

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHACYCLOHEXEN-3-ONE-5-KUPPLUNG MIT DIAZONIUMSALZEN

G. Märkl<sup>a</sup>; G. Habel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Chemie der Universität, Regensburg

**To cite this Article** Märkl, G. and Habel, G.(1978) 'PHOSPHACYCLOHEXEN-3-ONE-5-KUPPLUNG MIT DIAZONIUMSALZEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 1, 27 — 34

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647808069858

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069858>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## PHOSPHACYCLOHEXEN-3-ONE-5-KUPPLUNG MIT DIAZONIUMSALZEN

G. MÄRKL und G. HABEL

*Institut für Chemie der Universität Regensburg*

(Received November 28, 1977; in final form, February 17, 1978)

1-tert-Butyl-1-oxo-3-R-1-phosphacyclohexene-3-ones-5 couple with 2 moles benzene-resp. naphthalene-1-diazonium-fluoroborate in 4- and 6-position to give the 4,6-diphenyl- resp.-naphthylhydrazono-phosphacyclohexene-2-ones-5.

On the contrary 1-tert-butyl-1-oxo-3,4-dimethyl-1-phosphacyclohexene-3-one-5 with a blocked 4-position couples with 2 moles benzenediazoniumsalt in 2- and 6-position to give the 2,6-di-phenylhydrazono-phosphacyclohexene-3-one-5.

With *p*-nitrobenzene-diazonium-fluoroborate the phosphacyclohexene-3-ones-5 couple only once in 6-position to give the monohydrazones.

The possible tautomers of these couplingproducts are discussed.

1-tert-Butyl-1-oxo-3-R-1-phosphacyclohexen-3-one-5 kuppeln mit 2 Mol Benzol- bzw. Naphthalin-1-diazonium-fluoroborat in 4- und 6-Stellung zu den 4,6-Bis-phenyl- bzw. naphthylhydrazono-phosphacyclohexen-2-onen-5.

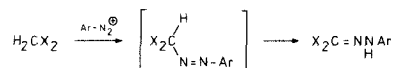
Im Gegensatz hierzu kuppelt 1-tert-Butyl-1-oxo-3,4-dimethyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 mit blockierter 4-Stellung mit 2 Mol Benzoldiazoniumsalz in 2- und 6-Stellung zum 2,6-Bis-phenylhydrazono-1-phosphacyclohexen-3-on-5.

Mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat kuppeln die Phospha-cyclohexen-3-one-5 nur einmal in 6-Stellung zu den Monohydrazonen.

Die möglichen Tautomeren der Kupplungsprodukte werden diskutiert.

Die seit langem bekannte Kupplung von aktiven Methylenverbindungen mit Diazoniumsalzen<sup>1</sup> wurde erstmals von S. Hünig und O. Boes<sup>2</sup> systematisch untersucht. Die Autoren ermittelten eine Rangordnung der aktivierenden Substituenten X, Y in den aktiven Methylenverbindungen H<sub>3</sub>CX, H<sub>2</sub>CX<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CXY und stellten fest, daß die Wirkung dieser Substituenten additiv ist.

Wenn ein zur Azogruppe  $\alpha$ -ständiges H-Atom vorhanden ist, tautomerisieren die primären Kupplungsprodukte ausnahmslos zu den entsprechenden Phenylhydrazonen:<sup>3</sup>

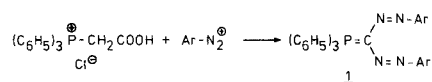


Neben den klassischen aktivierenden Substituenten (NO<sub>2</sub>; COR; CN; COOR; SO<sub>2</sub>R) können auch Derivate insbesondere des 4-bindigen Phosphors, der Phosphoniumrest R<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-, der Phosphinoxidrest R<sub>2</sub>(O)P-, der Phosphonsäure-(RO)(O)<sub>2</sub>P- und der Phosphinsäurerest R(RO)(O)P-als aktivierende Gruppen dienen.

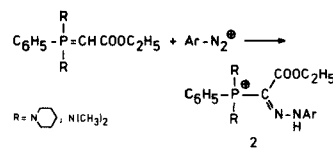
Während aktive Methylenverbindungen mit diesen Phosphor-Substituenten typische Aldolreaktionen meist nicht eingehen, da sich—bei

geeigneten Reaktionsbedingungen—die Carbonyl-Olefinierung vom Wittig- bzw. Wittig-Horner-Typ durchsetzt, gelingen Kupplungsreaktionen mit Diazoniumsalzen.

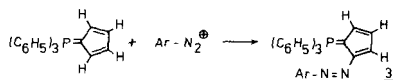
So kuppelt Carboxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid mit 2 Mol Diazoniumsalz unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> in einer Japp-Klingemann<sup>4</sup> ähnlichen Reaktion zu Triphenylphosphin-bis-(arylazo)-methylenen **1**:<sup>5</sup>



Verschiedene Carbäthoxymethylen-phosphorane wurden mit Diazoniumsalzen zu den Hydrazonen **2** umgesetzt:<sup>6</sup>



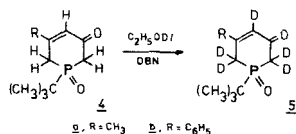
Triphenylphosphin-cyclopentadienyliden kuppelt ebenfalls glatt unter Bildung der nicht tautomerisierbaren Azoverbindung **3**:<sup>7</sup>



## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

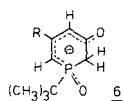
Die von uns dargestellten 3-R-Phosphacyclohexen-3-one-5<sup>8</sup> (**4**), in denen die CH<sub>2</sub>-Gruppen von einer Keto- bzw. Ketovinyl- und einer Phosphinoxidfunktion flankiert werden, lassen eine den 1.3-Dicarbonylverbindungen vergleichbare Azidität und Reaktivität der Methylengruppen erwarten.

Tatsächlich unterliegen in diesem Ringsystem in siedendem Deuteroäthanol in Gegenwart von 1.6-Diazabicyclo-[4.3.0]-nonen-5 (DBN) sämtliche Ring-H-Atome dem H/D-Austausch:



Das Phenylderivat **4b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 120°C geht in das 1-tert. Butyl-1-oxo-3-phenyl-2.2.4.6.6-pentadeuterophosphacyclohex-3-en-5-on **5b** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 132–133°C (Ausb. 80%) über (Massenspektrum [C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>D<sub>5</sub>OP]≡[M-d<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, m/e = 267; [267-CO]<sup>+</sup>, 237; [M-d<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 210; [210-CO]<sup>+</sup>, 182).

Der H/D-Austausch auch des vinylständigen Protons in 4-Stellung ist plausibel, da sich bei der Protonabspaltung in 2-Stellung das mesomeriestabilisierte Anion **6**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildet, das sowohl in 2- als auch in 4-Stellung deuteriert werden kann:



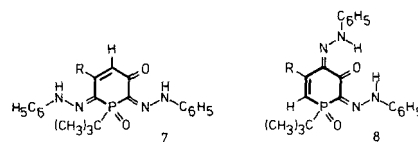
Der H/D-Austausch der Methylverbindung **4a**, R = CH<sub>3</sub>, führt zu keinen einheitlichen Produkten, da hier z.T. auch die CH<sub>3</sub>-Gruppe deuteriert wird.

Nach diesen Befunden war auch die Kupplungsfähigkeit der Phosphacyclohexenone **4** mit Diazoniumsalzen zu erwarten. Die Umsetzung von 3-Phenyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 **4b** mit Benzoldiazoniumfluoroborat<sup>9</sup> in Methanol/Na-acetat führt augenblicklich zu einer tiefen Rotfärbung; nach 3-stdg. Reaktionszeit scheiden sich beim Stehenlassen in der Kälte über Nacht in 72-proz. Ausbeute tiefrote, leuchtende Kristalle (Schmp. 200–201°C, aus Benzol) ab. Nach den analytischen und spektroskopischen Daten liegt ein

Kupplungsprodukt von **4b** mit 2 Mol Diazoniumsalz vor.

Die Methylverbindung **4a** koppelt völlig analog in 67-proz. Ausbeute zu einem roten, kristallinen Produkt, Schmp. 228–230°C (aus Benzol).

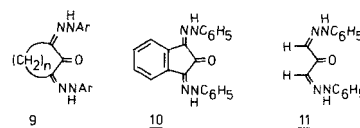
Die Kupplung von **4** mit Diazoniumsalzen kann grundsätzlich in 2.6-Stellung zu **7** und in 4.6-Stellung zu **8** erfolgen:



Insbesondere <sup>1</sup>H-NMR- und UV-spektroskopische sowie chemische Befunde sprechen für die Bildung der 3-R-4.6-bis(phenylhydrazono)phosphacyclohexen-2-one-5 (**8**). In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) von **8a** bzw. **8b** erscheint das Signal des Vinyl-H jeweils als Dublett bei 6,00 bzw. 6,16 ppm mit J<sub>P/H</sub>-Kopplungskonstanten von 9 Hz bzw. 8 Hz, die nur mit einer <sup>2</sup>J<sub>P/H</sub>-Kopplung zu vereinbaren sind. In den Produkten **4a** bzw. **4b** ist das Vinylproton in 4-Stellung nur ein verbreitertes Singulett, was auf eine <sup>4</sup>J<sub>P/H</sub>-Kopplungskonstante ≤ 3 Hz schließen läßt.

Die gleichzeitige Hochfeldverschiebung des =CH-Signals nach 6,00 ppm (**8a**) bzw. 6,16 ppm (**8b**) gegenüber 6,10 ppm (**4a**) bzw. 6,55 ppm (**4b**) ist in Übereinstimmung mit der Struktur **8** mit dem Verlust des Anisotropieeffekts der C=O-Gruppe als Nachbargruppe zu deuten.

Für den Strukturvorschlag **8** spricht auch ein Vergleich der Elektronenanregungsspektren von **8** mit den Spektren der bekannten 2-Oxo-1.3-bis(phenylhydrazono)-derivate **9–11**:



Im Gegensatz zu **8** werden diese 2-Oxo-1.3-bis(phenylhydrazono)-derivate nicht durch Kupplungsreaktionen mit Diazoniumsalzen, sondern durch Umsetzung der entsprechenden 1.2.3-Triketoderivate bzw. der 2-Hydroxy-1.3-diketone mit Phenylhydrazin erhalten, in letzterem Falle ist die Umsetzung von einer der Osazon-Bildung analogen Redoxreaktion begleitet.<sup>10–13</sup>

Das Elektronenanregungsspektrum (CHCl<sub>3</sub>) von **8a**, R = CH<sub>3</sub> (siehe Abb. 1) besitzt Absorptionsmaxima bei 498 nm (ε = 22,300), 347 nm (19,000), 404 nm (10,900) und 266 nm (8,500), das von **8b**, R

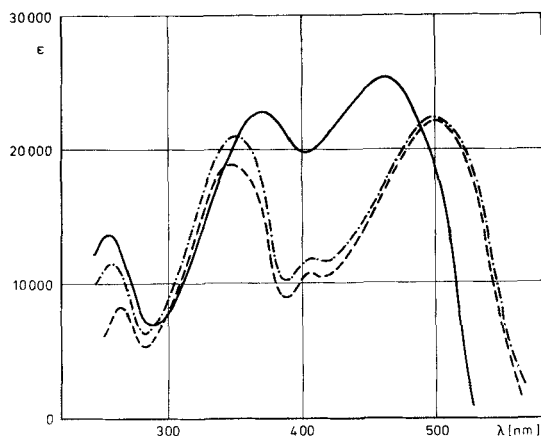
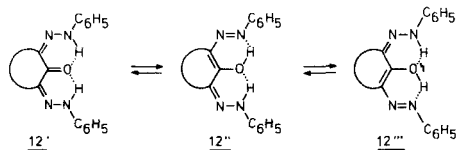


ABBILDUNG 1 UV-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ ) von 3-R-4.6-bis(phenylhydrazono)-phosphacyclohexen-2-onen-5 **8** (— **8a**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; --- **8b**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und 3.4-Dimethyl-2.6-bis(phenylhydrazono)-phosphacyclohexen-2-on-5 **18** (—).

=  $\text{C}_6\text{H}_5$  (siehe Abb. 1) bei 500 nm ( $\epsilon = 22,400$ ), 404 nm (12,900), 353 nm (21,300) und 260 nm (11,800), während z.B. das **8** vergleichbare 2-Oxo-1.3-bis(phenylhydrazono)-cyclohexan **9**,  $n = 3$  (in Methanol) bei 470 nm ( $\epsilon = 36,800$ ), 289 nm ( $\epsilon = 5,000$ ) und 249 nm (24,000) absorbiert.<sup>14</sup>

Die langwelligsten Absorptionsmaxima von 2-Oxo-1.3-bis(phenylhydrazono)-cyclopentan **9**,  $n = 2$ ,<sup>11</sup> 2-Oxo-1.3-bis(phenylhydrazono)-indan **10**<sup>12</sup> bzw. 2-Oxo-1.3-bis(phenylhydrazono)-propan **11**<sup>13</sup> liegen bei 426 nm ( $\epsilon = 54,800$ ), 488 nm ( $\epsilon = 28,700$ ) bzw. 432 nm ( $\epsilon = 3,300$ ).<sup>14</sup>

Für die langwelligste Lichtabsorption dieser Systeme kann nach A. J. Fatiadi und H. S. Isbell<sup>14</sup> weder die reine Bis-Phenylhydrazono- noch eine Bis-Phenylazo-Form verantwortlich gemacht werden. Die Autoren nehmen an, daß eine doppelt chelatisierte Form **12'** (wie sie erstmals von B. Eistert<sup>15</sup> für das 1.3-Bis-phenylhydrazon von 5.5-Dimethylcyclohexan-trion-1.2.3 in Analogie zu den doppelten 5-Ringchelaten der aci-Reduktone<sup>16</sup> formuliert wurde) im Gleichgewicht steht mit den tautomeren Phenylhydrazono-Phenylazo-Formen **12''** und **12'''**.<sup>17</sup>



Für diese Annahme werden im *IR-Spektrum* die Abwesenheit der  $\text{C}=\text{O}$ - und der  $\text{C}=\text{N}$ -Bande (6,10  $\mu$ , 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) und der  $\text{N}-\text{H}$ -Banden (6,45–6,58  $\mu$ ,

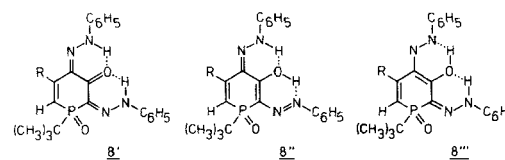
1550–1520  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}$ -Deformation; 2,88–3,00  $\mu$ , 3470–3300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}$ -Valenz) sowie die Beobachtung einer  $\text{N}=\text{N}$ -Bande im Bereich von 6,32–6,44  $\mu$  (1580–1550  $\text{cm}^{-1}$ ) angeführt. Bei schwächerer Chelatisierung sind alle diese Banden nebeneinander zu beobachten.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der 2-Oxo-1.3-bis-phenylhydrazone **9–11** tritt das freie Aminoproton nicht auf, statt dessen erscheint jeweils ein Signal bei sehr tiefliegendem Feld (12,55–14,46 ppm), das der chelatisierten  $\text{NH}$ -Gruppe der Phenylhydrazono mit dem Carbonyl-O-Atom (12'–12''') zugeordnet wird.

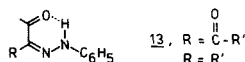
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Kupplungsproduktes **8b** werden für die chelatisierte  $\text{NH}$ -Gruppe zwei Signale bei 14,43 ppm und 15,33 ppm beobachtet. Überraschenderweise unterliegt nur das verbrückte Proton, das für das Signal bei 15,33 ppm verantwortlich ist, in  $\text{D}_2\text{O}$  einem schnellen  $\text{H}/\text{D}$ -Austausch (innerhalb von 15 min). Das Signal bei 14,43 ppm zeigt nach 20 Minuten noch keine merkliche Abnahme der Intensität, der völlige  $\text{H}/\text{D}$ -Austausch ist erst nach einigen Stunden zu beobachten.

Die *IR-Spektren* ( $\text{KBr}$ ) von **8** zeigen keine  $\text{C}=\text{O}$ -Bande mehr. Im Bereich von 1550–1600  $\text{cm}^{-1}$ —in dem neben der  $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung auch Aromatenschwingungen liegen—sind für **8a** wie für **8b** 3 Banden bei 1590  $\text{cm}^{-1}$  (6,29  $\mu$ ), 1575  $\text{cm}^{-1}$  (6,35  $\mu$ ) und 1560  $\text{cm}^{-1}$  (6,41  $\mu$ ) zu beobachten, die für **8b** von mittlerer Intensität, für **8a** (außer der Bande bei 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) von schwacher Intensität sind. Im Bereich der  $\text{NH}$ -Deformationsschwingung bei 6,45–6,60  $\mu$  treten keine Banden auf.

Diese Befunde lassen sich damit vereinbaren, daß auch in den Kupplungsprodukten **8** neben der doppelt chelatisierten Bis-phenylhydrazono-Form **8'** wahrscheinlich auch die Phenylhydrazono-Phenylazo-Tautomeren **8''** und **8'''** vorliegen:



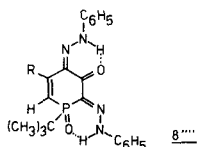
In den *IR-Spektren* der 2-Phenylhydrazono-1.3-diketone<sup>13</sup>,  $\text{R} = \text{COR}'$  (Kupplungsprodukte von 1.3-Diketonen mit Diazoniumsalzen)<sup>18</sup> wie in den Monophenylhydrazonen von 1.2-Diketonen (**13**,  $\text{R} = \text{R}'$ )<sup>19</sup> wurden den mit der  $\text{NH}$ -Gruppe 6-Ring-verbrückten Carbonylgruppen  $\text{C}=\text{O}$ -Banden bei 6,15–6,26  $\mu$  (1626–1608  $\text{cm}^{-1}$ ) zugeordnet:



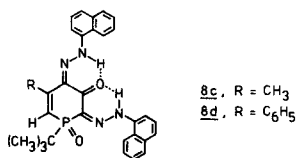
Der Befund, daß in den *IR-Spektren* von **8** diese Banden nicht zu beobachten sind, spricht auch für die Ausbildung der Phenylhydrazone-phenylazo-Tautomeren.

Die  $P=O$ -Valenzschwingungen von **8a** (1130 (m), 1155 (ss), 1210 (ss), 1245 (m)  $cm^{-1}$ ) und **8b** (1120 (m), 1150 (ss), 1200 (ss), 1245 (m)  $cm^{-1}$ ) zeigen in ihren intensivsten Banden gegenüber der Normallage bei 1250–1300  $cm^{-1}$  eine ausgeprägte Verschiebung zu kleinen Wellenzahlen.

Da diese Verschiebung nach D. E. C. Corbridge<sup>20</sup> bei gleichzeitiger Erhöhung der Intensität als deutlicher Hinweis auf H-Bindungseffekte gedeutet wird, muß neben den  $C=O \cdots H-N$ -verbrückten Strukturen **8'-8'''** überdies noch eine 6-gliedrige  $P=O \cdots H-N$ -verbrückte Struktur **8''''** in Betracht gezogen werden.



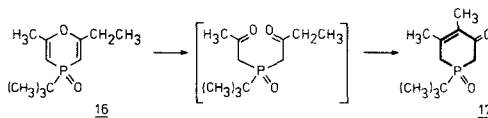
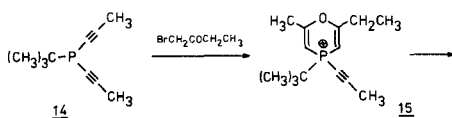
Die Kupplung der 3-R-Phosphacyclohexenone **4** mit *Naphthalin-1-diazoniumfluoroborat*<sup>9</sup> unter analogen Reaktionsbedingungen führt zu den entsprechenden 3-R-4,6-Bis(naphthylhydrazone)-phosphacyclohexen-2-onen-5 **8c**,  $R = CH_3$  und **8d**,  $R = C_6H_5$ .



Der Strukturvorschlag **8** für die Kupplungsprodukte der 3-R-Phosphacyclohexenone **4** läßt sich auch auf chemischem Wege untermauern.

Das erstmals dargestellte 3,4-Dimethyl-phosphacyclohexen-2-on-5 **17** mit einer durch die Methylgruppe blockierten 4-Stellung zeigt in der Kupplungsreaktion mit Diazoniumsalzen ein von **4** abweichendes Reaktionsverhalten.

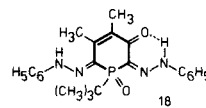
Die Darstellung von **17** gelingt auf einem den 3-R-Phosphacyclohexenonen (**4**)<sup>8</sup> analogen Weg und ist auf dem nachstehenden Formelschema aufgeführt:



Durch die Umsetzung von Bis-propinyl-tert.butylphosphin **14**<sup>21</sup> mit dem in Anlehnung an die Vorschrift von M. Gandry und A. Marquet<sup>22</sup> dargestellten 1-Brombutanon-2 wird das Phosphoniapyran **15** erhalten (Ausb. 95%; Schmp. 177–178°C), dessen Alkaliabbau das Phosphapyran **16** liefert (Ausb. 65%; Schmp. 80–81°C).

Die Behandlung von **16** mit siedender, wässrig-äthnolischer Salzsäure führt über das durch Vinylätherspaltung intermediär gebildete Diketon hinaus in einer sich anschließenden intramolekularen Aldolkondensation direkt zu **17** (Ausb. 78%; Schmp. 158–159°C).

Das Phosphacyclohexen-3-on-5 **17** reagiert mit Benzoldiazoniumfluoroborat unter gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu einem 1:2-Kupplungsprodukt (orangerote Kristalle (aus Petroläther 90–100°), Schmp. 198–199°C, Ausb. 68%), dessen Struktur als 3,4-Dimethyl-2,6-bis-(phenylhydrazone)-phosphacyclohexen-3-on-5 **18** durch die spektroskopischen Befunde erhärtet wird:



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt neben der auch bei **8** zu beobachtenden  $C=O$ -verbrückten NH-Bande bei 15,35 ppm mit gleicher Intensität ein Signal bei 12,50 ppm auf, während das bei höherem Feld liegende NH-Signal in **8** bei 14,43 ppm nicht auftritt. Entsprechend der Struktur **18** muß dieses Signal dem NH-Proton der Phenylhydrazonegruppe in 2-Stellung zugeordnet werden.

Im Gegensatz zu **8** unterliegen beide NH-Protonen in **18** beim Schütteln der  $CDCl_3$ -Lösung mit  $D_2O$  nur einem sehr langsamen H/D-Austausch, der erst nach etwa 24 h vollständig ist.

Neben dem 6-Ring-Chelat mit der  $C=O \cdots H-N$ -Brücke (**18**) ist auch hier die Ausbildung einer 6-gliedrigen  $P=O \cdots H-N$ -Brücke mit der Phenylhydrazonegruppe in 2-Stellung zu diskutieren. Hierfür spricht im IR-Spektrum der Bandenreichtum im Bereich der  $P=O$ -Valenzschwingung (1155, 1170, 1200, 1260  $cm^{-1}$ ), der auf eine freie und verbrückte  $P=O$ -Gruppe schließen läßt. In  $CHCl_3$ -Lösung zeigt das IR-Spektrum von **18** das für eine freie NH-Gruppe charakteristische

Dublett der NH-Valenzschwingung bei 3620 und 3690  $\text{cm}^{-1}$ .

Das UV-Spektrum von **18** gibt weiteren Aufschluß. Der Gesamthabitus des Spektrums ist von dem von **8** deutlich verschieden (siehe Abbildung 1), im Gegensatz zur Lage der langwelligsten Absorptionsmaxima von **8** bei 495–516 nm liegt das langwelligste Absorptionsmaximum von **18** deutlich kurzwelliger ( $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 460 nm ( $\epsilon = 25,600$ ); (Äthanol) 455 nm ( $\epsilon = 26,900$ )). Dieser Befund zeigt eindeutig, daß in **8** und **18** strukturell voneinander verschiedene Systeme vorliegen (eine vinyloge Phenylhydrazono-Phenylazo-Form von **18**, für die eine deutlich langwelligere Absorption zu erwarten wäre, liegt offensichtlich nicht vor).

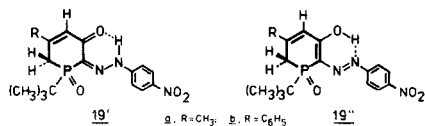
Die Kupplung der 3-R-Phosphacyclohexenone **4** mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat<sup>9</sup> nimmt erneut einen anderen Verlauf. Bei der Umsetzung in Methanol/Na-acetat bei 0°C bilden sich innerhalb von 3 Std. intensiv orangerote Niederschläge. Mit **4a**, R = CH<sub>3</sub>, erhält man in 76-proz. Ausbeute das Kupplungsprodukt **19a** (orangerote Kristalle (aus Benzol), Schmp. 209–210°C), mit **4b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in gleicher Ausbeute **19b** (orangerote Kristalle, Schmp. 255–256°C).

Nach den Elementaranalysen und der Massenspektrometrie liegen 1:1-Kupplungsprodukte vor.

Die IR-Spektren (KBr) weisen keine Carbonylbande auf, die Banden bei 1630  $\text{cm}^{-1}$  (m) für **19a** und 1615  $\text{cm}^{-1}$  (m) für **19b** sind wahrscheinlich der NH-chelatisierten Carbonylbande zuzuordnen.<sup>18, 19</sup> Die Banden im P=O-Bereich (1150 (m), 1170 (m), 1180 (m), 1220  $\text{cm}^{-1}$  (m)) für **19a** und **19b** weisen daraufhin, daß die P=O-Gruppen in freier wie in verbrückter Form<sup>22</sup> vorliegen.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **19** und **19b** treten die Ring-Vinyl-H nur als verbreiterte Singulets auf, dies spricht für eine sehr kleine  $J_{\text{P/H}}$ -Kopplungskonstante und damit für die Lage des Vinyl-H in 4-Stellung der P-Heterocyklen.

Die angeführten Daten sprechen dafür, daß die Kupplungsprodukte **19** die 3-R-6-(*p*-Nitrophenylhydrazono)phosphacyclohexen-3-one-5 in der C=O...H-N-verbrückten Form **19'** darstellen; die Azo-Enolform **19''** läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen:



In den UV-Spektren (Abb. 2) von **19a** und **19b** liegen die langwelligsten Absorptionsmaxima

gegenüber **8** deutlich kurzwelliger. Diese farbigen Systeme sind am ehesten mit den 2-Phenylhydrazonen der 1.2.3-Trione<sup>18</sup> (langwellige Abs. bei 350–380 nm) zu vergleichen.

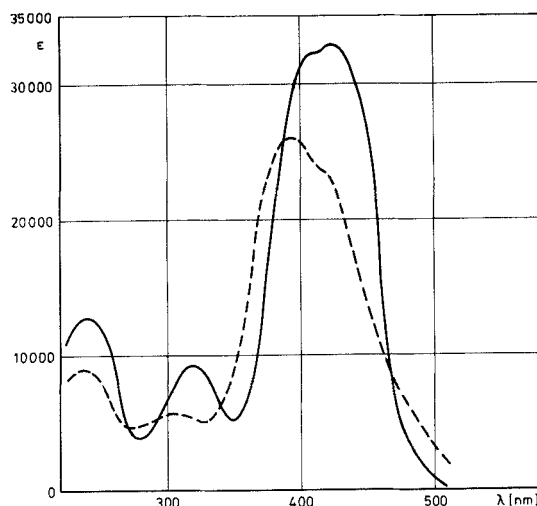
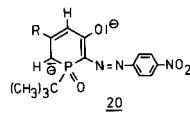


ABBILDUNG 2 UV-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ ) von 3-R-6-(*p*-nitrophenylhydrazono)phosphacyclohexen-3-onen-5 **19** (--- **19a**, R = CH<sub>3</sub>; — **19b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Das überraschende Ergebnis, daß mit dem kupplungsstarken *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat nur die 1:2-Kupplungsprodukte **19** entstehen, ist auch durch eine Variation der Solventien und durch einen großen Überschuß an Diazoniumsalz nicht zu beeinflussen. Es bietet sich die Deutung an, daß das für die Kupplung erforderliche Carbanion von **19** in der Enolform bzw. als Enolation **20** durch Wechselwirkung mit dem *p*-Nitrophenylrest so stark resonanzstabilisiert und damit deaktiviert wird, daß eine erneute Kupplung nicht mehr möglich ist:



## EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gerät PE-IR 33 und dem Beckman Aculab 1, die UV-Spektren mit dem UV-Gerät Beckman Acta VI und Beckman Model 24, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Varian T 60 aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 5 erhalten. Die Schmelzpunkte sind mit den Schmelzpunktgeräten Büchi SMP-20 und dem Kofler-Heiztisch Fa. Reichert bestimmt worden und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der

mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Herrn G. Wandering durchgeführt. Herrn Dr. K. Mayer sei hier für die Aufnahme und Mithilfe bei der Auswertung der MS-Spektren gedankt.

**Basenkatalysierter H/D-Austausch von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-phenyl-1-phospha-cyclohexen-3-on-5 (4b) mit Deuteroäthanol**

In einem 10 ml Schlenkcolben werden unter  $N_2$ -Schutzgasatmosphäre 200 mg (0,76 mmol) Phospha-cyclohexenon **4b** in 3 ml  $C_2H_5OD$  gelöst und mit 2 Tropfen 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-5 (DBN) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach dem Abziehen des Äthanols kristallisiert das zurückbleibende Öl beim Anreiben mit wenig Essigester.

Ausbeute: 170 mg (85%); nach dem Umkristallisieren aus wenig Essigester wird das 1-tert-Butyl-1-oxo-3-phenyl-2.2.4.6.6-pentadeutero-1-phosphacyclohexen-3-on-5 (**5b**,  $R = C_6H_5$ ) in farblosen Nadeln, Schmp. 132–133°C erhalten.

**Kupplung von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-methyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 4a mit Benzoldiazoniumtetrafluorborat zu 8a**

200 mg (1 mmol) Phosphacyclohexenon **4a** in 10 ml Methanol werden unter Eiskühlung mit 164 mg (2 mmol) NaOAc und 383 mg (2 mmol) Benzoldiazoniumfluoroborat versetzt, hierbei tritt sofortige Rotfärbung ein. Man rührt noch 3 Stunden unter Eiskühlung, verdünnt mit 20 ml Wasser, gibt 1–2 Tropfen 2n NaOH zu und versetzt schließlich mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung. Das sich abscheidende, rotbraune Öl wird in sehr wenig siedendem Benzol aufgenommen, filtriert und zur Kristallisation im Eisschrank stehen gelassen. Das Kupplungsprodukt **8a** kristallisiert in roten Nadeln aus, Schmp. 228–230°C (aus Benzol); Ausbeute: 245 mg (66,5%).

$C_{22}H_{25}N_4O_2P$  Ber: C 64,70% H 6,12% N 13,71%  
(368,2) Gef: C 64,66% H 5,78% N 13,82%

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $(CH_3)_3C$ : 1,18 ppm (d),  $J_{P/H} = 16$  Hz;  $CH_3$ : 2,28 ppm (s); Phenyl-H: 7,04–7,47 ppm (m).

**Kupplung von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-phenyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 4b mit Benzoldiazoniumtetrafluorborat zu 8b**

131 mg (0,5 mmol) Phosphacyclohexenon **4b** in 5 ml Methanol/2 ml Wasser werden unter Eiskühlung mit 82 mg (1 mmol) NaOAc und 192 mg (1 mmol) Benzoldiazoniumtetrafluorborat versetzt. Man rührt 3 h unter Eiskühlung, beim Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank kristallisiert **8b**; Zugabe von 5–10 ml gesättigter NaCl-Lösung vervollständigt die Abscheidung. Nach der Umkristallisation aus Benzol wird das Kupplungsprodukt **8b** in leuchtend roten Kristallen erhalten; Schmp.: 200–201°C; Ausbeute: 170 mg (72,5%).

$C_{27}H_{27}N_4O_2P$  Ber: C 68,96% H 5,74% N 11,91%  
(470,2) Gef: C 68,82% H 5,92% N 11,89%

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $(CH_3)_3C$ : 1,31 ppm (d),  $J_{P/H} = 16$  Hz; Phenyl-H: 6,80–7,60 ppm (m).

**Kupplung von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-methyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 4a mit Naphthalin-1-diazoniumtetrafluorborat zu 8c**

400 mg (2 mmol) Phosphacyclohexenon **4a** in 20 ml Methanol/5 ml Wasser werden unter Eiskühlung mit 328 mg (4 mmol) NaOAc und 968 mg (4 mmol) Naphthalin-1-diazoniumtetrafluorborat versetzt. Man rührt das violette

Reaktionsgemisch 3 Stdn. im Eisbad, nach Zugabe von 3–4 Tropfen 2n NaOH und 10 ml gesättigter NaCl-Lösung wird das Kupplungsprodukt **8c** als schwarzviolett Pulver erhalten. Ausbeute: 810 mg (79,5%), Schmp. 175–176°C (aus Benzol).

$C_{30}H_{26}N_4O_2P$  Ber: C 70,84% H 5,75% N 11,98%  
(508,3) Gef: C 70,35% H 5,45% N 10,87%

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{C=C}$  (Aromat),  $\nu_{N=N}$  (?) = 1560, 1580, 1590  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{P=O} = 1145, 1160, 1180$   $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $(CH_3)_3C$ : 1,39 ppm (d),  $J_{P/H} = 15$  Hz;  $CH_3$ : 2,66 ppm (s);  $=CH$ : 6,18 ppm (d),  $J_{P/H} = 9$  Hz; Naphthyl-H: 7,22–8,19 ppm (m).

UV-Spektrum ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 516$  nm ( $\epsilon = 15,000$ ); 428 nm (15,1000); 373 nm (12,000); 334 nm (11,500); 275 nm (sh) (14,300).

MS;  $M^+$ ,  $m/e = 508$  (4%);  $[M-CO]^+$ , 480 (1%);  $[M-C_4H_9]^+$ , 451 (3%);  $[M-C_{10}H_7N_2]^+$ , 354 (100%).

**Kupplung von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-phenyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 4b mit Naphthalin-1-diazoniumtetrafluorborat zu 8d**

Zu 262 mg (1 mmol) Phosphacyclohexenon **4b** in 15 ml 50-proz. Methanol gibt man unter Eiskühlung und Rühren 164 mg (2 mmol) NaOAc und 484 mg (2 mmol) Naphthalin-1-diazoniumfluoroborat und rührt 3 Stdn. unter Eiskühlung weiter. Die Lösung verfärbt sich sofort dunkelviolet bis schwarz; die Auskristallisation des Kupplungsproduktes **8d** wird durch Stehenlassen in Kühlschrank über Nacht vervollständigt. Das noch stark verunreinigte Produkt wird in Benzol gelöst und von harzigen Anteilen abgetrennt.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man in wenig Methanol (3–5 ml) auf und fällt das Kupplungsprodukt **8d** erneut mit gesättigter NaCl-Lösung aus. Ausbeute: 344 mg (61%); Schmp. 236–237°C (aus Benzol).

$C_{35}H_{31}N_4O_2P$  Ber: C 73,70% H 5,43% N 9,82%  
(570,3) Gef: C 73,61% H 5,58% N 9,80%

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{C=C}$  (Aromat),  $\nu_{N=N}$  (?) = 1560, 1575, 1590  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{P=O} = 1140, 1150, 1175, 1210$   $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $(CH_3)_3C$ : 1,31 ppm (d),  $J_{P/H} = 16$  Hz;  $=CH$ : 6,16 ppm (d),  $J_{P/H} = 8$  Hz; Naphthyl-H: 7,20–8,30 ppm (m).

UV-Spektrum ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 512$  nm ( $\epsilon = 21,000$ ); 380 nm (16,400); 342 nm (15,700); 288 nm (sh) (12,700).

MS;  $M^+$ ,  $m/e = 570$  (10%);  $[M-CO]^+$ , 541 (9%);  $[M-C_4H_9]^+$ , 513 (6%);  $[M-C_{10}H_7N_2]^+$ , 416 (40%);  $[C_{10}H_7NH_2]^+$ , 143 (100%);  $[C_4H_9]^+$ , 57 (100%).

**Darstellung von 1-Brom-butanon-2<sup>21</sup>**

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und 250 ml Tropftrichter werden 720 g (1 Mol) Methyl-äthyl-keton in 1500 ml abs. Methanol gelöst. Unter Eiskühlung gibt man jetzt innerhalb von 1–2 Minuten 160 g (1 Mol) Brom zu und rührt die braungelbe Lösung bis zur vollständigen Entfärbung. Hierauf läßt man auf Raumtemperatur kommen und zieht etwa 1200 ml Lösungsmittel vorsichtig am Rotationsdampfer ab.

Zum Rückstand tropft man unter Eiskühlung und Rühren 200 ml H<sub>2</sub>O und danach 5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und rührt weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend extrahiert man mehrmals mit Äther (insges. 250–300 ml), neutralisiert die Säure durch Zugabe von festem NaHCO<sub>3</sub>, wäscht mit Wasser methanolfrei und trocknet die Ätherphase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Äther wird im Wasserstrahlvakuum bei 25°C abgezogen, durch anschließende Destillation im Wasserstrahlvakuum erhält man in einem Siedebereich von 75–105°C das Gemisch aus 1-Brom-butanon-2 und 3-Brom-butanon-2; Ausbeute: 102,0 g (68%). Die Trennung des Gemisches erfolgt durch Destillation über eine große, verspiegelte Ringspaltkolonne bei 150 Torr.

1. Fraktion: Sdp. 84–86°C, 3-Brom-butanon-2, 29,5 g (30%).

Zwischenfraktion: 4,2 g (3,8%).

2. Fraktion: Sdp. 102–105°C, 1-Brom-butanon-2, 65,2 g ( $n_D^{25} = 1,4685$ ), (43,5% bezogen auf das Ausgangsprodukt, 64,0% bezogen auf das Gemisch des Rohprodukts). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>: 1,07 ppm (t),  $J_{H/H} = 7$  Hz; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>: 2,67 ppm (q); CH<sub>2</sub>Br: 3,97 ppm (s).

Umsetzung von Bis-propinyl-tert.butyl-phosphan **14** mit 1-Brom-butanon-2 zu 1-Oxa-4-phosphonio-2-methyl-6-äthyl-4-tert.butyl-4-propinyl-cyclohexadien-2,5-bromid (**15**)

In einem 50 ml Schlenkkolben werden unter Reinststickstoff 1,66 g (10 mmol) Bis-propinyl-tert.butyl-phosphin **14** in 20 ml abs. Chloroform gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren tropft man die Lösung von 1,51 g (10 mmol) 1-Brom-butanon-2 in 10 ml abs. CHCl<sub>3</sub> zu und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Nach dem Abziehen von 20–25 ml Lösungsmittel gibt man Essigester zu bis zur beginnenden Kristallisation. Man läßt noch 1 Stunde bei –5°C stehen und saugt den farblosen Kristallbrei ab; Ausbeute: 3,00 g (95%); Schmp. 177–178°C (aus CHCl<sub>3</sub>/Essigester).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>BrOP Ber: C 53,00 H 6,98  
(317,2) Gef: C 52,96 H 6,73

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C: 1,35 ppm (d),  $J_{P/H} = 20$  Hz; –C≡C–CH<sub>3</sub>: 2,22 ppm (d),  $J_{P/H} = 4$  Hz; CH<sub>3</sub>: 2,42 ppm (s); –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: 1,22 ppm (t),  $J_{H/H} = 7$  Hz; CH<sub>2</sub>: 2,68 ppm (q); Vinyl-H: 5,93 ppm (dd),  $J_{P/H} = 9$  Hz,  $J_{H/H} = 4$  Hz; 6,23 ppm (dd),  $J_{P/H} = 9$  Hz;  $J_{P/H} = 4$  Hz.

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{C=C} = 2120$  (w), 2210 (ss) cm<sup>–1</sup>;  $\nu_{C=O} = 1630$  (ss) cm<sup>–1</sup>;  $\nu_{C-O} = 1290$  (s) cm<sup>–1</sup>.

Alkaliabbau von **15** zu 1-Oxa-phospha-2-methyl-6-äthyl-4-tert.butyl-4-oxo-cyclohexadien-2,5 (**16**)

Eine Lösung von 2,34 g (7,1 mmol) **15** in 10 ml Äthanol und 20 ml 20-proz. wässriger Natronlauge wird 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein kristallines Produkt zurück, das in Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wird. Nach dem Eindampfen erhält man das Oxid als fast farbloses, kristallines Produkt. Ausbeute: 1,39 g (65%), Schmp. 80–81°C (aus Petrolether 50–70°C).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>P Ber: C 61,66% H 8,90  
(214,2) Gef: C 61,07% H 8,90

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{C=C} = 1650$  cm<sup>–1</sup>;  $\nu_{P=O} = 1150$ , 1190 cm<sup>–1</sup>;  $\nu_{C-O} = 1305$  cm<sup>–1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C: 1,05 ppm (d),  $J_{P/H} = 16$  Hz; CH<sub>3</sub>: 2,04 ppm (s); CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: 1,14 ppm (t),  $J_{P/H} = 7$  Hz; CH<sub>2</sub>: 2,32 ppm (q); Vinyl-H: 5,22 ppm (d),  $J_{P/H} = 4,5$  Hz.

H<sup>+</sup>-Katalysierte Umsetzung von **16** zum 1-tert-Butyl-1-oxo-3,4-dimethyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 **17**

Eine Lösung von 500 mg (2,34 mmol) Phosphapyran **16** in 10 ml Äthanol wird mit 20 ml konz. HCl 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man dampft ein, nimmt den Rückstand in 20 ml CHCl<sub>3</sub> auf und wäscht mehrmals mit Wasser. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man **17** als kristalline farblose Substanz. Ausbeute: 390 mg (78%), feine Nadeln, Schmp. 158–159°C (aus Essigester).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>P Ber: C 61,71% H 8,87%  
(214,2) Gef: C 61,44% H 8,84%

Massenspektrum: M<sup>+</sup>,  $m/e = 214$  (rel. Int. 100%); [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 199 (2%); [M–CO]<sup>+</sup>, 186 (29%); [M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 115 (12%).

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{C=C} = 1615$  cm<sup>–1</sup>;  $\nu_{C=O} = 1655$  cm<sup>–1</sup>;  $\nu_{P=O} = 1130$ , 1150, 1180 cm<sup>–1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C: 1,19 ppm (d),  $J_{P/H} = 17$  Hz; CH<sub>3</sub> (neben CO): 2,10 ppm (s); CH<sub>3</sub>: 1,87 ppm (verbreitertes s); COCH<sub>3</sub>: 3,04 ppm (d),  $J_{P/H} = 13$  Hz; CH<sub>2</sub>: 2,69 ppm (m).

Kupplung von **17** mit Benzoldiazoniumfluoroborat zum 2,6-Bis-[phenylhydrazono]-3,4-dimethyl-phospha-cyclohexen-3-on-15 **18**

Zu einer Lösung von 214 mg Keton **17** (1,00 mmol) und 170 mg wasserfreiem Na-acetat in 10,0 ml Methanol gibt man unter Eiskühlung und Rühren 392 mg Diazoniumsalz (2,1 mmol) auf einmal zu. Man rührt noch 3 h unter Eiskühlung weiter und läßt dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Hierauf tropft man unter Rühren eine gesättigte NaCl-Lösung zu bis zur beginnenden Kristallisation von **18**. Orangerote Nadeln, Ausb. 280 mg, 68%. Schmp. 198–199°C (aus Petrolether 90–100°C).

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P Ber: C 65,38 H 6,39  
(422,5) Gef: C 65,42 H 6,39

UV-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 460$  nm ( $\epsilon = 25,600$ ); 370 nm (22,900); 255 nm (13,600); 235 nm (13,400); (Äthanol):  $\lambda_{max} = 455$  nm ( $\epsilon = 26,900$ ); 370 nm (24,300); 250 nm (14,100); 232 nm (14,300).

MS-Spektrum; M<sup>+</sup>, 422 (rel. Int. 100%); [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 365 (3%); [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>PO]<sup>+</sup>, 318 (92%).

IR-Spektrum (KBr): 1440 (s); 1465 (ss); 1495 (ss); 1535 (s); 1570 (m), 1600 cm<sup>–1</sup> (m).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C: 1,23 ppm (d),  $J_{P/H} = 16$  Hz; CH<sub>3</sub>: 2,07 ppm (s); 2,40 ppm (s); Phenyl-H: 7,00–7,63 ppm (m).

Kupplung von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-methyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 **4a** mit p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat zu **19a**

Eine Lösung von 200 mg (1 mmol) Phosphacyclohexenon **4a** und 164 mg (2 mmol) Na-acetat in 10 ml Methanol/10 ml Wasser wird unter Eiskühlung und Rühren mit 476 mg (2



mmol) *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat versetzt. Nach 3-stdg. Rühren im Eisbad hat sich ein roter Niederschlag gebildet, der durch Zugabe von 10 ml gesättigter NaCl-Lösung vollständig ausgefällt wird, Ausb. (350 mg) **19a**. Orangerote Kristalle, Schmp. 209–210°C (aus Benzol); Ausbeute: 266 mg (76%).

$C_{16}H_{20}N_3O_4P$  Ber: C 55,03% H 5,73% N 13,03%  
(349,1) Gef: C 55,22% H 5,39% N 13,05%

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ );  $(CH_3)_3C$ : 1,30 ppm (d),  $J_{P/H} = 16$  Hz;  $-CH_3$ : 2,17 ppm (s);  $P-CH_2-$ : 2,94 ppm (d),  $J_{P/H} = 13$  Hz;  $=CH$ : 6,16 ppm (s mit Feinstruktur);  $p-O_2N-C_6H_4$ : AB-Spektrum, 7,48 ppm (d), 8,28 ppm (d),  $J_{AB} = 9$  Hz.

UV-Spektrum ( $CHCl_3$ );  $\lambda_{max} = 416$  nm (sh), ( $\epsilon = 23,700$ ); 392 nm (26,000); 310 nm (sh) (5,100); 237 nm (9,200).

Kupplung von 1-tert-Butyl-1-oxo-3-phenyl-1-phosphacyclohexen-3-on-5 **4b** mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat zu **19b**

Zu einer Lösung von 131 mg (0,5 mmol) Phosphacyclohexenon **4b** und 82 mg (1 mmol) Na-acetat in 10 ml 50-proz. Methanol werden unter Rühren und Eiskühlung 237 mg (1 mmol) *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat zugegeben. Nach 3-stdg. Rühren unter Eiskühlung hat sich ein roter Niederschlag gebildet. Man verdünnt mit Wasser, gibt 1–2 Tropfen 2n NaOH und danach 5–10 ml gesättigte NaCl-Lösung zu. Rohprodukt: 205 mg (100%). Aus Benzol gelborange Kristalle, Schmp. 255–256°C, Ausbeute: 155 mg (75%).

$C_{21}H_{22}N_3O_4P$  Ber: C 61,31% H 5,35% N 10,22%  
(411,1) Gef: C 60,92% H 5,65% N 10,23%

MS-Spektrum;  $M^+$ ,  $m/e = 411$  (100%);  $[M-C_4H_8]^+$ , 355 (29%)  $m^* = 306,63$ ;  $[M-C_4H_8-PO]^+$ , 308 (12%),  $m^* = 267,22$ .

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ );  $(CH_3)_3C$ : 1,32 ppm (d mit Feinstruktur),  $J_{P/H} = 16$  Hz;  $P-CH_2-$ : 3,41 ppm (d),  $J_{P/H} = 15$  Hz;  $=CH$ : 6,57 ppm (s mit Feinstruktur);  $C_6H_5$ : 7,50 ppm (s);  $p-NO_2-C_6H_4$ : AB-Spektrum, 7,50 ppm (d), 8,30 ppm (d),  $J_{AB} = 9$  Hz.

UV-Spektrum ( $CHCl_3$ );  $\lambda_{max} = 425$  nm ( $\epsilon = 32,900$ ); 407 nm (sh, 32,200); 320 nm (9,300); 241 nm (12,900).

# LITERATURVERZEICHNIS

1. St. M. Parmerter, *Organic Reactions*, Vol. 10, 1–142 (John Wiley und Sons, Inc. 1959).
2. S. Hünig und O. Boes, *Liebigs Ann. Chem.* **579**, 28 (1953).
3. K. H. Saunders, *The Aromatic Diazo-compounds and Their Technical Application*, 2. Aufl. (Arnold und Co., London 1949).
4. R. R. Phillips, *Organic Reactions*, Vol. 10, 143–178 (John Wiley und Sons, Inc. 1959).
5. G. Märkl, *Z. Naturf.* **17b**, 782 (1962).
6. S. P. Konotopova, V. N. Christokletov und A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim* **43** (105) 1973, 5, 987.
7. F. Ramirez und S. Levy, *J. Org. Chem.* **21**, 1333 (1956).
8. G. Märkl und D. Matthes, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 4385.
9. G. Balz und G. Schiemann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 1186 (1927).
10. B. Pecherer, L. M. Jampolskey und H. M. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2587 (1948).
11. T. Reichstein und R. Oppenauer, *Helv. Chim. Acta* **16**, 988 (1933), **17**, 390 (1934).
12. S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.* **97**, 1438 (1910).
13. H. von Pechmann und K. Jenisch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **24**, 3255 (1891); W. Hahn, R. Bartnik und J. Epsztajn, *Roczniki Chem.* **36**, 1645 (1962).
14. A. J. Fatiadi und H. S. Isbell, *Carbohydr. Res.* **5**, 302 (1967); siehe auch H. Zollinger, *Azo- und Diazo-Chemistry of Aliphatic and Aromatic Compounds* (Interscience Publishers, Inc., New York, 1961) 314–318.
15. B. Eistert, H. Elias, E. Kosch und R. Wollheim, *Chem. Ber.* **92**, 130 (1959).
16. B. Eistert, *Angew. Chem.* **67**, 310 (1955); siehe auch G. Hesse und F. Urbanek, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 47 (1957).
17. Die Hydrazono-Azo-Form wurde erstmals von G. Merling für Verb. **9**,  $n = 3$  formuliert, *Liebigs Ann. Chem.* **278**, 41 (1893).
18. H. C. Yao, *J. Org. Chem.* **29**, 2959 (1964).
19. B. Eistert und H. Munder, *Chem. Ber.* **88**, 228 (1955); B. Eistert und F. Geiss, *Chem. Ber.* **94**, 940 (1961); P. B. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5318 (1953); B. H. Arison, A. E. Erickson, N. R. Trenner und E. F. Schoenwaldt, *Chem. and Ind.* **1958**, 1627.
20. *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 6, 235–365 (Interscience Publishers, 1969); *The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds*, D. E. C. Corbridge.
21. W. Voskuil und J. F. Arens, *Req. Trav. Chim. Pays Bas* **81**, 993 (1962); W. Voskuil, Dissertation Universität Utrecht, 1963; W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 1890.
22. M. Gandry und A. Marquet, *Tetrahedron* **26**, 5611 (1970).