

Carbene, 18¹⁾

Isomerisierungsreaktionen von Phosphoryl-vinyl-carbenen zu phosphorylierten Cyclopropenen, Allenen, Acetylenen, Indenen und 1,3-Butadienen

Wolfgang Welter, Alfons Hartmann und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstraße 95, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 8. Dezember 1977

Bestrahlung der durch Bamford-Stevens-Reaktion zugänglichen Phosphoryl-vinyl-diazomethane **5a–g** in Benzol liefert die Carbene **6a–g**, die ausschließlich intramolekular reagieren. Die Cyclopropenphosphonsäureester **8a–d** und **g** sind die Hauptprodukte der Reaktion (21–78%), während die Allenphosphonsäureester **9a, b** und **e–g** nur in Ausbeuten von 4–7% entstehen. Der Inden-Ringschluß zu **16** (5%) ist auf das Carben **6g** beschränkt. Die Allene **9a** und **b** wurden zumindest teilweise durch nachträgliche Isomerisierung entsprechender Cyclopropene gebildet, wobei Vinylcarbene (**6a, b** oder **13a, b**) als Zwischenstufen auftreten. Die gleichen Kumulene gehen durch photochemisch erlaubte [1,3s]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in die Alkine **14a** und **b** über. Carbene (**6a** und **d**) oder entsprechende Carbenoide werden ebenfalls als Zwischenstufen für die kupferkatalysierte Umwandlung der Cyclopropene **8a** und **d** in die 1,3-Butadiene **24a** und **c** postuliert. Die Cyclopropenphosphonsäureester **8a–d** sind geeignete Dienophile für Diels-Alder-Reaktionen; mit 1,3-Diphenylisobenzofuran werden die Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octene **25a–d** erhalten.

Carbenes, 18¹⁾

Isomerization Reactions of Phosphoryl-vinyl-carbenes to Phosphorylated Cyclopropenes, Allenes, Acetylenes, Indenes, and 1,3-Butadienes

The irradiation of the phosphoryl-vinyl-diazomethanes **5a–g**, accessible by Bamford-Stevens reaction, in benzene produces the carbenes **6a–g**, which undergo intramolecular reactions only. The cyclopropenephosphonates **8a–d** and **g** are the main products of the reaction (21–78%), whereas the allenephosphonates **9a, b**, and **e–g** are only formed in yields of 4–7%. The inden ring closure reaction to **16** (5%) is restricted to the carbene **6g**. The allenenes **9a** and **b** are formed at least partially by subsequent isomerization of corresponding cyclopropenes, by way of vinylcarbenes (**6a, b** or **13a, b**) as intermediates. The same cumulenes are transformed into the alkynes **14a** and **b** by a photochemically allowed [1,3s]-sigmatropic H-shift. Carbenes (**6a** and **d**) or corresponding carbenoids are also postulated as intermediates in the copper-catalyzed transformation of the cyclopropenes **8a** and **d** into the 1,3-butadienes **24a** and **c**. The cyclopropenephosphonates **8a–d** are suitable dienophiles for Diels-Alder reactions; with 1,3-diphenylisobenzofurane the tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octenes **25a–d** are obtained.

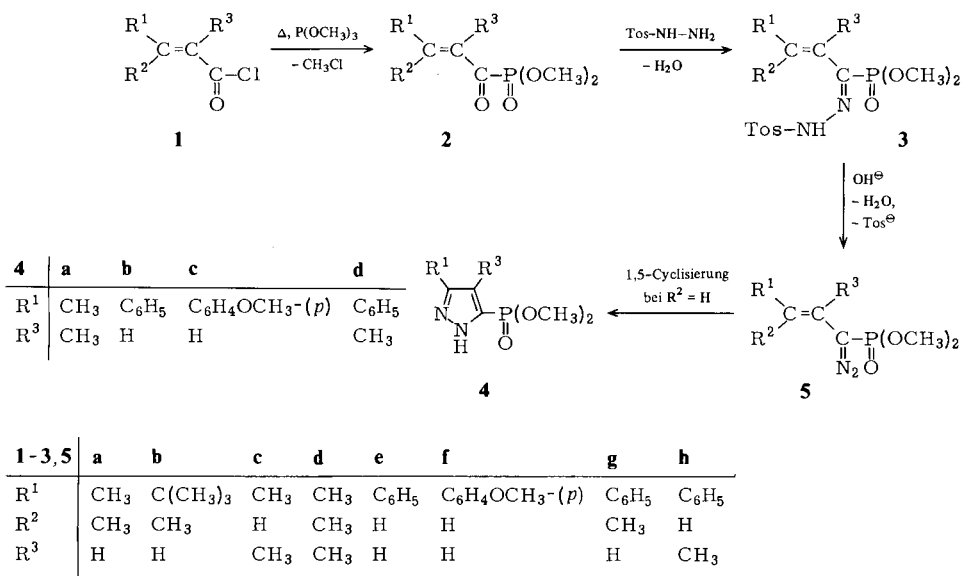
¹⁾ 17. Mittell.: G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. 111, 1733 (1978).

Vinylcarbene, deren Carbenkohlenstoff und Vinylgruppe nicht gleichzeitig Bestandteile eines Ringsystems sind, zeichnen sich vor allem durch intramolekulare Reaktionen aus. Neben dem Cyclopropen-Ringschluß, dem ungewöhnlicher synthetischer Wert zukommt, treten andere Reaktionen wie etwa die 1,3-Dien-Isomerisierung völlig in den Hintergrund^{2,3)}.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktivität phosphorylierter Vinylcarbene^{4,5)} zu untersuchen vor allem im Hinblick auf deren Ringschluß zu den bisher unbekanntenen 1-Phosphorylcyclopropenen, die wir als Substrate für neuartige Diazogruppen-Übertragungen benötigten⁶⁾, aber auch unter dem Aspekt neuer Isomerisierungsreaktionen, wie etwa der Umlagerung zu Phosphoryllenen. Zur Erzeugung der Phosphoryl-vinylcarbene wurde die photochemische Zersetzung entsprechender Diazoalkane herangezogen.

Diazoverbindungen

Phosphoryl-vinyl-diazomethane mit aliphatischen Resten an der Kohlenstoff-Doppelbindung (**5a–d**) sind bekannt und wurden auf dem Wege **1** → **2** → **3** → **5** synthetisiert⁷⁾.



In Anlehnung hieran wurden von uns die Phosphoryl-styryl-diazomethane **5e–h** hergestellt, wobei sich **5h** durch raschen Ringschluß zum Pyrazol **4d** der Isolierung **5e** entzieht. Die Einführung der Dimethoxyphosphorylgruppe in die Cinnamoylchloride **1e–h** er-

²⁾ W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 328 ff., Academic Press, New York 1971.

³⁾ R. A. Moss und M. Jones, *Carbenes*, Vol. II, 1. Aufl., S. 57 ff., Wiley, New York 1975.

⁴⁾ Kurzmittel: A. Hartmann, W. Welter und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1825.

⁵⁾ Zusammenfassung über die Chemie der Phosphorylcarbene: M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1975).

⁶⁾ M. Regitz, *Diazoalkane*, 1. Aufl., S. 210 ff., Thieme, Stuttgart 1977.

⁷⁾ R. S. Marmor und D. Seyferth, *J. Org. Chem.* **36**, 128 (1971).

folgte durch Michaelis-Arbusov-Reaktion⁸⁾ mit Trimethylphosphit. Die Kondensation der erhaltenen α -Oxophosphonate **2e–h** mit Tosylhydrazid liefert die Tosylhydrazone **3e–h** mit *anti*-Konfiguration an der C=N-Doppelbindung. Hierfür spricht nicht nur das Auftreten von NH-Absorptionen ($3210–3290\text{ cm}^{-1}$) in den IR-Spektren (CHCl_3), die aufgrund der Chelatisierung mit der PO-Gruppe in den *syn*-Isomeren fehlt⁹⁾, sondern auch die Hochfeldverschiebung der NH-Signale ($\delta = 8.71–10.20$, 20proz. Lösung) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) bei zunehmender Verdünnung um bis zu 0.7. Im Falle von **3f** und **h** beobachtet man zusätzlich das Auftreten neuer Signale bei $\delta = 12.04$ bzw. 12.24, deren Lage konzentrationsunabhängig und dem Entstehen von *syn*-Isomeren zuzuschreiben ist^{4, 10)}.

Die eigentliche Bamford-Stevens-Reaktion erfolgt mit Natriumcarbonat in Wasser und liefert die Diazoverbindungen **5e–g**; **5h** cyclisiert, wie bereits erwähnt, sehr schnell. Auch die anderen Diazoverbindungen dieser Serie mit $\text{R}^2 = \text{H}$, d. h. **5c, e** und **f**, gehen langsam 1,5-Cyclisierung zu den Pyrazolen **4a–c** ein mit den Halbwertszeiten $t_{1/2} = 6, 24$ bzw. 20 Stunden ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in CDCl_3), was deren Photolysen (**5** \rightarrow **6**) aber nicht entscheidend beeinflusst. In Tab. 1 sind die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Diazoverbindungen **5e–g** zusammengestellt, ebenso diejenigen von **5a–d**, die bisher nicht bekannt waren; sie lassen keinen Zweifel an den angegebenen Konstitutionen zu.

Tab. 1. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 1-Diazo-2-alken-1-phosphonsäure-dimethylester **5a–g**

	IR (Film, cm^{-1}) ^{a)}		P(O)OCH ₃ ($^3J_{\text{P,H}}$)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz) Sonstige Signale	
	C=N ₂	PO	POC		
5a	2081	1270, 1285	1050 (breit)	3.75 (11.5)	1.72 (m, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH-trans}$), 1.82 (m, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH-cis}$), 5.10 (m, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}$)
5b	2080	1270, 1290	1062, 1034	3.75 (11.5)	1.07 (s, (H_3C) ₃ C), 1.72 (dd, $^4J_{\text{H,H}} \cong ^5J_{\text{P,H}} \cong 1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH-trans}$) 5.17 (dq, $^3J_{\text{P,H}} = 3.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}$)
5c	2081	1270 (breit)	1030 (breit)	3.75 (11.5)	1.70 (dq, $^5J_{\text{H,H}} \cong 1$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.73 (q, $^5J_{\text{H,H}} \cong 1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 5.40 (dq, $^4J_{\text{P,H}} = 1.5$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$)
5d	2084	1266	1058, 1030	3.75 (11.5)	1.75 (m, (H_3C) ₂ C=C-CH ₃)
5e	2078	1262	1023	3.82 (12)	6.30, 6.19 ($^3J_{\text{H,H}} = 16.5$, $^4J_{\text{P,H}} = 1$, $^3J_{\text{P,H}} = 12$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$) ^{b)}
5f	2073	1268, 1252	1055, 1030	3.83 (12.0)	3.80 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 6.28, 6.02 ($^3J_{\text{H,H}} = 16$, $^4J_{\text{P,H}} = 0.6$, $^3J_{\text{P,H}} = 12.0$, $\text{ArCH}=\text{CH}$ bzw. $\text{ArCH}=\text{CH}$)
5g	2080	1295 (Schulter) 1270	1055, 1030	3.82 (11.5)	2.14 (dd, $^4J_{\text{H,H}} \cong ^5J_{\text{P,H}} \cong 1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}$), 5.63 (dq, $^4J_{\text{H,H}} = 1$, $^3J_{\text{P,H}} = 5.5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}$)

^{a)} **5e** und **f** als KBr-Preßling.

^{b)} AB-Teil eines ABX-Systems ($\text{X}=\text{P}$), berechnet nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen; vgl. Lit.¹⁴⁾, S. 172ff.

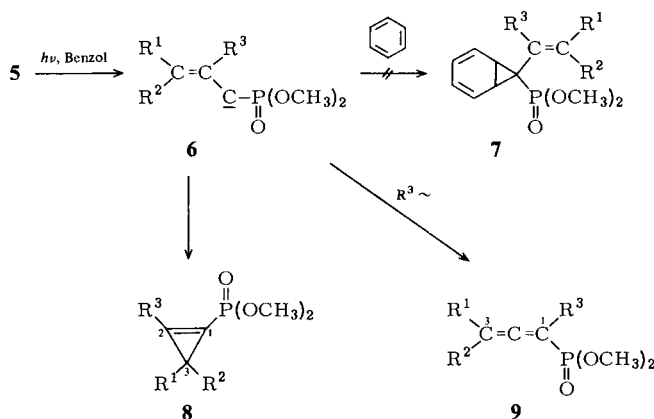
⁸⁾ Übersicht: H. G. Henning und G. Hilgetag, Z. Chem. 7, 169 (1967).

⁹⁾ M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).

¹⁰⁾ U. Felcht und M. Regitz, Chem. Ber. 108, 2040 (1975).

Photolyse der Diazoverbindungen 5a – g

Bestrahlt man die Phosphoryl-vinyl-diazomethane **5a – g** in Benzol, so erhält man das aus Tab. 2 ersichtliche Produktbild. Vorzugsweise treten demnach Cyclopropene (**8a – d** und **g**) auf, wenn auch nicht erkennbar ist, warum ihre Bildung bei der Photolyse von **5e** und **f** ausbleibt. In bescheidener Ausbeute entstehen die Allene **9a, b** und **e – g**, also nur in den Fällen, in denen $R^3 = H$ ist. Hier handelt es sich offenbar um die bisher unbekannte Vinylcarben/Allen-Umlagerung¹¹⁾. Sie erinnert an die vielfach beschriebene, ebenfalls unter 1,2-Substituentenverschiebung ablaufende Alkylcarben/Alken-Umlagerung¹²⁾.



5-9	a	b	c	d	e	f	g
R^1	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(p)	C ₆ H ₅
R^2	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃
R^3	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H

Tab. 2. Produktbild der Photolyse von **5a – g** in Benzol

Diazo- verbindung	Cyclopropen (Ausb.)	Allen (Ausb.)	Inden (Ausb.)
5a	8a (33%)	9a (4%)	a)
5b	8b (21%)	9b (4%)	a)
5c	8c (66%)	—	a)
5d	8d (78%)	—	a)
5e	—	9e (5%)	—
5f	—	9f (4%)	—
5g	8g (45%)	9g (7%)	16 (5%)

a) Indenbildung aus konstitutionellen Gründen nicht möglich.

Lediglich einmal beobachtet man die Bildung eines zusätzlichen Isomeren, des Inden-derivates **16**, obwohl auch die Carbene **6e** und **f** die konstitutionellen Voraussetzungen für diesen Ringschluß besitzen; mechanistische Aspekte dieser Reaktion werden weiter

¹¹⁾ Vgl. Lit.²⁾, S. 238: "The conversion of a vinylcarbene into an allene has never been observed"; auch in Lit.³⁾, S. 57ff., wird über diese Umlagerung nichts berichtet.

¹²⁾ S. hierzu Lit.²⁾, S. 457ff., sowie *M. Jones und R. A. Moss, Carbenes*, Vol. I, 1. Aufl., S. 20ff. Wiley, New York 1973.

hinten behandelt. In Übereinstimmung mit der bereits eingangs erwähnten Bevorzugung intramolekularer Reaktionen von Vinylcarbenen unterbleibt die zu den Norcaradienen **7** (bzw. valenztautomeren Cycloheptatrienen) führende [2+1]-Cycloaddition der Carbene **6** an das Solvens völlig.

Spektroskopische Argumente, unabhängige Synthesen und Reaktionen, die die Konstitution der Produkte belegen, werden in den folgenden Kapiteln gegeben.

Cyclopropenphosphonsäure-dimethylester **8a–g**

Im IR-Spektrum (Film) zeigen alle Cyclopropene C=C-Absorption, wobei auffällt, daß die Banden von **8c** und **d** bei wesentlich höherer Frequenz liegen als die von **8a, b** und **g** (s. Tab. 3). Dies resultiert aus der Tatsache, daß eine Methylgruppe an Cyclopropen-Doppelbindungen die C=C-Schwingung um mehr als 100 cm^{-1} zu höherer Frequenz verschieben kann¹³⁾. In den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) findet man Signale olefinischer Protonen (**8a, b** und **g**) sowie doppelbindungsständiger Methylgruppen (**8c** und **d**), die tieffeldverschoben sind. Alle Resonanzen erscheinen als Dubletts mit Phosphorkopplungen bis zu 4 Hz (s. Tab. 3). Dies gilt auch für alle Gruppen am sp³-hybridisierten Kohlenstoff, sofern ³J- bzw. ⁴J-Kopplungen möglich sind sowie für die im Bereich von $\delta = 3.66 - 3.78$ absorbierenden Ester-Methylgruppen. Obwohl diese in **8b, c** und **g** diastereotop sind¹⁴⁾, kommt dieses Phänomen nur beim letztgenannten Cyclopropen in der magnetischen Nichtäquivalenz beider OCH₃-Gruppen zum Ausdruck in Form zweier Dubletts gleich großer Aufspaltung (s. Tab. 3).

Tab. 3. IR- und ¹H-NMR-Daten der Cyclopropenphosphonsäure-dimethylester **8a–d** und **g**

	IR (Film, cm ⁻¹)			¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ , J in Hz)		
	C=C (Cyclopropen)	PO	POC	2-Substituent R ³	3-Substituenten	OCH ₃ (³ J _{P,H})
8a	1695	1265	1062 *) 1038	8.38 (d, ³ J _{P,H} = 3) H	1.30 (d, ⁴ J _{P,H} = 2.5, CH ₃)	3.76 (11)
8b	1700	1265	1064 *) 1040	8.27 (d, ³ J _{P,H} = 4) H	1.23 (d, ⁴ J _{P,H} = 2.5, CH ₃) 0.87 (s, C(CH ₃) ₃)	3.78 (11)
8c	1814	1265	1060 1045	2.30 (d, ⁴ J _{P,H} = 1) CH ₃	1.93 (dd, ³ J _{H,H} = 4.5, ³ J _{P,H} = 3, H) 1.13 (dd, ³ J _{H,H} = 4.5, ⁴ J _{P,H} = 3, CH ₃)	3.73 (11)
8d	1814	1261, 1275 (Schulter)	1062 1038	2.26 (d, ⁴ J _{P,H} = 1) CH ₃	1.22 (d, ⁴ J _{P,H} = 3, CH ₃)	3.75 (11)
8g	1708	1263	1055 *) 1034	8.16 (d, ³ J _{P,H} = 3) H	1.71 (d, ⁴ J _{P,H} = 3, CH ₃) 7.22 (Aromaten-H)	3.66 (11) 3.69 (11)

*) Schulter

Allenphosphonsäure-dimethylester **9a, b** und **e–g**

Wenn auch für die Allenphosphonsäureester **9e** und **f** keine passenden Analysen erhalten werden konnten, ist ihre Konstitution ebenso wie die von **9a, b** und **g** ausreichend spektroskopisch abgesichert. Alle Verbindungen zeigen spezifische Allenbanden im IR-Spek-

trum (Film bzw. KBr) zwischen 1943 und 1966 cm^{-1} (s. Tab. 4). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) überrascht zunächst, daß zwischen Phosphor und geminalem Wasserstoff keine (**9a, b, e** und **f**) oder nur eine kleine Kopplung (**9g**) auftritt. Mit 3-Wasserstoff bzw. -Methylgruppe dagegen findet man beträchtliche P/H-Kopplungen über vier bzw. fünf Bindungen hinweg ($^4J_{\text{P,H}}$ bzw. $^5J_{\text{P,H}} = 7 - 13.5$ Hz). Dies gilt auch für die Kopplung zwischen den 3-Substituenten und dem 1-Wasserstoff ($^4J_{\text{H,H}}$ bzw. $^5J_{\text{H,H}} = 3 - 7$ Hz) (s. Tab. 4). Auch an anderen Phosphoryllallen wurden derartige Beobachtungen gemacht^{15,16)}.

Tab. 4. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Allenphosphonsäure-dimethylester **9a, b, e-g** und **12**

	IR (Film, cm^{-1})			1-Substituent R^3	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , J in Hz) 3-Substituenten	OCH_3 ($^3J_{\text{P,H}}$)
	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	PO	POC			
9a	1966	1260 (breit)	1040 (breit)	5.10 (h, $^5J_{\text{H,H}} = 3.5$) H	1.75 (dd, $^5J_{\text{H,H}} = 3.5$, $^5J_{\text{P,H}} = 7.5$, CH_3)	3.70 (11)
9b	1958	1262	1062 1036	5.16 (m, $^5J_{\text{H,H}} = 3$) ^{a)} H	1.75 (d,d, $^5J_{\text{H,H}} = 3$, $^5J_{\text{P,H}} = 7$, CH_3) 1.08 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	3.72 (11)
9e	1948	1260	1055*) 1034	5.75 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 7$) H	6.47 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 7$, $^4J_{\text{P,H}} = 13.5$, H) 7.28 (Aromaten-H)	3.74 (11) 3.76 (11)
9f	1945	1256	1055*) 1030	5.67 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 7$) H	6.37 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 7$, $^4J_{\text{P,H}} = 13.5$, H) 6.60 - 7.20 (Aromaten-H), 3.65 (s, OCH_3)	3.68 (11.5)
9g	1943	1265 1250 1236	1050 1022	5.60 (dq, $^5J_{\text{H,H}} =$ $^2J_{\text{P,H}} = 3.5$) H	2.15 (dd, $^5J_{\text{H,H}} = 3.5$, $^5J_{\text{P,H}} = 8$, CH_3) 7.33 (Aromaten-H)	3.71 (11) 3.74 (11)
12	1946	1261	1056*) 1030	1.98 (dd, $^5J_{\text{H,H}} = 3$, $^3J_{\text{P,H}} = 14$) CH_3	6.38 (dq, $^5J_{\text{H,H}} = 3$, $^4J_{\text{P,H}} = 13$, H) 7.27 (Aromaten-H)	3.74 (11)

*) Schulter.

^{a)} Möglicherweise mit einer kleinen P-Kopplung.

^{b)} Als KBr-Preßling.

^{c)} Die beiden Quartetts sind so ineinandergeschoben, daß nur 5 Linien sichtbar sind.

Um letzte Zweifel an der Konstitution der Allene auszuräumen, wurde **9g** unabhängig aus **10** ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{H}$) und Chlordimethoxyphosphin synthetisiert. Als Zwischenstufe dieser Synthese nehmen wir den Phosphorigsäure-alkinylester **11** an, der durch Umlagerung in das gesuchte Allen **9g** übergeht. Dieser Reaktionstyp ist durch zahlreiche Beispiele^{17,18,19)} belegt. Nach der gleichen Methode wurde aus **10** ($\text{R}^1 =$

¹³⁾ G. L. Closs, Adv. Alicycl. Chem. **1**, 70 (1966).

¹⁴⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 214ff., Thieme, Stuttgart 1973.

¹⁵⁾ B. I. Ionin, V. B. Lebedev und A. A. Petrov, Z. Obshch. Khim. **37**, 1174 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 121291n (1967)].

¹⁶⁾ B. I. Ionin, V. M. Ignat'ev und V. B. Lebedev, Z. Obshch. Khim. **37**, 1863 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 64404w (1968)].

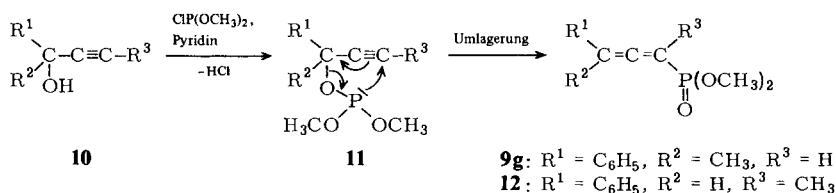
¹⁷⁾ V. Mark, Tetrahedron Lett. **1962**, 281.

¹⁸⁾ A. P. Boisselle und N. A. Meinhardt, J. Org. Chem. **27**, 1828 (1962).

¹⁹⁾ E. Cherbuliez, S. Jaccard, R. Prince und J. Rabinowitz, Helv. Chim. Acta **48**, 632 (1965).

C_6H_5 , $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$) der isomere Allenylester **12** synthetisiert, da uns zu Beginn unserer Untersuchungen dessen Bildung bei der Photolyse von **5g** nicht von vornherein als unmöglich erschien. Seine spektroskopischen Daten (s. Tab. 4) sind strukturkonform und in Übereinstimmung mit denen der anderen Allene; bemerkenswert ist aber die Koppelung zwischen Phosphor und geminalem Methyl-Wasserstoff von 14 Hz.

Im Gegensatz zur Synthese von **9g** kann im Falle von **12** die Zwischenstufe **11** 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da sie nur langsam Allenisomerisierung eingeht.



Der Wasserstoff am asymmetrischen Kohlenstoff von **11** (R^2) erscheint bei $\delta = 5.24$ und ist mit 2.5 (Wasserstoff von R^3) sowie mit 10 Hz (Phosphor) aufgespalten. Die acetylenische CH_3 -Gruppe tritt bei $\delta = 1.85$ in Resonanz ($^5J_{H,H} = 2.5$ Hz), die Phosphonersterprotonen bei $\delta = 3.46$ ($^3J_{P,H} = 11$ Hz).

Das Auftreten der Allene **9** bei der Photolyse der Diazoalkane **5** wirft natürlich die Frage auf, ob diese nicht zumindest teilweise durch nachträgliche Isomerisierung der mitestandenen Cyclopropene **8** gebildet wurden. Die Antwort ist positiv, da sowohl **8a** als auch **8b** unter authentischen Photolysebedingungen (Benzol, $\lambda \leq 280$ nm), wenn auch sehr langsam, die Allenisomerisierung eingehen²⁰⁾. Sie erfolgt wesentlich schneller beim Bestrahlen mit kurzwelligerem Licht (Benzol, Quarzeinsatz), wird allerdings dann noch von der Bildung der isomeren Alkinphosphonsäure-dimethylester **14a** bzw. **b** begleitet (Verhältnis **9**:**14** jeweils 1:2). Daß sich die Alkine **14** über die Allene **9** bilden, wohl in einer photochemisch erlaubten, sigmatropen $[1,3s]$ -Wasserstoffverschiebung, wird auch dadurch gestützt, daß sich die Reaktion **9** \rightarrow **14** unter den gleichen Photolysebedingungen durchführen läßt; nach 6 Stunden war 50proz. Umsatz in beiden Fällen erreicht²¹⁾. Konstitutionell sind **14a** und **b** durch Analysendaten, $C \equiv C$ -Dreifachbindungsschwingungen im IR-Spektrum sowie passende 1H -NMR-Werte abgesichert. Andere photochemische Allen/Acetylen-Isomerisierungen sind uns nicht bekannt.

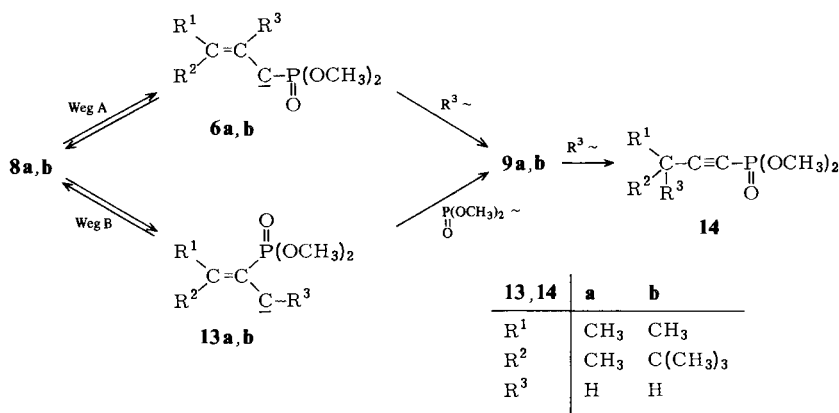
Es bleibt noch die Frage zu diskutieren, auf welchem Wege sich die Isomerisierung **8** \rightarrow **9** vollzieht. Naheliegend ist die Annahme, daß sich zunächst die Carbene **6a** und **b** (Weg A) oder **13a** und **b** (Weg B) bilden²²⁾, die sich dann durch R^3 - bzw. Phosphorylgruppen-Wanderung zu den Allenen **9a** und **b** umlagern. Daß Phosphorylgruppen

²⁰⁾ Die nach mehrtägigem Bestrahlen erhaltenen Gemische aus Edukt und Allen wurden präparativ nicht aufgetrennt; **9a** und **b** gaben sich am Auftreten der Allenbanden im IR-Spektrum (Film) zu erkennen (1966 bzw. 1958 cm^{-1}).

²¹⁾ 1H -NMR-spektroskopisch; auf die Auftrennung wurde verzichtet.

²²⁾ Zur Ringöffnung von Cyclopropenen zu Carbenen s. Lit.⁴⁾ sowie E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2882 (1972), **95**, 5680 (1973); R. D. Streeter und P. D. Gardner, Tetrahedron Lett. **1973**, 767; J. A. Pincock, R. Morchat und D. R. Arnold, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7536 (1973); L. Schrader und W. Hartmann, Tetrahedron Lett. **1973**, 3995; G. E. Palmer, J. R. Bolton und D. R. Arnold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3708 (1974); J. A. Pincock und A. A. Moutsokapas, Can. J. Chem. **55**, 979 (1977).

grundsätzlich zu dieser 1,2-Verschiebung imstande sind, läßt sich aus der Umlagerung von (Diphenylphosphoryl)[1-(diphenylphosphoryl)-vinyl]carbenen ersehen, die in Allene mit geminalen PO-Gruppen übergehen²³⁾. Über den Anteil von Weg A oder B am Reaktionsgeschehen im Sinne einer Bevorzugung oder eines Ausschlusses geben unsere Experimente keine Auskunft.



Indenphosphonsäure-dimethylester 16

Die Konstitution des bei der Photolyse von **5g** als Nebenprodukt anfallenden Inden-derivates **16** ist im Einklang mit dessen ¹H-NMR-Spektrum. Am Auftreten von nur noch vier aromatischen Protonen erkennt man zunächst, daß der Phenylring im Laufe der Reaktion substituiert worden sein muß. Signale bei $\delta = 6.20$ und 4.06 sind dem olefinischen sowie dem Proton an C-1 zuzuordnen; sie koppeln mit etwa 3 Hz²⁴⁾. Beide Signale sind durch Phosphorkopplung weiter aufgespalten (²J_{P,H} = 32.5 Hz, ³J_{P,H} = 3.5 Hz), wobei die geminale Kopplung den erwarteten großen Betrag aufweist. Die diastereotopen Phosphonester-Methylgruppen¹⁴⁾ erscheinen bei $\delta = 3.49$ und 3.66 jeweils als Dubletts (³J_{P,H} = 11 Hz), die ringständige CH₃-Gruppe tritt bei $\delta = 2.18$ in Resonanz. Letztere ist durch Wasserstoff und Phosphor weiter aufgespalten.

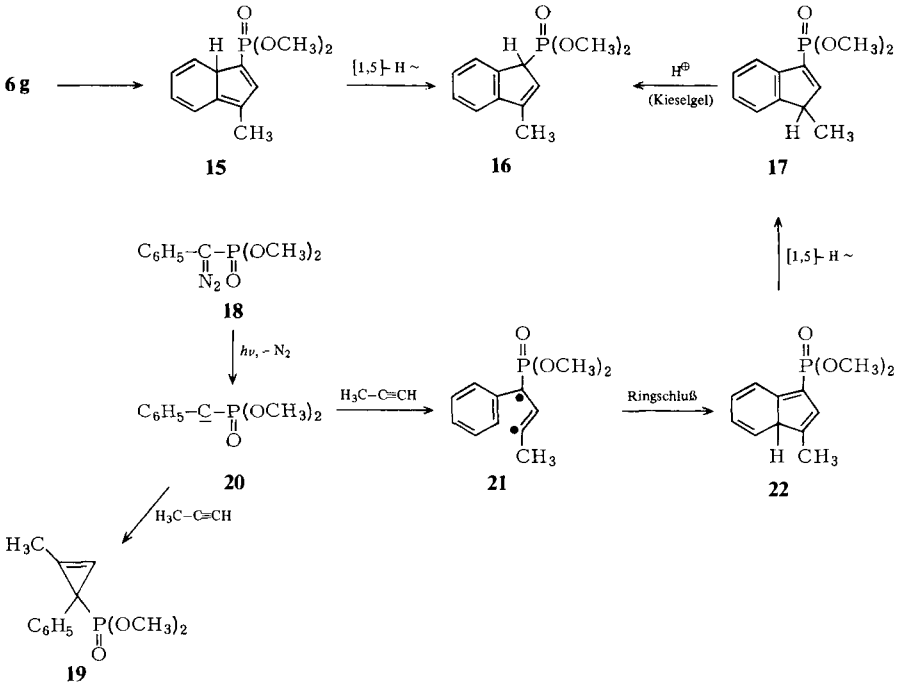
Geht man davon aus, daß Arylrest und Diazomethylphosphorylrest in **5g** *trans*-Anordnung an der Kohlenstoffdoppelbindung besitzen²⁵⁾ und diese auch bei der Photolyse zu **6g** erhalten bleibt, so ist direkter Ringschluß zu **15** nicht denkbar, ohne daß zuvor *cis*-Anordnung der Gruppen mit den Reaktionszentren erreicht ist. Dies kann über photochemische Cyclopropen/Vinylcarben-Isomerisierung erreicht werden, bei der grundsätzlich die beiden stereoisomeren Carbene gebildet werden können (**8g** \rightleftharpoons *cis*- und *trans*-**6g**). Daß auch hier die Ringöffnung möglich ist, zeigt die Bestrahlung von **8g** unter den authentischen Bedingungen der Photolyse von **5g**, aus der, wie erwartet, das Inden **16** sowie das Allen **9g** hervorgehen²¹⁾. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Cyclisierungsschritt even-

²³⁾ H. Heydt und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1978, im Druck.

²⁴⁾ Die vergleichsweise kleine Kopplung ergibt sich auch aus der Karplus-Conroy-Gleichung; s. hierzu Lit.¹⁴⁾, S. 113.

²⁵⁾ Für **5e** und **f** ist dies durch ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen (³J_{H,H(trans)} = 16.5 bzw. 16 Hz), für **5g** beruht dies auf der Annahme, daß die Konfiguration an der C=C-Doppelbindung von **1g** während der Synthese erhalten bleibt.

tuell von einem 1,3- (oder auch von einem 1,5-) Diradikal ausgeht²⁶⁾, das mit **6g** im Gleichgewicht steht oder gar direkt durch radikalische Cyclopropen-Ringöffnung entsteht. Wie auch immer die Vorstufen geartet sind, geht **15** durch [1,5]-sigmatrope H-Verschiebung in das Inden **16** über.



Um die Konstitution von **16** zweifelsfrei abzusichern, wurde dieses in Anlehnung an Ergebnisse von Jones und Mitarbb.²⁷⁾ durch Photolyse des Phosphoryldiazoalkans **18** in Propin synthetisiert. Zwar dominiert die [2 + 1]-Cycloaddition zwischen Alkin und dem photolytisch erzeugten Carben **20**, die das am sp³-Kohlenstoff phosphorylierte Cyclopropen **19** liefert²⁸⁾ (59%), doch werden daneben noch 38% Inden **16** gebildet.

Dieses Ergebnis bedarf insofern der zusätzlichen Interpretation, als bisher nur Analogien für die Reaktionsschritte **20** → **21** → **22** → **17** vorhanden sind²⁷⁾. Das Inden **17** ist zwar im Rohprodukt der Photolyse vorhanden, geht aber erst durch saure Katalyse (chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel) in das isomere Inden **16** über, wie man leicht ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen kann. Wichtigstes Argument für das intermediäre Auftreten von **17** ist sein Methylsignal bei δ = 1.33, das durch geminalen Wasserstoff, wie üblich, mit 7 Hz aufgespalten ist.

²⁶⁾ H. Dürr, Chem. Ber. **103**, 369 (1970); L. Schrader, ebenda **104**, 941 (1971). Zur thermischen Cyclopropen/Inden-Isomerisierung s. M. A. Battiste, B. Halton und R. H. Grubbs, Chem. Commun. **1967**, 907.

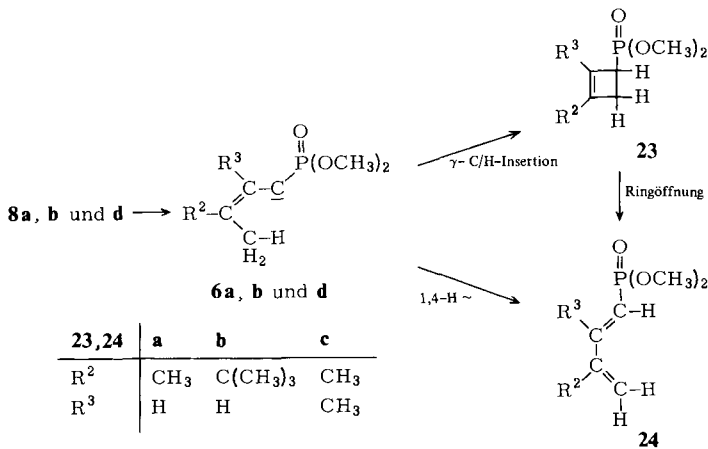
²⁷⁾ Dort wird über Indensynthesen aus Diphenylcarben und monosubstituierten Alkinen berichtet: M. E. Hendrick, W. J. Baron und M. Jones, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1554 (1971); W. J. Baron, M. E. Hendrick und M. Jones, ebenda **95**, 6286 (1973).

²⁸⁾ Weitere Reaktionen dieses Typs s. A. Hartmann, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1974.

1,3-Butadien-1-phosphonsäure-dimethylester **24**

Die thermische Isomerisierung substituierter Cyclopropene war bereits mehrfach Gegenstand kinetischer und präparativer Untersuchungen^{7, 29, 30, 31)}; überwiegend führt sie zu 1,3-Butadienen, so auch im Falle des Cyclopropens **8b**, das bei der Kupferkatalyse in siedendem Benzol in **24b** übergeht⁷⁾. Unter den gleichen Bedingungen isomerisieren auch die Cyclopropenphosphonsäureester **8a** und **d** zu den 1,3-Butadien-1-phosphonsäureestern **24a** und **c**. Reaktionen dieses Typs sind, wie man leicht erkennt, an solche Reste in der 3-Stellung des Cyclopropens gebunden, die eine Wasserstoffverschiebung zum Phosphorylkohlenstoff zulassen.

Doppelbindungsfrequenzen in den IR-Spektren von **24a** und **c** sowie passende ¹H-NMR-Daten sind im Einklang mit den vorgesehenen Konstitutionen. Auffallend ist, daß die vicinale P/H-Kopplung in **24a** um 5 Hz größer ist als bei geminaler Anordnung beider Kerne.



Man darf davon ausgehen, daß die Isomerisierungsreaktion durch den Übergang **8** → **6** eingeleitet wird, wobei der Kupferkatalysator die Carbene stabilisieren dürfte. Neben der direkt zum Produkt **24** führenden 1,4-H-Verschiebung ist als Alternative die Insertion des Carbenkohlenstoffs in die γ -C/H-Bindung zu diskutieren, die für die Bildung des Cyclobutenphosphonsäureesters **23** verantwortlich wäre. Thermisch erlaubte, konrotatorische Ringöffnung würde ebenfalls das Entstehen von **24** erklären. Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Möglichkeiten kann derzeit nicht gefällt werden.

Diels-Alder-Addukte **25a** – **d**

Beim Erhitzen mit 1,3-Diphenylisobenzofuran in Benzol gehen die Cyclopropenphosphonsäureester **8a**–**d** Diels-Alder-Reaktion zu Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octenen mit *exo*-angeordnetem Cyclopropanring (**25a**–**d**) ein; es gibt keine Hinweise darauf, daß auch Anteil der *endo*-Isomeren **26a**–**d** gebildet werden.

²⁹⁾ R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6250 (1969).

³⁰⁾ R. Srinivasan, J. Chem. Soc. D **1971**, 1041.

³¹⁾ S. auch letztes Zitat in Lit. ²⁶⁾.

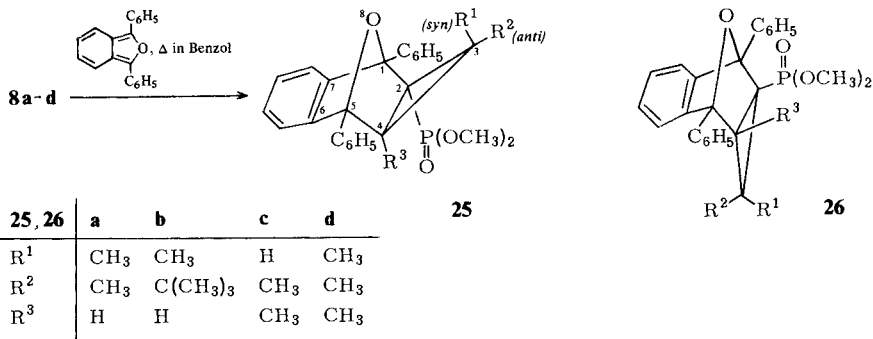
Tab. 5. IR-, ¹H-NMR- und MS-Daten der Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octene **25a** – **d**

PO	IR (KBr, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, J in Hz)		OCH ₃ (³ J _{P,H})	Wichtige Fragmente, m/e (%)
		3-Substituenten	4-Substituent		
25a	1049	1.52 (s, CH ₃ -anti)	2.33 (d, ³ J _{P,H} = 14, H)	3.23 (11)	446 (5, M ⁺), 431 (5, M ⁺ - CH ₃),
	1030	1.47 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃ -syn)		3.30 (11)	337 (90, M ⁺ - PO(OCH ₃) ₂), 270 (11, DIF ⁺) ^{a)} , 105 (100, C ₆ H ₅ CO ⁺), 77 (26, C ₆ H ₅ ⁺)
25b	1059	1.23 (s, C(CH ₃) ₃ -anti)	2.78 (d, ³ J _{P,H} = 16, H)	3.13 (11)	488 (3, M ⁺), 379 (40, M ⁺ - PO(OCH ₃) ₂),
	1034 (Schulter) 1244	1.36 (d, ⁴ J _{P,H} = 1.5, CH ₃ -syn)		3.19 (11)	270 (28, DIF ⁺) ^{a)} , 105 (19, C ₆ H ₅ CO ⁺), 43 (100 (H ₃ C) ₃ CH ⁺)
25c	1060	1.53 (d, ³ J _{H,H} = 7, CH ₃ -anti)	1.33 (d, ⁴ J _{P,H} = 0.5, CH ₃)	3.13 (11)	446 (11, M ⁺), 431 (40, M ⁺ - CH ₃),
	1030	2.93 (q, ³ J _{H,H} = 7, H-syn)		3.39 (11)	337 (78, M ⁺ - PO(OCH ₃) ₂), 270 (100, DIF ⁺),
	1020				105 (87, C ₆ H ₅ CO ⁺), 77 (39, C ₆ H ₅ ⁺)
25d	1060	1.57 (s, CH ₃ -anti)	1.38 (s, CH ₃)	3.30 (11)	460 (13, M ⁺), 355 (13, M ⁺ - C ₆ H ₅ CO),
	1034 1025	1.65 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃ -syn)		3.40 (11)	351 (28, M ⁺ - PO(OCH ₃) ₂), 270 (42, DIF ⁺), 246 (20, M ⁺ - C ₆ H ₅ - PO(OCH ₃) ₂), 105 (100, C ₆ H ₅ CO ⁺), 77 (38, C ₆ H ₅ ⁺)

^{a)} DIF = 1,3-DiphenylisobenzofuranTab. 6. Hergestellte Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octene (**25a** – **d**)

-8-oxabenzol[<i>f</i>]-exo-tricyclo- [3.2.1.0 ^{2,4}]oct-6-en-2- phosphonsäure-dimethylester	Reaktions- dauer	Schmp. ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
3,3-Dimethyl-1,5-diphenyl- (25a)	1 h	141 °C	C ₂₇ H ₂₇ O ₄ P (446.5)	Ber. 72.64 6.10 Gef. 72.9 6.13
3-anti-tert-Butyl-3-syn-methyl- 1,5-diphenyl- (25b)	18 h	144 °C	C ₃₀ H ₃₃ O ₄ P (488.6)	Ber. 73.75 6.81 Gef. 73.3 6.90
3-anti,4-Dimethyl- 1,5-diphenyl- (25c)	0.1 h	106 °C	C ₂₇ H ₂₇ O ₄ P (446.5)	Ber. 72.64 6.10 Gef. 72.6 6.13
3,3,4-Trimethyl-1,5-diphenyl- (25d)	12 h	129 °C	C ₂₈ H ₂₉ O ₄ P (460.5)	Ber. 73.03 6.35 Gef. 73.0 6.34

^{a)} Alle Cycloaddukte sind farblos und lassen sich aus Essigester umkristallisieren.



Die stereochemische Zuordnung beruht vor allem darauf, daß die beiden 3-ständigen Methylgruppen von **25a** und **d** bei nahezu gleichem magnetischem Feld in Resonanz treten (s. Tab. 5). Setzt man dagegen Struktur **26** als richtig voraus, so würde man für R²-Methyl eine starke Hochfeldverschiebung gegenüber R¹-Methyl erwarten, da es sich im Anisotropiebereich des ankondensierten Benzolringes befindet.

Während IR-Absorptionen wie die der PO- oder POC-Gruppierung (s. Tab. 5) nicht strukturspezifisch sind, gestatten die ¹H-NMR-Spektren weitere Aussagen zum sterischen Aufbau der Cycloaddukte vor allem an C-3. So erscheinen die zur Phosphorylgruppe *trans*-ständigen Methylreste (R¹) von **25a** und **d** jeweils als Dubletts mit einer P-Kopplung von 1 Hz, während die *cis*-CH₃-Gruppen (R²) nicht aufgespalten sind³²⁾. In Übereinstimmung hiermit sowie allgemeinen sterischen Vorstellungen sollte die 3-CH₃-Gruppe von **25b** die *trans*-Anordnung (R¹) zur Phosphorylgruppe besitzen (⁴J_{P,H} = 1.5 Hz). Aus den gleichen Gründen wird dem 3-Methylrest von **25c** *cis*-Position (R²) relativ zu Phosphor zugeschrieben (⁴J_{P,H} = 0). Die beobachtete Signalaufspaltung wird durch den vicinalen Wasserstoff verursacht. Daß der Phosphor nicht mit diesem koppelt, war für uns nicht überraschend, da man weiß, daß bei Cyclopropanen die Kopplungskonstanten zwischen Phosphor und *trans*-β-Wasserstoff höchstens 1–2 Hz groß sind³³⁾. Auf die im Gegensatz hierzu beträchtlichen Kopplungen des Phosphors mit dem *cis*-β-Wasserstoff (R³) in **25a** und **b** sei ausdrücklich verwiesen (s. Tab. 5); sie sind charakteristisch für Norcaradiene mit 1,6-Wasserstoffen und 7-*exo*-Phosphorylrest^{33,34)}. Schließlich sei vermerkt, daß die Phosphonester-Methylgruppen wieder diastereotop sind und somit verschiedene chemische Verschiebung besitzen¹⁴⁾ (s. Tab. 5).

Die Massenspektren von **25a–d** lassen insofern typisches Verhalten von Diels-Alder-Addukten erkennen, als offenbar auch Fragmentierung zu beiden Edukten stattfindet; 1,3-Diphenylisobenzofuran läßt sich direkt registrieren.

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

³²⁾ Entsprechendes Kopplungsverhalten findet man bei 1-(Dimethoxyphosphoryl)-2,3-diaza-bicyclo[3.1.0]hex-2-enen, den Cycloaddukten von Diazoalkanen an **8a–d**: W. Welter, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1976.

³³⁾ H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972).

³⁴⁾ G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 2039 (1976).

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. – Die Photolysen wurden in Bestrahlungsgefäßen nach *Schenck*³⁵⁾ aus Pyrex-Glas mit einer Philips HPK-125 W-Hochdrucklampe in wasserfreiem Benzol ausgeführt; die Photolyseapparatur war sorgfältig mit Reinstickstoff gespült. Der Umsatz wurde durch Volumenmessung des entwickelten Stickstoffs oder durch DC auf Kieselgel Merck GF₂₅₄ verfolgt. – Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm, vorgenommen und durch DC mit den für die Säulentrennung angegebenen Fließmitteln kontrolliert. – IR-Spektren: Beckman IR 20 A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Verfahren von *Merz* und *Pfab*³⁶⁾. – Alle Diazoverbindungen werden bei –15°C gelagert.

Diazoverbindungen und Pyrazole

Die Herstellung der Diazoverbindungen **5a–d** durch Bamford-Stevens-Reaktion ist in Lit.⁷⁾ beschrieben. Ausgenommen **5b** läßt sich ihre Ausb. durch Einhalten der folgenden Reaktionszeiten bei der Basenspaltung entsprechender Tosylhydrazone beträchtlich steigern: **5a** 18 h, 71%; **5c** 8 h, 55%; **5d** 72 h, 8%.

1-Oxo-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (2e): Zu 33.4 g (0.20 mol) **1e**³⁷⁾ in 120 ml Benzol tropft man innerhalb 30 min unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 26.0 g (0.21 mol) Trimethylphosphit. Man dampft das Benzol auf dem siedenden Wasserbad ab und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Ausb. 18.1 g (38%) gelbes Öl vom Sdp. 150 bis 155°C (Ofentemp.)/0.02 Torr. – IR (Film): 1663, 1631, 1613, 1590, 1574 (CO/C=C), 1267 (PO), 1020 cm⁻¹ (POC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.88 (d, ³J_{P,H} = 10.5 Hz, OCH₃), 7.02 (dd, ³J_{H,H(trans)} = 16.5 Hz, ³J_{P,H} = 13 Hz, CHCO), 8.10 (d, ³J_{H,H(trans)} = 16.5 Hz, CH=CHCO).

C₁₁H₁₃O₄P (240.2) Ber. C 55.00 H 5.46 Gef. C 54.8 H 5.59

1-(anti-4-Methylphenylsulfonylhydrazono)-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (3e): Aus 9.6 g (40 mmol) **2e** und 7.4 g (40 mmol) Tosylhydrazid³⁸⁾ in 75 ml Methanol/5 ml konz. Salzsäure erhält man nach 20stdg. Reaktion bei Raumtemp. 12.2 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 166°C (Zers.) (aus 1-Butanol). – IR (CHCl₃): 3285, 3210 (NH), 1353, 1189, 1169 (SO₂), 1254, 1208 (PO), 1073, 1045 cm⁻¹ (breit, POC). – ¹H-NMR (20proz., CDCl₃): δ = 2.39 (s, C₆H₄CH₃), 3.75 (d, ³J_{P,H} = 11 Hz, OCH₃), 6.84–8.06 (m, olef. CH=CH/Aromaten-H), 9.80 (s, NH; dieses Signal wird bis zu δ = 9.20 hochfeldverschoben beim Verdünnen auf 5%).

C₁₈H₂₁N₂O₅PS (409.0) Ber. C 52.87 H 5.18 N 6.85 Gef. C 52.8 H 5.15 N 6.5

1-Diazo-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (5e): 10.2 g (25 mmol) **3e** und 3.2 g (30 mmol) Natriumcarbonat in 60 ml Wasser werden mit 150 ml Ether überschichtet und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Man trennt die Etherphase ab, extrahiert nochmals mit 50 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und dampft i. Vak ein. Chromatographie des öligen Rückstandes an 180 g Kieselgel mit 350 ml Essigester liefert 3.5 g (56%) öliges **5e**, das aus Ether bei –70°C kristallisiert. Rote Kristalle vom Schmp. 65°C (aus Ether).

C₁₁H₁₃N₂O₃P (252.2) Ber. C 52.40 H 5.20 N 11.11 Gef. C 52.5 H 5.20 N 10.8

³⁵⁾ G. O. Schenck, Präparative Organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.

³⁶⁾ W. Merz und W. Pfab, Mikrochem. J. **10**, 346 (1966).

³⁷⁾ Autorenkollektiv, Organikum, 7. Aufl., S. 410, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

³⁸⁾ W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **450**, 81 (1926).

3-Phenyl-1H-pyrazol-5-phosphonsäure-dimethylester (4b): Die Lösung von 1.0 g **5e** in 15 ml Ether wird 8 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemp. und zur Vervollständigung der Kristallisation noch 1 h bei -20°C belassen. Ausb. 0.80 g (80%). Farblose Kristalle vom Schmp. 90°C (aus Essigester). – IR (KBr): 2800–3200 (mehrfach aufgespalten, NH/CH), 1254 (PO), 1070, 1040 cm^{-1} (POC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.5$, OCH_3), 7.0–8.0 (m, Aromaten-/Heteroaromaten-H), 12.5 (s, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D_2O).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (252.2) Ber. C 52.40 H 5.20 N 11.11 Gef. C 52.0 H 5.12 N 11.0

3-(4-Methoxyphenyl)-1-oxo-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (2f): Zu 39.3 g (0.20 mol) **1f**³⁹⁾ in 160 ml Benzol tropft man innerhalb 20 min unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 26.0 g (0.21 mol) Trimethylphosphit. Man dampft das Benzol auf dem siedenden Wasserbad ab und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Ausb. 37.8 g (70%) gelbes Öl, das bei -20°C erstarrt. Gelbe Kristalle vom Schmp. $57-58^{\circ}\text{C}$ (aus Ether). – IR (KBr): 1660, 1623, 1617, 1598, 1573 (CO/C=C), 1256, 1235 (PO), 1062, 1026 cm^{-1} (POC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.89$ (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 3.92 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$), 6.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}(\text{trans})} = 16$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 12.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}$), 8.04 (d, $^3J_{\text{H,H}(\text{trans})} = 16.0$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$ (270.2) Ber. C 53.34 H 5.60 Gef. C 52.9 H 5.61

3-(4-Methoxyphenyl)-1-(anti-4-methylphenylsulfonylhydrazono)-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (3f): 27.0 g (0.1 mol) **2f** und 18.6 g (0.1 mol) Tosylhydrazid³⁸⁾ in 100 ml Ethanol werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. erhält man 32.9 g (75%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 143°C (Zers.) (aus 1-Butanol). – IR (CHCl_3): 3290, 3210 (NH), 1352, 1190, 1179, 1171 (SO_2), 1259, 1210 (PO), 1075, 1042 cm^{-1} (breit, POC). – $^1\text{H-NMR}$ (20proz., CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 3.70 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3.76 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 6.50–8.00 (m, olef. $\text{CH}=\text{CH}$ /Aromaten-H), 10.20 (s, NH; dieses Signal wird bis zu $\delta = 9.50$ hochfeldverschoben beim Verdünnen auf 10%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6\text{PS}$ (439.0) Ber. C 51.98 H 5.28 N 6.38 Gef. C 51.7 H 5.30 N 6.3

1-Diazo-3-(4-methoxyphenyl)-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (5f): 11.0 g (25 mmol) **3f** und 3.2 g (30 mmol) Natriumcarbonat in 60 ml Wasser werden mit 100 ml Ether überschichtet und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man trennt die Etherphase ab, extrahiert noch dreimal mit je 50 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Chromatographie des öligen Rückstandes an 115 g Kieselgel mit 400 ml Essigester liefert ein rotes Öl, das nach Aufnehmen in 40 ml Ether und Kühlen bei -70°C kristallisiert. Ausb. 3.6 g (51%) rote Kristalle vom Schmp. 44°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (282.2) Ber. C 51.07 H 5.36 N 9.93 Gef. C 50.9 H 5.43 N 10.1

3-(4-Methoxyphenyl)-1H-pyrazol-5-phosphonsäure-dimethylester (4c): Die Lösung von 280 mg **5f** in 5 ml Ether wird 5 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemp. belassen, wobei 230 mg (82%) **4c** auskristallisieren. Farblose Kristalle vom Schmp. 156°C (aus Essigester). – IR (KBr): 2850 bis 3150 (mehrfach aufgespalten, NH/CH), 1257, 1237 (PO), 1059, 1027 cm^{-1} (POC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84$ (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 3.87 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.5$ P(O)OCH₃), 6.8–7.9 (m, Aromaten-/Heteroaromaten-H), 12.3 (s, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D_2O).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (282.2) Ber. C 51.07 H 5.36 N 9.93 Gef. C 51.1 H 5.39 N 9.1

3-Methyl-1-oxo-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (2g): Zu 54.2 g (0.30 mol) **1g**⁴⁰⁾ in 200 ml Benzol tropft man innerhalb 40 min unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 39.7 g (0.32 mol) Trimethylphosphit. Man dampft das Benzol auf dem siedenden Wasserbad ab

³⁹⁾ W. Borsche und C. Walter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2112 (1927).

⁴⁰⁾ J. D. A. Johnson und G. A. R. Kon, J. Chem. Soc. **1926**, 2748.

und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Ausb. 62.6 g (82%) gelbes Öl vom Sdp. 145–150°C (Ofentemp.)/0.2 Torr. — IR (Film): 1717, 1708, 1690, 1654, 1626, 1586, 1567 (CO/C=C), 1256 (PO), 1045 cm⁻¹ (breit, POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.65 (d, ⁴J_{H,H} = 1 Hz, 3-CH₃), 3.92 (d, ³J_{P,H} = 10.5 Hz, OCH₃), 7.18 (m, CHCO).

C₁₂H₁₅O₄P (254.2) Ber. C 56.70 H 5.95 Gef. C 56.8 H 6.05

3-Methyl-1-(anti-4-methylphenylsulfonylhydrazono)-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (3g): Aus 50.8 g (0.20 mol) **2g** und 37.2 g (0.20 mol) Tosylhydrazid³⁸⁾ in 350 ml Methanol/25 ml konz. Salzsäure erhält man nach 20stdg. Reaktion bei Raumtemp. 77.0 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 140°C (Zers.) (aus 1-Butanol). — IR (CHCl₃): 3285 (NH), 1349, 1191, 1177 (SO₂), 1262, 1210 (PO), 1047 cm⁻¹ (breit, POC). — ¹H-NMR (20proz., CDCl₃): δ = 1.97 (s, 3-CH₃), 2.43 (s, C₆H₄CH₃), 3.75 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 6.06 (s, H₃C-C=CH), 8.77 (s, NH; dieses Signal wird bis zu δ = 8.42 hochfeldverschoben beim Verdünnen auf 5%).

C₁₉H₂₃N₂O₅PS (423.0) Ber. C 53.94 H 5.48 N 6.62 Gef. C 53.8 H 5.50 N 6.5

1-Diazo-3-methyl-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (5g): 21.2 g (50 mmol) **3g** und 6.4 g (60 mmol) Natriumcarbonat in 120 ml Wasser werden mit 200 ml Ether überschichtet und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man trennt die Etherphase ab, extrahiert noch zweimal mit je 75 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Chromatographie des öligen Rückstandes an 180 g Kieselgel mit 400 ml Essigester liefert 11.0 g (83%) analysenreines **5g** als rotes Öl.

C₁₂H₁₅N₂O₃P (266.2) Ber. C 54.13 H 5.68 N 10.52 Gef. C 53.3 H 5.62 N 10.3

2-Methyl-1-oxo-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (2h): Zu 27.1 g (0.15 mol) **1h**⁴¹⁾ in 400 ml wasserfreiem Ether tropft man bei 0°C unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 19.8 g (0.16 mol) Trimethylphosphit. Man destilliert den Ether ab, erhitzt noch 45 min auf dem siedenden Wasserbad und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Ausb. 27.1 g (71%) gelbes Öl vom Sdp. 135–140°C (Ofentemp.)/0.5 Torr. — IR (Film): 1710, 1645, 1614, 1580 (CO/C=C), 1263 (PO), 1068, 1040 cm⁻¹ (breit, POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (d, ⁴J_{H,H} ≅ 0.5 Hz, 2-CH₃), 3.91 (d, ³J_{P,H} = 10.5 Hz, OCH₃), 3.43 (q, ⁴J_{H,H} ≅ 0.5 Hz, C₆H₅CH=C).

C₁₂H₁₅O₄P (254.2) Ber. C 56.70 H 5.95 Gef. C 56.1 H 6.02

2-Methyl-1-(anti-4-methylphenylsulfonylhydrazono)-3-phenyl-2-propen-1-phosphonsäure-dimethylester (3h): Aus 12.7 g (50 mmol) **2h** und 9.3 g (50 mmol) Tosylhydrazid³⁸⁾ in 100 ml Methanol/6 ml konz. Salzsäure erhält man nach 20stdg. Reaktion bei Raumtemp. 14.8 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 155°C (Zers.) (aus 1-Butanol). — IR (CHCl₃): 3280 (NH), 1348, 1191, 1173 (SO₂), 1260, 1210 (PO), 1045 cm⁻¹ (breit, POC). — ¹H-NMR (20proz., CDCl₃): δ = 2.03 (t, ⁴J_{H,H} ≅ ⁴J_{P,H} ≅ 1.5 Hz, 2-CH₃), 2.43 (s, C₆H₄CH₃), 3.77 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 6.50 (m, CH=C-CH₃), 8.71 (s, NH; dieses Signal wird bis zu δ = 8.50 hochfeldverschoben beim Verdünnen auf 7.5%).

C₁₉H₂₃N₂O₅PS (423.0) Ber. C 53.94 H 5.48 N 6.62 Gef. C 53.7 H 5.57 N 6.6

4-Methyl-3-phenyl-1-H-pyrazol-5-phosphonsäure-dimethylester (4d): 10.6 g (25 mmol) **3h** und 3.2 g (30 mmol) Natriumcarbonat in 60 ml Wasser werden 4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei man 5.7 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 148°C (aus Essigester) erhält. — IR (KBr): 2840–3140 (mehrfach aufgespalten, NH/CH), 1253, 1232 (PO), 1057, 1025 cm⁻¹ (POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (d, ⁴J_{P,H} = 1 Hz, 4-CH₃), 3.83 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.3–7.8 (m, Aromaten-H), 12.4 (s, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D₂O).

C₁₂H₁₅N₂O₃P (266.2) Ber. C 54.13 H 5.68 N 10.52 Gef. C 53.6 H 5.68 N 10.6

⁴¹⁾ H. Rupe, Liebigs Ann. Chem. **395**, 143 (1913).

Carbenreaktionen

Photolyse von 5a: 10.2 g **5a** in 250 ml Benzol werden 8 h bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff). Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 120 g Kieselgel (Säule 120 × 2 cm) mit 1 l Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 2.9 g (33%) *3,3-Dimethyl-1-cyclopropen-1-phosphonsäure-dimethylester (8a)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 42°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr.

$C_7H_{13}O_3P$ (176.2) Ber. C 47.73 H 7.44 Gef. C 47.2 H 7.47 Molmasse 176 (MS)

b) 0.35 g (4%) *3-Methyl-1,2-butadien-1-phosphonsäure-dimethylester (9a)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr.

$C_7H_{13}O_3P$ (176.2) Ber. C 47.73 H 7.44 Gef. C 47.3 H 7.44 Molmasse 176 (MS)

Photolyse von 5b: 12.3 g **5b** in 250 ml Benzol werden 6 h bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff). Nach Aufarbeitung wie vorstehend erhält man nacheinander:

a) 2.3 g (21%) *3-tert-Butyl-3-methyl-1-cyclopropen-1-phosphonsäure-dimethylester (8b)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr.

$C_{10}H_{19}O_3P$ (218.2) Ber. C 55.04 H 8.78 Gef. C 54.8 H 8.70 Molmasse 218 (MS)

b) 0.44 g (4%) *3,4,4-Trimethyl-1,2-pentadien-1-phosphonsäure-dimethylester (9b)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 72°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr.

$C_{10}H_{19}O_3P$ (218.2) Ber. C 55.04 H 8.78 Gef. C 55.3 H 8.66 Molmasse 218 (MS)

Photolyse von 5c: 10.2 g **5c** in 250 ml Benzol werden 10 h bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff) und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene blaßgelbe Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5.8 g (66%) *2,3-Dimethyl-1-cyclopropen-1-phosphonsäure-dimethylester (8c)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56–57°C/0.01 Torr. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. – MS (70 eV): $m/e = 176$ (44%, M^+), 109 (81%, $PO(OCH_3)_2^+$), 43 (100%, $C_3H_7^+$).

Photolyse von 5d: 5.5 g **5d** in 125 ml Benzol werden 4 h bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff). Wie vorstehend wird aufgearbeitet. Ausb. 3.7 g (78%) *2,3,3-Trimethyl-1-cyclopropen-1-phosphonsäure-dimethylester (8d)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr.

$C_8H_{15}O_3P$ (190.2) Ber. C 50.53 H 7.95 Gef. C 50.6 H 8.04 Molmasse 190 (MS)

Photolyse von 5e: 3.5 g **5e** in 100 ml Benzol werden 45 min bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 220 g Kieselgel mit 2 l Essigester/Chloroform (3:2) chromatographiert, wobei man 0.14 g (5%) *3-Phenylpropadien-1-phosphonsäure-dimethylester (9e)* als farbloses Öl erhält. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. – Molmasse: 224 (MS).

Photolyse von 5f: 2.8 g **5f** in 100 ml Benzol werden gemäß vorstehendem Versuch bestrahlt und aufgearbeitet (180 g Kieselgel, 2 l Essigester), wobei man 0.11 g (4%) *3-(4-Methoxyphenyl)propadien-1-phosphonsäure-dimethylester (9f)* als farbloses Öl erhält. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. – Molmasse: 254 (MS).

Photolyse von 5g: 5.3 g **5g** in 250 ml Benzol werden 50 min bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff). Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 280 g Kieselgel mit 3 l Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 2.1 g (45%) *3-Methyl-3-phenyl-1-cyclopropen-1-phosphonsäure-dimethylester (8g)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 123°C/0.001 Torr.

$C_{12}H_{15}O_3P$ (238.2) Ber. C 60.50 H 6.35 Gef. C 60.4 H 6.48 Molmasse 238 (MS)

b) 0.21 g 3-Phenyl-1,2-butadien-1-phosphonsäure-dimethylester (**9g**) als Öl, das bei -20°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 47°C (aus Ether).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (238.2) Ber. C 60.50 H 6.35 Gef. C 60.6 H 6.29 Molmasse 238 (MS)

c) 0.21 g einer aus **9g** und **16** bestehenden Mischfraktion. Erneute Chromatographie an 120 g Kieselgel mit 2 l Essigester liefert weitere 0.11 g **9g** [Gesamtausb. 0.32 g (7%)] sowie 0.09 g **16**.

d) 0.14 g 3-Methyl-1-indenphosphonsäure-dimethylester (**16**) als farbloses Öl, das aus Ether bei -70°C kristallisiert. Gesamtausb. 0.23 g (5%). Farblose Kristalle vom Schmp. 59°C (aus Ether). – IR (KBr): 1613 (schwach, C=C), 1256, 1244 (PO), 1070, 1033 cm^{-1} (POC).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (238.2) Ber. C 60.50 H 6.35 Gef. C 60.3 H 6.24

3-Phenyl-1,2-butadien-1-phosphonsäure-dimethylester (**9g**) aus 2-Phenyl-3-butin-2-ol (**10**, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{H}$) und Chlordimethoxyphosphin: Zu 3.6 g (25 mmol) 2-Phenyl-3-butin-2-ol⁴²⁾ und 2.4 g (30 mmol) Pyridin in 30 ml wasserfreiem Ether tropft man bei $0-5^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoff 3.2 g (25 mmol) Chlordimethoxyphosphin⁴³⁾ in 5 ml wasserfreiem Ether und rührt 1 h bei gleicher Temp. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird die wäßrige Phase noch zweimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit je 20 ml 10proz. Salzsäure und 10proz. wäßrigem Kaliumcarbonat gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Eindampfen i. Vak. liefert 2.9 g (49%) rohes, öliges **9g**. Durch Chromatographie an 150 g Kieselgel mit 1 l Essigester erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 47°C . Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **5g** erhaltenen Produkt.

4-Phenyl-2,3-butadien-2-phosphonsäure-dimethylester (**12**): Aus 3.6 g (25 mmol) 1-Phenyl-2-butin-1-ol⁴⁴⁾ und 3.2 g (25 mmol) Chlordimethoxyphosphin⁴³⁾ erhält man gemäß vorstehendem Versuch ein Gemisch aus **11** ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$) und **12** ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Beläßt man weitere 20 h bei Raumtemp., so lagert sich das Acetylen vollständig in **12** um. Chromatographie an 150 g Kieselgel mit 1 l Essigester liefert 2.0 g (34%) **12** als farbloses Öl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (238.2) Ber. C 60.50 H 6.35 Gef. C 60.4 H 6.38 Molmasse 238 (MS)

Photolyse von **8a**: 1.8 g (10 mmol) **8a** in 75 ml Benzol werden 12 h bei Raumtemp. bestrahlt (Bestrahlungsgefäß mit Quarzeinsatz). Dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 60 g Kieselgel (Säule 60×2 cm) mit 500 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.83 g (46%) 3-Methyl-1-butin-1-phosphonsäure-dimethylester (**14a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $70-75^{\circ}\text{C}$ (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr. – IR (Film): 2210 (C≡C), 1275 (PO), 1050 cm^{-1} (breit, POC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, H_3C), 2.70 (dh, $^4J_{\text{P,H}} = 4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3-H), 3.75 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12$ Hz, OCH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (176.2) Ber. C 47.73 H 7.44 Gef. C 48.0 H 7.49 Molmasse 176 (MS)

b) 0.41 g (23%) **9a**. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit dem aus **5a** erhaltenen Produkt.

Photolyse von **8b**: 2.2 g (10 mmol) **8b** in 75 ml Benzol werden 8 h bei Raumtemp. bestrahlt (Bestrahlungsgefäß mit Quarzeinsatz). Nach Aufarbeitung wie vorstehend erhält man nacheinander:

a) 1.1 g (50%) 3,4,4-Trimethyl-1-pentin-1-phosphonsäure-dimethylester (**14b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $70-75^{\circ}\text{C}$ (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr. – IR (Film): 2210 (C≡C), 1282 (PO), 1050 cm^{-1} (breit, POC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19

⁴²⁾ W. Oroshnik und A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2062 (1949).

⁴³⁾ O. J. Scherer und R. Thalacker, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1429 (1972).

⁴⁴⁾ D. Y. Curtin und J. W. Crump, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1922 (1958).

(d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3-CH₃), 2.42 (dq, $^4J_{\text{P,H}} = 4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3-H), 3.75 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12$ Hz, OCH₃).

C₁₀H₁₉O₃P (218.2) Ber. C 55.04 H 8.78 Gef. C 54.7 H 8.78 Molmasse 218 (MS)

b) 0.52 g (24%) **9b**. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit dem aus **5b** erhaltenen Produkt.

Photolyse von 18 in Propin: 3.4 g **18**³³) in 100 ml Propin werden 5 h bei -55 °C bestrahlt (100% Stickstoff). Man läßt Raumtemp. annehmen und kondensiert das Propin in eine mit Trockeneis gekühlte Falle. Der ölige Rückstand wird an 200 g Kieselgel mit 21 Essigester und 11 Essigester/Methanol (96:4) chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 90 mg farbloses Öl, das nicht identifiziert werden konnte.

b) 1.4 g (38%) **16** als farbloses Öl, das aus Ether bei -70 °C farblose Kristalle vom Schmp. 59 °C liefert. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **5g** erhaltenen Produkt.

c) 2.1 g (59%) *2-Methyl-1-phenyl-2-cyclopropen-1-phosphonsäure-dimethylester (19)* als farbloses Öl, das bei -20 °C kristallisiert und im Kugelrohr destilliert werden kann [Sdp. 115 °C (Ofentemp.)/0.002 Torr]. - IR (Film): 1805 (C=C-Cyclopropen), 1600, 1580 (C=C-Phenyl), 1250 (PO), 1064, 1033 cm⁻¹ (POC). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (t, da $^4J_{\text{H,H}} = ^4J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz, 2-CH₃), 3.64, 3.67 (jeweils d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, OCH₃, diastereotop), 6.76 (dq, $^3J_{\text{P,H}} = 5.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 3-H), 7.06-7.50 (m, Aromaten-H).

C₁₂H₁₅O₃P (238.2) Ber. C 60.50 H 6.35 Gef. C 60.1 H 6.33 Molmasse 238 (MS)

3-Methyl-1,3-butadien-1-phosphonsäure-dimethylester (24a): 0.88 g **8a** in 40 ml Benzol werden nach Zusatz einer Spatelspitze Kupferpulver 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 30 g Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) mit 250 ml Essigester chromatographiert. Ausb. 0.65 g (74%) farbloses Öl vom Sdp. 80 °C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.1 Torr. - IR (Film): 1628, 1594 (C=C), 1250, 1212 (PO), 1065, 1028 cm⁻¹ (POC). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85 (m, mit kleinen Kopplungen, 3-CH₃), 3.70 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, OCH₃), 5.33 (m, mit kleinen Kopplungen, =CH₂), 5.62 (dd, $^2J_{\text{P,H}} = ^3J_{\text{H,H(trans)}} = 17$ Hz, 1-H), 7.20 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 22$ Hz, $^3J_{\text{H,H(trans)}} = 17$ Hz, 2-H).

C₇H₁₃O₃P (176.2) Ber. C 47.73 H 7.44 Gef. C 47.6 H 7.49 Molmasse 176 (MS)

2,3-Dimethyl-1,3-butadien-1-phosphonsäure-dimethylester (24c): Aus 0.48 g **8d** erhält man gemäß vorstehendem Versuch (Reaktionsdauer 10 h) 0.38 g (79%) farbloses Öl vom Sdp. 80 °C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.01 Torr. - IR (Film): 1624, 1593 (C=C), 1258 (PO), 1040 cm⁻¹ (breit, POC). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.92 (m, mit kleinen Kopplungen, 3-CH₃), 2.27 (dd, $^4J_{\text{P,H}} = 3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1$ Hz, 2-CH₃), 3.72 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, OCH₃), 5.60 (dd, $^2J_{\text{P,H}} = 16$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 1-H), 5.36 (m, mit kleinen Kopplungen, =CH₂).

C₈H₁₅O₃P (190.2) Ber. C 50.53 H 7.95 Gef. C 50.7 H 7.95 Molmasse 190 (MS)

Diels-Alder-Addukte

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octene 25a-d: 0.27 g (1 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran und 3 mmol **8a-d** werden in 5 ml Benzol bis zum Verschwinden der Fluoreszenz unter Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl an 30 g Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) mit 500 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander geringe Menge nicht identifizierbarer gelblicher Öle, die Cycloaddukte **25a-d** sowie die überschüssigen Cyclopropene **8a-d** erhält. Reaktionsdauer, Schmelzpunkte und Analysen s. Tab. 6. S. 3078.