R. J. Mulder und J. Strating, Angew. Chem. 83, 290 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 271 (1971).

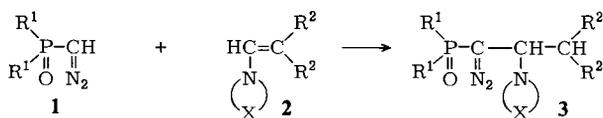
<sup>8)</sup> E. Wenkert und C. A. McPherson, J. Am. Chem. Soc. 94, 8084 (1972).

<sup>9)</sup> Kurzmitteil.: W. Welter und M. Regitz, Tetrahedron Lett. 1972, 3799.

<sup>10)</sup> Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. 87, 259 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 222 (1975).

### $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -aminophosphorylverbindungen

Enamine besitzen in der  $\alpha$ -Position zum Stickstoff elektrophilen Charakter und sollten sich schon deshalb als Alkylierungsreagenzien für Diazomethylphosphorylverbindungen eignen. Bringt man den Diazomethylphosphonester **1a** mit den Enaminen **2a–c** ohne Solvens bzw. das Diazomethylphosphinoxid **1b** mit **2b–d** in Acetonitril bei Raumtemperatur zur Umsetzung, so entstehen in 66 bis 97proz. Ausbeute die  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -diazophosphorylverbindungen **3a–f**.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>2</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
R <sup>1</sup>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
			X	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -

<b>3</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
R <sup>1</sup>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
X	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -

Deren Konstitution beruht einerseits auf den elementaranalytischen Daten (s. Tab. 2), andererseits auf der später abzuhandelnden Protonierungsreaktion (Bildung von **4a–f**) sowie den spektroskopischen Eigenschaften (s. Tab. 1).

Allen Alkylierungsprodukten (**3a–f**) ist die Diazovalenzschwingung (2083–2041 cm<sup>-1</sup>) sowie PO-Absorption (1267–1196 cm<sup>-1</sup>) im IR-Spektrum (KBr) gemeinsam. Zusätzliche POC-Banden (1042–1017 cm<sup>-1</sup>) kommen naturgemäß nur **3a–c**, P–Phenyl-Absorptionen (1441–1435 cm<sup>-1</sup>) nur **3d–f** zu.

Bei der Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) ist zu berücksichtigen, daß sich die bezüglich des Aminstickstoffs ring- bzw. kettenständigen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen teilweise überlagern und nicht separieren lassen (s. Tab. 1). Die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffs in **3a–e** hebt die magnetische Äquivalenz der beiden Isopropyl-Methylgruppen auf, die somit in Form zweier Dubletts erscheinen (s. Tab. 1)<sup>11)</sup>. Im L-Valin, das bezüglich des betrachteten Molekülteils **3a–e** entspricht, begegnet man dem gleichen Phänomen<sup>11)</sup>. Auch die Phosphonester-Methylgruppen sind diastereotop, so daß sie zumindest für **3b** und **c** bei verschiedenem Feld erscheinen; die weitere Aufspaltung kommt der P-Kopplung zu (s. Tab. 1).

### Protonierung

Bei der Umsetzung von **3a–c** mit Perchlorsäure in Dioxan bzw. von **3d–f** mit Chlorwasserstoff in Ether erfolgt ausnahmslos Protonierung zu den Ammoniumsalzen **4a–f**; die ebenfalls denkbare, zur Stickstoffabspaltung führende Protonierung am Diazokohlenstoff unterbleibt vollständig.

<sup>11)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 214, Thieme, Stuttgart 1973.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Diazoverbindungen 3a-f und der Ammoniumsalze 4a-f

Diazoverbindung bzw. Ammoniumsalz	IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ <sup>a)</sup> , $\delta$ in ppm, $J$ in Hz)
<b>3a</b>	2083 ( $\text{CN}_2$ ), 1267 (PO), 1038 (breit, POC)	$\delta = 1.01, 1.07$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.6-2.2 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2.5-3.1 (m, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH-CH), 3.80 (d, $^3J_{\text{p,H}} = 11$ Hz, OCH <sub>3</sub> )
<b>4a</b>	2786 ( $\equiv \text{NH}^\oplus$ ), 2113 ( $\text{CN}_2$ ), 1244 (PO), 1097 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 1064, 1034 (breit, POC)	$\delta = 1.09, 1.17$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.8-2.4 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.1-3.6 (m, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH-CH), 3.89, 3.90 (jeweils d, $^3J_{\text{p,H}} = 11$ Hz, OCH <sub>3</sub> )
<b>3b</b>	2075 ( $\text{CN}_2$ ), 1260 (PO), 1033 (breit, POC)	$\delta = 1.01, 1.07$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.3-2.1 (m, CH-CH <sub>3</sub> , N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2.2-3.0 (m, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH-CH), 3.80, 3.83 (jeweils d, $^3J_{\text{p,H}} = 11$ Hz, OCH <sub>3</sub> )
<b>4b</b>	2792 ( $\equiv \text{NH}^\oplus$ ), 2114 ( $\text{CN}_2$ ), 1243 (PO), 1093 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 1060, 1042 (breit, POC)	$\delta = 1.07, 1.14$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.5-2.4 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2.7-3.6 (m, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH-CH), 3.80, 3.83 (jeweils d, $^3J_{\text{p,H}} = 11$ Hz, OCH <sub>3</sub> )
<b>3c</b>	2066 ( $\text{CN}_2$ ), 1252 (PO), 1042, 1017 (breit, POC)	$\delta = 1.03, 1.10$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.8-3.0 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH-CH-CH-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.6-3.9 (m, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.78, 3.84 (jeweils d, $^3J_{\text{p,H}} = 11$ Hz, OCH <sub>3</sub> )
<b>4c</b>	2785 ( $\equiv \text{NH}^\oplus$ ), 2105 ( $\text{CN}_2$ ), 1241 (PO), 1096 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 1058 (breit, POC)	$\delta = 1.08, 1.16$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 2.0-3.5 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH-CH-CH-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.6-4.0 (m, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.82, 3.85 (jeweils d, $^3J_{\text{p,H}} = 11$ Hz, OCH <sub>3</sub> )
<b>3d</b>	2065 ( $\text{CN}_2$ ), 1439 (P-Phenyl), 1213 (PO)	$\delta = 0.93, 1.05$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.2-2.0 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2.1-3.2 (m, N-CH-CH/N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 7.3-8.2 (m, Aromaten-H)
<b>4d</b>	2700-2500 (breit, $\equiv \text{NH}^\oplus$ ), 2080 ( $\text{CN}_2$ ), 1441 (P-Phenyl), 1200 (PO)	$\delta = 1.17, 1.28$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.5-3.9 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> /N-CH-CH), 7.5-8.2 (m, Aromaten-H)
<b>3e</b>	2041 ( $\text{CN}_2$ ), 1441 (P-Phenyl), 1196 (PO)	$\delta = 0.93, 1.09$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 1.5-3.3 (m, CH-CH <sub>3</sub> /N-CH-CH-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.67 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 7.4-8.2 (m, Aromaten-H)
<b>4e</b>	2300 (breit, $\equiv \text{NH}^\oplus$ ), 2079 ( $\text{CN}_2$ ), 1435 (P-Phenyl), 1204 (PO)	$\delta = 1.13, 1.28$ (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>3</sub> ), 2.3-2.8 (m, CH-CH <sub>3</sub> ), 3.1-3.9 (m, N-CH-CH/N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.0-4.4 (s, breit, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 7.5-8.1 (m, Aromaten-H)
<b>3f</b>	2055 ( $\text{CN}_2$ ), 1435 (P-Phenyl), 1217 (PO)	$\delta = 0.82$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 1.1-1.9 (m, CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> /CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2.1-3.5 (m, N-CH-CH/N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.67 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )
<b>4f</b>	2390 (breit, $\equiv \text{NH}^\oplus$ ), 2071 ( $\text{CN}_2$ ), 1439 (P-Phenyl), 1192 (PO)	$\delta = 0.83$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 1.0-2.0 (m, CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> /CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2.5-3.6 (m, N-CH-CH/N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.80 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 7.4-8.1 (m, Aromaten-H)

a) 4a-c in [D<sub>6</sub>]DMSO.



wesentlich aufwendiger ist<sup>17)</sup>. Auch deuten keine stickstoff-freien Zerfallsprodukte von **6** auf dessen intermediäres Auftreten hin.

Zum anderen ist ein Reaktionsablauf denkbar, der das Wasserstoffbrücken-Assoziat **5** sowie das Ionenpaar **7** als Zwischenstufen vorsieht. Beides beruht auf der CH-Acidität von **1**, die durch die stark solvensabhängige chemische Verschiebung des Diazomethylwasserstoffs von **1b**<sup>18)</sup>, die Bildung von Quecksilber- und Silberderivaten aus **1a** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt CH<sub>3</sub>) und **1b** sowie den entsprechenden Metalloxiden<sup>19)</sup> und die Eignung von **1a** und **b** als Methinkomponenten bei Aldoladditionen<sup>18,20)</sup> ausreichend belegt ist.

Für die letzte Vorstellung spricht auch die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einem starken Lösungsmittleinfluß unterliegt. So beträgt die Dauer für 50proz. Umsatz der Reaktion **1b** + **2c** → **3e** (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt über die CH<sub>3</sub>-Signale von **2c** oder **3e**, 0,5 mmol **1b** und **2c** in 0,8 ml Solvens, 37°C) in CDCl<sub>3</sub> 46,8 h, während sie in dem stärker polaren CD<sub>3</sub>CN auf 15 h absinkt. Daß die Umsetzung in CD<sub>3</sub>OD langsamer als erwartet abläuft (Halbwertszeit 27 h) mag darauf beruhen, daß der Säurecharakter des Alkohols der CH-Acidität von **1b** entgegenwirkt. Naturgemäß wird bei dieser Reaktion auch Deuterium teilweise in die 3-Stellung der Kohlenstoffkette eingebaut, was zu einer Aufhebung der Kopplung in der Isopropylgruppe führt ( $\delta = 0,93$  bzw.  $1,03$ , jeweils s, CH<sub>3</sub>).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR-4, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60 mit Trimethylsilan als innerem Standard. — Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren nach Walisch<sup>21)</sup>.

*Allgemeine Vorschrift zur Alkylierung von (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester (1a) mit Enaminen (2a–c):* 1,5 g (10 mmol) **1a**<sup>22)</sup> werden mit 10 mmol Enamin<sup>23)</sup> 30 min (**2a**), 1 h (**2b**) bzw. 24 h (**2c**) bei Raumtemp. gerührt und das schwerflüssige Öl durch Zugabe von etwas Ether und 1 bis 2 Tage Kühlen auf –15°C bei gelegentlichem Anreiben zur Kristallisation gebracht. Analytische Daten von **3a–c** s. Tab. 2.

*Allgemeine Vorschrift zur Alkylierung von (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (1b) mit Enaminen (2b–d):* Die Lösung von 2,4 g (10 mmol) **1b**<sup>24)</sup> in 10 ml Acetonitril wird mit 10 mmol Enamin<sup>25)</sup> **2** (**2b**), **3** (**2c**) bzw. **4** Tage (**2d**) bei Raumtemp. gerührt und bei 25°C/12 Torr eingedampft. Zugabe von etwas Ether und Kühlen auf –10 bis –15°C bei gelegentlichem Anreiben führt zur Kristallisation. Analytische Daten von **3d–f** s. Tab. 2.

<sup>17)</sup> L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 80, Verlag Chemie, Weinheim, 1968. Die Spaltung der C/N-Einfachbindung erfordert etwa 30 kcal/mol mehr als die der N/N-Einfachbindung.

<sup>18)</sup> W. Disteldorf und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 546 (1976); s. a. U. Felcht und M. Regitz, ebenda **108**, 2040 (1975).

<sup>19)</sup> M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971).

<sup>20)</sup> M. Regitz, W. Disteldorf, U. Eckstein und B. Weber, Tetrahedron Lett. **1972**, 3979; W. Disteldorf und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 225.

<sup>21)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>22)</sup> D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, J. Org. Chem. **36**, 1379 (1971).

<sup>23)</sup> E. Benzing, Angew. Chem. **71**, 521 (1959).

<sup>24)</sup> S. Lit.<sup>19)</sup> sowie N. Kreuzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, Angew. Chem. **77**, 1138 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 1078 (1965).

Tab. 2. Analytische Daten der  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -diazophosphorylverbindungen 3a-f

Diazoverbindung	% Ausb.	Schmp. (umkristallisiert aus) <sup>a)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
(1-Diazo-3-methyl-2-pyrrolidinobutyl)- phosphonsäure-dimethylester (3a)	66	33 °C (Ether/Petrolether 40–80 °C)	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P (275.2)	Ber. 47.97 8.06 15.27 Gef. 47.9 8.11 14.7
(1-Diazo-3-methyl-2-piperidinobutyl)- phosphonsäure-dimethylester (3b)	92	44 °C (Ether/Petrolether 40–80 °C)	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P (289.2)	Ber. 49.79 8.36 14.50 Gef. 50.1 8.56 14.5
(1-Diazo-3-methyl-2-morpholinobutyl)- phosphonsäure-dimethylester (3c)	89	64 °C (Ether/Petrolether 40–80 °C)	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (291.2)	Ber. 45.33 7.62 14.43 Gef. 45.1 7.69 14.6
(1-Diazo-3-methyl-2-piperidinobutyl)- diphenylphosphinoxid (3d)	95	91 °C (Ether/Petrolether 40–80 °C)	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P (381.2)	Ber. 69.25 7.40 11.02 Gef. 68.8 7.49 10.6
(1-Diazo-3-methyl-2-morpholinobutyl)- diphenylphosphinoxid (3e)	89	90 °C (Ether/Petrolether 40–80 °C)	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (383.2)	Ber. 65.76 6.84 10.97 Gef. 65.2 6.93 11.3
(1-Diazo-3-ethyl-2-morpholinopentyl)- diphenylphosphinoxid (3f)	97	81 °C (Ether/Petrolether 40–80 °C)	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (411.2)	Ber. 67.12 7.35 10.22 Gef. 66.6 7.20 10.1

a) Jeweils gelbe Kristalle.

Tab. 3. Analytische Daten der Hydroperchlorate 4a-c und Hydrochloride 4d-f

Hydroperchlorat bzw. Hydrochlorid	% Ausb.	Zers.-P.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
(1-Diazo-3-methyl-2-pyrrolidinobutyl)- phosphonsäure-dimethylester-hydroperchlorat (4a)	90	100 °C	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>7</sub> P (375.7)	Ber. 35.13 6.18 11.18 Gef. 35.6 6.19 10.5
(1-Diazo-3-methyl-2-piperidinobutyl)- phosphonsäure-dimethylester-hydroperchlorat (4b)	89	117 °C	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>7</sub> P (389.7)	Ber. 36.95 6.40 10.78 Gef. 36.5 6.47 10.0
(1-Diazo-3-methyl-2-morpholinobutyl)- phosphonsäure-dimethylester-hydroperchlorat (4c)	90	103 °C	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P (391.7)	Ber. 33.69 5.92 10.72 Gef. 33.0 5.96 10.1
(1-Diazo-3-methyl-2-piperidinobutyl)- diphenylphosphinoxid-hydrochlorid (4d)	87	93 °C	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P (417.7)	Ber. 63.20 6.94 10.05 <sup>a)</sup> Gef. 61.0 7.28 8.7
(1-Diazo-3-methyl-2-morpholinobutyl)- diphenylphosphinoxid-hydrochlorid (4e)	87	119 °C	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (419.7)	Ber. 60.04 6.44 10.01 Gef. 59.9 6.48 9.5
(1-Diazo-3-ethyl-2-morpholinopentyl)- diphenylphosphinoxid-hydrochlorid (4f)	85	105 °C	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (447.7)	Ber. 61.65 6.92 9.37 Gef. 61.9 7.11 9.8

a) Sehr schwer verbrennbar.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydroperchlorate 4a–c:* Die Lösung von 1 mmol **3a–c** in 30 ml Dioxan wird unter Rühren mit 0.13 g (1 mmol) 70proz. Perchlorsäure in 1 ml Dioxan versetzt. Nach 30 min wird abgesaugt, mit wasserfreiem Dioxan sowie Ether gewaschen und über Calciumchlorid bei Raumtemp. belassen. Die blaßgelben Kristalle bedürfen keiner weiteren Reinigung. Analytische Daten von **4a–c** s. Tab. 3.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydrochloride 4d–f:* Die Lösung von 1 mmol **3d–f** in 40 ml wasserfreiem Ether wird unter Rühren bei Raumtemp. tropfenweise solange mit gesätt. ether. Chlorwasserstoff versetzt, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Über Kaliumhydroxid bei 12 Torr im Exsikkator erhält man blaßgelbe, leicht hygroskopische Kristalle, die keiner weiteren Reinigung bedürfen. Der Gehalt an Chlorwasserstoff läßt sich mit 0.1 N NaOH gegen Phenolphthalein titrimetrisch bestimmen und entspricht der Erwartung. Analytische Daten von **4d–f** s. Tab. 3.

<sup>25)</sup> **2b** und **2c** s. Lit.<sup>23)</sup>; **2d**: Lit.<sup>23)</sup> sowie D. E. Heitmeier, J. T. Hortenstine und A. P. Gray, J. Org. Chem. **36**, 1449 (1971).

[342/77]