

Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 19<sup>1)</sup>

# 1,2,4-Diazaphosphole durch [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoverbindungen an ein stabiles Phosphaalkin

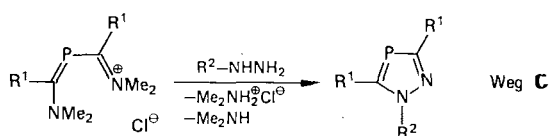
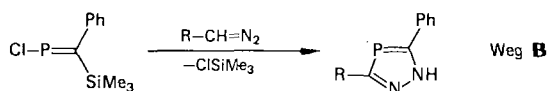
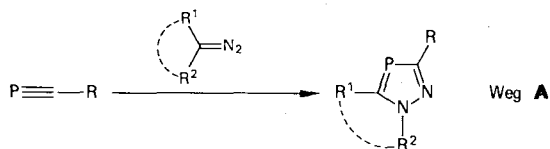
Wolfgang Rösch, Udo Hees und Manfred Regitz\*

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

Eingegangen am 3. April 1987

Diazomethyl-Verbindungen (2a–h) addieren sich regiospezifisch an das Phosphaalkin 1 zu den Addukten 3, die durch spontane H-Verschiebung zu den 1,2,4-Diazaphospholen 4a–h isomerisieren. Nur bei der Reaktion 2i + 1 wird die H-Verschiebung zugunsten einer Trimethylsilyl-Wanderung ( $\rightarrow$ 6i) unterdrückt. Auch bei der Addition von  $\alpha$ -Diazoketonen 7a–e an 1 lassen sich Primärprodukte 8 nicht isolieren, da sie durch schnelle Acylverschiebung zu *N*-akzeptorsubstituierten Diazaphospholen (9a–e) isomerisieren. Im Fall von 7a–c kann daneben Isomerenbildung (11a–c) nachgewiesen werden. Die entsprechende Reaktionsfolge des Phosphaalkins 1 mit cyclischen  $\alpha$ -Diazoketonen (12, 14, 16, 18) macht anellierte Vertreter des gleichen Strukturtyps (13, 15, 17, 19) leicht zugänglich. Phosphorylgruppen-Wanderungen sind für die Bildung phosphorylierter 1,2,4-Diazaphosphole (24a–c) bei der Reaktion 1 + 20a–c verantwortlich. *N*-Acyl- und -Phosphorylgruppen der umgelagerten Cycloaddukte unterliegen leicht der Solvolyse (9a–e  $\rightarrow$  4b, c, j, k; 24a–c  $\rightarrow$  4b, c; 13  $\rightarrow$  25).

Phosphole mit  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor spielen eine erhebliche Rolle bei der Entwicklung der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen. Zahlreiche Vertreter dieser Heterocyclen sind bekannt geworden, in denen ein oder mehrere Ringkohlenstoffe durch Stickstoff ersetzt werden können<sup>2,3)</sup>. Unbekannt blieben bis vor kurzem 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole, die dann aber gleichzeitig und unabhängig voneinander in mehreren Arbeitskreisen synthetisiert wurden.



Bei Weg A macht man sich die Cycloadditionsfreudigkeit der P/C-Dreifachbindung zunutze und addiert Diazoverbindungen, die mindestens eine wanderungsfähige Gruppe besitzen, an diese<sup>4)</sup>. Re-

**Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 19<sup>1)</sup>. – 1,2,4-Diazaphospholes by [3 + 2] Cycloaddition of Diazo Compounds onto a Stable Phosphaalkyne**

Diazomethyl compounds (2a–h) add regiospecifically onto the phosphaalkyne 1 to the adducts 3 which isomerize by spontaneous H-shift to the 1,2,4-diazaphospholes 4a–h. Only at the reaction 2i + 1 the H-shift is suppressed in favour of a trimethylsilyl migration ( $\rightarrow$ 6i). Also at the addition of  $\alpha$ -diazo ketones 7a–e onto 1 the primary adducts 8 cannot be isolated as they isomerize by fast acyl-shift to *N*-acceptor-substituted diazaphospholes (9a–e). In the case of 7a–c parallel to that formation of isomers (11a–c) can be demonstrated. The corresponding reaction sequence of the phosphaalkyne 1 with cyclic  $\alpha$ -diazo ketones (12, 14, 16, 18) makes easily accessible annelated representatives of the same structural type (13, 15, 17, 19). Phosphoryl group migrations are responsible for the formation of phosphorylated 1,2,4-diazaphospholes (24–c) at the reaction 1 + 20a–c. *N*-Acyl and -phosphoryl groups of the rearranged cycloadducts are easily solvolysed (9a–e  $\rightarrow$  4b, c, j, k; 24a–c  $\rightarrow$  4b, c; 13  $\rightarrow$  25).

aktionen dieses Typs sind mittlerweile zur chemischen Charakterisierung neuer Phosphaalkine herangezogen worden<sup>5,6)</sup>. Grundlage von Weg B ist die Cycloaddition von Diazomethyl-Verbindungen an Chlor[ $\alpha$ -(trimethylsilyl)benzyliden]phosphan. Ihr folgt die Aromatisierung primär entstandener 1,2,4-Diazaphospholine unter  $\beta$ -Eliminierung von Chlortrimethylsilan<sup>7)</sup>. Dieses Prinzip ist mittlerweile bezüglich der Substituenten am Phosphaalkin variiert worden<sup>5,8,9)</sup>. Schließlich eröffnet die Kondensation von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden mit Hydrazinen einen breiten Zugang in die Reihe der 1,2,4-Diazaphosphole (Weg C)<sup>10)</sup>. Abgerundet wird das Synthespektrum durch die Umwandlung von 1,3,4-Oxadiazoliumsalzen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in die Titelsubstanzen<sup>11)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals umfassend über die [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoverbindungen an das stabile Phosphaalkin 1 sowie über die sich anschließenden Substituentenverschiebungen berichtet.

## Syntheseoptimierung für das Phosphaalkin 1

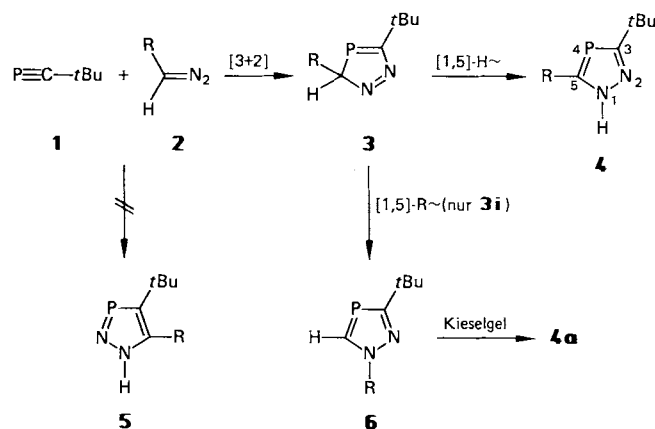
Zu Beginn unserer Arbeiten über das Synthesepotential der Phosphaalkine gab es nur einen, bei Raumtemperatur stabilen Vertreter dieser Stoffklasse nämlich 1<sup>12)</sup>, das auch im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Es wird durch Natriumhydroxid-katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]-(trimethylsilyl)phosphan<sup>13)</sup> in Diglyme bei 20°C erhalten<sup>12)</sup>. Bei Versuchen, die Anwendungsbreite dieser Methode zu er-

weitern, fanden wir, daß die Eliminierung nur dann optimal abläuft, wenn man sie solvolysfrei an Natriumhydroxid bei Temperaturen im Bereich von 120–160°C ausführt<sup>6,14</sup>. Nach dieser Variante wird auch **1** in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

### Cycloaddition mit Diazomethyl-Verbindungen (2)

Setzt man **1** bei 0 bis 20°C mit Diazomethan (**2a**) in Pentan bzw. den monosubstituierten Derivaten **2b–h** in Ether um, so erhält man die kristallinen 1,2,4-Diazaphosphole **4a–h** (76–93%); Akzeptorsubstituenten wie in **2e–h** verlängern die Reaktionszeit wesentlich. Primär gebildete 3-H-1,2,4-Diazaphosphole (**3a–h**) lagern sich also bereits unter den milden Reaktionsbedingungen durch [1,5]-H-Verschiebung in die aromatischen Isomeren um.

Führt man die Umsetzung **1** + **2f** in Deuteriochloroform bei –10°C aus und kontrolliert ihren Ablauf NMR-spektroskopisch, so läßt sich **3f** eindeutig nachweisen: Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal erscheint bei  $\delta = 223.7$  (zum Vergleich **4f**:  $\delta = 97.6$ ) und liegt damit im typischen Bereich der Phosphaalkene<sup>15</sup>. Ferner findet man das 3-H-Signal bei  $\delta = 3.50$  mit einer P-Kopplung von 8.1 Hz. Läßt man erwärmen, so findet die bereits erwähnte Isomerisierung zu **4f** statt<sup>16</sup>.



1-6	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	H	Me	Ph	<i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	PhCO	Ph <sub>2</sub> PO	Me <sub>3</sub> Si

Die Cycloaddition **1** + **2** verläuft regiospezifisch zu **3** bzw. **4**; es gibt keine Anzeichen für die gleichzeitige Bildung von **5**. Für Isomere dieser Konstitution würde man wegen der unmittelbaren Nachbarschaft von Stickstoff und Phosphor eine <sup>31</sup>P-Resonanz bei viel tieferem Feld erwarten (s. unten). Der Elektronegativitätsunterschied nach Pauling für Phosphor und Kohlenstoff (2.1 bzw. 2.5) ist zwar nicht sonderlich groß, doch spricht alles für eine elektronische Reaktionskontrolle, mit der auch die sterischen Gegebenheiten im Einklang sind<sup>17</sup>.

Die 1,2,4-Diazaphosphole **4a–h** zeigen charakteristische NH-Signale in den IR- ( $\nu = 3220\text{--}3090\text{ cm}^{-1}$ ) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ( $\delta = 11.1\text{--}13.1$ ). Die chemische Verschiebung von 5-H in **4a** bei  $\delta = 8.61$  (<sup>2</sup>*J*<sub>P,H</sub> = 44.5 Hz) gibt einen deutlichen Hinweis auf die Aromatizität des

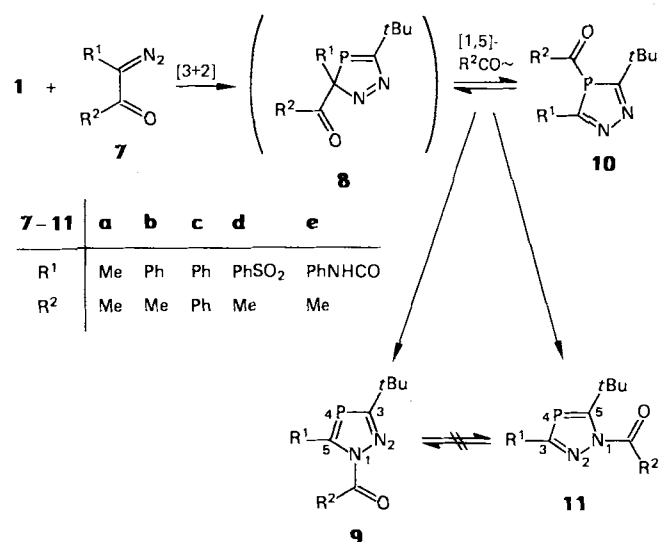
Heterocyclus<sup>18</sup>. Aus den für **4a–d** und **f** aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren entnimmt man Resonanzen für C-5 ( $\delta = 160.8\text{--}189.9$ ) und C-3 ( $\delta = 190.0\text{--}192.1$ ) mit vergleichbar großen <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub>-Kopplungen (55.0–61.5 Hz), die bei umgekehrter Dipolorientierung (**5**) völlig undenkbar wären. Auch die Lage der <sup>31</sup>P-Resonanzen von **4a–h** ( $\delta = 67.6\text{--}110.8$ ) wäre mit Isomeren der Konstitution **5** (erwartete Resonanzen bei  $\delta = 205$ <sup>19</sup>) nicht in Einklang zu bringen. Aus den <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der Cycloaddukte von **2a** an verschiedene Phosphaalkine weiß man schließlich, daß C-5 (<sup>1</sup>*J*<sub>C,H</sub>-Kopplung!) bei höherem Feld absorbiert als das alkylsubstituierte C-3<sup>6</sup>.

Eine spektroskopische Beobachtung an **4d** verdient noch hervorgehoben zu werden: In dessen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen sich beide *tert*-Butylgruppen (und auch die Ringkohlenstoffe, an die sie gebunden sind) als magnetisch äquivalent. Hieraus folgt zwingend, daß der Wasserstoff zumindest in Lösung eine „mittlere“ Position zwischen N-2 und N-1 einnehmen muß, was durch raschen Platzwechsel zwischen beiden Stickstoffatomen zustande kommt; inwieweit dies auch für die anderen Diazaphosphole zutrifft, sei dahingestellt. Bei Triazolen und Pyrazolen ist das Phänomen bekannt<sup>18,20</sup>.

Diazo(trimethylsilyl)methan (**2i**) geht bei der Umsetzung mit **1** die gleiche Primärreaktion (→ **3i**) ein, wie die anderen Diazomethyl-Verbindungen, doch dominiert hier die Trimethylsilyl-Verschiebung zu **6i** völlig über die Verschiebung zu **4i**. Bei der Cycloaddition von **2i** an Acetylendicarbonsäure-dimethylester beobachtet man gleiches Verhalten<sup>21</sup>. Indirekt gibt sich die Silyl-Verschiebung am Auftreten des Signals eines aromatischen Wasserstoffs im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6i** (5-H,  $\delta = 8.27$ , <sup>2</sup>*J*<sub>P,H</sub> = 42.4 Hz) zu erkennen. An Kieselgel läßt sich **6i** leicht desilylieren, wobei **4a** gebildet wird. Gleiches Verhalten ist für *N*-silylierte Pyrazole<sup>21</sup> und Triazole<sup>22,23</sup> bekannt.

### Cycloaddition mit Carbonyl-Diazoverbindungen (7,12,14,16,18)

Setzt man die Carbonyl-Diazoverbindungen **7a–e**, die im Gegensatz zu **2e–g** keinen Diazomethyl-Wasserstoff besitzen, in Benzol bei Raumtemperatur mit dem Phosphaalkin **1** um, so werden letztlich *N*-acylierte 1,2,4-Diazaphosphole gebildet. Für diese kommen die Strukturen **9** und **11** in Frage, zwischen denen sich mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht entscheiden läßt. Wir gehen aber davon aus, daß es sich bei den Hauptprodukten aller Umsetzungen aus allgemeinen sterischen Gründen um die Verbindung **9a–e** (65–98%) handelt; **9d** und **e** konnten nicht analysenrein erhalten werden, doch zeigt die unten abgehandelte Hydrolyse zu **4j** und **k**, daß in beiden Fällen die Acetylgruppe gewandert ist. Ist neben R<sup>2</sup>CO auch noch R<sup>1</sup> ein Akzeptorsubstituent wie in **7d** und **e**, so wird der Reaktionsablauf stark verlangsamt. Solches Verhalten findet man auch bei Umsetzungen von Diazoverbindungen mit elektronenarmen Acetylenen<sup>24</sup>, zu denen **1** also eine bemerkenswerte Parallele in der Reaktivität aufweist. Es ist ferner bekannt, daß Carbonyl-Diazoverbindungen mit elektronenarmen Acetylenen zu *N*-Acylpyrazolen abreagieren<sup>24</sup>.

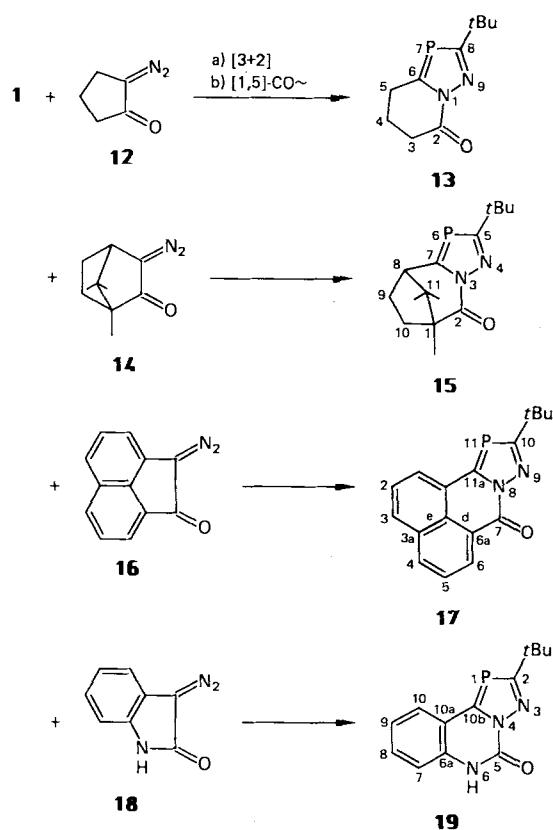


Verfolgt man die Reaktion **1** + **7** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, so lassen sich detaillierte Aussagen über den Reaktionsverlauf machen. Zwar ist in keinem Fall das eigentliche Cycloaddukt **8** nachweisbar (der Tieffeldbereich um 200 ppm ist frei von Resonanzen, vgl. auch das <sup>31</sup>P-Signal von **3f**), doch treten im Fall von **7a–c** Absorptionen bei  $\delta = 54.8, 46.3$  und  $37.0$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) auf; sie sind den aus **8a–c** durch R<sup>2</sup>CO-Wanderung hervorgegangenen 4*H*-1,2,4-Diazaphospholen (**10a–c**) zuzuordnen. Die Signale liegen in einem für akzeptorsubstituierte Phosphane typischen Bereich<sup>25</sup>). In der Pyrazolchemie sind solche Prozesse als van-Alphen-Hüttel-Umlagerungen (Typ I) bekannt<sup>26,27</sup>).

Mit der Zeit werden die zuvor erwähnten Absorptionen zugunsten von jeweils zwei Signalen bei wesentlich tieferem Feld abgebaut, die den thermodynamisch kontrollierten Produkten, also offenbar **9a/11a** ( $\delta = 109.1/117.0, 94:6$ ), **9b/11b** ( $\delta = 116.5/109.9, 86:14$ ) und **9c/11c** ( $\delta = 106.2/95.1, 84:16$ ) zukommen. Im letzten Fall lassen sich beide Isomeren säulenchromatographisch trennen, doch nicht – wie schon angedeutet – der einen oder anderen Reihe zuordnen. Überraschenderweise sind **9c** und **11c** in Lösung (CDCl<sub>3</sub>) selbst beim Erwärmen keiner wechselseitigen Umwandlung zugänglich. Die Konstitutionsabsicherung der *N*-acylierten Diazaphosphole an Hand der spektroskopischen Daten sowie der Hydrolysereaktionen wird unten diskutiert.

Die bisherigen Erfahrungen mit acyclischen Carbonyl-Diazoverbindungen veranlaßten uns, auch cyclische Vertreter des gleichen Strukturtyps (**12, 14, 16, 18**) mit **1** umzusetzen. Die Aufklärung der Reaktionsprodukte ist insofern einfacher, als nur Acyl-Verschiebung vom ursprünglichen Diazo-Kohlenstoff in eine der beiden Nachbarpositionen denkbar ist<sup>28</sup>).

Reaktionsprodukte sind dann auch in allen Fällen die anellierte *N*-Acyl-1,2,4-diazaphosphole (**13, 15, 17, 19**) (82–89%), bei denen die Acyl-Wanderung nicht am benachbarten Phosphor, sondern am Stickstoff endet. Verfolgt man auch hier die Umsetzung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, so ist im Fall von **12** + **1** die kinetisch bestimmte Bildung eines 4*H*-1,2,4-Diazaphosphols gemäß **10** zu beobachten, das durch eine <sup>31</sup>P-Resonanz bei  $\delta = 50.4$  angezeigt wird<sup>25</sup>);



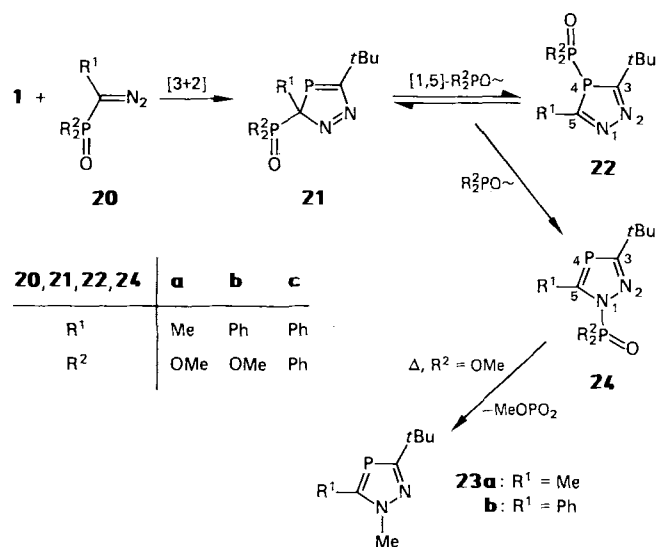
im Verlaufe der Reaktion wird es zugunsten des Phosphorsignals von **13** ( $\delta = 95.9$ ) abgebaut, das auch hier das thermodynamisch begünstigte Produkt darstellt. Auch bei diesen Beispielen kann das ursprüngliche [3+2]-Cycloaddukt aus  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindung und **1** nicht direkt nachgewiesen werden.

Ein überzeugender Hinweis darauf, daß die CO-Funktion jetzt an Stickstoff und nicht an Phosphor gebunden ist, ergibt sich aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Produkte, in denen der Carbonyl-Kohlenstoff keine P-Kopplung mehr zeigt. In den für **9a–c, 11c, 13, 15** und **17** gemessenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren absorbiert der *tert*-butylsubstituierte Ringkohlenstoff bei  $\delta = 187.2–194.0$  ( $^1J_{P,C} = 57.8–66.5$  Hz). Im Einzelfall wird, wie bei **4**, die bei tieferem Feld liegende Resonanz dem C-Atom mit dem *t*Bu-Substituenten zugeordnet<sup>29</sup>). Die <sup>31</sup>P-Resonanzen der acylierten Diazaphosphole liegen bei  $\delta = 83.9–116.5$ , nur **9d** weist eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung auf ( $\delta = 148.6$ ), die wir der Sulfonylgruppe zuschreiben.

### Cycloaddition mit Phosphoryl-Diazoverbindungen (20)

Weiteren Aufschluß über Substituentenverschiebungen an 3*H*-1,2,4-Diazaphospholen versprochen wir uns aus der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Umsetzung von **1** mit den Phosphoryl-Diazoverbindungen **20a–c**. Bei ausreichend langer Reaktionszeit bilden sich in jedem Fall *N*-Phosphoryl-substituierte 1,2,4-Diazaphosphole (**24a–c**)<sup>30</sup>. Obwohl sich auch hier – wie bei **9** – die Stellung der Phosphorylgruppe an N-1 oder N-2 nicht definitiv entscheiden läßt, geben wir der ersten Möglichkeit wegen der günsti-

geren sterischen Verhältnisse den Vorzug. Zwar lassen sich von den extrem hydrolyseempfindlichen Verbindungen **24a–c** keine korrekten Analysen erhalten, doch zeigt die im folgenden Abschnitt diskutierte hydrolytische Abspaltung der Phosphorylgruppen, daß diese für den von **21** ausgehenden Isomerisierungsprozeß verantwortlich sind.



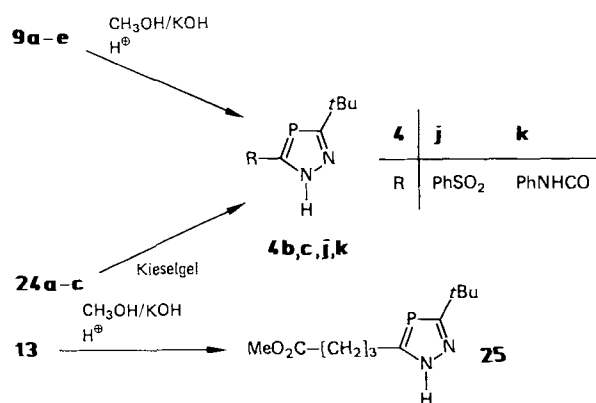
Verfolgt man die Reaktion **1** + **20a** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, so hat sich nach kurzer Zeit quantitativ **22a** gebildet, das als blaßgelbes Öl isoliert und spektroskopisch vollständig charakterisiert wird. Entscheidend für die Strukturbestimmung sind die beiden Phosphorresonanzen, bei  $\delta = -10.8$  (P-Phosphoryl) und  $24.5$  (P-4), die durch gegenseitige Kopplung  $177.9$  Hz zu Dubletts aufgespalten sind. Die Größe liegt im Bereich bekannter  $^1J(\lambda^3\text{P}, \lambda^5\text{P})$ -Kopplungen<sup>31</sup>. Vergleichbare Werte (s. Exp. Teil) findet man für **22b** und **c** bei der <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle der Umsetzung von **1** mit **20b** bzw. **c**. Für **22a** und **b** treten die Ringkohlenstoffe bei  $\delta = 173.4$  bzw.  $174.6$  (C-5) und  $\delta = 185.6$  bzw.  $185.5$  (C-3) in Resonanz. Die  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen sind kleiner als die der in dieser Arbeit besprochenen 1H-1,2,4-Diazaphosphole. Die 4-Phosphoryl-1,2,4-diazaphosphole **22** sind erstaunlich stabil: So liegen die Halbwertszeiten für die Isomerisierungen **22a, b** → **24a, b** in Hexadeuteriobenzol (Raumtemperatur) bei 84 bzw. 24 Stunden.

Bei dem Versuch, die N-Phosphoryl-1,2,4-diazaphosphole **24a** und **b** durch Kugelrohrdestillation zu reinigen, verlieren beide offenbar Methylmetaphosphat und gehen in die N-Methyl-1,2,4-diazaphosphole **23a** und **b** (64 bzw. 48%) über. Die spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) machen klar, daß das Ringgerüst intakt geblieben ist. Die Position der Methylgruppe an N-1 ist definitiv durch eine unabhängige Synthese festgelegt: Sie geht von **1** und 3,4-Dimethyl- bzw. 3-Methyl-4-phenyl-1,2,3-oxadiazolium-5-olaten (Sydnonen) aus und liefert bei 115 bzw. 140°C in Toluol (Druckgefäß) nach [3+2]-Cycloaddition und Kohlendioxid-Abspaltung **23a** bzw. **b**<sup>32</sup>.

### Solvolysereaktionen

Fünfgliedrige, aromatische Stickstoffheterocyklen mit Acylresten („Azolide“) sind Acylierungsreagenzien unter

milden Bedingungen<sup>33</sup>. Phosphorylgruppen-Übertragungen, die auf dem gleichen Prinzip beruhen, sind ebenfalls bekannt<sup>30,34</sup>. Unter diesen Aspekten sind die folgenden Solvolysereaktionen N-akzeptorsubstituierter 1,2,4-Diazaphosphole zu verstehen.



Erwärmt man die acylierten Diazaphosphole **9a–e** in Methanol in Gegenwart von Kaliumhydroxid auf 50°C, so kommt es zu einer glatten Abspaltung des Akzeptorrestes unter Bildung der 1H-Diazaphosphole **4b, c, j** und **k** (72–83%). Im Fall von **9d** und **e** findet die Hydrolyse zu **4j** und **k** bereits statt, wenn man versucht, die Reaktionsprodukte aus **1** und **7d** bzw. **e** durch Chromatographie an Kieselgel (Chloroform/Ether, 1:1) zu reinigen. Für **4j** und **k** gelten die gleichen Strukturargumente wie für die anderen Vertreter dieser Reihe.

Ein durchaus vergleichbarer Prozeß spielt sich beim Behandeln des anellierten Diazaphosphols **13** mit Kaliumhydroxid in Methanol ab; er liefert 76% des Esters **25**.

Auf die Hydrolyseempfindlichkeit von **24a–c** wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt aufmerksam gemacht. Versucht man, **24a** chromatographisch an Kieselgel zu reinigen, so isoliert man nur **4b** (89%). In vergleichbar hoher Ausbeute entsteht **4c**, wenn man **24b** und **c** in Gegenwart von Kieselgel mit Wasser-gesättigtem Ether behandelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR: Perkin-Elmer 397, Beckman IR 20 A. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — <sup>31</sup>P-NMR: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). — MS: Varian MAT 311. — Alle Umsetzungen mit **1** wurden unter Argon (Schlenkrohrtechnik) ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

Verbesserte Vorschrift zur Herstellung von (2,2-Dimethylpropylid)phosphan (**1**)<sup>14</sup>: Zu 200 mg grob gemörsertem Natriumhydroxid, das sich in einem 50-ml-Rundkolben befindet, tropft man bei 0.6 mbar und einer Badtemp. von 160°C innerhalb 20 min 13.1 g

(50 mmol) [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden](trimethylsilyl)phosphan<sup>13</sup>). Die flüchtigen Reaktionsprodukte (hauptsächlich **1** und Hexamethyldisiloxan) werden über einen wassergekühlten Rückflußkühler abdestilliert und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in einer Kühlfalle gesammelt. Nach beendeter Reaktion verbessert man das Vakuum auf  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar, wobei **1** abdestilliert und in einer auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühlten Vorlage auskondensiert, während Hexamethyldisiloxan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zurückgehalten wird. Ausb. 4.7 g (96%) farblose Flüssigkeit. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -68.4$  (Lit.<sup>12</sup>)  $\delta = 69.2$ .

#### Cycloaddition mit Diazomethyl-Verbindungen (**2**)

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Phosphaalkin **1** mit Diazomethyl-Verbindungen (**2**): Zu der Lösung von **1** in 10 ml Ether (im Fall der Reaktion **1** + **2a** wird Pentan verwendet) gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  die äquimolare Menge **2**. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt so lang, bis keine Diazoverbindung mehr vorhanden ist (IR-Kontrolle). Eindampfen bei  $25^{\circ}\text{C}/14$  mbar liefert Rohprodukte, die — wie im Einzelfall beschrieben — gereinigt werden.

**3-tert-Butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4a)**: Ansatz: 0.50 g (5.0 mmol) **1**, 5.0 mmol **2a** in 10 ml Pentan [hergestellt aus 0.62 g (6.0 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitrososarnstoff<sup>35</sup>]. Reaktionsdauer: 30 min. Ausb. 0.66 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp.  $74^{\circ}\text{C}$  (aus Pentan). — IR (KBr):  $\nu = 3120\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1475, 1360, 1100, 905. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.9$  Hz, 9H, *t*Bu), 8.61 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 44.5$  Hz, 1H, 5-H), 11.85 (s, br. 1H, NH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.0$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.4$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 35.0 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.5$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 160.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 59.1$  Hz, C-5), 190.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 61.3$  Hz, C-3). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 77.4$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 142 (100,  $\text{M}^+$ ), 127 (87,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 99 (53,  $\text{M} - \text{CH}_3$ , —  $\text{N}_2$ ), 87 (28,  $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_8$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}$  (142.2) Ber. C 50.69 H 7.80 N 19.71  
Gef. C 50.4 H 7.68 N 19.8

**3-tert-Butyl-5-methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4b)**: Ansatz: 0.50 g (5.0 mmol) **1**, 5.0 mmol **2b** in 10 ml Ether [hergestellt aus 0.58 g (5.0 mmol) *N*-Ethyl-*N*-nitrososarnstoff<sup>35</sup>]. Reaktionsdauer: 30 min. Ausb. 0.72 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp.  $122^{\circ}\text{C}$  (aus Pentan). — IR (KBr):  $\nu = 3120\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1525, 1475, 1455, 1360, 1255, 1100. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.9$  Hz, 9H, *t*Bu), 2.55 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 9.3$  Hz, 3H, Me), 11.8 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.7$  (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 24.0$  Hz, 5- $\text{CH}_3$ ), 31.8 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 35.2 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.3$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 173.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 55.0$  Hz, C-5), 191.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 61.5$  Hz, C-3). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 75.3$ .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}$  (156.2) Ber. C 53.83 H 8.38 N 17.94  
Gef. C 53.8 H 8.18 N 17.7

**3-tert-Butyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4c)**: Ansatz: 0.42 g (4.2 mmol) **1**, 0.49 g (4.2 mmol) **2c**<sup>36</sup>). Reaktionsdauer: 1 h. Ausb. 0.83 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp.  $92^{\circ}\text{C}$  (aus Cyclopentan). — IR (KBr):  $\nu = 3200\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1595, 1475, 1455, 1350, 1090, 780, 755. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.7$  Hz, 9H, *t*Bu), 7.2–8.9 (m, 5H, Aromaten-H), 11.9 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.0$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.7$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 35.4 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.8$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 126.6–135.3 (Aromaten-C), 177.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 55.0$  Hz, C-5), 191.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 60.5$  Hz, C-3). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 74.0$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$  (218.2) Ber. C 66.04 H 6.93 N 12.84  
Gef. C 66.1 H 6.92 N 13.0

**3,5-Di-tert-butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4d)**: Ansatz: 0.38 g (3.8 mmol) **1**, 0.38 g (3.8 mmol) **2d**<sup>37</sup>). Reaktionsdauer: 30 min. Ausb. 0.70 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp.  $184^{\circ}\text{C}$  (aus Cyclopentan). — IR (KBr):  $\nu = 3110\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1475, 1455, 1360, 1100, 780. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.1$  Hz,

18H, *t*Bu), 11.3 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.9$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.5$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 35.1 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 15.2$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 189.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 60.5$  Hz, C-3/C-5). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 67.6$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{P}$  (198.2) Ber. C 60.58 H 9.66 N 14.14  
Gef. C 60.7 H 9.51 N 14.3

**3-tert-Butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-5-carbonsäure-tert-butylester (4e)**: Ansatz: 0.46 g (4.6 mmol) **1**, 0.70 g (4.6 mmol) **2e**<sup>38</sup>). Reaktionsdauer: 12 h. Ausb. 1.0 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp.  $113^{\circ}\text{C}$  (aus Pentan). — IR (KBr):  $\nu = 3180\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1720 (CO), 1475, 1455, 1390, 1370, 1130, 1090. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.9$  Hz, 9H, *t*-Bu-Heteroaryl), 1.58 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 13.1 (s, br., 1H, NH). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 96.5$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (242.3) Ber. C 54.53 H 7.90 N 11.57  
Gef. C 54.4 H 7.82 N 11.4

**3-tert-Butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-5-carbonsäure-methylester (4f)**: Ansatz: 0.50 g (5.0 mmol) **1**, 0.50 g (5.0 mmol) **2f**<sup>39</sup>). Reaktionsdauer: 12 h. Ausb. 0.86 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp.  $138^{\circ}\text{C}$  (aus Pentan). — IR (KBr):  $\nu = 3180\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1710 (CO), 1475, 1455, 1380, 1310, 1130. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.43$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.9$  Hz, 9H, *t*Bu), 3.96 (s, 3H, OMe), 13.1 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.8$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.5$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 35.4 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.7$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 38.1 (s, OCH<sub>3</sub>), 164.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 23.0$  Hz, CO), 164.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 60.1$  Hz, C-5), 192.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 61.0$  Hz, C-3). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 97.6$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 (76,  $\text{M}^+$ ), 185 (100,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 169 (3,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 153 (72,  $\text{M} - \text{O}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (200.2) Ber. C 48.0 H 6.54 N 14.00  
Gef. C 48.0 H 6.37 N 14.2

**5-Benzoyl-3-tert-butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4g)**: Ansatz: 0.50 g (5.0 mmol) **1**, 0.73 g (5.0 mmol) **2g**<sup>40</sup>). Reaktionsdauer: 14 h. Ausb. 1.13 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp.  $107^{\circ}\text{C}$  (aus Cyclopentan). — IR (KBr):  $\nu = 3220\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2980 (CH), 1595 (CO), 1475, 1455, 1360, 1320, 1155, 920, 780, 720. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 0.9$  Hz, 9H, *t*Bu), 7.2–8.3 (m, 5H, Aromaten-H), 12.8 (s, br., 1H, NH). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 105.9$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OP}$  (246.2) Ber. C 63.41 H 6.17 N 11.4  
Gef. C 63.3 H 6.07 N 11.3

**3-tert-Butyl-5-(diphenylphosphoryl)-1H-1,2,4-diazaphosphol (4h)**: Ansatz: 0.30 g (3.0 mmol) **1**, 0.73 g (0.3 mmol) **2h**<sup>41</sup>). Reaktionsdauer: 14 h. Ausb. 0.78 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp.  $215^{\circ}\text{C}$  (aus Acetonitril). — IR (KBr):  $\nu = 3090\text{ cm}^{-1}$  (NH), 3050, (CH), 1475, 1350, 1300, 1165 (PO), 1100, 720, 700. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.1$  Hz, 9H, *t*Bu), 7.2–8.1 (m, 10H, Aromaten-H), 11.1 (s, br., 1H, NH). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.5$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 54.4$  Hz, P-Phosphoryl), 110.8 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 54.4$  Hz, P-Phosphol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OP}_2$  (342.0) Ber. C 63.16 H 5.89 N 8.16  
Gef. C 63.3 H 5.86 N 8.1

**3-tert-Butyl-1-(trimethylsilyl)-1H-1,2,4-diazaphosphol (6i)**: Ansatz: 0.30 g (3.0 mmol) **1**, 0.64 g (3.0 mmol) **2i**<sup>42</sup>). Reaktionsdauer: 30 min. Ausb. 0.57 g (89%) farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit vom Sdp.  $75^{\circ}\text{C}$  (Ofentemp. des Kugelrohrs)/ $10^{-1}$  mbar. — IR (Film):  $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$  (CH), 1475, 1455, 1405, 1360, 1255, 1095, 935, 850. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.13$  (s, 9H, Tms), 1.38 (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.7$  Hz, 9H, *t*Bu), 8.27 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 42.4$  Hz, 1H, 5-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.1$  [s, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>Si], 33.3 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.1$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 36.9 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.8$  Hz, ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>C], 163.7, (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 80.6$  Hz, C-5), 195.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 65.8$  Hz, C-3). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 86.0$ .

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PSi}$  (214.3) Ber. C 50.41 H 8.94 N 13.08  
Gef. C 50.8 H 8.76 N 13.1

**Hydrolyse von 6i:** Die Lösung von 0.43 g (2.0 mmol) **6i** in 10 ml Ether wird nach Zusatz von 2 g Kieselgel 1 h ohne Feuchtigkeitsausschluß gerührt, filtriert und bei 20°C/14 mbar eingedampft. Ausb. 0.26 g (91%) **4a** als farblose Kristalle vom Schmp. 74°C (aus Pentan). Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1** und **2a** erhaltenen Produkt.

**Cycloaddition mit Carbonyl-Diazoverbindungen (7, 12, 14, 16, 18)**

**Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Phosphaalkin 1 mit  $\alpha$ -Diazoketonen 7:** Zu der Lösung von **7** in 10 ml Benzol gibt man bei Raumtemp. das Phosphaalkin **1** in 10proz. Überschuß und rührt so lange, bis keine Diazoverbindung mehr vorhanden ist (IR-Kontrolle). Eindampfen bei 25°C/14 mbar liefert Rohprodukte, die – wie im Einzelfall beschrieben – gereinigt werden.

**1-Acetyl-3-tert-butyl-5-methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (9a):** Ansatz: 0.49 g (5.0 mmol) **7a**<sup>40</sup>, 0.55 g (5.5 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 30 min. Ausb. 0.80 g (81%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 85°C (Ofentemp. des Kugelrohrs)/5·10<sup>-3</sup> mbar. – IR (Film):  $\nu$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (CH), 1740 (CO), 1475, 1455, 1360, 1295, 1200, 1090, 710. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.35 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.8 Hz, 9H, *t*Bu), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 13.5 Hz, 3H, 5-CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 17.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.9 Hz, 5-CH<sub>3</sub>), 24.3 (s, H<sub>3</sub>CCO), 31.3 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 36.1 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 170.7 (s, CO), 178.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 47.6 Hz, C-5), 187.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 62.7 Hz, C-3). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 109.0.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OP (198.2) Ber. C 54.54 H 7.63 N 14.14  
Gef. C 54.5 H 7.67 N 14.4

**1-Acetyl-3-tert-butyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (9b):** Ansatz: 0.55 g (4.0 mmol) **7b**<sup>43</sup>, 0.44 g (4.4 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 6 h. Ausb. 0.89 g (86%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 155°C (Ofentemp. des Kugelrohrs)/2·10<sup>-4</sup> mbar. – IR (Film):  $\nu$  = 3050 cm<sup>-1</sup> (CH-aromat.), 2960 (CH-aliph.), 1750 (CO), 1475, 1365, 1280, 1175, 1090, 750. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.6 Hz, 9H, *t*Bu), 2.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 7.25 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.5 (s, H<sub>3</sub>CCO), 31.2 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 36.0 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.7 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 126.4 – 134.2 (Aromaten-C), 168.9 (s, CO), 179.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 48.5 Hz, C-5), 188.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 65.3 Hz, C-3). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 116.5.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OP (260.3) Ber. C 64.60 H 6.58 N 10.76  
Gef. C 64.0 H 6.58 N 10.7

**1-Benzoyl-3-(bzw. 5)-tert-butyl-5-(bzw. 3)-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (9c bzw. 11c):** Ansatz: 0.67 g (3.0 mmol) **7c**<sup>44</sup>, 0.33 g (3.3 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 12 h. Das nach Eindampfen verbleibende gelbe Öl wird an 100 g Kieselgel Woelm (0.063–0.2 mm) (Säule: 100 × 1.5 cm) mit 250 ml Benzol chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.63 g (65%) **9c** als farblose Kristalle vom Schmp. 105°C (aus Pentan). – IR (KBr):  $\nu$  = 3020 cm<sup>-1</sup> (CH-aromat.), 2960 (CH-aliph.), 1725 (CO), 1595, 1440, 1305, 1260, 1050, 770. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.8 Hz, 9H, *t*Bu), 7.4–7.8 (m, 5H, Aromaten-H), 7.8–8.4 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.1 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.7 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 36.6 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 128.3–134.2 (Aromaten-C), 167.0 (s, CO), 180.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 49.9 Hz, C-5), 189.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 64.4 Hz, C-3). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 106.2.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>OP (322.3) Ber. C 70.79 H 5.94 N 8.69  
Gef. C 71.1 H 6.00 N 8.4

b) 0.08 g (8%) **11c** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 123°C (aus Pentan). – IR (KBr):  $\nu$  = 3020 cm<sup>-1</sup> (CH-aromat.), 2960 (CH-aliph.), 1750 (CO), 1635, 1485, 1310, 1200, 800. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.4 Hz, 9H, *t*Bu), 7.3–7.6 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 32.4 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.2 Hz,

(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 36.5 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 126.6–134.6 (Aromaten-C), 170.6 (s, CO), 175.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 56.8 Hz, C-3), 194.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 57.8 Hz, C-5). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 95.1.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>OP (322.3) Ber. C 70.79 H 5.94 N 8.69  
Gef. C 70.9 H 6.05 N 8.5

**1-Acetyl-3-tert-butyl-5-(phenylsulfonyl)-1H-1,2,4-diazaphosphol (9d):** Ansatz: 0.64 g (3.0 mmol) **7d**<sup>45</sup>, 0.33 g (3.3 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 10 Tage. Ausb. 0.93 g (96%) nicht analysenreines, hellbraunes Öl, das sich beim Destillationsversuch [ $\geq$  190°C (Ofentemp. des Kugelrohrs)/10<sup>-6</sup> mbar] zersetzt. Hydrolyse zu **4j**, s. unten. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.37 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.0 Hz, 9H, *t*Bu), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 7.30 und 8.2–8.4 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 148.6.

**1-Acetyl-3-tert-butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-5-carboxanilid (9e):** Ansatz: 0.60 g (3.0 mmol) **7e**<sup>46</sup>, 0.33 g (3.0 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 30 Tage. Ausb. 0.90 g (98%) nicht analysenreines, gelbgrünes Öl, das sich beim Destillationsversuch [ $\geq$  195°C (Ofentemp. des Kugelrohrs)/5·10<sup>-6</sup> mbar] zersetzt. Hydrolyse zu **4k**, s. unten. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 110.2.

**8-tert-Butyl-1,9-diaza-7-phosphabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-2-on (13):** Ansatz: 0.55 g (5.0 mmol) **12**<sup>47</sup>, 0.55 g (5.5 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 2 h. Ausb. 0.90 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 98°C (aus Pentan). – IR (KBr):  $\nu$  = 2950 cm<sup>-1</sup> (CH), 1740 (CO), 1475, 1455, 1360, 1280, 1190, 940, 790. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.11 (m, 2H, 4-CH<sub>2</sub>), 1.46 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.7 Hz, 9H, *t*Bu), 2.06 (m, 2H, 5-CH<sub>2</sub>), 2.48 (m, 2H, 3-CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 20.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, C-4), 25.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.1 Hz, C-5), 31.3 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 33.3 (s, C-3), 36.3 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.2 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 163.8 (s, C-2), 180.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 49.9 Hz, C-6), 189.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 64.8 Hz, C-8). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 95.9.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OP (209.9) Ber. C 57.13 H 7.14 N 13.34  
Gef. C 56.8 H 7.05 N 13.6

**5-tert-Butyl-1,11,11-trimethyl-3,4-diaza-6-phosphatricyclo-[6.2.1.0<sup>3,7</sup>]undeca-4,6-dien-2-on (15):** Ansatz: 0.54 g (3.0 mmol) **14**<sup>44</sup>, 0.33 g (3.3 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 24 h. Ausb. 0.72 g (82%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 78°C (aus Pentan). – IR (KBr):  $\nu$  = 2950 cm<sup>-1</sup> (CH), 1735 (CO), 1455, 1360, 1305, 1245, 12225, 1180. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.78, 1.07 (jeweils s, jeweils 3H, 11-Me), 1.30 (s, 3H, 1-Me), 1.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.8 Hz, 9H, *t*Bu), 1.5–2.6 (m, 4H, 9,10-CH<sub>2</sub>), 3.5–3.6 (m, 1H, 8-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.9, 19.0 (jeweils s, 11-CH<sub>3</sub>), 22.9 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 29.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.0 Hz, C-9), 31.1 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 33.3 (s, C-10), 36.1 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.5 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 48.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.3 Hz, C-11), 49.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.3 Hz, C-8), 54.6 (s, C-1), 171.7 (s, C-2), 185.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 51.8 Hz, C-7), 190.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 66.5, C-5). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 90.5.

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>OP (278.3) Ber. C 64.73 H 8.33 N 10.05  
Gef. C 65.1 H 8.31 N 9.9

**10-tert-Butyl-7H-benzo[de][1,2,4]diazaphosphol[5,1-a]isochinolin-7-on (17):** Ansatz: 0.59 g (3.0 mmol) **16**<sup>48</sup>, 0.33 g (3.3 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 13 h. Ausb. 0.74 g (83%) orange Kristalle vom Schmp. 167°C (aus Dichlormethan). – IR (KBr):  $\nu$  = 3160 cm<sup>-1</sup> (CH-aromat.), 2950 (CH-aliph.), 1720 (CO), 1580, 1475, 1455, 1360, 1260, 1240, 760. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.51 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.6 Hz, 9H, *t*Bu), 7.3–8.4 (m, 5H, Aromaten-H), 8.5–8.7 (m, 1H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.5 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.3 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 36.6 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 123.1–135.1 (Aromaten-C), 152.1 (s, CO), 174.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 47.3 Hz, C-11a), 192.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 64.1 Hz, C-10). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 98.2.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OP (297.3) Ber. C 68.7 H 5.09 N 9.42  
Gef. C 68.7 H 5.34 N 9.2

**2-tert-Butyl[1,2,4]diazaphosphol[1,5-c]chinazolin-5(6H)-on (19):** Ansatz: 0.48 g (3.0 mmol) **18**<sup>48)</sup>, 0.33 g (3.3 mmol) **1**. Reaktionsdauer: 23 h. Ausb. 0.69 g (89%) farblose Kristalle vom Schmp. 118°C (aus Aceton). — IR (KBr):  $\nu = 3190\text{ cm}^{-1}$  (NH), 2970 (CH), 1720 (CO), 1590, 1490, 1455, 1305, 1295, 1100, 705. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.49$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.6 Hz, 9H, tBu), 7.4–7.8 (m, 4H, Aromaten-H), 10.9 (s, br., 1H, NH). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 83.9$ .

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>OP (259.2) Ber. C 60.2 H 5.44 N 16.21  
Gef. C 59.7 H 5.41 N 16.0

#### Cycloaddition mit Phosphoryl-Diazoverbindungen (20)

**Umsetzung von 1 mit 20a:** Zu der Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) **1** in 10 ml Benzol tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.82 g (5.0 mmol) **20a**<sup>49)</sup> in 5 ml Benzol und dampft nach 30 min bei 20°C/14 mbar ein. Ausb. 1.32 g (100%) (3-tert-Butyl-5-methyl-4H-1,2,4-diazaphosphol-4-yl)phosphonsäure-dimethylester (**22a**) als blaßgelbes Öl. — IR (Film):  $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$  (CH), 1455, 1360, 1325, 1225, (PO), 1080 (POC), 730. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.45$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.7 Hz, 9H, tBu), 2.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.4 Hz, 3H, 5-Me), 3.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.9 Hz, 6H, OMe). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 17.1$  (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 22.7 Hz, 5-CH<sub>3</sub>), 30.6 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.8 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 37.3 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.8 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 53.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, OCH<sub>3</sub>), 173.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.1 Hz, C-5), 185.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.3 Hz, C-3). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -10.8$  (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 177.9 Hz, P-Phosphoryl), 24.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 177.9 Hz, P-4).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (264.2) Ber. C 40.09 H 6.87 N 10.06  
Gef. C 39.8 H 6.69 N 9.8

**Isomerisierung von 20a zu 24a:** Die Lösung von 0.26 g (1.0 mmol) **20a** in 3 ml Deuteriochloroform (10-mm-NMR-Rohr) beläßt man 10 Tage bei Raumtemp., wobei sie vollständig zu (3-tert-Butyl-5-methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-1-yl)phosphonsäure-dimethylester (**24a**) isomerisiert (<sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle). Nach Eindampfen bei 20°C/14 mbar verbleibt ein farbloses, nicht ganz analysenreines Öl. Hydrolyse zu **4b**, s. unten. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.44$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.7 Hz, 9H, tBu), 2.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.3 Hz, 3H, 5-Me), 3.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.8 Hz, 6H, OMe). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -6.1$  (s, P-Phosphoryl), 99.2 (s, P-4).

**Umsetzung von 1 mit 20b:** Zu der Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) **1** in 10 ml Benzol gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 1.15 g (5.0 mmol) **20b**<sup>50)</sup> und dampft nach 24 h bei 20°C/14 mbar ein. Ausb. 1.65 g (100%) (3-tert-Butyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-1-yl)phosphonsäure-dimethylester (**24b**) als blaßgelbes Öl. Hydrolyse zu **4c**, s. unten. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.47$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.8 Hz, 9H, tBu), 2.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 13.4 Hz, 6H, OMe), 7.1–7.3 und 7.4–8.4 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -5.3$  (s, P-Phosphoryl), 103.1 (s, P-4).

Führt man die gleiche Reaktion in Hexadeuteriobenzol aus, so enthält die Lösung nach 5 h hauptsächlich (3-tert-Butyl-5-phenyl-4H-1,2,4-diazaphosphol-4-yl)phosphonsäure-dimethylester (**22b**). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.0$  [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 37.8 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 54.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, OMe), 174.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.6 Hz, C-5), 185.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.6 Hz, C-3). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -14.6$  (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 172.7 Hz, P-Phosphoryl), 22.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 172.7 Hz, P-4).

**Umsetzung von 1 mit 20c:** Zu der Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) **1** in 10 ml Benzol gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 1.6 g (5.0 mmol) **20c**<sup>51)</sup> und dampft nach 4 Tagen bei 20°C/14 mbar ein. Ausb. 2.1 g (100%) 3-tert-Butyl-1-(diphenylphosphoryl)-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**24c**) als farbloses, zähes Öl. Hydrolyse zu **4c**, s. unten. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.46$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.6 Hz, 9H, tBu), 7.0–7.4 und 7.8–8.2 (m, 15H, Aromaten-H). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 29.6$  (s, P-Phosphoryl), 106.6 (s, P-4).

Kontrolliert man die gleiche Reaktion <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, so gibt sich das zwischenzeitliche Auftreten von **22c** durch

Phosphorresonanzen bei  $\delta = 8.6$  (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 228.0 Hz, Phosphoryl) und  $\delta = 36.1$  (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 228.0 Hz, P-4) zu erkennen.

**Thermolyse von 24a zu 23a:** 0.26 g (1.0 mmol) **24a** werden im Kugelrohr 1 h bei 90°C gehalten und anschließend bei 110°C (Ofentemp.)/0.1 mbar destilliert. Ausb. 0.10 g (64%) 3-tert-Butyl-1,5-dimethyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**23a**) als farbloses Öl. — IR (Film):  $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$  (CH), 1475, 1455, 1350, 1185, 730. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.35$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.0 Hz, 9H, tBu), 2.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 9.9 Hz, 3H, 5-Me), 3.85 (s, 3H, 1-Me). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.9$  (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 22.8 Hz, 5-CH<sub>3</sub>), 32.0 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 35.8 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 38.9 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 169.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 48.8 Hz, C-5), 189.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 61.4 Hz, C-3). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 84.1$ .

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P (170.2) Ber. C 56.45 H 8.88 N 16.46  
Gef. C 56.0 H 8.84 N 16.5

**Thermolyse von 24b zu 23b:** 0.66 g (2.0 mmol) **24b** werden im Kugelrohr 2 h bei 90°C gehalten und anschließend bei 130°C (Ofentemp.)/10<sup>-2</sup> mbar destilliert. Ausb. 0.22 g (48%) 3-tert-Butyl-1-methyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**23b**) als farbloses Öl. — IR (Film):  $\nu = 3060\text{ cm}^{-1}$  (CH-aromat.), 2970 (CH-aliph.), 1595, 1475, 1455, 1360, 1110, 760. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.35$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.2 Hz, 9H, tBu), 3.87 (s, 3H, 1-Me), 7.4–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 31.5$  [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 35.5 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.7 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 39.7 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 128.0–128.7 (Aromaten-C), 132.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.3 Hz, Aromaten-C), 173.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 48.9 Hz, C-5), 190.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 62.2 Hz, C-3). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 88.2$ .

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P (232.3) Ber. C 67.22 H 7.37 N 12.06  
Gef. C 67.1 H 7.27 N 12.0

#### Solvolysereaktionen

**Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von 9a–e und 13 mit Kaliumhydroxid/Methanol:** Die Lösung von 3.0 mmol **9a–e** bzw. **13** und 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Methanol wird 30 min auf 50°C erwärmt und bei 30°C/14 mbar eingedampft. Lösen des Rückstandes in 10 ml Wasser, Neutralisieren mit 5proz. wäbriger Salzsäure, dreimaliges Extrahieren mit je 15 ml Ether, Trocknen der Etherextrakte über Magnesiumsulfat und Eindampfen liefert Rohprodukte, die — wie im Einzelfall beschrieben — gereinigt werden.

**3-tert-Butyl-5-methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4b):** Ansatz: 0.59 g (3.0 mmol) **9a**. Ausb. 0.38 g (82%) **4b** als farblose Kristalle vom Schmp. 122°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1** und **2b** erhaltenen Produkt.

**3-tert-Butyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (4c):** Ansätze: 0.78 g (3.0 mmol) **9b** bzw. 0.97 g (3.0 mmol) **9c**. Ausb. 0.54 g (83%) bzw. 0.51 g (78%) **4c** als farblose Kristalle vom Schmp. 91°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1** und **2c** erhaltenen Produkt.

**3-tert-Butyl-5-(phenylsulfonyl)-1H-1,2,4-diazaphosphol (4j):** Ansatz: 0.92 g (2.8 mmol) **9d**. Ausb. 0.52 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 193°C (aus Aceton). — IR (KBr):  $\nu = 3200\text{ cm}^{-1}$  (NH), 3060 (CH-aromat.), 2960 (CH-aliph.), 1575, 1475, 1300, 1285, 1150, 1065, 720. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 1.43$  (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.1 Hz, 9H, tBu), 7.4–7.7 und 7.9–8.1 (m, 5H, Aromaten-H), 12.3 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 31.7$  [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 35.1 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.4 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 128.1–134.1 (Aromaten-C), 178.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 56.4 Hz, C-5), 192.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 62.3 Hz, C-3). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 90.4$ .

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS (282.2) Ber. C 51.05 H 5.36 N 9.92  
Gef. C 50.8 H 5.30 N 9.8

**3-tert-Butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-5-carboxanilid (4k):** Ansatz: 0.90 g (3.0 mmol) **9e**. Ausb. 0.56 g (72%) farblose Kristalle vom

Schmp. 218°C (aus Aceton). — IR (KBr):  $\nu = 3140 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 2960 (CH), 1715 (CO), 1595, 1475, 1095, 745. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.50$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.1 \text{ Hz}$ , 9H, *t*Bu), 7.1–7.9 (m, 5H, Aromaten), 9.3 12.8 (jeweils s, br., jeweils 1H, NH). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 87.2$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OP}$  (261.3) Ber. C 59.8 H 6.17 N 16.08  
Gef. C 59.6 H 6.16 N 16.0

**3-tert-Butyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-5-butansäure-methylester** (25): Ansatz: 0.63 g (3.0 mmol) **13**. Ausb. 0.55 g (76%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 165°C (Ofentemp. des Kugelrohrs)/ $10^{-4}$  mbar. — IR (Film):  $\nu = 3120 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 2955 (CH), 1755 (CO), 1485, 1375, 1025. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.48$  (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 0.7 \text{ Hz}$ , 9H, *t*Bu), 2.10 (m, 2H, 3'-CH<sub>2</sub>), 2.32 (m, 2H, 2'-CH<sub>2</sub>), 2.93 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 3.47 (s, 3H, OMe), 11.9 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.4$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 3'-CH<sub>2</sub>), 30.7 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 19.2 \text{ Hz}$ , 2'-CH<sub>2</sub>), 32.8 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.3 \text{ Hz}$ , (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 34.1 (s, 4'-CH<sub>2</sub>), 36.3 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.6 \text{ Hz}$ , (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 52.2 (s, OCH<sub>3</sub>), 149.0 (s, CO), 178.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 58.0 \text{ Hz}$ , C-5), 191.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 60.9 \text{ Hz}$ , C-3). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 73.7$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (242.8) Ber. C 54.49 H 7.91 N 11.58  
Gef. C 54.8 H 7.91 N 11.6

**Hydrolyse von 24a:** Chromatographiert man 0.26 g (1.0 mmol) **24a** an 30 g Kieselgel Woelm (0.063–0.2 mm) mit 120 ml Chloroform/Ether (1:1), so erhält man 0.14 g (89%) **4b** als farblose Kristalle vom Schmp. 122°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1** und **2b** erhaltenen Produkt.

**Hydrolyse von 24b:** Rührt man 0.98 g (3.0 mmol) **24b** 5 h in 25 ml Wasser-gesättigtem Ether in Gegenwart von 2 g Kieselgel, filtriert und engt ein, so erhält man 0.50 g (79%) **4c** als farblose Kristalle vom Schmp. 92°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1** und **2c** erhaltenen Produkt.

**Hydrolyse von 24c:** Aus 0.84 g (2.0 mmol) **24c** erhält man analog **24b** (vorstehender Versuch) 0.35 g (81%) **4c** als farblose Kristalle vom Schmp. 92°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1** und **2c** erhaltenen Produkt.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 78129-68-7 / **2a:** 334-88-3 / **2b:** 1117-96-0 / **2c:** 766-91-6 / **2d:** 762-64-1 / **2e:** 35059-50-8 / **2f:** 6832-16-2 / **2g:** 3282-32-4 / **2h:** 5353-66-2 / **2i:** 18107-18-1 / **4a:** 93756-72-0 / **4b:** 93756-73-1 / **4c:** 108592-78-5 / **4d:** 93714-94-4 / **4e:** 108592-79-6 / **4f:** 93756-75-3 / **4g:** 93756-74-2 / **4h:** 93756-76-4 / **4j:** 108592-97-8 / **4k:** 108592-98-9 / **6i:** 108592-80-9 / **7a:** 14088-58-5 / **7b:** 3893-35-4 / **7c:** 3469-17-8 / **7d:** 38488-21-0 / **7e:** 22760-66-3 / **9a:** 108592-81-0 / **9b:** 108592-82-1 / **9c:** 108592-83-2 / **9d:** 108592-85-4 / **9e:** 108592-86-5 / **11c:** 108592-84-3 / **12:** 14088-61-0 / **13:** 108592-87-6 / **14:** 14487-70-8 / **15:** 93756-77-5 / **16:** 2008-77-7 / **17:** 93756-78-6 / **18:** 3265-29-0 / **19:** 108592-88-7 / **20a:** 26584-15-6 / **20b:** 16965-72-3 / **20c:** 17507-57-2 / **22a:** 108592-89-8 / **22b:** 108592-92-3 / **22c:** 108592-94-5 / **23a:** 108592-95-6 / **23b:** 108592-96-7 / **24a:** 108592-90-1 / **24b:** 108592-91-2 / **24c:** 108592-93-4 / **25:** 108592-99-0 / [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-(trimethylsilyl)phosphan: 78114-26-8

<sup>1)</sup> 18. Mitteilung: M. Regitz, T. Allspach, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1269.

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 793.

<sup>3)</sup> Siehe insbesondere auch S. Terschel, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 49, sowie die vorhergehenden Arbeiten dieser Serie.

<sup>4)</sup> Kurzmitteilung: W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 900.

<sup>5)</sup> T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.

<sup>6)</sup> W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 39.

<sup>7)</sup> G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* **96** (1984); 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 901.

<sup>8)</sup> Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640.

<sup>9)</sup> F. Zurmühlen, W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1077.

<sup>10)</sup> A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* **96** (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 903.

<sup>11)</sup> G. Märkl, S. Pflaum, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4415.

<sup>12)</sup> G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16.

<sup>13)</sup> G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 66.

<sup>14)</sup> Siehe auch M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 479.

<sup>15)</sup> R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.

<sup>16)</sup> Die Umsetzung **1** + **2f** → **4f** wurde auch unabhängig von uns publiziert: Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Münch, G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1634.

<sup>17)</sup> Eliminiert man sterische Einflüsse, indem man Phosphaacetylen (**1**, H statt *t*Bu) mit **2a** umsetzt, so entsteht auch in diesem Fall nur das 1,2,4-Diazaphosphol (**4a**, H statt *t*Bu): W. Rösch, M. Regitz, unveröffentlichte Versuche, Univ. Kaiserslautern, 1985.

<sup>18)</sup> J. Elguero, R. Jacquier, N. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3727.

<sup>19)</sup> J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **112** (1980) 2278.

<sup>20)</sup> L. T. Creagh, P. J. Truitt, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2956.

<sup>21)</sup> D. Seyferth, F. C. Flood, *J. Organomet. Chem.* **29** (1971) C25.

<sup>22)</sup> L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **96** (1963) 2750.

<sup>23)</sup> L. Birkhofer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **100** (1967) 3485.

<sup>24)</sup> Übersicht: M. Regitz, H. Heydt, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 1, S.393ff., Wiley, New York 1984.

<sup>25)</sup> D. G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR*, 1. Aufl., S.16ff., Academic Press, Orlando 1984.

<sup>26)</sup> J. Van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **62** (1943) 485.

<sup>27)</sup> R. Hüttel, K. Franke, H. Martin, J. Riedl, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1433.

<sup>28)</sup> Entsprechende Reaktion von 2-Diazo-1-cycloalkanonen mit elektronenarmen Acetylenen, s. M. Martin, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1702.

<sup>29)</sup> Zum Tieffeld-Verschiebungseffekt der *t*Bu-Gruppe, s. H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S.100ff., Thieme Stuttgart 1984.

<sup>30)</sup> Phosphorylgruppen-Verschiebungen an Pyrazolen, s. A. Hartmann, M. Regitz, *Phosphorus* **5** (1974) 21; U. Felcht, M. Regitz, *Angew. Chem.* **88** (1976) 377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 378; U. Fecht, M. Regitz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3675.

<sup>31)</sup> E. Fluck, H. Binder, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3** (1967) 307.

<sup>32)</sup> W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, unveröffentlichte Versuche, Univ. Kaiserslautern, 1986.

<sup>33)</sup> Zusammenfassung: H. A. Staab, *Angew. Chem.* **74** (1962) 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 357.

<sup>34)</sup> M. Regitz, R. Martin, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1641, sowie vorhergehende Arbeiten dieser Serie.

<sup>35)</sup> F. Arndt, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **2** (1943) 165.

<sup>36)</sup> X. Creary, *Org. Synth.* **64** (1986) 207.

<sup>37)</sup> G. M. Kaufmann, J. A. Smith, G. G. van der Stouw, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 935.

<sup>38)</sup> M. Regitz, J. Hocker, A. Liedhegener, *Org. Synth.* **48** (1968) 2622.

<sup>39)</sup> N. E. Searle, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **4** (1963) 424.

<sup>40)</sup> M. Regitz, F. Menz, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2622.

<sup>41)</sup> M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin, W. Anschutz, *Liebigs Ann. Chem.* **748** (1971) 207.

<sup>42)</sup> M. Martin, *Synth. Commun.* **1983**, 809.

<sup>43)</sup> M. Regitz, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1210.

<sup>44)</sup> M. Morrison, S. Danishefsky, P. Yates, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 2617.

<sup>45)</sup> W. Illger, A. Liedhegener, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **760** (1972) 1.

<sup>46)</sup> R. A. Franich, G. Lowe, J. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972** 2034.

<sup>47)</sup> M. Regitz, J. Rüter, *Chem. Ber.* **101** (1968) 1263.

<sup>48)</sup> M. P. Cava, R. L. Little, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2257.

<sup>49)</sup> R. S. Marmor, D. Seyferth, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 128.

<sup>50)</sup> H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal, H. Günther, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3357.

<sup>51)</sup> M. Regitz, W. Anschutz, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2216.