

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

## Reaktionen von 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen mit Vinyldiazoverbindungen

Wolfgang Theis und Manfred Regitz\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. September 1984

Vinyldiazoverbindungen reagieren mit Triazoldionen in Abhängigkeit von Substitutionsmuster und Reaktionsbedingungen entweder an der Kohlenstoff-Doppelbindung oder am Diazokohlenstoff. So erhält man aus **10a** und **d** mit **2a**–**c** in Dichlormethan/Ethanol unter Addition von **2** und protischem Solvens die neuen Diazoverbindungen **11a**–**e**. Aus der Umsetzung von **10b** mit **2a** und **c** in Dichlormethan gehen die Allyldiazoverbindungen **15a** und **b** hervor. Stickstoffverlust dagegen beobachtet man bei der Reaktion von **10a** mit **2a** und **b** in Abwesenheit von Ethanol, die zu den Heterobicyclen **17a** und **b** führt. Für die Umwandlung **10c** + **2a**–**c** → **23a**–**c** werden Azomethinimin-Dipole (**22a**–**c**) als Zwischenstufen angenommen, die sich durch 1,6-H-Verschiebung zu den 1,3-Butadienylurazolen stabilisieren. Die Dipole **22a** und **b** konnten mit Ethanol unter Bildung der Addukte **24a** und **b** abgefangen werden.

### Investigations on Diazo Compounds and Azides, LX<sup>1)</sup>

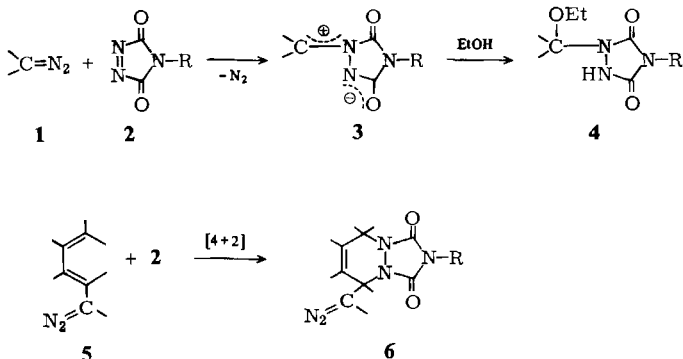
#### Reactions of 3*H*-1,2,4-Triazole-3,5(4*H*)-diones with Vinyl Diazo Compounds

Vinyl diazo compounds react with triazolediones depending on the substitution pattern and the reaction conditions either at the carbon double bond or at the diazo carbon atom. Thus from **10a** and **d** and **2a**–**c** in dichloromethane/ethanol the new diazo compounds **11a**–**e** are obtained by addition of **2** and the protic solvent. From the reaction of **10b** with **2a** and **c** in dichloromethane the allyl diazo compounds **15a** and **b** arise. In contrast, loss of nitrogen is observed in the reaction of **10a** with **2a** and **b** in the absence of ethanol leading to the heterobicycles **17a** and **b**. For the transformation **10c** + **2a**–**c** → **23a**–**c** azomethinimine dipoles (**22a**–**c**) are supposed to be intermediates which stabilize by 1,6-H shift to give the 1,3-butadienyl urazoles. The dipoles **22a** and **b** can be trapped with ethanol to form the adducts **24a** and **b**.

Diazoverbindungen (**1**) reagieren mit 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen (**2**) unter N<sub>2</sub>-Verlust zu den Azomethinimin-Dipolen **3**. Ist mindestens ein Substituent am ursprünglichen Diazokohlenstoff ein Arylrest, so lassen sich die Dipole ohne Probleme isolieren<sup>2,3)</sup>; trifft dies nicht mehr zu, so können sie durch 1,3-Addition von Ethanol unter Bildung der Urazole **4** abgefangen werden<sup>2,4)</sup>.

Im Gegensatz hierzu reagieren Diazoverbindungen mit einer 1,3-Butadieneinheit (z. B. **5**) mit **2** – zumindest bei einem Molverhältnis von 1:1 – ausschließlich unter [4 + 2]-Cycloaddition zu **6**<sup>2,5)</sup>. Während die Elektrophilie von **2** für die Dipolbildung (**3**) verantwortlich

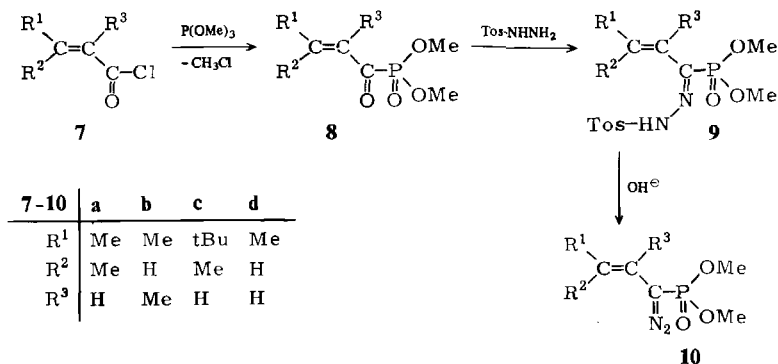
zeichnet, kommt in der Adduktbildung (6) der dienophile Charakter der gleichen Reagenzien zum Ausdruck.



In den Vinyl diazoverbindungen 10 bieten sich Triazoldionen 2 zwei reaktive Zentren an; es schien uns deshalb lohnenswert zu sein, der Frage nachzugehen, ob sich Umsetzungen an der Kohlenstoffdoppelbindung oder aber am Diazokohlenstoff abspielen.

### Diazoverbindungen 10a–d

Wir haben unsere Untersuchungen auf die phosphorylierten Vinyl diazoverbindungen 10a–d beschränkt, da für diese kein merklicher 1,5-Ringschluß zu isomeren Pyrazolen beobachtet wurde. Die Diazoverbindungen 10a–c sind bekannt<sup>6,7)</sup>, 10d wurde in Analogie hierzu durch Bamford-Stevens-Reaktion hergestellt (7d→8d→9d→10d, s. Exp. Teil).

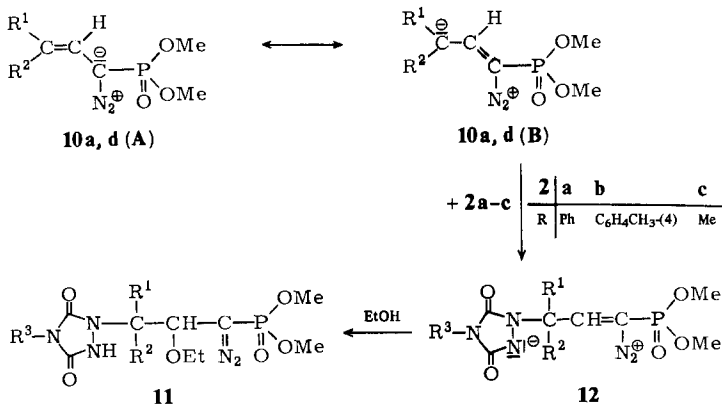


Zur Synthese sei lediglich vermerkt, daß 9d *anti*-Konfiguration an der C/N-Doppelbindung besitzt. Dies ergibt sich einmal aus dem Auftreten einer recht intensiven NH-Absorption, die im IR-Spektrum des *cis*-Isomeren fehlen sollte<sup>8)</sup>, sowie zum anderen aus der konzentrationsabhängigen chemischen Verschiebung der NH-Gruppe des *trans*-Isomeren von  $\delta = 11.33$  (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO, 20proz. Lösung) um ca. 0.6 ppm zu höherem Feld bei zunehmender Verdünnung<sup>8)</sup>.

## Reaktionen unter Erhaltung des Diazostickstoffs (11, 15)

Setzt man die ungesättigten Diazoverbindungen **10a** und **d** in Dichlormethan/Ethanol bei Raumtemperatur mit den Triazoldionen **2a–c** um, so lassen sich die (1-Diazo-2-ethoxy-3-triazolidinyl)butylphosphonate **11a–e** (83–97%) isolieren; in diese ist also unter Aufhebung der Doppelbindung sowohl **2** als auch Ethanol eingebaut.

Geht man davon aus, daß die eingesetzten Diazoverbindungen nicht nur als 1,3-, sondern auch als 1,5-Dipole [**10(A)** bzw. **10(B)**] reagieren können und berücksichtigt man, daß diese gegenüber Ethanol stabil sind, so läßt sich folgender Reaktionsablauf annehmen: Angriff der Elektrophile **2** an der 3-Position der Kohlenstoffkette führt zu den Diazoniumtriazolidinid-Zwischenstufen **12**, die dann Ethanol zu **11** addieren. Der letzte Reaktionsschritt ist verständlich, wenn man den Alkendiazoniumsalz-Charakter von **12** berücksichtigt. Nucleophile – hier Ethanol – greifen Verbindungen dieses Typs, wie wohlbekannt ist, am  $\beta$ -Kohlenstoff zur  $N_2^+$ -Gruppe an<sup>9)</sup>.

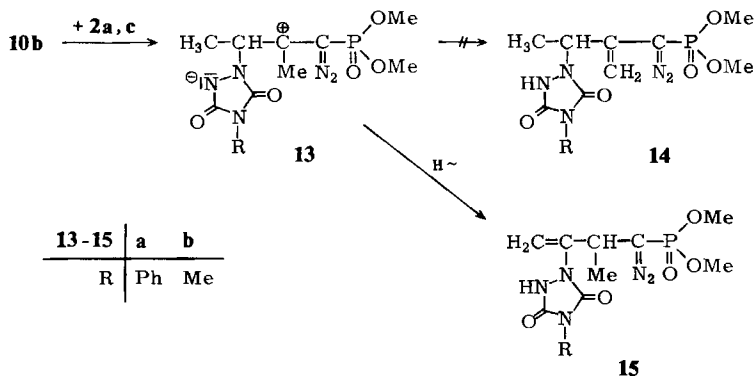


11, 12	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	Me	Me	Ph
b	Me	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)
c	Me	Me	Me
d	Me	H	Ph
e	Me	H	Me

Die noch intakte Diazogruppe von **11a–e** läßt sich unschwer IR-spektroskopisch an der Valenzschwingung (2091–2101  $\text{cm}^{-1}$ ) erkennen; NH-Absorptionen treten sowohl in den IR- (KBr, 3440–3460  $\text{cm}^{-1}$ ) als auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 8.00–8.98). Daß die Phosphonester-Methylgruppen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) als doppelte Dubletts erscheinen, beruht sowohl auf der P-Kopplung als auch auf der Bildung eines chiralen Kohlenstoffs an C-2. Das gleiche chirale C-Atom zeichnet auch für das Auftreten der Ethoxygruppe als ABX<sub>3</sub>-System verantwortlich (s. Exp. Teil).

Die für **11a**, **d** und **e** gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) sind ebenfalls im Einklang mit der Konstitution der Reaktionsprodukte. Der Diazokohlenstoff (C-1) tritt bei höchstem Feld in Resonanz und zeigt die erwartete große P-Kopplung ( $\delta = 41.4\text{--}42.0$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 231.4\text{--}232.4$  Hz). Es folgen C-3 ( $\delta = 55.2\text{--}66.9$ ), das dieses Phänomen nicht mehr zeigt, sowie schließlich C-2, dessen Signal eine kleine Aufspaltung durch den Phosphor aufweist ( $\delta = 77.0\text{--}78.7$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.0\text{--}12.7$  Hz). Untrügliches Indiz für die korrekte Signalzuordnung von C-2 ist die im protonengekoppelten Spektrum auftretende Aufspaltung durch den tertiären Wasserstoff.

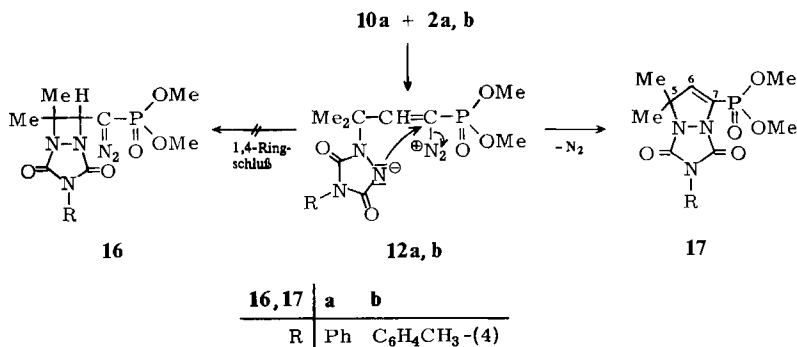
Auch die Diazoverbindung **10b** reagiert mit den Triazolidionen **2a** und **c** in Dichlormethan unter Addition; es entstehen die (1-Diazo-3-triazolidinyl)-3-butenylphosphonate **15a** und **b** (82 bzw. 79%). Wie im vorhergehenden Experiment darf man auch hier davon ausgehen, daß das Elektrophil am olefinischen C-3 unter Betainbildung (**13**) angreift. 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffs zum positiven Kohlenstoff sowie Deprotonierung der endständigen Methylgruppe durch den Triazolidinrest führen zur Produktbildung. Denkbar wäre auch die Deprotonierung der 2-Methylgruppe von **13** zu den Isomeren **14**, die schließlich nach allen bisherigen Erfahrungen<sup>6,7)</sup> rasche 1,5-Cyclisierung zu Pyrazolen eingehen sollten. Das trifft aber auf die Reaktionsprodukte nicht zu.



In den IR-Spektren (KBr) zeigen **15a** und **b** wieder charakteristische Diazovalenzschwingungen ( $2090$  bzw.  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) und NH-Absorptionen ( $3470$  bzw.  $3460\text{ cm}^{-1}$ ). Wie bei **11** ist auch hier die Phosphonestergruppe prochiral, was sich in der verschiedenen chemischen Verschiebung beider Methoxyreste äußert (s. Exp. Teil); ein Chiralitätszentrum an C-3, wie es **14** besitzt, sollte sich nicht mehr auf diese auswirken. Daß bei der Reaktion von **10b** mit **2a** und **c** eine Umwandlung einer Methyl- in eine Methylengruppe stattfindet, wird ebenfalls durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegt ( $\delta = 5.17\text{--}5.35$ ). Ausschlaggebend für die Konstitutionsentscheidung zugunsten von **15** ist das für **15a** gemessene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): In diesem tritt C-2 bei  $\delta = 54.4$  mit  $^2J_{\text{C,P}} = 6.3$  Hz in Resonanz, während C-3 keine Phosphorkopplung mehr zeigt; dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem von **11**.

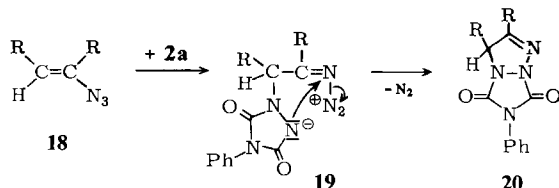
## Reaktionen unter Verlust des Diazostickstoffs (17, 23, 24)

Wie zuvor dargelegt wurde, lassen sich Vinylldiazoverbindungen (**10**) mit Triazoldionen (**2**) in Gegenwart von Ethanol unter Addition beider Reaktionspartner zu **11** umsetzen. Führt man die Reaktion von **10a** mit **2a** und **b** in Dichlormethan – aber in Abwesenheit von Ethanol – bei Raumtemperatur aus, so geht der ursprüngliche Diazostickstoff unter Bildung der Heterobicyclen **17a** und **b** verloren. Nimmt man für beide Reaktionen die gleiche Betainzwischenstufe **12** an, so unterbleibt der durchaus denkbare Ringschluß **12** → **16** vermutlich aus Ringspannungsgründen vollständig. An seine Stelle tritt die von **12** ausgehende nucleophile Stickstoffverdrängung unter Bildung von **17**.



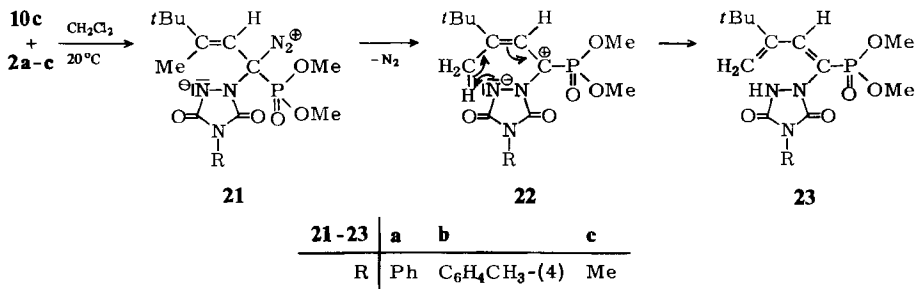
Sowohl die elementaranalytischen als auch die IR-spektroskopischen Daten (Fehlen der Diazovalenzschwingung) geben eindeutig den Stickstoffverlust zu erkennen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO) von **17a** lassen sich die beiden olefinischen Kohlenstoffe aufgrund der Größe der Phosphorkopplung zweifelsfrei zuordnen [C-7: δ = 123.9 (<sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 217.2 Hz), C-6: δ = 134.9 (<sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.6 Hz)]. Das Signal des sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffs des gleichen Ringes tritt bei δ = 67.7 auf und ist noch mit 6.4 Hz durch Phosphorkopplung aufgespalten (weitere spektroskopische Daten s. Exp. Teil).

Einer durchaus vergleichbaren Reaktionsfolge begegnet man bei der Umsetzung von Vinylaziden **18** mit dem Triazoldion **2a**<sup>(10)</sup>: Auch hier nimmt man einen Angriff des Elektrophils an dem zur funktionellen Gruppe β-ständigen Kohlenstoff an, der zum Betain **19** führt. Von diesem geht dann die unter N<sub>2</sub>-Verlust verlaufende Ringschlußreaktion zu **20** aus.



Wie eingangs dargelegt, besitzen Vinylldiazoverbindungen auch 1,5-dipolaren Charakter gemäß **10(B)**, der für den Primärangriff der Triazoldione am 3-Koh-

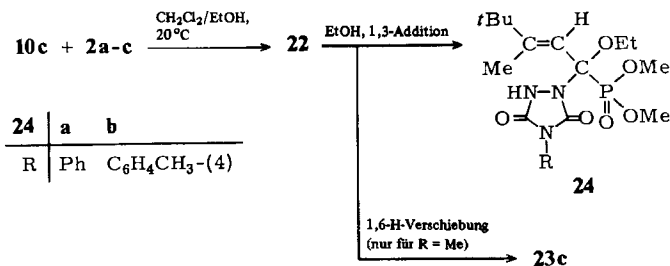
lenstoff verantwortlich ist. Substituiert man nun diesen mit einem *t*Bu-Rest, so läßt sich aus allgemeinen sterischen Gründen die Reaktion an den Diazokohlenstoff umlenken. Setzt man **10c** in Dichlormethan bei 20°C mit **2a–c** um, so entstehen die 1,3-Butadienylurazole **23a–c** (83–88%). Die Schlüsselrolle bei der Interpretation des Ergebnisses kommt den Azomethinimin-Dipolen **22** zu; im Gegensatz zu phenylsubstituierten Dipolen des gleichen Typs<sup>2,3)</sup> sind sie nicht faßbar. Sie entstehen aus den Diazoniumtriazolidiniden **21** durch Stickstoffverlust und stabilisieren sich durch 1,6-H-Verschiebung zu den Urazolen **23**.



In den IR-Spektren (KBr) von **23a–c** findet man ausgeprägte Absorptionen im NH- (3500–3460 cm<sup>-1</sup>) und Doppelbindungsbereich (1597–1630 cm<sup>-1</sup>). Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) entnimmt man zunächst das Verschwinden eines Methylsignals, an dessen Stelle zwei Einprotonen-Multipletts im olefinischen Bereich ( $\delta = 5.24\text{--}5.31$  bzw.  $\delta = 5.35\text{--}5.53$ ) treten. Der olefinische Methin-Wasserstoff tritt bei deutlich tieferem Feld in Resonanz und weist sowohl Phosphorkopplung als auch Fernkopplung mit dem olefinischen Methylen-Wasserstoff auf ( $\delta = 7.30\text{--}7.40$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$  Hz). Die Größe der P-Kopplung zeigt an, daß beide koppelnden Kerne *cis*-Anordnung besitzen<sup>11)</sup>.

Die für **23a** und **c** gemessenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) lassen deutlich die 1,3-Dienstruktur der Urazolseitenkette erkennen. Bei höchstem Feld ( $\delta = 115.9$  bzw. 115.1) treten die Methylen-Kohlenstoffe in Resonanz; im protonengekoppelten Spektrum haben sie erwartungsgemäß Tripletstruktur. Bei tiefstem Feld erscheint C-3 ( $\delta = 151.2$  bzw. 151.3), dessen Zuordnung aufgrund der fehlenden Aufspaltung durch den Phosphor keine Probleme bereitet; C-1 ( $\delta = 124.4$  bzw. 124.3) zeigt die größte Phosphorkopplung ( $^1J_{\text{P,C}} = 211.8$  bzw. 211.6 Hz), aber auch das C-2-Signal ist noch aufgespalten ( $\delta = 150.8$  bzw. 150.7,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.8$  bzw. 14.5 Hz).

Einen untrüglichen Hinweis auf Dipol-Zwischenstufen bei den zuvor behandelten Reaktionen erhält man bei der Umsetzung von **10c** mit **2a** und **b** in Gegenwart von Ethanol unter sonst gleichen Bedingungen; die Zwischenstufen **22a** und **b** gehen mit dem Alkohol 1,3-Addition zu den Urazolen **24a** und **b** (85 bzw. 92%) ein (s. hierzu die eingangs erwähnte Reaktion **3**→**4**<sup>2,4)</sup>). Es überrascht, daß die Abfangreaktion im Falle von **10c** + **2c** erfolglos bleibt; die 1,6-H-Verschiebung **22c**→**23c** ist vermutlich so schnell, daß die Ethanolreaktion keine Chance hat.



Für die Konstitutionsabsicherung von **24a** und **b** ist die Entstehung eines Chiralitätszentrums an C-1 von entscheidender Bedeutung. Dieses zeichnet für die Diastereotopie sowohl der Methylenwasserstoffe der Ethoxygruppe als auch der Methoxysubstituenten des Phosphorylrestes verantwortlich, was sich eindeutig in den  $^1H$ -NMR-Spektren ( $CDCl_3$ ) beider Verbindungen ausdrückt: Die Methylenwasserstoffe erscheinen als AB-Teilspektren von  $ABX_3$ -Spinsystemen, die Methoxywasserstoffe in Form zweier Dubletts, die die übliche Phosphorkopplung aufweisen (s. Exp. Teil). Im Einklang hiermit treten die Methoxykohlenstoffe auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **24b** bei verschiedenem Feld in Resonanz ( $\delta = 54.5$  bzw.  $55.5$ ,  $^2J_{P,C} = 6.4$  Hz). Das Signal des chiralen Kohlenstoffs (C-1) ist aufgrund der Substitution mit elektronegativen Substituenten stark tieffeldverschoben und weist die erwartete große P-Kopplung auf ( $\delta = 93.7$ ,  $^1J_{P,C} = 202.3$  Hz). Auch die olefinischen Kohlenstoffe lassen sich eindeutig zuordnen; C-2 koppelt noch mit Phosphor und Wasserstoff ( $\delta = 112.2$ ,  $^2J_{P,C} = 4.4$ ,  $^1J_{C,H} = 162.2$  Hz), C-3 tritt als Singulett bei  $\delta = 151.1$  in Resonanz.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ C/min$ ). — IR-Spektren: Beckman IR 20-A. —  $^1H$ -NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). —  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240. — Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei.

**Ausgangsverbindungen:** Diazoverbindungen: **10a**<sup>6,7)</sup>, **10b**<sup>6,7)</sup>, **10c**<sup>6)</sup>. Triazoldione: **2a**<sup>12)</sup>, **2b**<sup>3)</sup>, **2c**<sup>13)</sup>.

(*1-Oxo-2-butenyl*)phosphonsäure-dimethylester (**8d**): Zu der Lösung von 2.09 g (20.00 mmol) Crotonoylchlorid (**7d**) in 40 ml Benzol tropft man innerhalb 30 min unter Rühren 2.61 g (21.00 mmol) Trimethylphosphit und dampft bei  $30^\circ C/20$  Torr ein. Ausb. 3.21 g (90%) gelbes, analysenreines Öl. — IR (Film): 1661, 1629, 1610, 1590 ( $C=O/C=C$ ), 1265 ( $P=O$ ),  $1050\text{ cm}^{-1}$  (POC). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.80$  (m, 3H,  $CH_3$ ), 3.80 (d,  $^3J_{P,H} = 12.0$  Hz, 6H,  $OCH_3$ ), 5.50–5.88 (m, 2H, Olefin-H).

$C_6H_{11}O_4P$  (178.1) Ber. C 40.46 H 6.23 Gef. C 40.2 H 6.13

*{1-[anti-(4-Methylphenylsulfonyl)hydrazono]-2-butenyl}phosphonsäure-dimethylester (9d)*: Aus 2.67 g (15.00 mmol) **8d** und 2.78 g (15.00 mmol) Tosylhydrazin in 75 ml Methanol/5 ml konz. Salzsäure erhält man nach 24 h Rühren bei Raumtemp. 3.90 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 198°C (aus *n*-Butanol). — IR (KBr): 3280 (NH, breit), 1355, 1180 (SO<sub>2</sub>), 1270, 1242 (P=O), 1060 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO 1:1, 20proz. Lösung): δ = 1.85 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Tolyl), 3.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.0 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.15–6.95 (m, 2H, Olefin-H), 7.56 (AA'BB'-System, 4 arom. H), 11.33 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PS (346.3) Ber. C 45.08 H 5.53 N 8.09 Gef. C 44.9 H 5.51 N 8.0

*(1-Diazo-2-butenyl)phosphonsäure-dimethylester (10d)*: Die Suspension von 3.46 g (10.00 mmol) **9d** und 1.28 g (12.00 mmol) Natriumcarbonat in 40 ml Wasser wird mit 100 ml Ether überschichtet und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Wasserphase wird mit 50 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 30°C/20 Torr eingedampft. Ausb. 1.24 g (66%) rotes, nicht kristallisierendes Öl. — IR (Film): 2085 (C=N<sub>2</sub>), 1645 (C=C), 1267 (P=O), 1054, 1025 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.0 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 5.20–5.45 (m, 2H, Olefin-H).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (190.1) Ber. C 37.90 H 5.83 N 14.73 Gef. C 38.2 H 5.94 N 14.2

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (1-Diazo-3-triazolidinylbutyl)phosphonsäure-dimethylester 11a–e*: Zu der Lösung von 10 mmol Diazoverbindung **10a** bzw. **d** in 60 ml Dichlormethan/Ethanol (5:1) tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 10 mmol **2** in 70 ml Dichlormethan so, daß ein Überschuß (erkenntlich an der roten Farbe) vermieden wird. Eindampfen bei 30°C/20 Torr und Umkristallisieren des Rückstandes aus Essigsäure-ethylester liefert die gelben Diazoverbindungen **11a–e**.

*[1-Diazo-2-ethoxy-3-methyl-3-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)butyl]phosphonsäure-dimethylester (11a)*: Ausb. 3.65 g (86%), Schmp. 130°C. — IR (KBr): 3450 (NH, breit), 2093 (C=N<sub>2</sub>), 1710, 1778 (C=O), 1596 (C=C), 1497 (NPh), 1416 (OC–N), 1216 (P=O), 1032, 1056 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.62, 1.63 (jeweils s, jeweils 3H, CH<sub>3</sub>), 3.55, 3.80 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>2</sup>J<sub>A,B</sub> = 9.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.80, 3.81 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.6 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.2 Hz, 1H, 2-H), 7.29–7.55 (m, 5 arom. H), 8.98 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.1, 22.3 (CH<sub>3</sub>), 41.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 232.0 Hz, C=N<sub>2</sub>), 53.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.8 Hz, OCH<sub>3</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 66.9 (C-3), 78.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.7 Hz, C-2), 126.1–131.8 (Aromaten-C), 153.0, 153.9 (CO).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P (425.4) Ber. C 48.00 H 5.69 N 16.46 Gef. C 48.2 H 5.71 N 15.9

*[1-Diazo-2-ethoxy-3-methyl-3-[4-(4-methylphenyl)-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl]butyl]phosphonsäure-dimethylester (11b)*: Ausb. 3.80 g (85%), Schmp. 120°C. — IR (KBr): 3440 (NH, breit), 2091 (C=N<sub>2</sub>), 1714, 1776 (C=O), 1512 (NAr<sub>yl</sub>), 1428 (OC–N), 1215 (P=O), 1028, 1056 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59, 1.60 (jeweils s, jeweils 3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Tolyl), 3.55, 3.80 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>2</sup>J<sub>A,B</sub> = 9.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.80, 3.81 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.6 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.2 Hz, 1H, 2-H), 7.31 (AA'BB'-System, 4 arom. H), 8.80 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P (439.4) Ber. C 49.20 H 5.96 N 15.94 Gef. C 49.2 H 5.83 N 15.6

*[1-Diazo-2-ethoxy-3-methyl-3-(4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl)butyl]phosphonsäure-dimethylester (11c)*: Ausb. 3.02 g (83%), Schmp. 87°C. — IR (KBr): 3455 (NH, breit),



2093 (C=N<sub>2</sub>), 1706, 1775 (C=O), 1463 (NCH<sub>3</sub>), 1392 (OC-N), 1228 (P=O), 1030, 1049 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.53, 1.57 (jeweils s, jeweils 3H, CH<sub>3</sub>), 3.04 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.55, 3.80 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>2</sup>J<sub>A,B</sub> = 9.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.80, 3.81 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.6 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.2 Hz, 1H, 2-H), 8.79 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P (363.3) Ber. C 39.67 H 6.10 N 19.28 Gef. C 39.8 H 5.95 N 19.4

[1-Diazo-2-ethoxy-3-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)butyl]phosphonsäure-dimethylester (**11d**): Ausb. 3.95 g (96%), Zers.-P. 141°C. — IR (KBr): 3460 (NH, breit), 2093 (C=N<sub>2</sub>), 1710, 1771 (C=O), 1597 (C=C), 1495 (NPh), 1420 (OC-N), 1232 (P=O), 1025, 1051 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.54, 3.79 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>2</sup>J<sub>A,B</sub> = 9.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.82, 3.83 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.6 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.7 Hz, 1H, 2-H), 4.57 (dq, <sup>3</sup>J<sub>3-H,4-H</sub> = 6.9, <sup>3</sup>J<sub>2-H,3-H</sub> = 3.7 Hz, 1H, 3-H), 7.36–7.53 (m, 5 arom. H), 8.83 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.0 (CH<sub>3</sub> und OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 231.4 Hz, C=N<sub>2</sub>), 53.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.0 Hz, OCH<sub>3</sub>), 56.1 (C-3), 65.3 (OCH<sub>2</sub>), 77.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 6.0 Hz, C-2), 125.6–131.6 (Aromaten-C), 153.6, 153.7 (CO).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P (411.4) Ber. C 46.72 H 5.39 N 17.02 Gef. C 46.5 H 5.38 N 16.9

[1-Diazo-2-ethoxy-3-(4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl)butyl]phosphonsäure-dimethylester (**11e**): Ausb. 3.39 g (97%), Zers.-P. 125°C. — IR (KBr): 3453 (NH, breit), 2101 (C=N<sub>2</sub>), 1702, 1768 (C=O), 1476 (NCH<sub>3</sub>), 1398 (OC-N), 1237 (P=O), 1027, 1053, 1079 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.52, 3.94 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>2</sup>J<sub>A,B</sub> = 9.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.81, 3.82 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.6 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 9.2, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 1H, 2-H), 4.45 (dq, <sup>3</sup>J<sub>3-H,4-H</sub> = 6.4, <sup>3</sup>J<sub>2-H,3-H</sub> = 6.5 Hz, 1H, 3-H), 8.00 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 15.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25.2 (NCH<sub>3</sub>), 41.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 232.4 Hz, C=N<sub>2</sub>), 53.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.5 Hz, OCH<sub>3</sub>), 55.2 (C-3), 65.2 (OCH<sub>2</sub>), 77.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 9.7 Hz, C-2), 155.2, 155.5 (CO).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P (349.3) Ber. C 37.83 H 5.77 N 20.05 Gef. C 37.8 H 5.65 N 19.5

[1-Diazo-2-methyl-3-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-3-butenyl]phosphonsäure-dimethylester (**15a**): Zu der Lösung von 2.04 g (10.00 mmol) **10b** in 50 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 1.75 g (10.00 mmol) **2a** in 70 ml Dichlormethan, wobei die Farbe des letzteren verschwindet. Eindampfen bei 30°C/20 Torr und Umkristallisieren des Rückstandes aus Essigsäure-ethylester liefert 3.11 g (82%) gelbe Nadeln vom Schmp. 105°C. — IR (KBr): 3470 (NH, breit), 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1710, 1785 (C=O), 1510 (NPh), 1435 (OC-N), 1232, 1270, 1290 (P=O), 1030 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.81, 3.83 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.7 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.82 (dq, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1H, 2-H), 5.25, 5.35 (jeweils s, breit, jeweils 1H, 4-H), 7.28–7.57 (m, 5 arom. H), 8.15 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8 (CH<sub>3</sub>), 40.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 230.0 Hz, C=N<sub>2</sub>), 53.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.0 Hz, OCH<sub>3</sub>), 54.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 6.3 Hz, C-2), 113.6 (C-4), 124.5 (C-3), 126.9–132.5 (Aromaten-C), 153.3, 154.4 (CO).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>P (379.3) Ber. C 47.50 H 4.78 N 18.46 Gef. C 47.7 H 4.79 N 18.2

[1-Diazo-2-methyl-3-(4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl)-3-butenyl]phosphonsäure-dimethylester (**15b**): Aus 2.04 g (10.00 mmol) **10b** in 50 ml Dichlormethan 1.13 g (10.00

mmol) **2c** in 70 ml Dichlormethan erhält man analog **15a** 2.51 g (79%) **15b** als gelbe Nadeln vom Schmp. 107°C. — IR (KBr): 3460 (NH, breit), 2100 (C=N<sub>2</sub>), 1705, 1790 (C=O), 1470 (NCH<sub>3</sub>), 1395 (OC—N), 1240, 1265, 1296 (P=O), 1020 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.80, 3.81 (jeweils d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.7 Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.73 (dq, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1H, 2-H), 5.17, 5.32 (jeweils s, breit, jeweils 1H, 4-H), 8.03 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deutrieren mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>P (317.2) Ber. C 37.86 H 5.08 N 22.08 Gef. C 38.1 H 5.06 N 21.9

{2,3-Dihydro-5,5-dimethyl-1,3-dioxo-2-phenyl-1H,5H-pyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-7-yl}-phosphonsäure-dimethylester (**17a**): Zu der Lösung von 2.04 g (10.00 mmol) **10a** in 50 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 1.75 g (10.00 mmol) **2a** in 70 ml Dichlormethan, wobei die Farbe des letzteren verschwindet. Eindampfen bei 30°C/20 Torr und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol/Ether liefert 3.23 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 153°C. — IR (KBr): 1722, 1775 (C=O), 1610 (C=C), 1506 (NPh), 1420 (OC—N), 1276 (P=O), 1044 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.5 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.2 Hz, 1H, 6-H), 7.36–7.55 (m, 5 arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 25.3 (CH<sub>3</sub>), 53.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.5 Hz, OCH<sub>3</sub>), 67.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 6.4 Hz, C-5), 123.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 217.2 Hz, C-7), 126.7–131.5 (Aromaten-C), 134.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.6 Hz, C-6), 146.9, 149.6 (CO).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P (351.3) Ber. C 51.29 H 5.16 N 11.96 Gef. C 50.8 H 5.12 N 12.0

{2,3-Dihydro-5,5-dimethyl-2-(4-methylphenyl)-1,3-dioxo-1H,5H-pyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-7-yl}phosphonsäure-dimethylester (**17b**): Aus 2.04 g (10.00 mmol) **10a** in 50 ml Dichlormethan und 1.89 g (10.00 mmol) **2b** in 70 ml Dichlormethan erhält man analog **17a** 3.21 g (88%) **17b** als farblose Kristalle vom Schmp. 127°C. — IR (KBr): 1720, 1781 (C=O), 1605 (C=C), 1520 (NAr<sub>yl</sub>), 1410 (OC—N), 1284 (P=O), 1044 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Tolyl), 3.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.5 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.2 Hz, 1H, 6-H), 7.37 (AA'BB'-System, 4 arom. H).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P (365.3) Ber. C 52.60 H 5.52 N 11.50 Gef. C 52.4 H 5.42 N 11.4

[1-(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-4,4-dimethyl-3-methylen-1-pentenyl]phosphonsäure-dimethylester (**23a**): Zu der Lösung von 2.46 g (10.00 mmol) **10c** in 40 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 1.75 g (10.00 mmol) **2a** in 60 ml Dichlormethan, wobei Entfärbung und Gasentwicklung zu beobachten ist. Eindampfen bei 30°C/20 Torr liefert ein blaßgelbes Öl, das in Ether (Anreiben) kristallisiert. Ausb. 3.26 g (83%), analysenreine, farblose Kristalle vom Schmp. 168°C. — IR (KBr): 3460 (NH, breit), 1715, 1769 (C=O), 1597, 1617 (C=C), 1500 (NPh), 1414 (OC—N), 1222 (P=O), 1021 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.16 (s, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 3.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.3 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 5.31, 5.53 (jeweils dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, jeweils 1H, =CH<sub>2</sub>), 7.37 (dt, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 13.9, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.40–7.54 (m, 5 arom. H), 8.65 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deutrieren mit D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.3 (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C, 35.6 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 53.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.1 Hz, OCH<sub>3</sub>), 115.2 (=CH<sub>2</sub>), 124.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 211.8 Hz, C-1), 126.0–131.6 (Aromaten-C), 150.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 13.8 Hz, C-2), 151.2 (C-3), 151.9, 153.7 (CO).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P (393.4) Ber. C 54.96 H 6.15 N 10.68 Gef. C 54.7 H 6.08 N 10.6

{4,4-Dimethyl-3-methylen-1-[4-(4-methylphenyl)-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl]-1-pentenyl}phosphonsäure-dimethylester (**23b**): Aus 2.46 g (10.00 mmol) **10c** in 40 ml Dichlormethan und 1.89 g (10.00 mmol) **2b** in 60 ml Dichlormethan analog **23a**; Ausb. 3.50 g (86%), farblose Kristalle vom Schmp. 125°C. — IR (KBr): 3500 (NH, breit), 1721, 1786 (C=O), 1630 (C=C),

1521 (NAryl), 1430 (OC—N), 1232 (P=O), 1020  $\text{cm}^{-1}$  (POC). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.11 (s, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -Tolyl), 3.79 (d,  $^3J_{\text{P,H}}$  = 11.3 Hz, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.24, 5.35 (jeweils dd,  $^2J_{\text{H,H}}$  =  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, jeweils 1H, =CH<sub>2</sub>), 7.28 (AA'BB'-System, 4 arom. H), 7.40 (dt,  $^3J_{\text{P,H}}$  = 13.9,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, 1H, 2-H), 8.45 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deutieren mit  $\text{D}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}$  (407.4) Ber. C 56.01 H 6.43 N 10.31 Gef. C 56.2 H 6.68 N 9.7

[4,4-Dimethyl-1-(4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl)-3-methylen-1-pentenyl]phosphorsäure-dimethylester (**23c**)

a) In Dichlormethan: Aus 2.46 g (10.00 mmol) **10c** in 40 ml Dichlormethan und 1.13 g (10.00 mmol) **2c** in 60 ml Dichlormethan analog **23a**; Ausb. 2.92 g (88%), farblose Kristalle vom Schmp. 124°C. — IR (KBr): 3460 (NH, breit), 1704, 1773 (C=O), 1620 (C=C), 1466 ( $\text{NCH}_3$ ), 1401 (OC—N), 1222 (P=O), 1032  $\text{cm}^{-1}$  (POC). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 1.14 (s, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 3.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.72 (d,  $^3J_{\text{P,H}}$  = 11.3 Hz, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.25, 5.45 (jeweils dd,  $^2J_{\text{H,H}}$  =  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, jeweils 1H, =CH<sub>2</sub>), 7.30 (dt,  $^3J_{\text{P,H}}$  = 13.9,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, 1H, 2-H), 8.55 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deutieren mit  $\text{D}_2\text{O}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.3 ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 35.6 ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 53.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.5 Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 115.1 (=CH<sub>2</sub>), 124.3 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 211.6 Hz, C-1), 150.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 14.5 Hz, C-2), 151.3 (C-3), 153.0, 155.3 (CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}$  (331.3) Ber. C 47.13 H 6.69 N 12.68 Gef. C 46.9 H 6.48 N 12.7

b) In Dichlormethan/Ethanol: Zu der Lösung von 2.46 g (10.00 mmol) **10c** in 60 ml Dichlormethan/Ethanol (5:1) tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 1.13 g (10.00 mmol) **2c** in 50 ml Dichlormethan, wobei Entfärbung und Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Zutropfgeschwindigkeit von **2c** ist so zu regulieren, daß ein Triazoldion-Überschuß vermieden wird. Eindampfen bei 30°C/20 Torr liefert ein hellgelbes Öl, das in wenig Ether (Anreiben) kristallisiert. Ausb. 2.36 g (71%) **23c** als farblose Kristalle vom Schmp. 124°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) erhaltenen Probe.

[1-Ethoxy-3,4,4-trimethyl-1-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-2-pentenyl]phosphorsäure-dimethylester (**24a**): Zu der Lösung von 2.46 g (10.00 mmol) **10c** in 60 ml Dichlormethan/Ethanol (5:1) tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 1.75 g (10.00 mmol) **2a** in 50 ml Dichlormethan, wobei Entfärbung und Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Zutropfgeschwindigkeit von **2a** ist so zu regulieren, daß ein Triazoldion-Überschuß vermieden wird. Eindampfen bei 30°C/20 Torr liefert ein hellgelbes Öl, das in wenig Ether (Anreiben) kristallisiert. Ausb. 3.73 g (85%), farblose Kristalle vom Schmp. 131°C. — IR (KBr): 3440 (NH, breit), 1706, 1763 (C=O), 1640 (C=C), 1500 (NPh), 1429 (OC—N), 1263 (P=O), 1020  $\text{cm}^{-1}$  (POC). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.12 (s, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 1.29 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.89 (dd,  $^5J_{\text{P,H}}$  = 4.6,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.30, 3.64 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0,  $^2J_{\text{A,B}}$  = 7.7 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83, 3.93 (jeweils d,  $^3J_{\text{P,H}}$  = 10.5 Hz, jeweils 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.13 (dd,  $^3J_{\text{P,H}}$  = 6.3,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.29–7.50 (m, 5 arom. H), 9.10 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deutieren mit  $\text{D}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}$  (439.5) Ber. C 54.66 H 6.88 N 9.56 Gef. C 54.7 H 6.83 N 9.6

{1-Ethoxy-3,4,4-trimethyl-1-[4-(4-methylphenyl)-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl]-2-pentenyl}phosphorsäure-dimethylester (**24b**): Aus 2.46 g (10.00 mmol) **10c** in Dichlormethan (50 ml)/Ethanol (10 ml) und 1.89 g (10.00 mmol) **2b** in 50 ml Dichlormethan analog **24a**; Ausb. 4.17 g (92%), farblose Kristalle vom Schmp. 145°C. — IR (KBr): 3442 (NH, breit), 1706, 1768 (C=O), 1645 (C=C), 1514 (NAryl), 1440 (OC—N), 1258 (P=O), 1019  $\text{cm}^{-1}$  (POC). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.12 (s, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 1.27 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 3H,

OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (dd,  $^5J_{P,H} = 4.6$ ,  $^4J_{H,H} = 1.0$  Hz, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Tolyl), 3.30, 3.66 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems,  $^3J_{H,H} = 7.0$ ,  $^2J_{A,B} = 7.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.83, 3.93 (jeweils d,  $^3J_{P,H} = 10.5$  Hz, jeweils 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.12 (dd,  $^3J_{P,H} = 6.3$ ,  $^4J_{H,H} = 1.0$  Hz, 1H, 2-H), 7.30 (AA'BB'-System, 4 arom. H), 9.17 (breit, 1H, NH, verschwindet beim Deutieren mit D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.2$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.5 (3-CH<sub>3</sub>), 21.2 (H<sub>3</sub>C-Tolyl), 29.1 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 37.9 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 54.5, 55.5 (jeweils d,  $^2J_{C,P} = 6.4$  Hz, OCH<sub>3</sub>), 59.6 (OCH<sub>2</sub>), 93.7 (d,  $^1J_{C,P} = 202.3$  Hz, C-1), 112.2 (d,  $^2J_{C,P} = 4.4$ ,  $^1J_{C,H} = 162.2$  Hz, C-2), 126.2–138.5 (Aromaten-C), 151.1 (C-3), 151.6, 152.4 (CO).

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P (453.5) Ber. C 55.62 H 7.11 N 9.27 Gef. C 55.5 H 7.08 N 9.2

- <sup>1)</sup> LIX. Mitteil.: H. Heydt, Ph. Eisenbarth, K. Feith, K. Urgast, G. Maas und M. Regitz, *Isr. J. Chem.* **1985** (im Druck).
- <sup>2)</sup> W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2535 (1981).
- <sup>3)</sup> W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, *Chem. Ber.* **118**, 28 (1985).
- <sup>4)</sup> W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, *Tetrahedron* **41** (1985), im Druck.
- <sup>5)</sup> Hier ist auch die Reaktion von 7-(Diazomethyl)-1,3,5-cycloheptatrienen mit **2** einzuordnen, die ausschließlich zu Cycloaddukten führt, die sich von den isomeren 7-(Diazomethyl)norcaradienen ableiten: W. Bethäuser, B. Weber, H. Heydt und M. Regitz, *Chem. Ber.* **118**, 1315 (1985).
- <sup>6)</sup> R. S. Marmor und D. Seyferth, *J. Org. Chem.* **36**, 128 (1971).
- <sup>7)</sup> W. Welter, A. Hartmann und M. Regitz, *Chem. Ber.* **111**, 3068 (1978).
- <sup>8)</sup> Zur Konfigurationszuordnung s. M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **101**, 3734 (1968).
- <sup>9)</sup> Zusammenfassung s. K. Bott, *Angew. Chem.* **91**, 279 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 259 (1979).
- <sup>10)</sup> A. Hassner, D. Tang und J. Keogh, *J. Org. Chem.* **41**, 2102 (1979).
- <sup>11)</sup> Die entsprechende *trans*-Kopplung sollte 40–70 Hz betragen; s. hierzu T. Clerc und E. Pretsch, *Kernresonanzspektroskopie*, 2. Aufl., S. 113, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1973.
- <sup>12)</sup> H. Wamhoff und K. Wald, *Org. Prep. Proced. Int.* **7**, 251 (1975).
- <sup>13)</sup> R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, *Org. Synth.* **51**, 121 (1971).

[286/84]