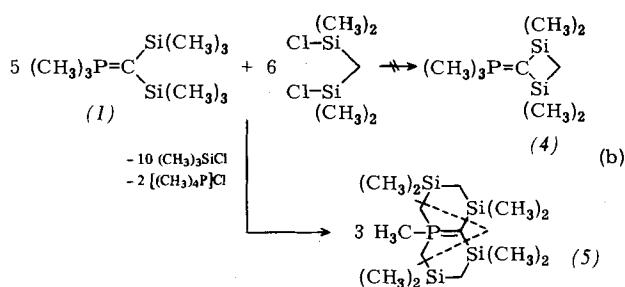
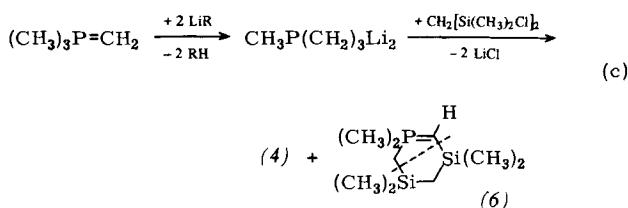


zum Ylid-Heterocyclus (2). Methylierung mit Grignard-Reagens ergibt daraus das chlorfreie Derivat (3).

Die Umsetzung von (1) mit Bis(dimethylchlorsilyl)methan führt hingegen zum bicyclischen Ylid (5). Unter Vermeidung des gespannten Vierrings (4) verläuft die Umsilylierung im Molverhältnis 1:2 (Verdrängung beider $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen von (1) durch je ein Disilylmethan)^[4]. Der Überschuss an Ylid deprotoniert anschließend nacheinander zwei der drei phosphorständigen Methylgruppen, wodurch der Weg für eine Cyclisierung an diesen Funktionen und damit für die Bildung von (5) frei wird. Der Protonenentzug aus Alkylgruppen von Phosphoniumzentren durch Ylide ist ein Umylidierungsschritt, der das Entstehen entsprechender Mengen an Phosphoniumsalz erklärt (die gestrichelte Linie in Formel (5) lässt die Reaktionskomponenten erkennen).



Die Schließung eines einzigen Sechsringes wird durch Umsetzung der gleichen Disilylmethan-Komponente mit doppelt lithiertem Trimethylmethylenphosphoran ermöglicht:



Die Metallierung des Ausgangs-Ylids entspricht hier der Deprotonierung durch überschüssige Ylid-Base. Die verbleibenden Wasserstoffatome werden in den Endprodukten durch Protonenverschiebung so auf die Kohlenstoffatome neu verteilt, daß die Ylid-Funktion mindestens einen carbanion-stabilisierenden Silyl-Substituenten aufweist^[1].

(6) entsteht auf diesem Wege als Hauptkomponente eines schwer trennbaren Gemisches, in dem auch (4) enthalten ist. Zwar gelingt die Isolierung von (6) durch fraktionierende Destillation, doch wurde für (4) so bisher keine vollständige Reinheit erreicht. Nach Abtrennung von (6) durch Überführung in dessen Hydrochlorid aus dem Gemisch bleibt jedoch reines (4) zurück. Die cyclischen Silylylide (2)–(6) sind hochreaktive farblose Verbindungen von beträchtlicher thermischer Stabilität. Mit dem Studium ihrer chemischen Reaktionen sind wir beschäftigt^[5].

Arbeitsvorschriften:

Monocyclen (2) und (3): In 100 ml Diethylether werden 14.3 g (1) und 31.6 g $[\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2]_2$ (61 bzw. 123 mmol) vereinigt. Nach 15 h bei 25°C wird die Reaktionsmischung destilliert: Ausbeute 14.8 g (89 %) (2), $K_p=106\text{--}107^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – Zur Lösung von 11.2 g (2) in Ether werden 2 Äquivalente einer CH_3MgI -Lösung eingetropft, das Gemisch 15 h bei 20°C gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat fraktioniert: Ausbeute 5.7 g (61 %) (3), $K_p=42\text{--}45^\circ\text{C}/0.1$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS ext.): CH_3Si 0.13 (s, 12 H), CH_2 0.87 (s, 4 H), CH_3P 0.97 ppm (d, 9 H; $J(\text{HCP})=12$ Hz).

Bicyclus (5): 4.25 g (1) und 4.38 g $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$ (18.1 bzw. 21.8 mmol) werden ohne Lösungsmittel vereinigt und

48 h auf 80°C erhitzt. Nach Filtration und Destillation isoliert man 2.2 g (58 %) (5), $K_p=80^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Subl. 25–30°C/0.001 Torr; $F_p=58\text{--}59^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (s. o.): CH_3Si –0.07 (s, 12 H), –0.25 (s, 6 H), –0.29 (s, 6 H), CH_2Si –0.60 (s, 4 H), CH_2P 0.27 (d, 4 H; $J(\text{HCP})=15$ Hz), CH_3P 0.67 ppm (d, 3 H; $J(\text{HCP})=11.5$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ gegen C^1 , Δ TMS 137 ppm): CH_3Si 17.1 (s), 16.4 (s), 16.1 (s), CH_2Si 12.6 (s), CH_2P 30.9 (d; $J(\text{PC})=44.1$ Hz), CH_3P 37.9 ppm (d; $J(\text{HCP})=69.1$ Hz). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int.): –2.57 (d; $J(\text{SiCP})=5.3$ Hz), –3.91 ppm (d; $J(\text{SiCP})=6.1$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6 , H_3PO_4 ext.): { ^1H } 6.17 ppm.

Monocycles (6): Zur Lösung von 6.5 g (72 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 40 ml THF werden bei –10°C zwei Äquivalente n-Butyllithium in n-Hexan gegeben. Nach 15 h Rühren bei 20°C wird mit 600 ml THF verdünnt, auf –20°C gekühlt und innerhalb 5 h 14.8 g (73.5 mmol) $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$ in 100 ml THF zugetropft. Die Lösung wird eine Woche bei –18°C aufbewahrt, dann das Lösungsmittel bei –10°C abgezogen, vom LiCl filtriert, mit n-Pentan gewaschen und fraktioniert. Ausbeute 8.5 g (6) mit (4) (54 %), $K_p=100\text{--}120^\circ\text{C}/50$ Torr oder 30°C/0.001 Torr. (6) kann schrittweise im Rückstand angereichert und schließlich isoliert werden: $K_p=128^\circ\text{C}/50$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (s. o.): CH_3Si –0.28 (d, 6 H), –0.12 (d, 6 H), CH_2Si –0.62 (s, 2 H), CH_2P 0.01 (d, 2 H; $J(\text{HCP})=15$ Hz), CH –0.89 (d, 1 H; $J(\text{HCP})=7.5$ Hz), CH_3P 0.62 ppm (d, 6 H; $J(\text{HCP})=12.4$ Hz). { ^3P }-Experimente sicherten die Zugehörigkeit der Signale zu ein und derselben Verbindung. Nach Zusatz einer dem Gehalt an (6) äquivalenten Menge etherischer HCl zur Mischung und Filtration verbleibt reines (4), $K_p=65^\circ\text{C}/2$ Torr, $F_p=23^\circ\text{C}$. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): CH_3Si 7.3 (s), CH_2 2.9 (d; $J(\text{CSiCP})=37$ Hz), CH_3P 20.4 (d, $J(\text{PC})=59$ Hz), $>\text{C}=13.2$ ppm (d; $J(\text{PC})=95$ Hz).

Eingegangen am 27. Januar,

in veränderter Form am 3. Februar 1976 [Z 417]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 3607-03-2 / (2): 58802-31-6 / (3): 58802-32-7 / (4): 58802-33-8 /
- (5): 58802-34-9 / (6): 58802-35-0 / $[\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2]_2$: 3353-69-3 / $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$: 5357-38-0 / $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$: 14580-91-7 / ^{13}C : 14762-74-4 / ^{29}Si : 14304-87-1 / ^{31}P : 7723-14-0.

[1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).

[2] N. E. Miller, J. Am. Chem. Soc. 87, 390 (1965); H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); H. Schmidbaur u. W. Malisch, ibid. 102, 83 (1969); 103, 97, 3448 (1970).

[3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

[4] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 104, 150 (1971).

[5] Wir danken den Firmen Hoechst AG, Werk Knapsack, und Wackerchemie, Burghausen, für Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division, Brüssel, für finanzielle Unterstützung und Prof. G. P. Van der Kelen für ein ^{29}Si - sowie Doz. Dr. F. H. Köhler für ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

Phosphorylierung mit 1-Phosphorylpypyrazolen^[**]

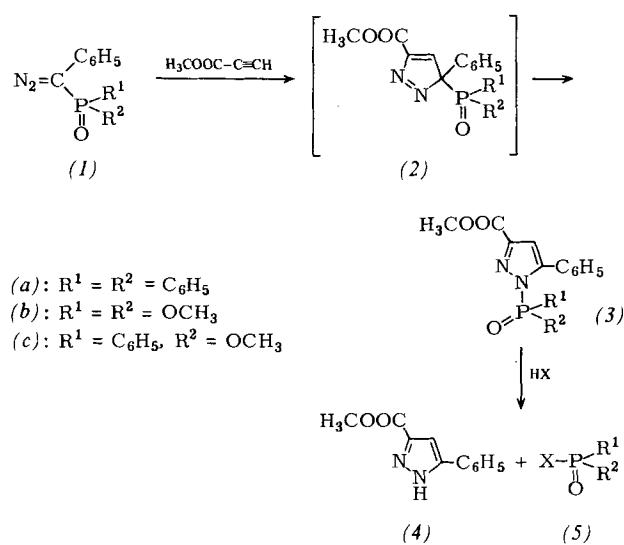
Von Utz Felcht und Manfred Regitz^[*]

Die Phosphoryldiazoalkane (1a)–(1c)^[1] addieren sich regiospezifisch an Propiolsäure-methylester zu den 3H-Pyrazolen (2a)–(2c), die unter spontaner sigmatroper [1,5]-Verschiebung der Phosphorylgruppe die 1-Phosphorylpypyrazole (3a)–(3c) liefern (77–100 %)^[2]. Diese bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß lange Zeit haltbaren Verbindungen eignen sich als Phosphorylierungsreagentien u. a. für Alkohole, Enole, Phenole, Oxime, Amine, α -Aminocarbonsäureester, Hydrazine und Azide (siehe Tabelle 1). Die allgemein als

[*] Prof. Dr. M. Regitz und Dipl.-Chem. U. Felcht
Fachbereich Chemie der Universität
Pfaffenbergerstraße, 6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorylierung mit 1-Phosphorylpypyrazolen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(3) + HX → (4) + (5) zu formulierende Reaktion erinnert an Acylierungsreaktionen mit Azoliden^[3].



Schonende Bedingungen, zufriedenstellende Ausbeuten (siehe Tabelle 1), noch nicht abzusehende Variationsfähigkeit der Phosphorylsubstituenten sowie der Reaktionspartner kennzeichnen dieses Verfahren. Die Probleme der Phosphorylierung mit den unangenehm zu handhabenden Phosphorylchloriden, die zumindest bei Alkoholen noch Hilfsbasen erfordert, entfallen. Besonders statt der Verwendung von Phenylphosphonsäure-methylester-chlorid, das nicht rein darstellbar ist^[4], erweist sich die Reaktion mit (3c) weit überlegen. Amine lassen sich selbst in wäßrigem Medium phosphorylieren, ohne daß (3) hydrolysiert wird. Die übliche wasserfreie Aufarbeitung schont hydrolyseempfindliche Reaktionsprodukte.

Typische Arbeitsvorschrift: Phenylphosphonsäure-methyl-methylallylester

Die Lösung von 7.1 g (20 mmol) (3c) in 5 ml Methylallylkohol/50 ml wasserfreiem Acetonitril wird bei Feuchtigkeitsausschluß 12 h unter Rückfluß erhitzt. Bei 0°C kristallisiert 3.6 g (89 %) (4) aus, Fp=183°C (Lit. ^[5]: 181–182°C). Das Filtrat wird bei 30°C/12 Torr eingedampft und nach Aufnehmen in 20 ml Ether an 150 g Aktivkohle Merck, 0.5–0.75 mm (Säulenlänge 50 cm, Durchmesser 3 cm), mit 3000 ml Ether chromatographiert. Nach Eindampfen bei 25°C/12 Torr erhält man bereits DC-einheitlichen Phosphonsäureester, der im Kugelrohr bei 120°C (Odentemperatur)/0.03 Torr destilliert; Ausbeute 3.4 g (75 %). IR (Film): 1600 (C=C), 1450 (P-Phenyl), 1265 (PO), 1020 cm⁻¹ (P—O—C). ¹H-NMR (CDCl₃): τ=4.85–5.17 (m, CH₂-olefin.), 5.53 (d, ³J_{P,H}=8.0 Hz, OCH₂), 6.25 (d, ³J_{P,H}=11.0 Hz, OCH₃), 8.25 ppm (m, CH₃-Allyl). Die Elementaranalyse ist korrekt.

Eingegangen am 4. Februar 1976 [Z 418]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 56426-26-7 / (3b): 56426-22-3 / (3c): 58816-54-9 /
 (4): 56426-35-8 / Phenylphosphonsäure-methyl-methylallylester:
 58816-55-0 / Tabelle 1, Edukte (von oben nach unten): 67-63-0 / 107-21-1 /
 1522-20-9 / 108-95-2 / 127-06-0 / 124-40-3 / 110-91-8 / 459-73-4 /
 302-01-2 / 26628-22-8 / Tabelle 1, Produkte (5) (von oben nach unten):
 58816-56-1 / 58816-57-2 / 58816-58-3 / 55638-42-1 / 58816-59-4 /
 55215-28-6 / 55025-89-3 / 58816-60-7 / 58816-61-8 / 58816-62-9 /
 Methylallylkohol: 513-42-8.

- [1] (1a): M. Regitz u. W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969); (1b): H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal u. H. Günther, ibid. 105, 3357 (1972); (1c): U. Felcht u. M. Regitz, ibid. 108, 2040 (1975).
 [2] A. Hartmann u. M. Regitz, Phosphorus 5, 21 (1974).
 [3] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 351 (1962).
 [4] K. Sasse in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/1, Thieme, Stuttgart 1963, S. 418, 612.
 [5] K. v. Auwers u. C. Mansolf, Ber. Deut. Chem. Ges. 60, 1730 (1927).

Tabelle 1. Phosphorylierung von Alkoholen, Enolen, Phenolen, Oximen, Aminen, α-Aminocarbonsäureestern, Hydrazinen und Aziden mit 1-Phosphorylpyrazolen (3) (typische Beispiele).

Edukt (HX)	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Produkt (5)	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] [a]	Fp [°C]
		T [°C] t [h]				
(H ₃ C) ₂ CH-OH	—	25 12	(H ₃ C) ₂ CH-O-P(OCH ₃) ₂	77	90/0.06	
HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	—	50 12	HO-CH ₂ -CH ₂ -O-P(OCH ₃)(C ₆ H ₅)	76	nicht destillierbar	
H ₃ C-C(=O)-CH=CH-C(=O)OH	Acetonitril [b]	25 10	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	47	74–77 (Ether/n-Hexan, 1:3)	
C ₆ H ₅ OH	Acetonitril	78 30	C ₆ H ₅ -O-P(OCH ₃)(C ₆ H ₅)	73	124/0.1	
(H ₃ C) ₂ C=N-OH	Acetonitril	78 5	(H ₃ C) ₂ C=N-O-P(OCH ₃)(C ₆ H ₅)	53	140/0.06	
(H ₃ C) ₂ NH	Benzol	25 1	(H ₃ C) ₂ N-P(OCH ₃)(C ₆ H ₅)	72	130/0.01	
HO-C ₆ H ₄ -NH	Benzol	25 6d	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	38	83 (Ether)	
H ₅ C ₂ OOC-CH ₂ -NH ₂	Benzol	25 12	H ₅ C ₂ OOC-CH ₂ -NH-P(OCH ₃)(C ₆ H ₅)	45	190/0.03	
H ₂ N-NH ₂	Tetrahydrofuran	25 0.5	H ₂ N-NH-P(OCH ₃) ₂	89	73–74 (Benzol)	
NaN ₃	Tetrahydrofuran/Wasser	0 2	N ₃ -P(OCH ₃)(C ₆ H ₅)	36	95/0.01	

[a] Odentemperatur bei der Kugelrohrdestillation; [b] N(C₂H₅)₃-Zusatz. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.