

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXXI¹⁾

Synthese und Isomerisierung von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen – eine neue Variante der Diazogruppen-Übertragung

Manfred Regitz*, Wolfgang Welter und Alfons Hartmann

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 9. Oktober 1978

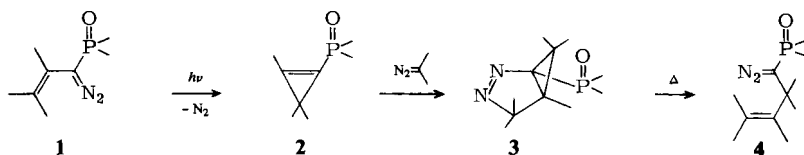
2-Diazopropan (**5a**) und Diazodiphenylmethan (**5b**) addieren sich regiospezifisch an die Cyclopropene **6a–e** zu den Homopyrazolen **7a–i**. Diazomethan liefert mit den gleichen Dipolarophilen die Cycloaddukte **9a–e**, die sich entweder durch Basenkatalyse (**9a–d**) oder durch Chromatographie an Kieselgel (**9a** und **e**) in isomere 1,4-Dihydropyridazine (**10a–e**) umwandeln lassen. Aus 1-Diazoethylphosphonsäure-dimethylester (**13**) und **6a–c** entstehen bei üblicher Dipolorientierung die diastereomeren Heterobicyclen **14a–c** sowie **15a–c**. Die Umsetzung von **6a** und **e** mit Diazobenzylphosphonsäure-dimethylester (**16**) führt zu jeweils einem Isomeren **17a** bzw. **b**. Cycloadditionen von **6a** und **b** mit Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (**18a**) und Diazoessigsäure-ethylester (**18b**) bilden insofern eine Ausnahme, als die [3+2]-Cycloaddukte **19a–d** nicht isoliert werden können, da sie spontan zu den Diazoalkanen **20a–d** sowie den 1,4-Dihydropyridazinen **21a–d** isomerisieren. – Die Konstitutions-Zuordnung der Cycloaddukte beruht vor allem auf thermischen Isomerisierungsreaktionen zu Allyl-phosphoryl-diazomethanen (**7e–h**, **9a–d**, **14a, b**, **15b** und **17a → 22a–l**), die als intramolekular ablaufende [3+2]-Cycloreversionen zu interpretieren sind. – Methyl- und Phenylazid zeigen gegenüber **6a** und **b** eine den Diazoalkanen vergleichbare Reaktivität: Sie gehen [3+2]-Cycloaddition zu den bisher nicht isolierten Homotriazolen **24a–d** ein, die zu den β -Iminodiazoalkanen **25a–d** isomerisieren; **25c** hydrolysiert bei der chromatographischen Reinigung an Kieselgel noch zusätzlich zum β -Oxodiazoalkan **26**.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXXI¹⁾

Synthesis and Isomerization of 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enes – a New Variant of Diazo Transfer Reaction

2-Diazopropane (**5a**) and diazodiphenylmethane (**5b**) add regiospecifically to the cyclopropenes **6a–e** to yield the homopyrazoles **7a–i**. Diazomethane reacts with the same dipolarophiles to form the cycloadducts **9a–e**, which may be transformed either by base catalysis (**9a–d**) or by chromatography on silicagel (**9a** and **e**) into isomeric 1,4-dihydropyridazines (**10a–e**). The diastereomeric heterocycles **14a–c** and **15a–c** arise from dimethyl 1-diazoethylphosphonate (**13**) and **6a–c** by usual dipole orientation. The reaction of **6a** and **e** with dimethyl diazobenzylphosphonate (**16**) leads to one isomer **17a** or **b**, respectively. Cycloadditions of **6a** and **b** with dimethyl diazomethanephosphonate (**18a**) and ethyl diazoacetate (**18b**) are exceptional as the [3+2] cycloadducts **19a–d** could not be isolated; they apparently isomerize spontaneously to the diazoalkanes **20a–d** and the 1,4-dihydropyridazines **21a–d**. – Elucidation of the constitution of the cycloadducts is based above all on thermal isomerization reactions to allyl-phosphoryl-diazomethanes (**7e–h**, **9a–d**, **14a, b**, **15b**, and **17a → 22a–l**) which must be interpreted as intramolecular [3+2] cycloreversions. – The reactivity of methyl and phenyl azide towards **6a** and **b** is comparable to that of diazoalkanes: they undergo [3+2] cycloaddition to the hitherto not isolated homotriazoles **24a–d**, which isomerize to the β -iminodiazoalkanes **25a–d**; **25c** hydrolyzes to the β -oxodiazoalkane **26** during chromatographic purification on silicagel.

Alkenylcarbene beanspruchen insofern besonderes Interesse, weil ihr reaktives Verhalten sehr stark durch intramolekulare Reaktionen geprägt ist. So gehen Vinylcarbene Ringschluß zu Cyclopropenen^{2,3)}, Allylcarbene intramolekulare Cycloaddition zu Bicyclo[1.1.0]butanen ein⁴⁾. Nach vorausgegangenen Untersuchungen über Erzeugung und Reaktivität von Phosphoryl-vinyl-carbenen^{5,6,7)} wenden wir uns jetzt der gleichen Problematik der Allyl-phosphoryl-carbene zu^{7,8)} und berichten zunächst über die Herstellung von Diazoalkanen des Typs **4** mit Dimethoxyphosphorylresten.



Als Edukte boten sich die Phosphorylcyclopropene **2** an, die ihrerseits durch Photolyse der Phosphoryl-vinyl-diazomethane **1** gut zugänglich sind⁵⁾. Bei nachfolgender Addition von Diazoalkanen erwartet man die Bildung der Homopyrazolenine **3**, die sich thermisch oder photochemisch zu den gesuchten Allyl-phosphoryl-diazomethanen **4** isomerisieren lassen sollten. Eine derartige Reaktionsfolge wurde bei der Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester mit Diazomethan verwirklicht, wobei der abschließende Isomerisierungsschritt photochemisch erfolgte⁹⁾. Geht man dagegen von Cyclopropenonen aus, so reagieren diese mit Diazoalkanen spontan gemäß **2** \rightarrow **3** \rightarrow **4**, ohne daß die Heterobicyclen zu isolieren sind^{9,10)}.

Cycloadditionen mit 2-Diazopropan und Diazodiphenylmethan

2-Diazopropan (**5a**) in Ether addiert sich an die Cyclopropenphosphonester **6a–d** unter der Bildung von 1:1-Addukten, denen die Konstitution von Homopyrazoleninen (**7a–d**) zukommt. Entsprechend liefert Diazodiphenylmethan (**5b**) mit **6a–e** die Cycloaddukte **7e–i**. Hohe Ausbeuten (Tab. 4) sowie die von der Theorie geforderte Regiospezifität¹¹⁾ kennzeichnen diese Umsetzungen. Es gibt keine Anhaltspunkte für die gleichzeitige Bildung von Isomeren der Konstitution **8**.

Die Entscheidung zugunsten von **7** beruht in erster Linie auf der thermischen Isomerisierung eines Teiles dieser und anderer, später abgehandelter Cycloaddukte zu Allyl-phosphoryl-diazomethanen vom Typ **22**. Letztere sind, im Gegensatz zu den Heterocyclen, sehr leicht von denjenigen Diazoalkan-Isomeren zu unterscheiden, die aus den Cycloaddukten **8** hervorgehen sollten; deren Phosphorylgruppe steht nämlich im Allylrest, was vor allem ¹H-NMR-spektroskopische Konsequenzen hätte.

Die IR-Spektren von **7a–i** sind nur von geringem diagnostischem Wert (PO-Absorptionen s. Tab. 1). Aufschlußreicher, vor allem aus sterischer Sicht, sind die ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 1).

Die Frage, ob R³ bzw. R⁴ *endo*- oder *exo*-ständig sind, läßt sich folgendermaßen entscheiden: Die Signale *exo*-ständiger Methylsubstituenten (**7a, c–e** und **g–i**) erscheinen aufgrund des Anisotropieeffektes der Phosphorylgruppe¹²⁾ tieffeldverschoben ($\delta = 1.38–1.77$) relativ zu den *endo*-CH₃-Resten von **7a, b** und **d** ($\delta = 0.82–0.85$) sowie von **7e, f** und **h** ($\delta = 0.32–0.41$).

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten der 1-Dimethoxyphosphoryl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene 7. 9. 14. 15 und 17

Bi-cyclus	IR (KBr bzw. Film) [cm ⁻¹] PO	6- <i>endo</i> -Substituent	6- <i>exo</i> -Substituent	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, J in Hz) 5-Substituent	4- <i>exo</i> -Substituent	4- <i>endo</i> -Substituent	OCH ₃ (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11)
7a	1265	0.85 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃)	1.50 bzw. 1.45 (jeweils s, CH ₃) ^{a)}	1.85 (d, ³ J _{P,H} = 9, H)	1.22, 1.45 bzw. 1.50 (jeweils s, CH ₃) ^{a,b)}		3.70, 3.92
7b	1266	0.82 (d, ⁴ J _{P,H} = 1.5, CH ₃)	1.15 (s, C(CH ₃) ₃)	2.20 (d, ³ J _{P,H} = 10.5, H)	1.27, 1.52 (jeweils s, CH ₃) ^{b)}		3.70, 3.98
7c	1265	0.65 (m, H)	1.38 (d, ³ J _{H,H} = 6.5, CH ₃)	1.25 (s, CH ₃)	1.30, 1.46 (jeweils s, CH ₃) ^{b)}		3.68, 3.95
7d	1264	0.83 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃)	1.50 bzw. 1.47 (jeweils s, CH ₃) ^{a)}	1.17 (s, CH ₃)	1.33, 1.47 bzw. 1.50 (jeweils s, CH ₃) ^{a,b)}		3.73, 3.93
7e	1262	0.41 (s, CH ₃)	1.58 (s, CH ₃)	2.64 (d, ³ J _{P,H} = 8.5, H)	7.0–7.8 (m, Aromaten-H)		3.58, 3.93
7f	1254	0.32 (d, ⁴ J _{P,H} = 1.5, CH ₃)	1.20 (s, C(CH ₃) ₃)	3.02 (d, ³ J _{P,H} = 10.5, H)	7.1–7.8 (m, Aromaten-H)		3.45, 3.97
7g	1248, 1274	0.82 (dq, ³ J _{P,H} = 4.5, ³ J _{H,H} = 6.5, H)	1.45 (d, ³ J _{H,H} = 6.5, CH ₃)	1.17 (s, CH ₃)	6.6–7.7 (m, Aromaten-H)		3.78, 4.00
7h	1262	0.38 (s, CH ₃)	1.60 (s, CH ₃)	1.20 (s, CH ₃)	6.6–7.5 (m, Aromaten-H)		3.80, 3.98
7i	1253	s. 4-Substituenten	1.77 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃)	3.30 (d, ³ J _{P,H} = 8.5, H)	6.4–7.4 (m, Aromaten-H)		3.57, 4.03
9a	1264	0.60 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃)	1.50 (s, CH ₃)	2.13 (ddd, ³ J _{P,H} = 9.5, ³ J _{5,4-exo} = 6.5, ³ J _{5,4-endo} = 2.5, H)	4.45 (m, H)		3.70, 3.97
9b	1262	0.53 (d, ⁴ J _{P,H} = 1.5, CH ₃)	1.16 (s, C(CH ₃) ₃)	2.45 (ddd, ³ J _{P,H} = 11.5, ³ J _{5,4-exo} = 6.0, ³ J _{5,4-endo} = 2.5, H)	4.48 (m, H)		3.61, 3.96
9c	1265	0.66 (m, H)	1.39 (d, ³ J _{H,H} = 6.5, CH ₃)	1.44 (s, CH ₃)	4.47 (m, H)		3.68, 3.98
9d	1263	0.63 (s, CH ₃)	1.41 (s, CH ₃)	1.33 (s, CH ₃)	4.38 (m, H)		3.67, 3.97
9e	1261	7.0–7.4 (m, Aromaten-H)	1.71 (s, CH ₃)	2.48 (ddd, ³ J _{P,H} = 9.5, ³ J _{5,4-exo} = 5.5, ³ J _{5,4-endo} = 2.5, H)	4.50 (m, H)		3.70, 4.03

Tab. 1 (Fortsetzung)

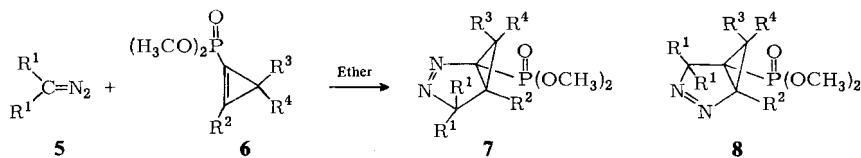
Bi- cyclos	IR (KBr bzw. Film) [cm ⁻¹] PO	6- <i>endo</i> -Substituent	6- <i>exo</i> -Substituent	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, J in Hz) 5-Substituent	4- <i>exo</i> -Substituent	4- <i>endo</i> -Substituent	OCH ₃ (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11)
14a	1262, 1268	0.93 (d, ⁴ J _{P(1),H} = 1, CH ₃)	1.50 (s, CH ₃)	2.08 (dd, ³ J _{P(1),H} = 8.5, ³ J _{P(4),H} = 1.5, H)	1.38 (d, ³ J _{P(4),H} = 14, CH ₃)	s. OCH ₃	3.75, 3.83, 3.87, 3.93
15a	ca. 1265 ^{e)}	0.87 (d, ⁴ J _{P(1),H} = 1, CH ₃)	1.50 (s, CH ₃)	2.48 (dd, ³ J _{P(1),H} = 8.5, ³ J _{P(4),H} = 9.5, H)	s. c)	1.81 (d, ³ J _{P(4),H} = 17, CH ₃)	c)
14b	1260	0.88 (d, ⁴ J _{P(1),H} = 1.5, CH ₃)	1.17 (s, C(CH ₃) ₃)	2.44 (dd, ³ J _{P(1),H} = 11, ³ J _{P(4),H} = 1.5, H)	1.43 (d, ³ J _{P(4),H} = 14, CH ₃)	s. OCH ₃	3.68, 3.84, 3.85, 3.97
15b	1258	0.75 (t, ⁴ J _{P(1),H} = 1, ⁵ J _{P(4),H} = 1, CH ₃)	1.08 (s, C(CH ₃) ₃)	2.57 (dd, ³ J _{P(1),H} = 11.5, ³ J _{P(4),H} = 9.5, H)	s. OCH ₃	1.73 (d, ³ J _{P(4),H} = 17, CH ₃)	3.68, 3.72, 3.80, 3.88
14c	1260	1.40 (m, H)	1.37 (d, ³ J _{H,H} = 4, CH ₃)	1.42 (s, CH ₃)	1.51 (d, ³ J _{P(4),H} = 11, CH ₃)	s. OCH ₃	3.73, 3.82, 3.83, 3.98
15c	1258	0.52 (m, H)	1.37 (dd, ³ J _{H,H} = 6.5, ³ J _{P,H} = 2.5, CH ₃) ^{d)}	1.52 (d, ³ J _{H,H} = 1, CH ₃)	s. OCH ₃	1.69 (dd, ³ J _{P(4),H} = 15, ³ J _{H,H} = 1, CH ₃)	3.82, 3.83, 3.85, 4.00
15d	1259	7.16 (m, Aromaten-H)	1.71 (d, ³ J _{P,H} = 2, CH ₃) ^{d)}	2.67 (dd, ³ J _{P(1),H} = 12.5, ³ J _{P(4),H} = 9, H)	s. OCH ₃	1.47 (d, ³ J _{P(4),H} = 17.5, CH ₃)	3.78, 3.80, 3.89, 3.99
17a	1258, 1267	0.25 (s, CH ₃)	1.53 (d, ³ J _{P,H} = 1.5, CH ₃) ^{d)}	2.81 (dd, ³ J _{P(1),H} = 12.5, ³ J _{P(4),H} = 8.5, H)	s. OCH ₃	7.2–7.9 (m, Aromaten-H)	3.61, 3.70, 3.88, 3.97
17b	1252, 1264	6.3–7.4 (Aromaten-H)	1.68 (d, ³ J _{P,H} = 2, CH ₃) ^{d)}	3.20 (dd, ³ J _{P(1),H} = 12.0, ³ J _{P(4),H} = 9, H)	s. OCH ₃	s. sym-6-Substituenten	3.42, 3.69, 3.91, 4.00

a) Eine sichere Zuordnung der Signale im Bereich von δ = 1.45 – 1.50 zu Methylgruppen in der 6- oder 4-Position ist auf Grund der geringen Differenz der chemischen Verschiebung nicht möglich.

b) *endo/exo*-Zuordnung ist nicht möglich.

c) **15a** ist nicht analysenrein; deshalb kann keine genaue Angabe über die PO-Absorption gemacht werden. Auf die Wiedergabe von OCH₃-Signalen wird ganz verzichtet.

d) Ob die Kopplung durch P(1) oder P(4) verursacht wird, sei dahingestellt.



5	a	b	6	a	b	c	d	e
R ¹	CH ₃	C ₆ H ₅	R ²	H	H	CH ₃	CH ₃	H
			R ³	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅
			R ⁴	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

7	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ²	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H
R ³	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅
R ⁴	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Bei den letztgenannten Fällen ist allerdings der Ringstromeffekt der 4-*endo*-Phenylgruppe für die zusätzliche Hochfeldverschiebung verantwortlich. Aufspaltungen von 1 – 1.5 Hz (**7a, b, d, f** und **i**) beruhen auf Fernkopplungen mit dem Phosphor. Weitere Phosphorkopplungen von 8.5 bis 10.5 Hz beobachtet man für den Wasserstoff in 5-Stellung (R² von **7a, b, e, f** und **i**). Schließlich sind auch die Phosphonester-Methylsignale aller Cycloaddukte mit 11 Hz durch den Phosphor aufgespalten; daß diese jeweils in Form zweier Dubletts auftreten, beruht auf ihrer Diastereotopie¹³⁾.

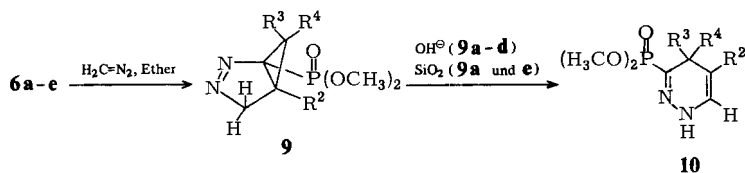
Zwischen den 2-Diazopropan-Cycloaddukten **7a–d** und denen von Diazodiphenylmethan (**7e–i**) tritt ein deutlicher Unterschied in den Massenspektren auf: Die Methylderivate sind offenbar wesentlich stabiler, was sich im Auftreten eines Molekülpeaks äußert; die Phenylderivate dagegen liefern lediglich – was man allgemein erwartet – an dessen Stelle (M⁺ – N₂)-Fragmente.

Cycloadditionen mit Diazomethan

Diazomethan addiert sich ebenso wie **5a** und **b** regiospezifisch und bei gleicher Dipolorientierung quantitativ an die Cyclopropenphosphonester **6a–d** zu den öligen Homopyrazoleninen **9a–d**. Auch wenn diese nicht analysenrein erhalten werden konnten – bei destillativen Reinigungsversuchen tritt Zersetzung, bei der Säulenchromatographie, wie für **9a** und **e** gezeigt wird, 1,4-Dihydropyridazin-Isomerisierung ein – darf die angegebene Konstitution als abgesichert gelten. Die später abgehandelten Umwandlungen **9** → **10** und **9** → **22** stützen diese Aussage ebenso wie vor allem die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten.

Etwas komplexer verläuft die Umsetzung von **6e** mit Diazomethan. Man erhält ein Diastereomerengemisch aus **9e** und dem Cycloaddukt mit umgekehrter Konfiguration an C-6 im Verhältnis 6:1 (¹H-NMR-spektroskopisch), aus dem **9e** auskristallisiert.

Die Konfigurationsfrage an C-6 von **9a–e** wird wieder nach dem im vorhergehenden Abschnitt aufgestellten Kriterium entschieden: *exo*-ständige Methylgruppen erscheinen – soweit vorhanden – im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund des Anisotropieeffektes der PO-



9, 10	a	b	c	d	e
R ²	H	H	CH ₃	CH ₃	H
R ³	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅
R ⁴	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Gruppe bei wesentlich tieferem Feld als *endo*-Methyl (s. Tab. 1). Vor allem hierauf beruht auch die Annahme, daß bei der Reaktion von **6e** mit Diazomethan ein Diastereomerenmisch entsteht. Im Rohprodukt ist nämlich neben dem tieffeldverschobenen *exo*-Methyl- ($\delta = 1.71$) auch ein *endo*-Methylsignal bei $\delta = 0.83$ vorhanden. Wasserstoff in der 5-Position (**9a, b, e**) erscheint als dreifaches Dublett, da er sowohl mit dem Phosphor als auch mit dem vicinalen

Tab. 2. IR- und ¹H-NMR-Daten der 3-Dimethoxyphosphoryl-1,4-dihydropyridazine **10** und **21**

	IR (KBr) [cm ⁻¹]			¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ , J in Hz)		
	NH	PO	4-Substituenten	5-Substituent	6-Substituent	NH OCH ₃ ^{d)}
10a	3272	1247	1.20 (s, CH ₃)	4.45 (ddd, ³ J _{H,H} = 7.5, ⁴ J _{P,H} = 7.5, ⁴ J _{H,H} \approx 2, H)	6.25 (ddd, ³ J _{H,H} = 7.5, ⁵ J _{P,H} = 2, H) ^{a)}	8.92 (m) 3.75
10b	3262	1252	1.37 (s, CH ₃) 0.92 (s, C(CH ₃) ₃)	4.40 (ddd, ³ J _{H,H} = 7.5, ⁴ J _{P,H} = 8.5, ⁴ J _{H,H} \approx 2, H)	6.38 (ddd, ³ J _{H,H} = 7.5, ⁵ J _{P,H} = 2.5, ³ J _{H,NH} = 3.5, H)	8.58 (m) 3.73 3.78
10c	3260	1248	1.02 (d, ³ J _{H,H} = 7, CH ₃), 3.13 (dq, ³ J _{H,H} = 7, ³ J _{P,H} = 1.5, H)	1.71 (d, ⁴ J _{H,H} = 1.5, CH ₃)	6.10 (m, H)	7.85 (m) 3.77
10d	3300	1256	1.25 (s, CH ₃)	1.67 (d, ⁴ J _{P,H} = 1, CH ₃)	6.08 (m, H)	7.85 (m) 3.77
10e	3275	1242, 1259	1.69 (s, CH ₃)	4.61 (t, ³ J _{H,H} = 8, ⁴ J _{P,H} = 8, H) ^{b)}	6.31 (dd, ³ J _{H,H} = 8, ⁵ J _{P,H} = 2, H) ^{b)}	8.6 (m) 3.39 3.47
21a	3259	1265 (breit)	1.27 (s, CH ₃)	5.35 (ddd, ³ J _{P(6),H} = 14, ⁴ J _{P(3),H} = 7, ⁴ J _{H,H} = 2, H)	s. OCH ₃	8.20 (br.s) 3.75 3.78
21b	3252	1260 (breit)	1.43 (s, CH ₃) 0.95 (s, C(CH ₃) ₃)	5.22 (ddd, ³ J _{P(6),H} = 14.5, ⁴ J _{P(3),H} = 8, ⁴ J _{H,H} = 2.5, H)	s. OCH ₃	8.27 (br.s) 3.73 3.75 3.82
21c	3261 ^{c)}	1288 (breit)	1.28 (s, CH ₃)	5.55 (dd, ⁴ J _{P,H} = 7, ⁴ J _{H,H} = 2, H)	1.32 (t, ³ J _{H,H} = 7, CH ₃), 4.30 (q, ³ J _{H,H} = 7, CH ₂)	8.55 (br.s) 3.78
21d	3245 ^{c)}	1284	1.45 (s, CH ₃) 0.93 (s, C(CH ₃) ₃)	5.50 (dd, ⁴ J _{P,H} = 7.5, ⁴ J _{H,H} = 2.5, H)	1.33 (t, ³ J _{H,H} = 7, CH ₃), 4.30 (q, ³ J _{H,H} = 7, CH ₂)	8.40 (br.s) 3.70 3.82

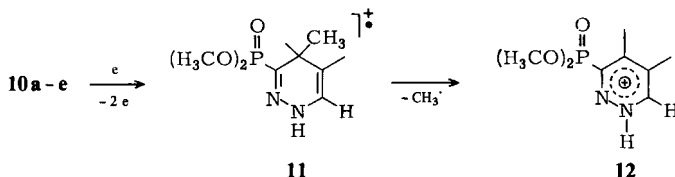
^{a)} Die Kopplung zwischen 5-H und NH konnte nicht bestimmt werden. — ^{b)} Die Aufspaltungsmuster lassen sich erst nach Deuterieren mit D₂O erkennen. — ^{c)} CO: 1725 cm⁻¹. — ^{d)} Jeweils d, ³J_{P,H} = 11 Hz.

endo- bzw. *exo*-Wasserstoff koppelt. Methylgruppen in der gleichen Position (**9c, d**) treten als Singulett auf. Die Phosphonester-Methylgruppen sind wieder diastereotop¹³⁾, wie man aus der Verdoppelung der Signale ersieht (s. Tab. 1).

Behandelt man die Homopyrazolenine **9a–d** mit Kaliumhydroxid in Ethanol, so findet Umlagerung zu den 1,4-Dihydropyridazinen **10a–d** (90–94%) statt. Die Basenkatalyse ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Isomerisierung mit einer Protonenverschiebung verbunden ist. In der Literatur sind nur wenige Reaktionen dieses Typs beschrieben^{9,14)}. Die Heterobicyclen **9a** und **e** lagern sich auch „säurekatalysiert“ in entsprechende 1,4-Dihydropyridazine (**10a** und **e**) um, wenn man versucht, die Rohprodukte an Kieselgel zu chromatographieren.

In den IR-Spektren von **10a–e** findet man neben PO-Banden vor allem die konstitutionsstützenden NH-Valenzschwingungen ($3260–3300\text{ cm}^{-1}$). In den ¹H-NMR-Spektren treten die NH-Signale bei $\delta = 7.85–8.92$ auf (s. Tab. 2). Die olefinischen Protonen in 6-Stellung zeigen Fernkopplung mit dem Phosphor, typische *cis*-Kopplung mit dem vicinalen Wasserstoff und schließlich noch Aufspaltung durch die NH-Protonen, die nach dem Deutieren verschwindet. Das Aufspaltungsmuster ist aber nicht in jedem Fall zu erkennen (s. Tab. 2). Der olefinische Wasserstoff in 5-Stellung (**10a, b** und **e**) koppelt mit den gleichen Partnern sowie mit 6-H. Das Diastereotopiephänomen¹³⁾ der Phosphonesterreste sollte erneut bei **10b, c** und **e** auftreten, läßt sich aber nur bei **10b** und **e** beobachten (diese und weitere ¹H-NMR-Daten s. Tab. 2).

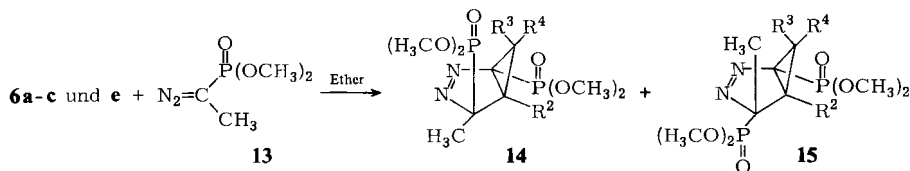
Einen weiteren signifikanten Hinweis auf die Konstitution der 1,4-Dihydropyridazine **10a–e** entnimmt man den Massenspektren. Basispeak ist in jedem Fall $M^+ - \text{CH}_3$. Da bei allen Beispielen die 4-Position zumindest einfach methylsubstituiert ist, liegt die Annahme nahe, daß das Molekül-Ion **11** vor weiterer Fragmentierung in das mesomeriestabilisierte Kation **12** übergeht.



Cycloadditionen mit 1-Diazoethyl- und Diazobenzylphosphonsäure-dimethylester

Wie die zuvor erwähnten Diazoalkane addiert sich auch 1-Diazoethylphosphonsäure-dimethylester (**13**) in Ether regiospezifisch an die Cyclopropene **6a–c**. Wegen der verschiedenartigen Substituenten am Diazokohlenstoff entstehen die *endo/exo*-isomeren Cycloaddukte **14a–c** und **15a–c**. Die Auftrennung der Gemische erfolgte säulenchromatographisch, wobei lediglich **15a** nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die beiden Stereoisomeren entstehen in annähernd gleichen Ausbeuten. Bei der Reaktion von **6e** mit **13** wurde nur **15d** erhalten, was aber möglicherweise daran liegt, daß hier auf eine chromatographische Aufarbeitung verzichtet wurde.

Analytische Daten, modellhafte Isomerisierungsreaktionen zu Diazoalkanen (**14** bzw. **15** → **22**, s. später) sowie vor allem Aussagen der ¹H-NMR-Spektren gestatten die Festlegung von Konstitution und sterischem Aufbau der Cycloaddukte. Vorab wird das Konfigurationsproblem an C-6 wieder anhand der chemischen Verschiebungen der in allen Heterobicyclen



$14, 15$	a	b	c	d
R^2	H	H	CH_3	H
R^3	CH_3	CH_3	H	C_6H_5
R^4	CH_3	$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3

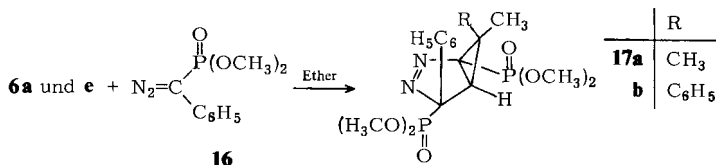
vorhandenen 6-ständigen Methylgruppen gelöst (s. Tab. 1). Für die *endo/exo*-Zuordnung der Substituenten an C-4 ist die Größe der Kopplung von P-4 mit 5-H entscheidend; dieses Kriterium fehlt naturgemäß nur in **14c** und **15c**.

Nach der Karplus-Conroy-Beziehung, die die Abhängigkeit vicinaler Kopplungen vom Torsionswinkel der koppelnden Kerne beschreibt¹⁵¹, muß man für die Wechselwirkung P-4/5-H *endo* in **14a, b** und **d** (Torsionswinkel ca. 90°) sehr kleine, für die Wechselwirkung P-4/5-H *exo* in **15a, b** und **d** dagegen (Torsionswinkel sehr viel kleiner) beträchtliche Werte erwarten. Mit Kopplungskonstanten von 1.5 bzw. 9–9.5 Hz wird die Erwartung voll bestätigt. Unabhängig hiervon ist 5-H noch durch P-1 mit 8.5–12.5 Hz aufgespalten (s. Tab. 1). Auf eine bemerkenswerte Fernkopplung über fünf Bindungen in **15b** sei noch aufmerksam gemacht. In diesem ist das 6-*endo*-CH₃-Signal nicht nur wie in zahlreichen anderen Fällen durch P-1, sondern auch noch durch P-4 mit 1 Hz aufgespalten.

Ungelöst ist bisher noch die Konfiguration an C-4 von **14c** und **15c**. Für die angegebene Substituentenanordnung spricht die nur bei **15c** auftretende ⁵J_{H,H}-Kopplung der *trans*-CH₃-Gruppen von 1 Hz. Im *cis*-Dimethylisomeren **14c** ist eine solche kopplungsgünstige „Zick-zack-Anordnung“¹⁶⁾ der Wasserstoffe nicht denkbar.

Die Heterobicyclen **14a–c** und **15a–d** besitzen jeweils zwei den Phosphorylgruppen benachbarte chirale Zentren; die diastereotopen Methoxygruppen sollten deshalb in Form von vier Dubletts auftreten¹³⁾, was auch zutrifft (s. Tab. 1).

Aus Diazobenzylphosphonsäure-dimethylester (**16**) und den Cyclopropenen **6a** und **e** entstehen die Cycloaddukte **17a** und **b**; Stereoisomere wie im vorhergehenden Fall wurden nicht erhalten.

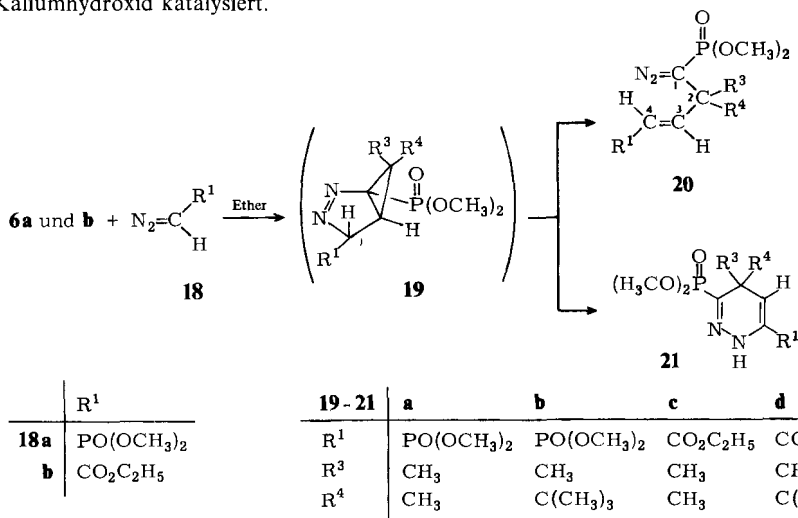


Festlegung der Substituentenanordnung an den Kohlenstoffatomen 4 und 6 geschieht aufgrund der ¹H-NMR-Kriterien, die auch für die Lösung entsprechender Fragen bei **7, 9, 14** und **15** herangezogen wurden. Die beiden den Phosphorylgruppen unmittelbar benachbarten Asymmetriezentren geben sich wieder durch Verdoppelung der OCH₃-Dubletts¹³⁾ zu erkennen (s. Tab. 1).

Cycloadditionen mit Diazomethylphosphonsäure-dimethylester und Diazoessigsäure-ethylester

Die Umsetzung von Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (**18a**) und Diazoessigsäure-ethylester (**18b**) mit den Cyclopropenphosphonaten **6a** und **b** in Ether unterscheidet sich insofern von allen zuvor besprochenen Reaktionen, als die primär erwarteten Homopyrazoline **19a–d** in keinem Fall isoliert werden konnten. Hierfür ist die rasche Isomerisierung einerseits zu den Allyl-phosphoryl-diazomethanen **20a–d** (61–66%), andererseits zu den 1,4-Dihydropyridazinen **21a–d** (30–32%) verantwortlich; beide Isomere lassen sich problemlos durch Säulenchromatographie trennen. Für die spontan zu Diazoalkanen führende Umsetzung, die bei keiner zuvor abgehandelten vergleichbaren Reaktion beobachtet wurde, fällt eine plausible Erklärung sehr schwer, nicht aber für die konkurrierende Bildung der 1,4-Dihydropyridazine. Dieser Reaktionszweig profitiert zweifellos von der Beweglichkeit des ursprünglichen Diazomethylwasserstoffs in **18a** und **b**¹⁷⁾, die in **19a–d** weitgehend erhalten bleibt und noch durch den „Basencharakter“ nicht umgesetzten Diazoesters gefördert wird.

Gerade hierfür spricht auch, daß die gesamte Umsetzung in Richtung der 1,4-Dihydropyridazine **21a–d** (71–86%) gelenkt werden kann, wenn man sie mit ethanolischem Kaliumhydroxid katalysiert.



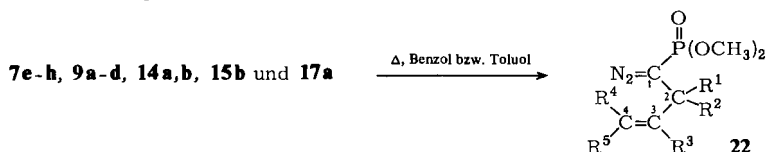
Passende Analysenwerte, Diazovalenzschwingungsbanden von 2080–2092 cm⁻¹ in den IR-Spektren sowie konstitutionsgerechte ¹H-NMR-Daten (s. Tab. 3) lassen keinen Zweifel am Entstehen der Allyl-phosphoryl-diazomethane **20a–d** zu. Hervorgehoben seien vor allem die im üblichen Bereich auftretenden Signale der olefinischen Protonen mit der typischen *trans*-Kopplung von 16–17.5 Hz. In **20a** und **b** ist das Signal des 3-ständigen Wasserstoffs zusätzlich mit 17 bzw. 19 Hz, der Wasserstoff an C-4 dagegen mit 22 bzw. 23 Hz durch P-4 aufgespalten. In den Verbindungen **20b** und **d** ist C-2 chiral, was zum Auftreten von zwei (**20d**) bzw. vier (**20b**) OCH₃-Dubletts Anlaß gibt¹³⁾; von den letztgenannten fallen offenbar zwei zufällig zusammen (s. Tab. 3).

Breite Absorptionen in den IR-Spektren (3245–3261 cm⁻¹) sowie aufgeweitete Signale in den ¹H-NMR-Spektren (δ = 8.20–8.55) zeigen die NH-Gruppe in den 1,4-Dihydropyridazi-

nen **21a–d** an (s. Tab. 2). Interessante Aufspaltungsmuster im Kernresonanzspektrum mit doppelten und dreifachen Dubletts charakterisieren das olefinische Proton an C-5. Bei **21a** und **b** sind die beiden Phosphorkerne sowie der Amin-Wasserstoff für die Aufspaltung verantwortlich; naturgemäß entfällt die Signalaufspaltung durch den Phosphor an C-6 in den Heterocyclen **21c** und **d**. Die diastereotopen 3-ständigen Phosphonester-Methylgruppen¹³⁾ geben sich wie üblich im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen (s. Tab. 2). In den Massenspektren von **21a–d** tritt als Basispeak erneut $M^+ - CH_3$ auf; bei **10a–e** ist bereits auf derartiges Verhalten hingewiesen worden.

2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hexen/Allyldiazomethan-Isomerisierung

Erhitzt man die Homopyrazolenine **7e–h**, **9a–d**, **14a,b**, **15b** und **17a** in Benzol bzw. Toluol, so findet Isomerisierung zu den Allyl-phosphoryl-diazomethanen **22a–l** (56–100%) statt¹⁸⁾. Bis auf das kristalline **22c** stellen alle Diazoverbindungen gelbe Öle dar, die säulenchromatographisch gereinigt werden können. Lediglich die 2-Diazopropan-Cycloaddukte **7a–d** verweigern hartnäckig die Isomerisierung unter den angegebenen Bedingungen. Daß die Ringöffnungsreaktion so hohe Ausbeuten an **22** liefert, ist der ungewöhnlichen thermischen Stabilität der neuen Diazoalkane zuzuschreiben, die in erster Linie durch die Phosphorylgruppe bedingt sein dürfte¹⁹⁾.



22	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
R ²	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
R ⁴	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	H
R ⁵	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	H

22	i	j	k	l
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	CH ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃
R ³	H	H	H	H
R ⁴	PO(OCH ₃) ₂	PO(OCH ₃) ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
R ⁵	CH ₃	CH ₃	PO(OCH ₃) ₂	PO(OCH ₃) ₂

Mechanistisch ist die Isomerisierung der Homopyrazolenine zu **22a–l** als intramolekular ablaufende [3+2]-Cycloreversion aufzufassen; bei synchronem Ablauf ist sie thermisch symmetrieerlaubt²⁰⁾. Daß die Cycloreversion der Homopyrazolenine nicht im gegenläufigen Sinne ihrer Bildung erfolgt – also unter Bildung von Diazoalkan und winkelgespanntem Cyclopropenphosphonester – hat sicher energetische Gründe. Unter diesem Aspekt ist auch verständlich, daß bisher keine Anzeichen für eine Rückreaktion von **22a–l** zu den isomeren Heterobicyclen vorliegen.

Tab. 3. IR- und ^1H -NMR-Daten der Allyldiazomethane **20** und **22**

	IR (Film) [cm^{-1}]		^1H -NMR (CDCl_3 , δ , J in Hz)			
	$\text{C}=\text{N}_2$	PO	2-Substituenten	3-Substituent	4-Substituent	OCH_3^{a}
20a	2092	1265 (breit)	1.35 (s, CH_3)	5.66 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 17$, $^3J_{\text{H,H}} = 17$, H)	6.81 (dd, $^2J_{\text{P,H}} = 22$, $^3J_{\text{H,H}} = 17$, H); s. auch OCH_3	3.77
20b	2081	1262 (breit)	1.30 (s, CH_3), 1.02 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	5.75 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 19$, $^3J_{\text{H,H}} = 17.5$, H)	7.03 (dd, $^2J_{\text{P,H}} = 23$, $^3J_{\text{H,H}} = 17.5$, H); s. auch OCH_3	3.70 3.71 3.72
20c	2085	1270 (breit) ^{a)}	1.36 (s, CH_3)	5.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$, H)	6.93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$, H), 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$, CH_3), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7$, CH_2)	3.76
20d	2080	1278 (breit) ^{b)}	1.30 (s, CH_3), 1.00 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	5.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$, H)	7.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$, H), 1.27 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$, CH_3), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7$, CH_2)	3.68 3.72
22a	2080	1264	1.20 (s, CH_3)	6.11 (s, H)	7.15–7.45 (m, Ph)	3.63
22b	2080	1273	1.10 (s, CH_3), 1.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	6.40 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 1$, H)	7.15–7.40 (m, Ph)	3.52 3.63
22c	2060	1250 ^{c)}	1.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$, CH_3) ^{d)}	1.77 (s, CH_3)	7.00–7.40 (m, Ph)	3.62 3.70
22d	2080	1265	1.26 (s, CH_3)	1.75 (s, CH_3)	7.00–7.40 (m, Ph)	3.68
22e	2088	1263	1.28 (s, CH_3)	5.90 (dd, $^3J_{\text{H,H-trans}} = 17.5$, $^3J_{\text{H,H-cis}} = 9.5$, H)	5.03 (m, H)	3.72
22f	2072	1272	1.28 (s, CH_3), 0.98 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	6.22 (m, H)	5.15 (m, H)	3.73
22g	2084	1268	1.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$, CH_3), 2.60–3.15 (m, H)	1.78 (dd, $^4J_{\text{H,H-cis}} = 1$, $^4J_{\text{H,H-trans}} = 1$, CH_3)	4.85 (m, H)	3.75
22h	2082	1262	1.34 (s, CH_3)	1.71 (dd, $^4J_{\text{H,H-cis}} = 1$, $^4J_{\text{H,H-trans}} = 1$, CH_3)	4.88 (m, H)	3.75
22i	2060	1252	1.55 (s, CH_3)	6.36 (dq, $^3J_{\text{P(4),H}} = 50.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$, H)	1.95 (dd, $^3J_{\text{P(4),H}} = 12$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$, CH_3); s. auch OCH_3	3.73 3.76
22j	2081	1278	1.67 (s, CH_3), 1.05 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	6.50 (ddq, $^4J_{\text{P(1),H}} = 1$, $^3J_{\text{P(4),H}} = 51.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$, H)	2.00 (dd, $^3J_{\text{P(4),H}} = 11.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$, CH_3); s. auch OCH_3	3.72 3.73 3.77 3.78
22k	2080	1265	1.37 (s, CH_3), 1.05 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	6.78 (ddq, $^4J_{\text{P(1),H}} = 1$, $^3J_{\text{P(4),H}} = 26.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$, H)	2.02 (dd, $^3J_{\text{P(4),H}} = 15.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$, CH_3); s. auch OCH_3	3.70 3.79 3.80 3.82
22l	2080	1254	1.18 (s, CH_3)	6.83 (d, $^3J_{\text{P(4),H}} = 26.5$, H)	7.1–7.5 (m, Ph); s. auch OCH_3	3.65 3.83

^{a)} CO : 1728 cm^{-1} . — ^{b)} CO : 1724 cm^{-1} . — ^{c)} KBr-Preßling. — ^{d)} 2-H wird weitgehend durch die OCH_3 -Signale verdeckt. — ^{e)} **20a–d**: d, $^3J_{\text{P,H}} = 11\text{ Hz}$; **22a–k**: d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.5\text{ Hz}$; **22l**: d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.7\text{ Hz}$.

In den IR-Spektren geben sich die Diazoalkane **22** eindeutig am Auftreten der Diazovalenzschwingung ($2060\text{--}2088\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen (s. Tab. 3). In den ^1H -NMR-Spektren von **22b**, **e** und **i–l** zeigt vor allem der olefinische 3-Wasserstoff aussagekräftige Signalaufspaltungen. Bei **22i** und **j** fallen zunächst die großen Kopplungen mit P-4 (50.5 bzw. 51.5 Hz) auf, die nur durch *trans*-Anordnung der koppelnden Kerne zu erklären sind.

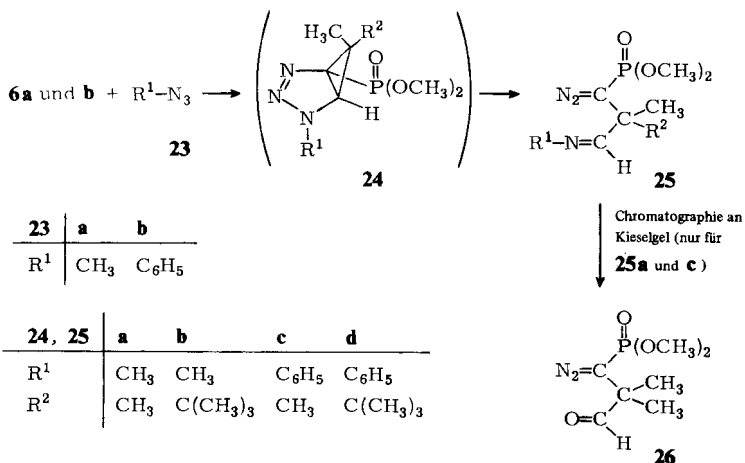
Demgegenüber weist die nur halb so große Kopplung der gleichen Kerne in **22k** und **l** auf *cis*-Anordnung der Kopplungspartner hin²¹⁾. In **22i**, **j** und **k** zeigen die 3-H-Signale allylische 1.5 Hz-Kopplungen, die durch 4-Methyl hervorgerufen werden, sowie noch zusätzliche Aufspaltungen durch P-1 von 1.0 Hz (**22j** und **k**); letztere Kopplung findet man nur noch bei **22b**. Dem ¹H-NMR-Spektrum von **22e** ist die typische *cis*- und *trans*-Kopplung von 3-H mit dem 4-ständigen Wasserstoff zu entnehmen (9.5 bzw. 17.5 Hz). Schließlich sei noch erwähnt, daß die 3-Methylgruppen in **22g** und **h** sowohl durch den *cis*- als auch durch den *trans*-Wasserstoff an C-4 mit jeweils 1 Hz aufgespalten sind (s. Tab. 3). Chirales C-2 tritt in **22b**, **c**, **j** und **k** auf mit der Konsequenz, daß in **22b** und **c** zwei, in **22j** und **k** wegen der zusätzlichen Dimethoxyphosphorylgruppen aber vier diastereotope OCH₃-Gruppen¹³⁾ auftreten mit der üblichen Phosphorkopplung (s. Tab. 3). In **22f** und **g** bleibt die an sich erwartete Signalverdopplung aus. In den Massenspektren von **22a**–**l** fehlt – durchaus verständlich – der Molekülpeak; an seine Stelle tritt M⁺ – N₂.

Cycloadditionen mit Aziden

Da Diazoalkane und Azide zahlreiche Parallelen in der Reaktivität aufweisen, gingen wir abschließend der Frage nach, ob sich Cyclopropenphosphonsäureester mit Aziden in die Homotriazole **24** bzw. die isomeren β-Iminodiazoalkane **25** umwandeln lassen.

Methylazid (**23a**) setzt sich im Temperaturbereich von –78 bis –15 °C glatt mit **6a** und **b** um, wobei quantitativ **25a** und **b** erhalten werden. Völlig analog verläuft zunächst die Reaktion zwischen den gleichen Cyclopropenen und Phenylazid (**23b**) in Ether bei 20 °C. Bei der sich anschließenden Säulenchromatographie der Rohprodukte allerdings wird die Azomethinbindung von **25c** gespalten, so daß das β-Oxodiazoalkan **26** (63%) entsteht. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man **25a** unter entsprechenden Bedingungen an Kieselgel chromatographiert. Das β-Iminodiazoalkan **25d** (72%) dagegen übersteht die chromatographische Reinigung ohne Veränderung.

Auch wenn es in keinem Falle gelang, die Homotriazole **24** als Zwischenstufen nachzuweisen, so gibt es doch keine andere, plausible Alternative, das Entstehen von **25** zu erklären. Daß die Isomerisierung **24** → **25** unter wesentlich milderen Bedingungen erfolgt als etwa die zuvor



abgehandelte Homopyrazol-Isomerisierung, sollte vor allem darauf beruhen, daß die N-3/C-4-Bindung in den Homopyrazolen um etwa 31 kcal/mol energieärmer ist als die N-3/N-4-Bindung in **24**²²⁾.

Kennzeichnend für die Konstitution der β -Imino- bzw. β -Oxodiazoverbindungen **25a**, **b** und **d** bzw. **26** sind zunächst deren IR-Spektren. Alle sind durch Diazovalenzschwingungen ausgewiesen (2080–2084 cm⁻¹), **26** zusätzlich durch CO-Absorption bei 1740 cm⁻¹. In den ¹H-NMR-Spektren fallen vor allem die tieffeldverschobenen Azomethin- bzw. Aldehydprotonen auf (δ = 7.58–8.05 bzw. 9.46). Bei **25a** und **b** sind diese Signale durch die N-Methylgruppe, in **25b** und **d** noch durch den Phosphor aufgespalten. Eine diastereotope Phosphonester-Methylgruppe¹³⁾ beobachtet man naturgemäß bei **25d**, während das gleiche Phänomen in **25b** nicht in Erscheinung tritt.

Systematisierung

Betrachtet man die Reaktion der Cyclopropenphosphonester **6** mit Diazoalkanen und Aziden zu Heterobicyclen (**7**, **9**, **14**, **15**, **17**, **19** und **24**) sowie deren thermische oder auch spontan unter den Cycloadditionsbedingungen ablaufende Isomerisierung zu Diazoalkanen (**20**, **22**), so lassen sich alle diese Reaktionen als Diazogruppen-Übertragungen auffassen²³⁾. Sieht man von der Reaktionsfolge **6** \rightarrow **24** \rightarrow **25** ab, so dienen immer Diazoalkane selbst als Diazogruppen-Überträger, eine Eigenschaft dieser Stoffklasse, die bisher kaum Beachtung fand²³⁾. Berücksichtigt man ferner, daß die von uns eingesetzten Cyclopropene aus Vinyl diazoalkanen hergestellt wurden⁵⁾, so lassen sich letztlich Vinyl- in Allyldiazoalkane umwandeln, wie es im ersten Formelschema zum Ausdruck kommt (**1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** \rightarrow **4**). Die Cyclopropene **2** sowie die Homopyrazole **3** sind nur „Stationen“ auf diesem Wege.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – Säulenchromatographische Trennungen wurden dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel Merck GF₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwandten Fließmitteln kontrolliert. – IR-Spektren: Beckman IR-20 A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV). – Elementaranalysen: Verfahren von Merz und Pfab²⁴⁾.

Additionen von 2-Diazopropan und Diazodiphenylmethan

Addition von 2-Diazopropan (**5a**) an **6a**–**d**

Zu der Lösung von 5 mmol **6a**–**d**⁵⁾ in 40 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C in 30 min solange **5a** in Ether²⁵⁾ (ca. 20 ml), bis die rote Farbe erhalten bleibt. Eindampfen i. Vak. liefert die analysenreinen Heterobicyclen **7a**–**d**. Analytische Daten s. Tab. 4.

Addition von Diazodiphenylmethan (**5b**) an **6a**–**e**: Zu der Lösung von 1.94 g (10 mmol) **5b**²⁶⁾ in 40 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C 10 mmol **6a**–**e**⁵⁾ in 10 ml Ether, beläßt 30 min bei gleicher Temp. und saugt ab. Im Falle von **6e** führt man die Umsetzung bei Raumtemp. aus (15 h) und isoliert das Cycloaddukt nach Kühlen bei –20°C. Analytische Daten von **7e**–**i** s. Tab. 4.

Addition von Diazomethan

Addition von Diazomethan an **6a**–**d**: Zu der Lösung von 5 mmol **6a**–**d**⁵⁾ in 40 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C in 30 min solange Diazomethan in Ether²⁷⁾ (ca. 20 ml), bis die gelbe Farbe erhalten bleibt.

Tab. 4. Analytische Daten der 1-Dimethoxyphosphoryl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene **7a–i**

-2,3-diazabicyclo[3.1.0]- hex-2-en	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Molmasse)		C	Analyse	
						H	N
1-Dimethoxyphosphoryl-4,4,6,6-tetramethyl- (7a)	100	Öl	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₃ P (246.2)	Ber. Gef.	48.78 49.0	7.78 7.93	11.38 11.4
6- <i>tert</i> -Butyl-1-dimethoxyphosphoryl-4,4,6-trimethyl- (7b)	100	105 °C	C ₁₃ H ₂₅ N ₂ O ₃ P (288.3)	Ber. Gef.	54.16 54.2	8.74 8.74	9.72 9.5
1-Dimethoxyphosphoryl-4,4,5,6-tetramethyl- (7c)	100	Öl	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₃ P (246.2)	Ber. Gef.	48.78 48.8	7.78 7.70	11.38 10.9
1-Dimethoxyphosphoryl-4,4,5,6,6-pentamethyl- (7d)	100	Öl	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₃ P (260.3)	Ber. Gef.	50.76 50.7	8.13 8.07	10.76 11.0
1-Dimethoxyphosphoryl-6,6-dimethyl-4,4-diphenyl- (7e)	81	118 °C ^{a)}	C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ P (370.4)	Ber. Gef.	64.86 64.7	6.23 6.23	7.56 7.8
6- <i>tert</i> -Butyl-1-dimethoxyphosphoryl-6-methyl-4,4-diphenyl- (7f)	84	128 °C ^{a)}	C ₂₃ H ₂₉ N ₂ O ₃ P (412.5)	Ber. Gef.	66.98 67.1	7.09 7.00	6.79 7.0
1-Dimethoxyphosphoryl-5,6-dimethyl-4,4-diphenyl- (7g)	95	94 °C ^{a)}	C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ P (370.4)	Ber. Gef.	64.86 64.6	6.26 6.16	7.56 7.3
1-Dimethoxyphosphoryl-5,6,6-trimethyl-4,4-diphenyl- (7h)	82	139 °C ^{a)}	C ₂₁ H ₂₅ N ₂ O ₃ P (384.4)	Ber. Gef.	65.62 65.6	6.56 6.60	7.29 7.4
1-Dimethoxyphosphoryl-6- <i>exo</i> -methyl-4,4,6- <i>endo</i> -triphenyl- (7i)	39	165 – 166 °C ^{a)}	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O ₃ P (432.5)	Ber. Gef.	69.44 69.6	5.83 5.92	6.47 6.6

^{a)} Aus Essigester umkristallisiert.

Eindampfen i. Vak. liefert in quantitativer Ausb. die Heterobicyclen **9a–d** als farblose Öle. Infolge teilweiser Zersetzung konnten keine exakten Analysen erhalten werden.

Isomerisierung von 9a–d zu den 1,4-Dihydropyridazinen 10a–d: Zu der Lösung von 5 mmol **9a–d** in 20 ml Ether tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 1 ml 10proz. ethanol. Kaliumhydroxidlösung, beläßt 48 h bei 5 °C und saugt die 1,4-Dihydropyridazine ab. Analytische Daten s. Tab. 5.

Die Isomerisierung **9a** → **10a** erfolgt auch, wenn man 0.54 g **9a** an 60 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 250 ml Essigester chromatographiert. Ausb. 0.31 g (57%) **10a** neben 0.16 g (29%) nicht umgesetztem **9a** (IR- und ¹H-NMR-Vergleich).

Tab. 5. Analytische Daten der 3-Dimethoxyphosphoryl-1,4-dihydropyridazine **10a–d**

-1,4-dihydropyridazin	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Molmasse)		C	Analyse	
						H	N
3-Dimethoxyphosphoryl-4,4-dimethyl- (10a)	91	112 °C ^{a)}	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃ P (218.2)	Ber. Gef.	44.04 43.7	6.93 6.85	12.84 12.4
4- <i>tert</i> -Butyl-3-dimethoxyphosphoryl-4-methyl- (10b)	94	92 °C ^{a)}	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₃ P (260.3)	Ber. Gef.	50.77 50.5	8.13 8.08	10.76 10.9
3-Dimethoxyphosphoryl-4,5-dimethyl- (10c)	90	70 °C ^{a)}	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃ P (218.2)	Ber. Gef.	44.04 43.8	6.93 6.88	12.84 12.6
3-Dimethoxyphosphoryl-4,4,5-trimethyl- (10d)	92	60 °C ^{a)}	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₃ P (232.2)	Ber. Gef.	46.55 46.3	7.38 7.30	12.06 12.2

^{a)} Aus Essigester umkristallisiert.

Addition von Diazomethan an 6e: Zu der Lösung von 1.43 g **6e**⁵⁾ in 10 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0 °C solange die aus 1.1 g *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff bereite Lösung von Diazomethan in Ether²⁷⁾, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet. Eindampfen i. Vak. liefert 1.68 g (100%) eines öligen Gemisches aus **9e** und dem Stereoisomeren mit umgekehrter Konfiguration an C-6 im Verhältnis 6:1 (¹H-NMR-

spektroskopisch). Nach mehrtägigem Aufbewahren bei -15 bis -20°C tritt Kristallisation ein. Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Ether liefert 0.79 g (47%) farbloses **9e** vom Schmp. 61°C (aus Ether bei -70°C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (280.3) Ber. C 55.72 H 6.12 N 9.99 Gef. C 55.5 H 6.20 N 10.0

Isomerisierung von 9e zu 3-Dimethoxyphosphoryl-4-methyl-4-phenyl-1,4-dihydropyridazin (10e): 0.56 g **9e** werden an 125 g Kieselgel Woelm (0.05 – 0.2 mm) mit 1.51 Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.37 g (66%) blaßgelbes **10e** vom Schmp. 141 – 142°C (aus Essigester).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (280.3) Ber. C 55.72 H 6.12 N 9.99 Gef. C 55.6 H 5.98 N 9.9

b) 0.18 g (32%) nicht umgesetztes **9e** (Misch.-Schmp. und IR-Vergleich).

Addition von Phosphoryl- und Carbonyldiazomethanen

Addition von 1-Diazoethylphosphonsäure-dimethylester (13) an 6a–c: Zu der Lösung von 1.64 g (10 mmol) **13**²⁸⁾ in 30 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C 10 mmol **6a–c**⁵⁾ und beläßt unter Lichtausschluß 36 h bei 5°C . Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird an 60 g Kieselgel Woelm (0.05 – 0.2 mm) mit 500 ml Essigester/Methanol ($9:1$) chromatographiert (Säule $60 \times 2\text{ cm}$), wobei man nacheinander nicht umgesetztes **13**, die Cycloaddukte **14** und **15** sowie geringe Mengen ($<200\text{ mg}$) hochsiedender, nicht identifizierter Öle erhält. Analytische Daten s. Tab. 6.

Tab. 6. Analytische Daten der 1,4-Bis(dimethoxyphosphoryl)-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene **14** und **15**

-2,3-diazabicyclo[3.1.0]- hex-2-en	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
				C	H	N	
1,4- <i>endo</i> -Bis(dimethoxyphosphoryl)- 4- <i>exo</i> ,6,6-trimethyl- (14a)	25	$65^{\circ}\text{C}^{\text{a)}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (340.3)	Ber. 38.83 Gef. 38.8	6.52 6.53	8.23 8.6	
1,4- <i>exo</i> -Bis(dimethoxyphosphoryl)- 4- <i>endo</i> ,6,6-trimethyl- (15a)	24	Öl		^{b)}			
6- <i>exo-tert</i> -Butyl-1,4- <i>endo</i> -bis (dimethoxyphosphoryl)-4- <i>exo</i> , 6- <i>endo</i> -dimethyl- (14b)	21	$48^{\circ}\text{C}^{\text{a)}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (382.3)	Ber. 43.98 Gef. 43.8	7.38 7.38	7.33 7.6	
6- <i>exo-tert</i> -Butyl-1,4- <i>exo</i> -bis (dimethoxyphosphoryl)-4- <i>endo</i> , 6- <i>endo</i> -dimethyl- (15b)	24	$43^{\circ}\text{C}^{\text{a)}$					
1,4- <i>endo</i> -Bis(dimethoxyphosphoryl)- 4- <i>exo</i> ,5,6- <i>exo</i> -trimethyl- (14c)	24	$30^{\circ}\text{C}^{\text{a)}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (340.3)	Ber. 38.83 Gef. 38.5	6.52 6.51	8.23 8.2	
1,4- <i>exo</i> -Bis(dimethoxyphosphoryl)- 4- <i>endo</i> ,5,6- <i>exo</i> -trimethyl- (15c)	21	$25^{\circ}\text{C}^{\text{a)}$					

^{a)} Nach Umkristallisieren aus Essigester. — ^{b)} Auf die Durchführung der Analyse wurde verzichtet, da **15a** nicht DC-einheitlich war.

*1,4-*exo*-Bis(dimethoxyphosphoryl)-4-*endo*,6-*exo*-dimethyl-6-*endo*-phenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene (15d):* Die Lösung von 0.48 g (2 mmol) **6e**⁵⁾ und 0.33 g (2 mmol) **13**²⁸⁾ in 5 ml Ether wird 48 h bei Raumtemp. und 24 h bei -20°C belassen, wobei man 0.25 g (31%) farbloses **15d** vom Schmp. 90°C (aus Ether) erhält.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (402.3) Ber. C 47.77 H 6.01 N 6.96 Gef. C 47.9 H 5.94 N 7.0

*1,4-*exo*-Bis(dimethoxyphosphoryl)-6,6-dimethyl-4-*endo*-phenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene (17a):* Zu 1.13 g (5 mmol) **16**²⁹⁾ in 20 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20°C 0.88 g (5 mmol) **6a**⁵⁾ und beläßt anschließend 40 h bei 5°C unter Ausschluß von Licht. Nach Eindampfen und Anreiben erhält man 0.94 g (47%) farbloses **17a** vom Schmp. 85°C (aus Essigester).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (402.3) Ber. C 47.77 H 6.01 N 6.96 Gef. C 47.4 H 5.94 N 7.1

1,4-exo-Bis(dimethoxyphosphoryl)-6-exo-methyl-4-endo,6-endo-diphenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en (17b): Die Lösung von 0.48 g (2 mmol) **6e**⁵⁾ und 0.45 g (2 mmol) **16**²⁹⁾ in 5 ml Ether wird 48 h bei Raumtemp. gerührt und zur Vervollständigung der Kristallisation noch 2 h bei –20 °C belassen. Man erhält 0.52 g (56%) farbloses **17b** vom Zers.-P. 134 °C (aus Ether/Essigester 2:1).

$C_{21}H_{26}N_2O_6P_2$ (464.4) Ber. C 54.31 H 5.65 N 6.03 Gef. C 54.3 H 5.81 N 6.0

Addition von Diazomethylphosphonsäure-dimethylester (18a) und Diazoessigsäure-ethylester (18b) an 6a und b: Zu der Lösung von 10 mmol Diazoester **18a**³⁰⁾ bzw. **b**³¹⁾ in 20 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20 °C 10 mmol Cyclopropan **6a** bzw. **b**⁵⁾ und beläßt 4 h bei gleicher Temp. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand an 60 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 500 ml Essigester/Methanol (9:1) chromatographiert (Säule 60 × 2 cm), wobei man zuerst die Diazoverbindungen **20a–d**, dann die 1,4-Dihydropyridazine **21a–d** erhält. Analytische Daten s. Tab. 7.

Tab. 7. Analytische Daten der Allyldiazomethane **20** und 3-Dimethoxyphosphoryl-1,4-dihydropyridazine **21**

Name	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
					C	H	N
4-Diazo-3,3-dimethyl-1-buten-1,4-diphosphonsäure-tetramethylester (20a)	64 ^{a)}		$C_{10}H_{20}N_2O_6P_2$ (326.2)	Ber. Gef.	36.82 36.9	6.18 6.16	8.59 8.6
3-tert-Butyl-4-diazo-3-methyl-1-buten-1,4-diphosphonsäure-tetramethylester (20b)	66 ^{a)}		$C_{13}H_{26}N_2O_6P_2$ (368.3)	Ber. Gef.	42.39 42.2	7.12 7.03	7.61 8.0
5-Diazo-5-dimethoxyphosphoryl-4,4-dimethyl-2-pentensäure-ethylester (20c)	61 ^{a)}		$C_{11}H_{18}N_2O_5P$ (290.3)	Ber. Gef.	45.52 45.8	6.60 6.60	9.65 9.9
4-tert-Butyl-5-diazo-5-dimethoxyphosphoryl-4-methyl-2-pentensäure-ethylester (20d)	65 ^{a)}		$C_{14}H_{28}N_2O_5P$ (332.3)	Ber. Gef.	50.60 51.0	7.58 7.63	8.43 8.8
3,6-Bis(dimethoxyphosphoryl)-4,4-dimethyl-1,4-dihydropyridazin (21a)	32	77 °C ^{b)}	$C_{10}H_{20}N_2O_6P_2$ (326.2)	Ber. Gef.	36.82 36.4	6.18 6.09	8.59 8.7
4-tert-Butyl-3,6-bis(dimethoxyphosphoryl)-4-methyl-1,4-dihydropyridazin (21b)	32	99 °C ^{b)}	$C_{13}H_{26}N_2O_6P_2$ (368.3)	Ber. Gef.	42.39 42.2	7.12 7.11	7.61 7.8
3-Dimethoxyphosphoryl-4,4-dimethyl-1,4-dihydro-6-pyridazin-carbonsäure-ethylester (21c)	30	^{c)}	$C_{11}H_{18}N_2O_5P$ (290.3)	Ber. Gef.	45.5 45.3	6.60 6.52	9.65 9.9
4-tert-Butyl-3-dimethoxyphosphoryl-4-methyl-1,4-dihydro-6-pyridazincarbonsäure-ethylester (21d)	32	55 °C ^{b)}	$C_{14}H_{28}N_2O_5P$ (332.3)	Ber. Gef.	50.60 50.7	7.58 7.57	8.43 8.4

^{a)} Als gelbe, nicht kristallisierende Öle. — ^{b)} Farblose Kristalle (aus Essigester). — ^{c)} Farbloses, nicht kristallisierendes Öl.

Basenkatalysierte Umsetzung von 6a und b mit 18a und b zu den 1,4-Dihydropyridazinen 21a–d: Zu dem Gemisch aus 5 mmol Cyclopropan **6a** bzw. **b**⁵⁾ und 5 mmol Diazoverbindung **18a**³⁰⁾ bzw. **b**³¹⁾ in 30 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20 °C 1 ml 1proz. ethanol. Kaliumhydroxidlösung und beläßt 24 h bei 5 °C, wobei farbloses **21** ausfällt. Ausbeuten: 1.40 g (86%) **21a**, 1.53 g (83%) **21b**, 1.03 g (71%) **21c**, 1.34 g (81%) **21d** (IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit den im vorstehenden Versuch erhaltenen Produkten).

2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hexen/Allyldiazomethan-Isomerisierung

Thermische Isomerisierung der Heterobicyclen 7e–h, 9a–d, 14a, b, 15b, 17a zu den Allyldiazomethanen 22a–l: Die Lösung von 5 mmol Heterobicyclus in 70 ml Benzol bzw. Toluol wird unter Rückfluß erhitzt (s. Tab. 8) und i. Vak. eingedampft. Chromatographie an 30 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 200 ml Essigester (Säule 30 × 2 cm) liefert **22a–l** als gelbe Öle. Analytische Daten s. Tab. 8.

Tab. 8. Herstellungsbedingungen und analytische Daten der Allyldiazomethane **22a–l**

Allyldiazomethan	Lösungs- mittel	Reaktions- dauer	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
						C	H	N
1-Diazo-2,2-dimethyl-4,4-di- phenyl-3-buten-1-phosphonsäure- dimethylester (22a)	Benzol	2.5 h	65	C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ P (370.4)	Ber. Gef.	64.84 64.7	6.26 6.40	7.56 7.5
2- <i>tert</i> -Butyl-1-diazo-2-methyl- 4,4-diphenyl-3-buten-1-phosphon- säure-dimethylester (22b)	Benzol	2.5 h	62	C ₂₃ H ₂₉ N ₂ O ₃ P (412.5)	Ber. Gef.	66.98 67.3	7.09 7.03	6.79 7.0
1-Diazo-2,3-dimethyl-4,4-di- phenyl-3-buten-1-phosphonsäure- dimethylester (22c)	Toluol	1 h	67 ^{a)}	C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ P (370.4)	Ber. Gef.	64.84 65.2	6.26 6.32	7.56 7.5
1-Diazo-2,2,3-trimethyl-4,4- diphenyl-3-buten-1-phosphonsäure- dimethylester (22d)	Toluol	3 h	58	C ₂₁ H ₂₅ N ₂ O ₃ P (384.4)	Ber. Gef.	65.62 65.2	6.56 6.59	7.29 7.5
1-Diazo-2,2-dimethyl-3-buten- 1-phosphonsäure- dimethylester (22e)	Toluol	1 h	73 ^{b)}	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃ P (218.2)	Ber. Gef.	44.04 44.4	6.93 6.91	12.84 12.9
2- <i>tert</i> -Butyl-1-diazo-2-methyl- 3-buten-1-phosphonsäure- dimethylester (22f)	Toluol	1 h	92 ^{c)}	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₃ P (260.3)	Ber. Gef.	50.76 50.5	8.13 8.14	10.50 10.5
1-Diazo-2,3-dimethyl-3-buten- 1-phosphonsäure- dimethylester (22g)	Toluol	2 h	61 ^{b)}	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃ P (218.2)	Ber. Gef.	44.04 43.7	6.93 7.06	12.84 12.7
1-Diazo-2,2,3-trimethyl-3-buten- 1-phosphonsäure-dimethyl- ester (22h)	Toluol	2 h	79 ^{c)}	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₃ P (232.2)	Ber. Gef.	46.55 46.7	7.38 7.30	12.00 12.2
1-Diazo-2,2-dimethyl-3- penten-1,4-diphosphonsäure-tetra- methylester (22i)	Benzol	2 h	56	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₆ P ₂ (340.3)	Ber. Gef.	38.83 39.2	6.52 6.60	8.23 8.1
2- <i>tert</i> -Butyl-1-diazo-2-methyl- 3-penten-1,4-diphosphonsäure- tetramethylester (22j)	Toluol	2 h	77	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (382.3)	Ber. Gef.	43.98 44.1	7.38 7.30	7.33 7.1
2- <i>tert</i> -Butyl-1-diazo-2-methyl- 3-penten-1,4-diphosphonsäure- tetramethylester (22k)	Toluol	2 h	72	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (382.3)	Ber. Gef.	43.98 43.8	7.38 7.30	7.33 7.1
1-Diazo-2,2-dimethyl-4-phenyl- 3-buten-1,4-diphosphonsäure- tetramethylester (22l)	Benzol	1 h	100	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₆ P ₂ (402.3)	Ber. Gef.	47.77 48.4	6.01 6.06	6.96 7.2

^{a)} Nach Aufbewahren bei 0 °C kristallisiert **22c**; gelbe Kristalle vom Schmp. 45 °C. — ^{b)} Weitere Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 75 °C/0.01 Torr. — ^{c)} Wie ^{b)} bei 80 °C/0.01 Torr.

Addition von Aziden

N-(3-Diazo-3-dimethoxyphosphoryl-2,2-dimethylpropylen) methylamin (**25a**): Zu 1.4 g (25 mmol) **23a**³²⁾ tropft man unter Stickstoff und Rühren bei –78 °C 0.88 g (5 mmol) **6a**⁵⁾. Nach Auftauen auf –15 °C beläßt man noch 12 h bei dieser Temp. und entfernt das überschüssige **23a** bei 20 °C/12 Torr, wobei 1.17 g (100%) **25a** als gelbe Flüssigkeit verbleiben. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 90 °C/0.1 Torr. — IR (Film): 2084 (C=N₂), 1675 (C=N), 1267 (PO), 1035 cm^{–1} (breit, POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (s, CH₃), 3.28 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, =NCH₃), 3.73 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.58 (q, ⁴J_{H,H} = 1.5, —N=CH).

C₈H₁₆N₃O₃P (233.2) Ber. C 41.20 H 6.92 N 18.02 Gef. C 41.0 H 6.90 N 17.7

N-{2-[Diazo(dimethoxyphosphoryl)methyl]-2,3,3-trimethylbutylen}methylamin (**25b**): Aus 1.4 g (25 mmol) **23a**³² und 1.09 g (5 mmol) **6b**⁵ erhält man analog vorstehendem Versuch 1.38 g (100%) **25b** als gelbe Flüssigkeit. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 90 °C/0.1 Torr. — IR (Film): 2084 (C=N₂), 1668 (C=N), 1270 (PO), 1034 cm⁻¹ (breit, POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (s, C(CH₃)₃), 1.32 (s, CCH₃), 3.33 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, =NCH₃), 3.73 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.88 (dq, ⁴J_{P,H} = 1, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, —N=CH).

C₁₁H₂₂N₃O₃P (275.3) Ber. C 48.00 H 8.06 N 15.26 Gef. C 47.6 H 8.0 N 14.9

3-Diazo-3-dimethoxyphosphoryl-2,2-dimethylpropanal (**26**): Zu 0.88 g (5 mmol) **6a**⁵ in 20 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20 °C 0.59 g (5 mmol) **23b**³³ und dampft i. Vak. nach 12 h ein. Chromatographie an 60 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 300 ml Essigester liefert 0.93 g (63%) **26** als gelbe Flüssigkeit. Beim Versuch der Destillation tritt Zersetzung ein. — IR (Film): 2080 (C=N₂), 1740 (CO), 1265 (PO), 1030 cm⁻¹ (breit, POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (s, CCH₃), 3.74 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 9.46 (s, O=CH).

C₇H₁₃N₂O₄P (220.2) Ber. C 38.19 H 5.95 N 12.72 Gef. C 37.8 H 5.90 N 13.0

Chromatographiert man 0.47 g **25a** an 30 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 200 ml Essigester (Säule 30 × 2 cm), so erhält man 0.26 g (55%) **26**.

N-{2-[Diazo(dimethoxyphosphoryl)methyl]-2,3,3-trimethylbutylen}anilin (**25d**): Aus 1.09 g (5 mmol) **6b**⁵ in 20 ml Ether und 0.59 g (5 mmol) **23b**³³ erhält man gemäß vorstehendem Versuch nach Chromatographie an Kieselgel 1.21 g (72%) **25d** als gelbes, nicht destillierbares Öl. — IR (Film): 2084 (C=N₂), 1645, 1595 (C=N/C=C), 1268 (PO), 1035 (breit, POC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (s, C(CH₃)₃), 1.48 (s, CCH₃), 3.72, 3.75 (jeweils d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 6.9–7.4 (m, Aromaten-H), 8.05 (d, ⁴J_{P,H} = 1 Hz, —N=CH).

C₁₆H₂₄N₃O₃P (337.4) Ber. C 56.97 H 7.17 N 12.46 Gef. C 56.7 H 7.13 N 12.6

Literatur

- XXX. Mitteil.: W. Welter, M. Regitz und H. Heydt, Chem. Ber. **111**, 2290 (1978).
- W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 328ff., Academic Press, New York 1971.
- R. A. Moss und M. Jones, Carbenes, Vol. II, 1. Aufl., S. 57ff., Wiley, New York 1975.
- Lit.²⁾, S. 332ff.
- W. Welter, A. Hartmann und M. Regitz, Chem. Ber. **111**, 3068 (1978).
- H. Heydt und M. Regitz, J. Chem. Research (S) **1978**, 326; J. Chem. Research (M) **1978**, 4246.
- Zusammenfassung über die Chemie der Phosphorylcarbene: M. Regitz, Angew. Chem. **87**, 259 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 222 (1975).
- Kurzmitteil.: A. Hartmann, W. Welter und M. Regitz, Tetrahedron Lett. **1974**, 1825.
- M. Franck-Neumann und C. Buchecker, Tetrahedron Lett. **1969**, 2659.
- R. Breslow und M. Oda, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4787 (1972).
- R. Huisgen, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976), sowie dort zitierte Literatur.
- T. N. Timofeeva, B. Ionin und A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 354 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 26438q (1969)].
- H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 217, Thieme, Stuttgart 1973.
- D. H. Aue und G. Hellwig, Tetrahedron Lett. **1974**, 721.
- S. Lit.¹³⁾, S. 113.
- S. Lit.¹³⁾, S. 122.
- Zur Bildung von Metallderivaten durch Umsetzung mit Silberoxid s. U. Schöllkopf und N. Rieber, Chem. Ber. **102**, 488 (1969), sowie M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971). Auf der Acidität des Diazomethylwasserstoffs beruhen auch zahlreiche Additionsreaktionen, die unter Erhalt der Diazogruppe verlaufen; s. hierzu M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 269ff., Thieme, Stuttgart 1977.
- Für diese Reaktion gibt es bisher nur wenige Anwendungsbeispiele; s. Lit.^{9,10)} sowie M. Schneider und B. Csacsko, Angew. Chem. **89**, 905 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 867 (1977).
- M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, Tetrahedron Lett. **1968**, 3171; M. Regitz und W. Bartz, Chem. Ber. **103**, 1477 (1970). Zusammenfassung: s. die in Lit.¹⁷⁾ zitierte Monographie, S. 42ff.

- ²⁰⁾ Prinzipiell ist die Isomerisierung der Homopyrazolenine auch photochemisch möglich. Bei der Bestrahlung von **7e–h** entstehen Gemische aus **22a–d** sowie den in einer Carben-Folgereaktion gebildeten Bicyclo[1.1.0]butanen, deren Anteil mit der Bestrahlungsdauer zunimmt. Möglicherweise wird diese Reaktion durch die radikalische Spaltung der Bindung zwischen N-3 und C-4 eingeleitet⁸⁾; s. auch *W. Welter*, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1976.
- ²¹⁾ *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 351, Pergamon Press, Oxford 1969.
- ²²⁾ *L. Pauling*, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 80, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- ²³⁾ Neueste Zusammenfassung s. die unter Lit.¹⁷⁾ zitierte Monographie S. 163ff.
- ²⁴⁾ *W. Merz* und *W. Pfab*, *Mikrochem. J.* **10**, 346 (1966).
- ²⁵⁾ *S. D. Andrews*, *A. C. Day*, *P. Raymond* und *M. C. Whiting*, *Org. Synth.* **50**, 27 (1970).
- ²⁶⁾ *L. I. Smith* und *K. L. Howard*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3**, 351 (1955).
- ²⁷⁾ *F. Arndt*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **2**, 165 (1948).
- ²⁸⁾ *R. S. Marmor* und *D. Seyferth*, *J. Org. Chem.* **36**, 128 (1971).
- ²⁹⁾ *H. Scherer*, *A. Hartmann*, *M. Regitz*, *B. D. Tunggal* und *H. Günther*, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972).
- ³⁰⁾ *D. Seyferth*, *R. S. Marmor* und *P. Hilbert*, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).
- ³¹⁾ *N. E. Searle*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4**, 424 (1963).
- ³²⁾ *O. Dimroth* und *W. Wislicenus*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38**, 1573 (1905).
- ³³⁾ *R. O. Lindsay* und *C. F. H. Allen*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3**, 710 (1955).

[376/78]