

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XLII¹⁾**(Diazomethyl)cyclopropene durch elektrophile Diazoalkan-substitution***Annemarie Heydt, Heinrich Heydt, Bernd Weber und Manfred Regitz**Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

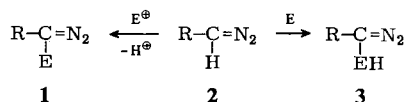
Eingegangen am 14. Januar 1982

Die (Diazomethyl)cyclopropene **9** und **10** entstehen durch elektrophile Substitution vorzugsweise von Diazomethylphosphorylverbindungen mit Cyclopropenyliumsalzen. Man setzt entweder die Diazomethylverbindungen selbst (**7a–c**) in Gegenwart von Triethylamin mit den Cyclopropenyliumsalzen **6a–e** um (Methode A) oder läßt die metallierten Diazoverbindungen **8a–d** mit den Cyclopropenyliumbromiden **6c–e** reagieren (Methode B) (Details s. Tab. 1). Die (Diazomethyl)cyclopropene gehen teils ohne Erwärmen (**9d–f** → **11b–d**), teils beim Erhitzen in Toluol (**9a, g** → **11a, e** sowie **10e, f** → **12a, b**) eine neuartige Isomerisierung zu Pyridazinen ein; Zwischenstufen sind vermutlich die bicyclischen Betaine **15** und **17**. Die Diazomethylverbindungen **9a** und **b** liefern bei der säurekatalysierten Zersetzung die α,β -ungesättigten Ketone **20a** und **b**.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XLII¹⁾**(Diazomethyl)cyclopropenes by Electrophilic Diazoalkane Substitution**

The (diazomethyl)cyclopropenes **9** and **10** are formed via electrophilic diazoalkane substitution preferably of diazomethylphosphoryl compounds with cyclopropenylium salts. Either the diazomethyl compounds (**7a–c**) react with the cyclopropenylium salts **6a–e** in the presence of triethylamine (method A) or the metallated diazo compounds **8a–d** are combined with the cyclopropenylium bromides **6c–e** (method B) (details see table 1). The (diazomethyl)cyclopropenes undergo a novel type of isomerization to pyridazines, partly without heating (**9d–f** → **11b–d**), partly by refluxing in toluene (**9a, g** → **11a, e** as well as **10e, f** → **12a, b**). The bicyclic betaines **15** and **17** are supposed to be intermediates. The diazomethyl compounds **9a** and **b** yield the α,β -unsaturated ketones **20a** and **b** by acid-catalyzed decomposition.

Es ist lange bekannt, daß sich Diazomethan mit Carbonsäurechloriden²⁾ oder -anhydriden³⁾ acylieren läßt, doch ist das dieser Reaktion zugrundeliegende Syntheseprinzip der „elektrophilen Diazoalkansubstitution“⁴⁾ erst in den letzten 15 Jahren erkannt und zielstrebig weiterentwickelt worden. Im systematischen Sinne hat man zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden.

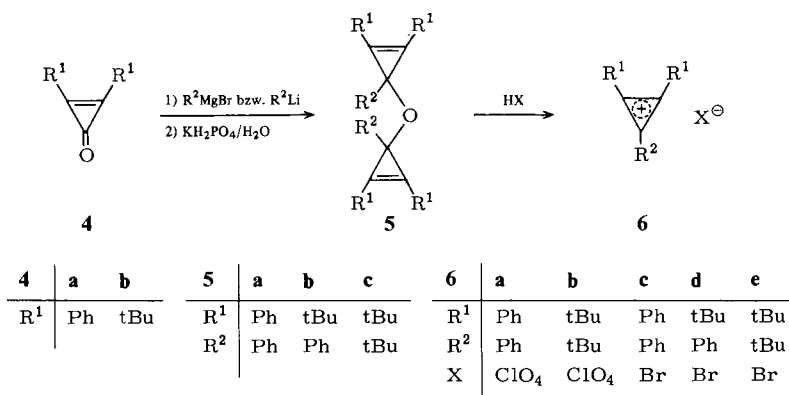


Einmal reagiert ein Elektrophil E^{\oplus} mit einer Diazomethylverbindung unter Protonabspaltung ($2 \rightarrow 1$); hierzu ist sowohl die eingangs erwähnte Acylierung als auch die Nitrrierung mit Distickstoffpentoxid^{5,6} zu rechnen. In beiden Fällen übernimmt **2** noch die Basenfunktion zusätzlich, so daß sich maximal 50% des Eduktes substituieren lassen. Zum anderen läßt sich das elektrophile Potential etwa von Carbonylverbindungen⁷ oder Heterokumulenen (Iso- und Isothiocyanaten)⁸ für eine Einschleibsreaktion gemäß $2 \rightarrow 3$ heranziehen.

Die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehende Synthese von (Diazomethyl)cyclopropenen⁹ ist dem Reaktionstyp $2 \rightarrow 1$ zuzurechnen, wobei Cyclopropenyl-Kationen die Rolle des Elektrophils spielen; die einzige Reaktion dieses Typs (**9j** \equiv **10j**) ist von Masamune und Mitarbb. beschrieben¹⁰.

Cyclopropenylumsalze

Die Cyclopropenylum-perchlorate **6a** und **b** sind literaturbekannt; sie werden aus den Cyclopropenonen **4a** und **b** hergestellt^{11,12}. In Anlehnung hieran wurden die Cyclopropenylum-bromide **6c**–**e** synthetisiert, die für Reaktionen mit Silber- und Quecksilber-diazomethylverbindungen benötigt wurden.



Hierbei wurden die aus **4a** und Phenylmagnesiumbromid sowie die aus **4b** und Phenyllithium bzw. *tert*-Butyllithium nach Hydrolyse erhaltenen Cyclopropenylether **5a**–**c** nicht isoliert, sondern direkt der Bromwasserstoff-Spaltung zu **6c**–**e** unterworfen. Die Salze sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit unbegrenzt haltbar. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen **6d** und **e** tiefeldverschobene *tert*-Butylsignale.

(Diazomethyl)cyclopropene

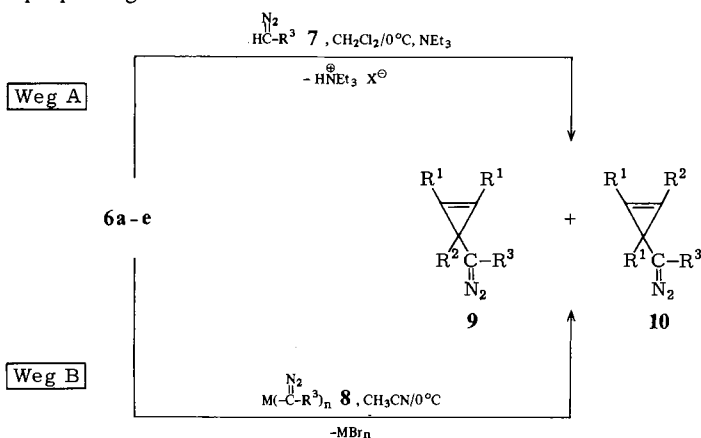
Die Darstellung der (Diazomethyl)cyclopropene **9a**–**j** und **10d**–**f** erfolgte nach zwei Varianten. Bei Methode A werden die Diazomethylverbindungen **7a**–**c** in Dichlormethan im Beisein von Triethylamin mit den Cyclopropenylumsalzen **6a**–**e** umgesetzt und zum Entfernen von Triethylammoniumsalz wäßrig aufgearbeitet. Letzteres läßt sich nach Methode B vermeiden, indem man die metallierten Diazoverbindungen

8a–d mit den Cyclopropenylum-bromiden **6c–e** in Acetonitril zur Reaktion bringt. Hier wird bewußt auf die Bromide von **6** zurückgegriffen, um die Bildung explosiver Metallperchlorate zu umgehen und um die Substitutionsreaktion durch Bildung der in Acetonitril schwerlöslichen Metallbromide zu begünstigen.

Bis auf **9j** (\equiv **10j**) sind alle (Diazomethyl)cyclopropene am Diazokohlenstoff phosphoryliert. Dies veranlaßt uns darauf hinzuweisen, daß die Substitutionsreaktion prinzipiell auch mit Diazomethylcarbonylverbindungen möglich ist¹³. Diese sind allerdings – ebenso wie ihre Carbanionen – weniger nucleophil als die Phosphorylanaloga und damit weniger reaktiv im Sinne der Substitution¹⁴. Hinzu kommt, daß Silber-diazomethylcarbonylverbindungen im Gegensatz zu **8a–c** ausgesprochen instabil und schwer zu handhaben sind¹⁵.

Aus den Cyclopropenylumsalzen **6a, b** und **e** mit $R^1 = R^2$ werden mit den Phosphoryldiazoalkanen **7a–c** nach Methode A die (Diazomethyl)cyclopropene **9a, c, g** und **i** (\equiv **10a, c, g** und **i**) erhalten (36–96%, s. Tab. 1), lediglich im Falle von **9a** (\equiv **10a**) wird als Nebenprodukt noch das α, β -ungesättigte Keton **20a** isoliert. Es entsteht offenbar aus der Diazoverbindung durch saure Hydrolyse bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (s. später).

Recht gute Ausbeuten an **9a, c** und **g–j** (\equiv **10a, c** und **g–j**) liefert Methode B bei der Umsetzung von **6c** und **e** mit **8a–d** (50–93%, s. Tab. 1). Einzige Ausnahme ist die mit nur 18% Ausbeute ablaufende Reaktion **6c** + **8b** \rightarrow **9b** (\equiv **10b**). Dies beruht zumindest teilweise darauf, daß auch hier die Diazoverbindung während der Isolierung wieder teilweise unter der Bildung eines α, β -ungesättigten Ketons zersetzt wird [**9b** (\equiv **10b**) \rightarrow **20b**, s. später]. Ganz offensichtlich unterliegen also (Diazomethyl)triphenylcyclopropene sehr viel leichter der sauren Zersetzung als solche mit *tert*-Butylsubstituenten am Cyclopropenring.



7	a	b	c	8	a	b	c	d
R ³	POPh ₂	PO(OMe)Ph	PO(OMe) ₂	M	Ag	Ag	Ag	Hg
				R ³	POPh ₂	PO(OMe)Ph	PO(OMe) ₂	CO ₂ Me
				n	1	1	1	2

9, 10: R¹, R² und R³ s. Tab. 1

Tab. 1. (Diazomethyl)cyclopropene (**9** bzw. **10**) durch elektrophile Diazoalkansubstitution

9, 10	R ¹	R ²	R ³	Methode	Produktausb. [%]	
					9	10 Sonstige
a	Ph	Ph	POPh ₂	A	64 ^{a)}	20a : 6
				B	62 ^{a)}	
b	Ph	Ph	PO(OMe)Ph	B	18 ^{a)}	20b : 27
				A	36 ^{a)}	
c	Ph	Ph	PO(OMe) ₂	B	75 ^{a)}	
				A	–	50
d	tBu	Ph	POPh ₂	A	–	9d : 10d : 11b = 15:56:29 ^{b)}
				B	–	26
e	tBu	Ph	PO(OMe)Ph	A	–	12 (Rohprodukt: 9e : 10e : 11c = 47:47:6 ^{b)})
				B	47	–
f	tBu	Ph	PO(OMe) ₂	A	–	18 (Rohprodukt: 9f : 10f : 11d = 38:59:3 ^{b)})
				B	–	–
g	tBu	tBu	POPh ₂	A	96 ^{a)}	
				B	70 ^{a)}	
h	tBu	tBu	PO(OMe)Ph	B	75 ^{a)}	
				A	84 ^{a)}	
i	tBu	tBu	PO(OMe) ₂	B	93 ^{a)}	
				A	50 ^{a)}	
j	tBu	tBu	CO ₂ Me	B	50 ^{a)}	

a) **9** ≡ **10**, da R¹ = R². – b) ¹H-NMR-spektroskopisch (CDCl₃).

Wesentlich komplexer sind elektrophile Diazoalkansubstitutionen mit **6d** (R¹ ≠ R²). Wie man Tab. 1 entnimmt, liefern die beiden präparativen Varianten Isomergemische der (Diazomethyl)cyclopropene **9d** – **f** und **10d** – **f**, aus denen aber **9d** und **e** nicht abgetrennt werden konnten. Nach Methode A wird die Bildung von **10**, nach Methode B dagegen die von **9** bevorzugt; lediglich **9e** und **10e** entstehen als 1:1-Gemisch (¹H-NMR-spektroskopisch, Tab. 1).

Erschwerend kommt hinzu, daß fast alle Rohprodukte Pyridazine enthalten (**11b**, **c** und **d**), die durch thermische Isomerisierung von **9d**, **e** und **f** zustande kommen (s. später); ihr Anteil erhöht sich noch bei der Aufarbeitung auf Kosten der Diazoalkane. So isomerisiert das im Rohprodukt der Umsetzung von **6d** mit **7c** (Methode A) noch zu 38% vorhandene **9f** bei Raumtemperatur vollständig zu **11d**, während **10f** unverändert bleibt (¹H-NMR-spektroskopisch). Nur das nach Methode B erhaltene Isomergemisch **9f**/**10f** ist frei von Pyridazinen; aber auch hier läßt sich die nachträgliche Isomerisierung **9f** → **11d** nicht ganz unterdrücken (s. Tab. 1).

IR-, ¹H-NMR- und MS-Daten von **9** und **10**

Analytische Daten und spektroskopische Eigenschaften sind im Einklang mit der Konstitution der (Diazomethyl)cyclopropene **9** und **10**. In den IR-Spektren (KBr bzw.

Film) treten intensive Diazovalenz- ($2050\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$)¹⁶⁾ sowie Cyclopropenring-schwingungen ($1820\text{--}1835\text{ cm}^{-1}$)¹⁷⁾ auf, die in den erwarteten Bereichen liegen. Dies trifft auch für die PO-Absorptionen ($1195\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$) der Phosphanoxid-, Phosphinester- und Phosphonester-Gruppierungen¹⁸⁾ sowie für die CO-Absorption **9j** (\equiv **10j**) zu¹⁶⁾ (s. Tab. 2).

In den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) der Tri-*tert*-butyl-(diazomethyl)cyclopropene **9g, i** und **j** (\equiv **10g, i, j**) erscheinen die *tert*-Butylgruppen an den olefinischen C-Atomen naturgemäß als Singulets gleicher chemischer Verschiebung ($\delta = 1.20\text{--}1.27$); die *tert*-Butylgruppen am sp³-Kohlenstoff treten bei höherem Feld in Resonanz ($\delta = 0.93\text{--}0.97$). Die Diazoverbindung **9h** (\equiv **10h**) stellt insofern eine Ausnahme dar, als der chirale Phosphor des Phosphinesterrestes die Äquivalenz der beiden *tert*-Butylgruppen an den olefinischen C-Atomen aufhebt, die folglich bei unterschiedlichem Feld erscheinen: die dritte *tert*-Butylgruppe absorbiert im üblichen Bereich (s. Tab. 2).

Vergleichbare Verhältnisse findet man bei den 1,2-Di-*tert*-butyl-3-phenyl-(diazomethyl)cyclopropenen **9d–f** vor, d.h. im ¹H-NMR-Sinne identische *tert*-Butylgruppen bei **9d** und **f** sowie Nichtäquivalenz der gleichen Gruppen hingegen im Falle von **9e** (s. Tab. 2). Die isomeren (Diazomethyl)cyclopropene **10d–f** zeigen zwei verschiedene Resonanzen für die *tert*-Butylgruppen. In Übereinstimmung mit den für **9g–j** (\equiv **10g–j**) getroffenen Zuordnungen werden die Signale im Bereich von $\delta = 1.23\text{--}1.37$ den *tert*-Butylgruppen zugeschrieben, die an der Doppelbindung stehen, während die hochfeldverschobenen Absorptionen bei $\delta = 1.06\text{--}1.13$ den *tert*-Butylgruppen am gesättigten Dreiringkohlenstoff zukommen.

Tab. 2. IR- und ¹H-NMR-Spektren der (Diazomethyl)cyclopropene **9a–j** und **10d–f**

	IR (KBr) [cm ⁻¹]			¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, <i>J</i> in Hz)			
	C = N ₂	C = C	P = O	1-tBu ^{a)}	2-tBu ^{a)}	3-tBu ^{a)}	OMe
	(Cyclopropen)			(s)	(s)	(s)	(d, ³ J _{P,H})
9a	2050	1825	1195				
9b	2050	1825	1245 1225				3.63 (12)
9c	2050	1825	1270				3.50 (12)
9d	b)			b)	1.13		
9e	b)			b) 1.13	1.20		c)
9f	2060 ^{d)}	1850 ^{d)}	1260 ^{d)}		1.20		3.67 (12)
9g	2050	1830	1225 1205		1.20	0.96	
9h	2050	1830	1250	1.30	1.17	0.93	3.70 (12)
9i	2060	1835	1270		1.27	0.97	3.70 (12)
9j	2080	1835	e)		1.26	0.93	3.72 ^{f)}
10d	2050	1825	1195	1.37		1.13	
10e^{g)}	2050	1825	1245	1.23 1.37		1.06 1.10	3.67 (12) c)
10f	2060 ^{d)}	1820 ^{d)}	1270 ^{d)}	1.37		1.06	3.43 (12) 3.57 (12)

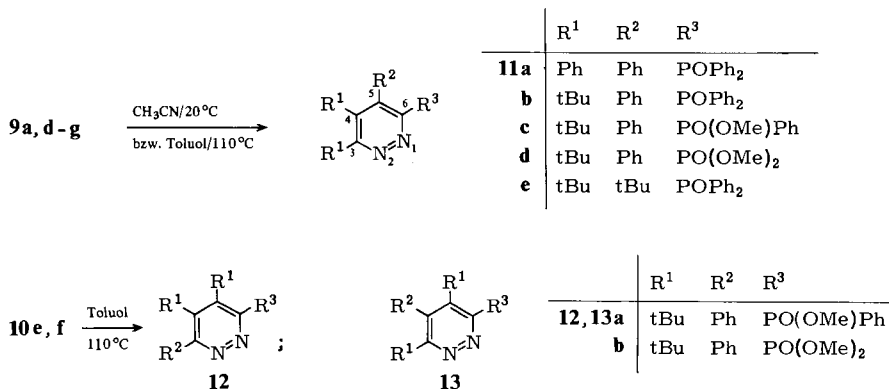
a) Aromaten-H bleibt unberücksichtigt. – b) IR-Daten nicht zuzuordnen, da Isomerengemische; ¹H-NMR-Daten aus den Rohprodukten. – c) POMe-Signal nicht eindeutig zuzuordnen. – d) Film. – e) 1705 cm^{-1} (CO). – f) CO₂Me-Singulett. – g) Diastereomerengemisch.

Da **10e** zwei Asymmetriezentren besitzt, fällt es als Diastereomerengemisch an und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum insgesamt vier *tert*-Butylsignale. Die gegenseitige Zuordnung ergibt sich aus der Tatsache, daß ein Isomeres rein isoliert werden konnte (s. auch Tab. 2). Bemerkenswert ist noch das Auftreten der Phosphonester-Methoxygruppen von **10f** in Form zweier Dubletts mit einer 12-Hz-Phosphorkopplung (s. Tab. 2); dies weist den Dimethoxyphosphorylrest – unter Berücksichtigung des chiralen Dreiringkohlenstoffs – eindeutig als prochirale Gruppe aus. Dieses Phänomen tritt bei den Diazomethylphosphonsäureestern **9c, f** und **i** naturgemäß nicht auf.

Lediglich für **9b** und **h** (\equiv **10b, h**) sowie **10e** wurden exemplarisch Massenspektren aufgenommen. Für **9b** (\equiv **10b**) findet man selbst bei 18 eV weder das Molekül-Ion M^+ noch das Fragment $\text{M}^+ - \text{N}_2$, während M^+ im Falle von **9h** (\equiv **10h**) und **10e** nachweisbar ist ($\approx 1\%$). Es scheint, daß die im allgemeinen bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung von Diazoverbindungen entstehenden $\text{M}^+ - \text{N}_2$ -Fragmente¹⁹⁾ rasch in zwei Acetylene zerfallen²⁰⁾. So ist $m/e = 178$ ($\text{PhC}\equiv\text{CPh}$) Basispeak im Massenspektrum **9b** (\equiv **10b**), während das komplementäre Fragment $m/e = 256$ ($\text{PhC}\equiv\text{CP(O)(OMe)Ph}$) noch mit einer relativen Intensität von 10% vertreten ist. Im Prinzip analog verläuft die massenspektrometrische Fragmentierung von **9h** (\equiv **10h**). Dem Bruchstück $m/e = 236$ ($\text{tBuC}\equiv\text{CP(O)(OMe)Ph}$, 26%) steht als Basispeak das Fragment $m/e = 123$ gegenüber, das offenbar aus $m/e = 138$ ($\text{tBuC}\equiv\text{CtBu}$) durch Methylabspaltung hervorgegangen ist²¹⁾. Entsprechend zeigt das Massenspektrum von **10e** die Bruchstücke $m/e = 236$ ($\text{tBuC}\equiv\text{CP(O)(OMe)Ph}$, 6%) und 143 [$(\text{tBuC}\equiv\text{CPh}) - \text{Me}$, 100%] und bestätigt damit die Konstitution dieser Diazoverbindung.

(Diazomethyl)cyclopropen/Pyridazin-Isomerisierung

Die (Diazomethyl)cyclopropene **9a** und **d – g** isomerisieren teils beim Erhitzen in Toluol [**9a, g** (\equiv **10a, g**)], teils bereits bei Raumtemperatur (**9d – f**) zu den Pyridazinen **11a – e**; die zu **11c** und **d** isomeren Pyridazine **12a** und **b** entstehen aus **10e** und **f** ebenfalls in siedendem Toluol. Es sei festgehalten, daß etwa neben **12a** und **b** nicht noch Isomerenanteile von **13a** und **b** entstehen (DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen). Ferner



dominiert die Isomerisierung völlig über die unter Thermolysebedingungen durchaus naheliegende Stickstoffabspaltung von **9** und **10**, die Anlaß zu Carbenreaktionen geben sollte; die für Cyclopropenylcarbene typische Fragmentierung zu Acetylen²⁰⁾ (s. auch die massenspektrometrische Betrachtung im vorhergehenden Abschnitt) findet nicht statt.

Ein IR-Argument zugunsten der (Diazomethyl)cyclopropen/Pyridazin-Isomerisierung ist in dem Verschwinden der Diazovalenzschwingungsbanden der Edukte bei gleicher elementarer Zusammensetzung der Produkte zu sehen. Größerer diagnostischer Wert kommt allerdings den ¹H-NMR-Spektren der Pyridazine zu, wobei die *tert*-Butylsubstituenten eine besondere Rolle spielen.

Einfache Überlegungen legen nahe, daß *tert*-Butylgruppen in 3-Position von **11** (benachbart zum Stickstoff und *p*-ständig zur Phosphorylgruppe) bei tiefstem Feld erscheinen; 5-ständige *tert*-Butylreste sollten bei höherem Feld absorbieren, während *tert*-Butylgruppen in der 4-Stellung die geringste Entschirmung zukommen sollte.

Tab. 3. ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Pyridazine **11b** – **e** und **12a** und **b**

	3-tBu (s)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, <i>J</i> in Hz)			OMe (d, ³ J _{P,H})
		4-tBu (s)	5-tBu (s)		
11b	1.57	1.20	–	–	
11c	1.57	1.17	–	–	3.70 (12)
11d	1.60	1.23	–	–	3.63 (12)
11e	1.58	1.33	1.45	–	–
12a	–	1.17	1.30	–	3.73 (12)
12b	–	1.17	1.27	–	3.92 (12)

Vergleicht man nun die Isomeren **11** und **12**, so fehlen konsequenterweise Absorptionen im Bereich von δ = 1.57 – 1.60 bei **12a** und **b**, die im Falle von **11b** – **e** sehr wohl vorhanden sind und den 3-*tert*-Butylgruppen zukommen (s. Tab. 3). In Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen findet man Signale für 4-ständige *tert*-Butylreste bei allen Pyridazinen (δ = 1.17 – 1.33), während entsprechende 5-Substituenten nur bei **11e** sowie **12a** und **b** vorhanden sind (δ = 1.27 – 1.45) (s. Tab. 3). Die Methoxysignale der Phosphon- und Phosphinestergruppen treten aufgrund der ³¹P-Kopplung als Dubletts auf und liegen im üblichen Bereich (s. Tab. 3).

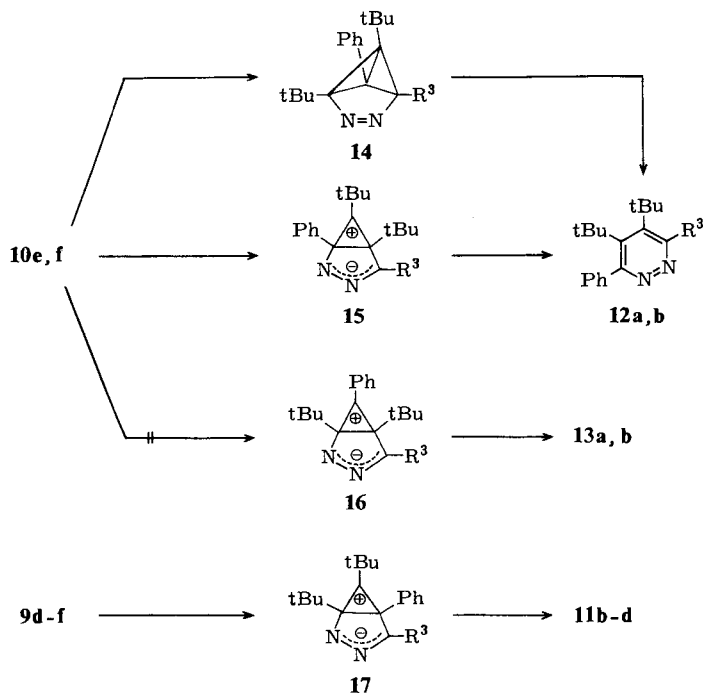
In den Massenspektren der Pyridazine **11a**, **b**, **d** und **e** erkennt man neben dem Molekül-Ion (3 – 53%) die Bildung von Pyridazinium-Kationen bei gleichzeitigem Substituentenverlust. Im Falle von **11b** und **d** wird der Phosphorylrest abgespalten unter der Bildung von *m/e* = 267 (jeweils 100%), während bei **11a** der Verlust eines Phenylrestes (*m/e* = 432, 10%) und bei **11e** die Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe (*m/e* = 391, 63%) für die Kationenbildung verantwortlich sind. Den Massenspektren aller oben genannten Pyridazine sind intensive Peaks für die Phosphorylgruppen gemeinsam (*m/e* = 201, P(O)Ph₂, 25 – 100% für **11a**, **b** und **e** sowie *m/e* = 109, P(O)(OMe)₂, 64% für **11d**).

Im Massenspektrum von **12a** tritt kein Pyridazinium-Kation auf. Neben M⁺ (14%) findet man M⁺ – 15 (Demethylierung, 18%) sowie *m/e* = 155 [P(O)(OMe)Ph, 48%].

Mechanistische Betrachtungen zur Isomerisierung

Umlagerungsreaktionen an funktionalisierten Cyclopropenen unter „Ringerweiterung“ sind bekannt. So lagert sich 3-Benzoyl-1,2-diphenyl-1-cyclopropenhydrazon spontan zu 3,4,6-Triphenyl-1,2-dihydropyridazin um²²⁾. Vergleichsweise gut untersucht ist die Azidocyclopropen/1,2,3-Triazin-Isomerisierung; sie wurde an alkyl-²³⁾, aryl-²⁴⁻²⁶⁾ und heterosubstituierten²⁷⁾ 3-Azidocyclopropenen beobachtet. Die Bildung eines trisaminosubstituierten Pyridazins fanden *Gompper* und *Schönafinger*²⁷⁾ bei der Reaktion von Tris(dimethylamino)cyclopropenylium-chlorid mit Silber-diazoessigester; eine (Diazomethyl)cyclopropen-Zwischenstufe war nicht nachweisbar. Letzteres gelang auch nicht bei der Umsetzung von Bis(diisopropylamino)cyclopropenylium-perchlorat mit Diazomethan und Diazoethan, die ebenfalls in die Pyridazinreihe führt²⁸⁾.

Die mechanistischen Möglichkeiten der (Diazomethyl)cyclopropen/Pyridazin-Isomerisierung werden für den Fall **10** → **12** diskutiert, da hier zusätzlich die Frage zu beantworten ist, warum die Reaktion **10** → **13** völlig unterbleibt. Zunächst ist das Diazabenzvalen **14** als Zwischenstufe der Isomerisierung in Betracht zu ziehen; es käme durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition des Diazodipols an die Cyclopropen-Doppelbindung zustande. Läßt man einmal die diesem Molekül vermutlich zukommende Ringspannung außer Betracht, so vermag die Zwischenstufe **14** den einheitlichen Verlauf der Isomerisierungsreaktion nicht zu erklären: Die Umlagerung im Bicyclo-[1.1.0]butanteil sollte unspezifisch sein (auch Bildung von **13**), was nicht zutrifft. Auch ein einstufiger Isomerisierungsmechanismus (1,5 ~ einer Cyclopropen-Einfachbin-



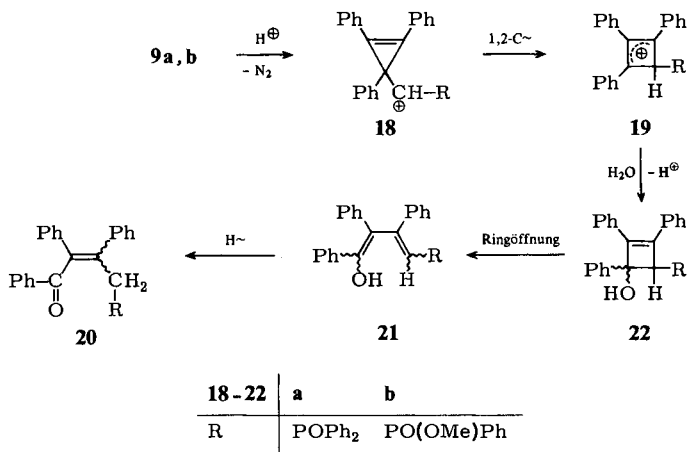
dung zum endständigen Diazostickstoff) würde die Vermeidung der Isomerenbildung von **13** neben **12** nicht erklären.

Das präparative Ergebnis läßt sich am besten durch die Annahme deuten, daß **10** 1,5-Cyclisierung zum bicyclischen Betain **15** eingeht; dieses enthält das Strukturelement eines Cyclopropyl-Kations, das unter thermischen Bedingungen disrotatorische Ringöffnung einzugehen vermag²⁹⁾. Ladungsausgleich des formal zuerst gebildeten Allyl-Kations führt unmittelbar zu **12**.

Zieht man nun den zu **10** → **15** als Alternative durchaus zu diskutierenden Ringschluß **10** → **16** in Betracht, so ist verständlich, daß dieser aus allgemeinen sterischen Gründen nicht zustande kommt, da die *cis*-ständigen *tert*-Butylgruppen an den Brücken-C-Atomen dies verhindern. Daß die (Diazomethyl)cyclopropene **9d** – **f** schon ohne Erwärmen zu **11b** – **d** isomerisieren, könnte darauf beruhen, daß der Schritt **9** → **17** im elektronischen Sinne leichter erfolgt als der Ringschluß **10** → **15**, da der *tert*-Butyl-substituierte *sp*²-Kohlenstoff von **9d** – **f** nucleophiler ist als der des entsprechenden Phenyl-substituierten Zentrums in **10e** und **f**. Im Einklang mit diesem Modell steht auch die rasche Bildung z. B. von 3,4,5-Trisaminopyridazinen bei der elektrophilen Diazoalkansubstitution mit Trisaminocyclopropenylkationsalzen, bei der im allgemeinen (Diazomethyl)cyclopropen-Zwischenstufen nicht mehr nachweisbar sind^{9,27)}. Einmal fördert deren nucleophiler Cyclopropenkohlenstoff den Ringschluß mit dem elektrophilen, endständigen Diazokohlenstoff, zum anderen trägt eine Aminogruppe am Carbeniumkohlenstoff zur Stabilisierung der bicyclischen Betain-Zwischenstufe bei.

Saure Zersetzung von **9a** und **b**

(Diazomethyl)-1,2,3-triphenylcyclopropene sind offenbar sehr sensibel gegenüber Säureeinfluß. So gehen **9a** und **b** (≡ **10a**, **b**) bereits bei der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel teilweise in die α,β-ungesättigten Ketone **20a** und **b** über (s. auch Tab. 1). Unabhängig hiervon läßt sich **9a** (≡ **10a**) auch in Dioxan/Wasser mit Perchlorsäure in **20a** (93%) umwandeln.



Was den Ablauf der Reaktion anbelangt, darf man davon ausgehen, daß die saure Zersetzung von **9** primär das Kation **18** liefert³⁰⁾. Es folgt Ringerweiterung zu **19**, das Wasser zum Cyclobutenol **22** unter Protonenverlust addiert. Da es nicht gelingt, dieses nachzuweisen, muß eine geringe Aktivierungsenergie³¹⁾ für die konrotatorische, thermische Ringöffnung **22** → **21** angenommen werden³¹⁾. Das Hydroxy-1,3-butadien **21** tautomerisiert dann noch zu **20**.

Konstitutionsbeweisend für die beiden α,β -ungesättigten Ketone **20a** und **b** sind vor allem die ¹H-NMR-Signale (CDCl₃) der Methylenprotonen. Während **20a** aufgrund der Phosphorkopplung ein Dublett im erwarteten Bereich liefert, erscheinen die gleichen Protonen von **20b** – eine Konsequenz des chiralen Phosphors – als AB-Teil eines ABX-Systems, das durch die Methoxygruppe des Phosphorylrestes überlagert ist (Daten s. exp. Teil).

In den Massenspektren beider Verbindungen gibt sich die Benzoylgruppe am Fragment $m/e = 105$ zu erkennen. Die leichte Abspaltung der Phosphorylreste [$m/e = 295$ ($M^+ - 201$, 100%) sowie $m/e = 267$ ($M^+ - 155$, 100%)] führt zur Ausbildung der Basispeaks von **20a** und **b**.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 3 °C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Beckman IR 20 A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV). – Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. – Säulenchromatographie an Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm.

Ausgangsverbindungen: Cyclopropenone: **4a**^{11,32)}, **4b**^{12,33)}. Diazoverbindungen: **7a**³⁴⁾, **7b**³⁵⁾, **7c**³⁶⁾, **8a**³⁴⁾, **8b**³⁵⁾, **8c**³⁴⁾, **8d**³⁷⁾. Cyclopropenyliumsalze: **6a**¹¹⁾, **6b**¹²⁾.

Triphenylcyclopropenylium-bromid (6c): Zu der Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Ether [3.8 g (156 mmol) Magnesium, 25.0 g (159 mmol) Brombenzol und 150 ml Ether] tropft man bei 0 °C 10.3 g (50 mmol) **4a** in Ether, rührt weitere 30 min bei 0 °C und gießt anschließend unter Rühren in die Lösung von 30 g Kaliumdihydrogenphosphat in 200 ml Wasser. Die Etherphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. In die Lösung des öligen Rückstandes in 250 ml Ether leitet man solange Bromwasserstoff bei 0 °C ein, bis kein Cyclopropenylium-bromid mehr ausfällt. Absaugen und Waschen mit Ether liefert 13.0 g (75%) **6c** als gelbe Nadeln vom Schmp. 251 °C (aus Acetonitril).

C₂₁H₁₅Br (347.3) Ber. C 72.63 H 4.35 Gef. C 71.3 H 4.35 (schwer verbrennbar)

Di-tert-butylphenylcyclopropenylium-bromid (6d): Zu 20 ml einer 2 M Lösung von Phenyllithium (40 mmol) in Benzol/Ether (70:30)³⁸⁾ gibt man 20 ml Benzol und tropft bei Raumtemp. 5.0 g (30 mmol) Di-tert-butylcyclopropenon (**4b**) in 10 ml Benzol innerhalb von 15 min zu. Man rührt weitere 15 min, gießt in eine Lösung von 25 g Kaliumhydrogenphosphat in 100 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether aus. Die ver-

einigten organischen Extrakte werden mit 50 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des öligen Rückstands in 50 ml Ether wird bei 0°C tropfenweise mit 10 ml einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt, wobei das Cyclopropenylm-bromid als Öl anfällt. Das Lösungsmittel wird bei Durchleiten von Stickstoff i. Vak. entfernt, der Rückstand zweimal mit je 30 ml Ether gewaschen, in 25 ml 1,2-Dimethoxyethan aufgenommen und die Lösung kurz unter Rückfluß erhitzt, wobei Kristallisation einsetzt. Kühlen auf -20°C, Absaugen und Waschen mit 1,2-Dimethoxyethan liefert 3.0 g (32%) **6d** als farblose Nadeln vom Schmp. 204°C (aus 1,2-Dimethoxyethan). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s, t-C₄H₉), 7.60-8.30 (m, Aromaten-H).

C₁₇H₂₃Br (307.3) Ber. C 66.45 H 7.54 Gef. C 66.4 H 7.93

Tri-tert-butylcyclopropenylm-bromid (6e): Zu 50 ml einer 2 M Lösung von *tert*-Butyllithium (100 mmol) in Pentan³⁸⁾ tropft man bei 0°C innerhalb 30 min 14.5 g (86 mmol) **4b** in 100 ml Pentan. Man rührt 1 h bei gleicher Temp., gibt unter kräftigem Rühren 100 ml Wasser zu, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der farblose kristalline Rückstand wird in 400 ml Ether gelöst und solange bei 0°C Bromwasserstoff eingeleitet, bis kein Cyclopropenylm-bromid mehr ausfällt. Nach 15 min wird der Ether bei Durchleiten von Stickstoff i. Vak. entfernt, der „leicht zerfließende“ Rückstand dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen und mit 75 ml 1,2-Dimethoxyethan ca. 15 min unter Rückfluß erhitzt, wobei Kristallisation eintritt. Nach Kühlen auf -30°C, Absaugen und Waschen mit Ether erhält man 15.0 g (70%) farbloses, analysenreines **6e** vom Schmp. 278°C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58 (s, t-C₄H₉).

C₁₅H₂₇Br (287.3) Ber. C 62.71 H 9.47 Gef. C 62.1 H 9.29

(Cyclopropenyl)diazoalkane

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Cyclopropenylm-salze 6a-e mit den Diazoalkanen 7a-c in Gegenwart von Triethylamin (Methode A): Zu der Lösung von **7a-c** und Triethylamin in 10-20 ml Dichlormethan tropft man unter Stickstoff bei 0°C die Lösung von **6a-e** in 20-40 ml Dichlormethan und rührt 1 h bei 0°C. Man schüttelt die organische Phase nacheinander zweimal mit je 30-50 ml Wasser und einmal mit 30-50 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung aus, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein, wobei die rohen (Diazomethyl)cyclopropene **9** bzw. **10** verbleiben. Ansätze, Reinigungsverfahren, Ausbeuten und analytische Daten wie im Einzelfall beschrieben. Spektroskopische Daten in Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Cyclopropenylm-salze 6c-e mit den metallierten Diazoalkanen 8a-d (Methode B): Zu der Suspension von **8a-d** in Dichlormethan bzw. Acetonitril tropft man unter Stickstoff bei 0°C die Lösung von **6c-e** in Dichlormethan bzw. Acetonitril, wobei das Metallbromid ausfällt. Man rührt 3 h bei Raumtemp., versetzt mit 30-50 ml Ether, filtriert, wäscht mit Ether nach und dampft i. Vak. ein, wobei die rohen (Diazomethyl)cyclopropene **9** bzw. **10** verbleiben. Ansätze, Reinigungsverfahren, Ausbeuten und analytische Daten wie im Einzelfall beschrieben. Spektroskopische Daten in Tab. 2.

[Diazo(1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]diphenylphosphanoxid (**9a** ≡ **10a**)

Methode A: Das aus 1.73 g (5.0 mmol) **6a**, 1.21 g (5.0 mmol) **7a** und 0.71 g (7.0 mmol) Triethylamin erhaltene ölige Rohprodukt kristallisiert aus Essigester. Ausb. 1.50 g gelbes **9a** (≡ **10a**) vom Schmp. 124-127°C. Eindampfen des Filtrates und Säulenchromatographie an 220 g Kieselgel mit 3.5 l Essigester liefert nacheinander:

a) Weitere 0.14 g **9a** (≡ **10a**) vom Schmp. 126°C. Gesamtausb. 1.64 g (64%). Aus Essigester gelbe Kristalle vom Schmp. 131°C.

C₃₄H₂₅N₂OP (508.6) Ber. C 80.30 H 4.96 N 5.51 Gef. C 80.6 H 5.10 N 5.1

b) 0.15 g (6%) analysenreines, farbloses 4-(Diphenylphosphoryl)-1,2,3-triphenyl-2-buten-1-on (**20a**) vom Schmp. 227 °C. – IR (KBr): 1660 (CO), 1440 (P–Phenyl), 1195 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.70 (d, ²J_{P,H} = 9 Hz, CH₂).

C₃₄H₂₇O₂P (498.6) Ber. C 81.92 H 5.42 Gef. C 81.4 H 5.41 Molmasse 498 (MS)

Methode B: Das aus 1.75 g (5.0 mmol) **6c** und 1.73 g (5.0 mmol) **8a** in je 20 ml Dichlormethan erhaltene ölige Rohprodukt liefert nach Anreiben mit Essigester 0.83 g gelbes **9a** (≡**10a**). Durch Kühlen auf –30 °C lassen sich aus dem Filtrat weitere 0.75 g **9a** gewinnen. Gesamtausb. 1.58 g (62%) gelbe Kristalle vom Schmp. 131 °C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt.

[Diazo(1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phenylphosphinsäure-methylester (**9b** ≡ **10b**), *Methode B:* Das aus 10.42 g (30 mmol) **6c** und 9.09 g (30 mmol) **8b** in jeweils 100 ml Dichlormethan erhaltene ölige Rohprodukt wird an 250 g Kieselgel mit 5.0 l Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 7.50 g gelbes Öl, das neben **9b** (≡**10b**) weitere, nicht identifizierbare Verunreinigungen enthält (¹H-NMR-spektroskopisch). 4.7 g des Gemisches werden auf einer wassergekühlten Säule an 100 g Kieselgel mit 900 ml Ether chromatographiert, wobei nacheinander anfallen:

α) 0.90 g orangerotes Öl, das nicht identifiziert werden konnte.

β) 2.55 g (18%) **9b** (≡**10b**) als gelbes zähes Öl, das bei 0 °C langsam kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 124 °C (aus Ether).

C₂₉H₂₃N₂O₂P (462.5) Ber. C 75.31 H 5.01 N 6.06 Gef. C 74.8 H 5.15 N 5.8

b) 3.70 g (27%) 4-(Methoxyphenylphosphoryl)-1,2,3-triphenyl-2-buten-1-on (**20b**) als gelbes Öl, das nach Anreiben mit Ether kristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 129 °C (aus Ether). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1445 (P–Phenyl), 1260, 1245, 1230 (P=O), 1040 cm⁻¹ (POC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90–8.20 (m, Aromaten-H), 3.00–3.80 (m, AB-Teil des ABX-Systems CH₂P), 3.27 (d, ³J_{P,H} = 12 Hz, OCH₃).

C₂₉H₂₅O₃P (452.5) Ber. C 76.98 H 5.57 Gef. C 77.0 H 5.67 Molmasse 452 (MS)

[Diazo(1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phosphonsäure-dimethylester (**9c** ≡ **10c**)

Methode A: Das aus 1.73 g (5.0 mmol) **6a**, 0.75 g (5.0 mmol) **7c** und 0.60 g (6.0 mmol) Triethylamin erhaltene ölige Rohprodukt liefert nach Anreiben mit Ether 0.90 g (36%) gelbes, analysenreines **9c** (≡**10c**) vom Schmp. 88 °C.

C₂₄H₂₁N₂O₃P (416.4) Ber. C 69.23 H 5.08 N 6.73 Gef. C 69.0 H 5.26 N 6.1

Methode B: Das aus 2.70 g (7.8 mmol) **6c** und 2.00 g (7.8 mmol) **8c** in je 30 ml Dichlormethan erhaltene ölige Rohprodukt liefert nach Anreiben mit Ether 2.50 g (75%) **9c** (≡**10c**) vom Schmp. 88 °C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt.

[Diazo(1,2-di-tert-butyl-3-phenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]diphenylphosphanoxid (**10d**)

Methode A: Das Reaktionsgemisch aus 0.92 g (3.0 mmol) **6d**, 0.73 g (3.0 mmol) **7a** und 0.30 g (3.0 mmol) Triethylamin in Acetonitril (anstelle von Dichlormethan) wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet, wobei man 1.40 g öliges Rohprodukt aus **9d**, **10d** und **11b** im Verhältnis 15 : 56 : 29 erhält (¹H-NMR-spektroskopisch). Chromatographie an 100 g Kieselgel mit 1 l Ether liefert nacheinander:

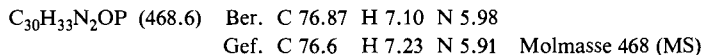
a) 0.10 g nicht identifizierbares Produktgemisch.

b) 0.70 g (50%) **10d** als Öl, das beim Anreiben mit Pentan kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 115 °C.

C₃₀H₃₃N₂OP (468.6) Ber. C 76.87 H 7.10 N 5.98 Gef. C 76.4 H 7.00 N 6.0

c) 0.20 g Gemisch aus **10d** und **11b** ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch), das nicht weiter aufgetrennt werden kann.

d) 0.70 g Kristallpulver, aus dem man durch Auskochen mit 100 ml Ether 0.20 g *3,4-Di-tert-butyl-6-(diphenylphosphoryl)-5-phenylpyridazin* (**11b**) erhält. Farblose Kristalle vom Schmp. 220°C . Verdünnen des Filtrates mit *n*-Pentan liefert weitere 0.10 g **11b**. Gesamtausb. 0.30 g (21%). – IR (KBr): 1440 (P – Phenyl), 1190 cm^{-1} (PO).



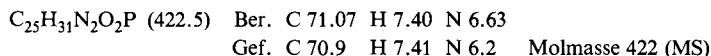
Methode B: Das aus 1.53 g (5.0 mmol) **6d** und 1.74 g (5.0 mmol) **8a** in je 15 ml Acetonitril erhaltene, teils kristalline Rohprodukt besteht aus **9d**, **10d** und **11b** im Verhältnis 42:26:32 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Chromatographie an 100 g Kieselgel mit 1000 ml Benzol/Ether (4:1) liefert nacheinander:

a) 0.10 g nicht auftrennbares Produktgemisch.

b) 0.60 g (26%) **10d** vom Schmp. 115°C . Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt.

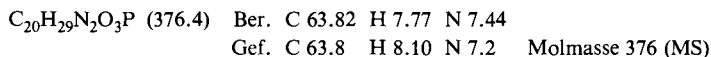
c) 1.14 g (49%) **11b** vom Schmp. 220°C . Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt.

[Diazo(1,2-di-tert-butyl-3-phenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phenylphosphinsäure-methylester (**10e**), *Methode A:* Das aus 1.22 g (4.0 mmol) **6d**, 0.78 g (4.0 mmol) **7b** und 0.60 g (6.0 mmol) Triethylamin erhaltene, ölige Rohprodukt besteht aus **9e**, **10e** und **11c** im Verhältnis 47:47:6 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Ether liefert ein gelbes Öl, aus dem man durch Anreiben mit Pentan bei -70°C 0.20 g (12%) **10e** erhält. Gelbe Kristalle vom Schmp. 80°C .

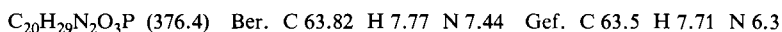


Das Filtrat konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

[Diazo(1,2-di-tert-butyl-3-phenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phosphonsäure-dimethylester (**10f**), *Methode A:* Das aus 1.84 g (6.0 mmol) **6d**, 0.90 g (6.0 mmol) **7c** und 0.90 g (9.0 mmol) Triethylamin erhaltene ölige Rohprodukt besteht aus **9f**, **10f** und **11d** im Verhältnis 38:59:3 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch), das durch Säulenchromatographie nicht aufgetrennt werden konnte. Aus Pentan bei -30°C erhält man 0.10 g *3,4-Di-tert-butyl-6-(dimethoxyphosphoryl)-5-phenylpyridazin* (**11d**). Dampft man das Filtrat ein, beläßt den Rückstand 30 d bei Raumtemp. (Isomerisierung **9f** \rightarrow **11d**), so erhält man nach Lösen des Rückstandes in Ether, Zugabe von Hexan und Kühlen bei -30°C weitere 0.20 g **11d**. Gesamtausb. 0.30 g (9%). Farblose Kristalle vom Schmp. 149°C (aus Ether). – IR (KBr): 1250 (PO), 1040 cm^{-1} (POC).



Erneutes Eindampfen des Filtrates von **11d** liefert das fast reine **10f** ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Ausb. 0.40 g (18%) gelbes, nicht kristallisierendes Öl.



[Diazo(2,3-di-tert-butyl-1-phenyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phosphonsäure-dimethylester (**9f**), *Methode B:* Das aus 1.53 g (5.0 mmol) **6d** und 1.29 g (5.0 mmol) **8c** in jeweils 15 ml Acetonitril erhaltene, ölige Rohprodukt besteht aus **9f** und **10f** im Verhältnis 86:14 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Man löst in 50 ml Pentan und beläßt 3 d bei -20°C , wobei 0.10 g (5%) **11d** vom Schmp. 149°C auskristallisieren (Isomerisierung **9f** \rightarrow **11d**). Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus vorhergehendem Versuch erhaltenen Produkt.

Das Filtrat von **11d** wird i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand zweimal an jeweils 95 g Kieselgel mit 250 ml Ether chromatographiert. Man erhält 0.90 g (47%) **9f** als gelbes, nicht kristallisierendes Öl. Bei Raumtemp. isomerisiert **9f** zum Pyridazin **11d** (¹H-NMR-spektroskopisch).

C₂₀H₂₉N₂O₃P (376.4) Ber. C 63.82 H 7.77 N 7.44 Gef. C 63.7 H 7.75 N 7.5

[Diazo(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]diphenylphosphanoxid (**9g** ≡ **10g**)

Methode A: Aus 1.50 g (4.9 mmol) **6b**, 1.20 g (4.9 mmol) **7a** und 0.50 g (4.9 mmol) Triethylamin erhält man 2.10 g (96%) **9g** (≡ **10g**). Gelbe Kristalle vom Schmp. 114 °C (aus Ether bei -70 °C).

C₂₈H₃₇N₂OP (448.6) Ber. C 74.97 H 8.31 N 6.24 Gef. C 75.0 H 8.25 N 6.0

Methode B: Aus 0.86 g (3.0 mmol) **6e** und 1.04 g (3.0 mmol) **8a** in jeweils 10 ml Acetonitril erhält man 1.40 g Rohprodukt. Chromatographie an 100 g Kieselgel mit 200 ml Essigester liefert 0.90 g (70%) **9g** (≡ **10g**) vom Schmp. 114 °C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt.

[Diazo(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phenylphosphinsäure-methylester (**9h** ≡ **10h**), *Methode B:* Das aus 0.86 g (3.0 mmol) **6e** und 0.91 g (3.0 mmol) **8b** in 20 ml Acetonitril erhaltene Rohprodukt liefert nach Chromatographie an 100 g Kieselgel mit 200 ml Essigester 0.90 g (75%) öliges **9h** (≡ **10h**), das bei 4 °C langsam kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 46 °C.

C₂₃H₃₅N₂O₂P (402.5) Ber. C 68.63 H 8.76 N 6.96

Gef. C 69.1 H 9.01 N 6.9 Molmasse 402 (MS)

[Diazo(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)methyl]phosphonsäure-dimethylester (**9i** ≡ **10i**)

Methode A: Aus 1.75 g (5.7 mmol) **6b**, 0.86 g (5.7 mmol) **7c** und 0.58 g (5.7 mmol) Triethylamin erhält man 1.70 g (84%) öliges **9i** (≡ **10i**), das bei -30 °C erstarrt. Nach Chromatographie an 50 g Kieselgel mit 250 ml Essigester gelbe Kristalle vom Schmp. 20 °C (aus Pentan bei -70 °C).

C₁₈H₃₃N₂O₃P (356.4) Ber. C 60.65 H 9.33 N 7.86 Gef. C 60.6 H 10.10 N 6.8

Methode B: Das aus 0.86 g (3.0 mmol) **6e** und 0.76 g (3.0 mmol) **8c** in jeweils 10 ml Acetonitril erhaltene, ölige Rohprodukt wird in 50 ml Ether gelöst, die Lösung mit 0.5 g Aktivkohle 12 h bei 4 °C belassen, filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.00 g (93%) **9i** (≡ **10i**) vom Schmp. 20 °C (aus Pentan bei -70 °C). IR-Vergleich mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt.

Diazo(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)essigsäure-methylester (**9j** ≡ **10j**), *Methode B:* Das aus 5.77 g (20 mmol) **6e** und 4.00 g (10 mmol) **8d** in jeweils 40 ml Benzol³⁹⁾ erhaltene, ölige Rohprodukt wird an 140 g Kieselgel mit 200 ml Chloroform chromatographiert. Ausb. 3.00 g (50%), gelbe Kristalle vom Schmp. 46 °C (Lit.⁴⁰⁾ 46–47.5 °C).

Pyridazine

3-(Diphenylphosphoryl)-4,5,6-triphenylpyridazin (**11a**): Die Lösung von 1.00 g (1.9 mmol) **9a** in 30 ml Toluol wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein **9a** mehr nachweisbar ist (ca. 15 min, Entfärbung der anfangs gelben Lösung). Man dampft i. Vak. ein und reibt den öligen Rückstand mit Ether an. Ausb. 0.49 g (49%), farblose Kristalle vom Schmp. 226 °C [aus Benzol/Ether (1:1)]. – IR (KBr): 1440 (P–Phenyl), 1195 cm⁻¹ (PO).

C₃₄H₂₅N₂OP (508.6) Ber. C 80.30 H 4.96 N 5.51

Gef. C 80.5 H 5.07 N 5.2 Molmasse 509 (MS)

3,4-Di-tert-butyl-6-(methoxyphenylphosphoryl)-5-phenylpyridazin (**11c**): 1.0 g Gemisch aus **9e**, **10e** und **11c** (s. unter **10e**) wird 3 h bei 160 °C/0.01 Torr im rotierenden Kugelrohr erhitzt.

Das anfangs gelbe Öl entfärbt sich dabei vollständig, wobei nur wenige Tropfen einer nicht identifizierbaren Flüssigkeit übergehen. Aus dem farblosen Rückstand erhält man mit 20 ml Hexan bei -20°C 0.45 g kristallines Isomerengemisch aus **11c** und **12a** im Verhältnis 60:40 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Umkristallisieren aus Hexan liefert 0.14 g (34%) **11c** als farblose Kristalle vom Schmp. 139°C . – IR (KBr): 1440 (P – Phenyl), 1220 (PO), 1040 cm^{-1} (POC).

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (422.5) Ber. C 71.07 H 7.40 N 6.63 Gef. C 70.9 H 7.28 N 6.5

3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(diphenylphosphoryl)pyridazin (11e): Die Lösung von 0.70 g (1.5 mmol) **9g** in 30 ml Toluol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt (Entfärbung), i. Vak. eingedampft und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen. Es wird gekühlt und abgesaugt, Ausb. 0.55 g (78%), farblose Kristalle vom Schmp. 161°C (aus Ether). – IR (KBr): 1440 (P – Phenyl), 1205 cm^{-1} (PO).

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{OP}$ (448.6) Ber. C 74.97 H 8.31 N 6.24
Gef. C 75.0 H 8.44 N 6.3 Molmasse 448 (MS)

4,5-Di-tert-butyl-6-(methoxyphenylphosphoryl)-3-phenylpyridazin (12a): Die Lösung von 0.12 g (0.30 mmol) **10e** in 5 ml Toluol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 1 ml Ether gelöst. Zugabe von 5 ml Pentan nach Maßgabe der Kristallisation liefert 0.10 g (79%) analysenreines **12a**. Farblose Kristalle vom Schmp. 120°C . – IR (KBr): 1443 (P – Phenyl), 1240 (PO), 1035 cm^{-1} (POC).

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (422.5) Ber. C 71.07 H 7.40 N 6.63
Gef. C 70.8 H 7.44 N 6.5 Molmasse 422 (MS)

4,5-Di-tert-butyl-3-(dimethoxyphosphoryl)-6-phenylpyridazin (12b): Die Lösung von 0.41 g (1.1 mmol) **10f** in 15 ml Toluol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 2 ml Hexan gelöst. Kühlen auf -20°C liefert 0.26 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 95°C (aus Hexan). – IR (KBr): 1250 (PO), 1040 cm^{-1} (POC).

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (376.4) Ber. C 63.83 H 7.71 N 7.45 Gef. C 64.0 H 7.69 N 7.3

Saure Zersetzung von **9a** (\equiv **10a**)

4-(Diphenylphosphoryl)-1,2,3-triphenyl-2-buten-1-on (20a): Die Lösung von 1.02 g (2.01 mmol) **9a** (\equiv **10a**) in 20 ml Dioxan/Wasser (3:1) wird mit 2 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt (N_2 -Entwicklung und Entfärbung). Absaugen und Waschen mit Wasser liefert 0.72 g farbloses **20a** vom Schmp. 227°C . Das Filtrat wird zweimal mit jeweils 20 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl mit wenig Essigester angerieben, wobei man weitere 0.11 g **20a** erhält. Gesamtausb. 0.83 g (93%). Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem bei der Herstellung von **9a** (\equiv **10a**) erhaltenen Produkt.

¹⁾ XLI. Mitteil.: H. Schubert und M. Regitz, *Synthesis* **1982**, im Druck.

²⁾ F. Arndt, B. Eistert und W. Partale, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1364 (1927); F. Arndt und J. Amende, ebenda **61**, 1122 (1928).

³⁾ W. Bradley und R. Robinson, J. Chem. Soc. **1928**, 1310; D. S. Tarbell und J. A. Price, J. Org. Chem. **22**, 245 (1957).

⁴⁾ Zusammenfassung: M. Regitz, *Diazoalkane*, 1. Aufl., S. 235 ff., Thieme, Stuttgart 1977.

⁵⁾ U. Schöllkopf, P. Tonne, H. Schäfer und P. Markusch, Liebigs Ann. Chem. **722**, 45 (1969).

⁶⁾ M. Regitz, B. Weber und U. Eckstein, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1002.

⁷⁾ W. Disteldorf und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 546 (1976).

⁸⁾ M. Regitz, B. Weber und A. Heydt, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 305.

⁹⁾ M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).

¹⁰⁾ S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8481 (1973).

- 11) *R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson* und *J. Posner*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1320 (1965).
- 12) *J. Ciabattoni* und *E. C. Nathan*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4766 (1969).
- 13) Siehe hierzu Lit.⁹⁾ sowie *P. Eisenbarth* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **115** (1982), im Druck: Dort wird z. B. die Herstellung von (1,2,3-Tri-*tert*-butylcyclopropenyl)diazoessigsäure-*tert*-butylester nach der gleichen Methode beschrieben.
- 14) Siehe hierzu die Aldoladdition von PO- und CO-substituierten Diazomethylverbindungen an Aldehyde⁷⁾.
- 15) *U. Schöllkopf* und *N. Rieber*, *Chem. Ber.* **102**, 488 (1969).
- 16) Siehe hierzu Lit.⁴⁾, S. 13 ff.
- 17) *G. L. Closs*, *Adv. Alicycl. Chem.* **1**, 70 (1963).
- 18) *L. C. Thomas*, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, 1. Aufl., S. 10 ff., Heyden, London 1974.
- 19) Siehe hierzu Lit.⁴⁾, S. 25 ff.
- 20) Photolytisch und thermisch aus (Diazomethyl)cyclopropenen erzeugte Carbene reagieren entsprechend: Lit.⁹⁾ sowie *P. Eisenbarth* und *M. Regitz*, unveröffentlichte Versuche, Universität Kaiserslautern 1981.
- 21) Siehe hierzu *H. Budzikiewicz, C. Djerassi* und *D. H. Williams*, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, 1. Aufl., S. 58, Holden-Day, San Francisco 1967.
- 22) *R. Breslow, R. Boikers* und *M. Battiste*, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 42.
- 23) *G. L. Closs* und *A. M. Harrison*, *J. Org. Chem.* **37**, 1051 (1972).
- 24) *E. A. Chandross* und *G. Smolinsky*, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 19.
- 25) *H. Neunhoeffer, H. D. Vötter* und *H. Ohl*, *Chem. Ber.* **105**, 3695 (1972).
- 26) *T. Eicher* und *R. Graf*, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 535 (1973).
- 27) *R. Gompper* und *K. Schönafinger*, *Chem. Ber.* **112**, 1514 (1979).
- 28) *Z. Yoshida, H. Konishi, K. Hayashi* und *H. Ogashi*, *Heterocycles* **5**, 401 (1976).
- 29) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 30) Siehe hierzu Lit.⁴⁾, S. 48 ff.
- 31) Bei der Solvolyse von 1,2-Diphenyl-3-(tosyloxymethyl)-1-cyclopropen kann sowohl das Cyclobutenol als auch das α,β -ungesättigte Keton isoliert werden: *R. Breslow, J. Lockhart* und *A. Small*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2793 (1962).
- 32) *R. Breslow* und *J. Posner*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5**, 514 (1973).
- 33) *J. Ciabattoni, E. C. Nathan, A. C. Feiring* und *P. J. Kocienski*, *Org. Synth.* **54**, 97 (1974).
- 34) *M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin* und *W. Anschütz*, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 207 (1971).
- 35) *U. Felcht* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **108**, 2040 (1975).
- 36) *D. Seyferth, R. S. Marmor* und *P. Hilbert*, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).
- 37) *E. Buchner*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 215 (1895).
- 38) Käufliches Produkt der Fa. Aldrich.
- 39) Benzol wurde anstelle von Acetonitril bzw. Dichlormethan verwendet, da Quecksilber(II)-bromid in diesem schwerlöslich ist.
- 40) Die in Lit.¹⁰⁾ angegebene Ausb. von 88% an **9j** (\equiv **10j**) bei der Umsetzung von Lithiodiazoessigsäure-methylester mit Tri-*tert*-butylcyclopropenylum-tetrafluorborat konnte von uns nicht erreicht werden.

[7/82]