

Diazoverbindungen. 72 [1]

(Diazoalkyl)phosphane – Synthese durch elektrophile Diazoalkansubstitution und oxidative Additionsreaktionen am Phosphor

Hans-Joachim Nees, Harald Keller, Thomas Facklam, Albert Herrmann, Jochen Welsch, Uwe Bergsträßer, Heinrich Heydt und Manfred Regitz

Kaiserslautern, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 24. Februar 1993

Herrn Professor Ernst Schmitz zum 65. Geburtstag

Diazo Compounds. 72. Diazoalkylphosphanes – Synthesis by Electrophilic Diazoalkane Substitution and Oxidative Addition Reactions at Phosphorus

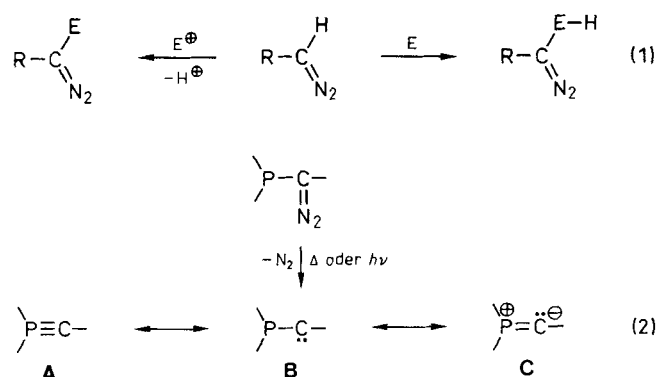
Abstract. Electrophilic diazoalkane substitution of the diazomethyl compounds **1a,b** with the chloro phosphanes **2a-o** in the presence of lithium diethylamide yields the diazoalkyl phosphanes **3a-z**. Oxidative addition of oxygen, sulfur and selenium at phosphorus leads into

the series of oxo, thioxo and selenoxo phosphanes having diazoalkyl substituents (**4a-d**, **5a-m** and **7a-d**). The silyl group of **5n,o** is cleaved by chromatography on aluminium oxide to yield the (diazomethyl)phosphane sulfides **6a,b**.

Einleitung

Diazomethylverbindungen besitzen aciden Wasserstoff, der durch Elektrophile substituiert werden kann. Besitzen diese eine positive Ladung oder stellen sie Vorläufer solcher Reagenzien dar ($E^+ = M^+$, Hal^+ , NO_2^+ , R_3C^+ , RCO^+ u.a.), so erfolgt der H^+/E^+ -Austausch in Gegenwart einer Base. Sie ist schon deshalb erforderlich, weil es sonst zu einer säurekatalysierten Zersetzung von Edukt bzw. Produkt kommt [Schema (1), linker Zweig]. Neutrale Partner mit ausgeprägt elektrophilem Charakter wie Aldehyde, Ketone, Isocyanate oder Isothiocyanate schieben sich dagegen in die CH-Bindung von Diazomethylverbindungen ein, wobei der Carbonyl- bzw. Thiocarbonylkohlenstoff am Diazo-C-Atom angreift [Schema (1), rechter Zweig].

Systematisch werden solche als „Elektrophile Diazoalkansubstitution“ bezeichnete Reaktionen erst seit Ende der sechziger Jahre untersucht (Übersichten: [2,3,4,5], obwohl Einzelbeispiele dieses Reaktionsprinzips, wie z.B. die Diazomethan-Acylierung [6] schon lange bekannt sind.



Schema 1 / 2

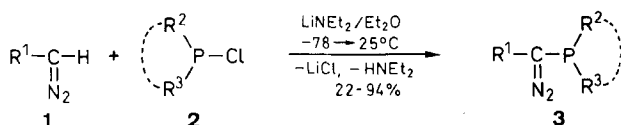
In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit der Einführung von Phosphanresten in trimethylsilyl- und tert.-butylsubstituiertes Diazomethan (**1a** bzw. **b**) mit Chlorphosphanen sowie mit oxidativen Additionsreaktionen am Phosphor der Titelverbindungen **3**.

Im Sinne der eingangs gegebenen Klassifizierung stellt E^+ der Startreaktion also ein Phospheniumkation (R_2P^+) dar. Nur wenige „Elektrophile Diazoalkansubstitutionen“ dieses Typs (**3k**[7a,b], **3t**[1], **3z**[1]) sind bisher in der Literatur erwähnt.

Besondere Beachtung haben (Diazoalkyl)phosphane mittlerweile in der Chemie des niederkoordinierten Phosphors [8] erlangt. Es stellt sich nämlich die Frage, ob die aus der Thermolyse oder Photolyse resultierenden Spezies Carbencharakter gemäß **B** haben oder aber als Betaine (**C**) bzw. λ^5 -Phosphaalkine (**A**) aufzufassen sind [9] [Schema (2)]. Schließlich konnte eine solche, stabile Verbindung mit iPr_2N -Resten am Phosphor und einem Silylrest am Kohlenstoff isoliert und charakterisiert werden [7b].

(Diazoalkyl)phosphane(3a-z)

Um die Nukleophilie am Diazokohlenstoff von **1a** zu erhöhen, metalliert man dieses zunächst mit Lithiumdiisopropylamid in Ether bei -78°C und setzt dann mit den Chlorphosphanen **2a-o** um. So erhält man – von wenigen Ausnahmen abgesehen – die (Diazoalkyl)phosphane **3a-o** in meistens guten bis sehr guten Ausbeuten (22–94%). Sie stellen gelbe Öle dar, die durch Tieftemperatur-Flashchromatographie an neutralem Aluminiumoxid oder Kugelrohrdestillation gereinigt werden (s. Tab. 2). Bemerkens-



1	a	b
R ¹	Me ₃ Si	tBu

2	a	b	c	d	e	f	g
R ²	Me	Et	iPr	tBu	Ph	Me	Me
	Me	Et	iPr	tBu	Ph	Me ₂ N	Et ₂ N

h	i	j	k	l	m	n	o
Me	Me ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N	NMe	NMe	MeO	EtO
iPr ₂ N	Me ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N	NMe	NMe	MeO	EtO

3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ¹	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si
R ²	Me	Et	iPr	tBu	Ph	Me	Me	Me	Me ₂ N
R ³	Me	Et	iPr	tBu	Ph	Me ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N	Me ₂ N

j	k	l	m	n	o	p	q	r	s
Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	tBu	tBu	tBu	tBu
Et ₂ N	iPr ₂ N	NMe	NMe	MeO	EtO	Me	Et	iPr	tBu
Et ₂ N	iPr ₂ N	NMe	NMe	MeO	EtO	Me	Et	iPr	tBu

t	u	v	w	x	y	z
tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu
Ph	Me	Me	Me ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N	MeO
Ph	Et ₂ N	iPr ₂ N	Me ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N	MeO

Formel 1

wert ist, daß man Diazoverbindung **3k**, die bisher als Öl beschrieben ist [7a] und aus Vergleichsgründen mit in Tab. 2 aufgeführt ist, in Form gelber Kristalle erhält, wenn man das Rohprodukt der zuvor erwähnten chromatographischen Reinigung unterwirft.

Die thermische Stabilität der (Diazoalkyl)phosphane **3** wird sehr stark durch die Substituenten am Phosphor beeinflusst. Grundsätzlich sind Verbindungen mit Alkyl- und Arylsubstituenten wesentlich instabiler als solche mit Donorresten (NR_2 , OR) und werden deshalb auf Trockeneis gelagert.

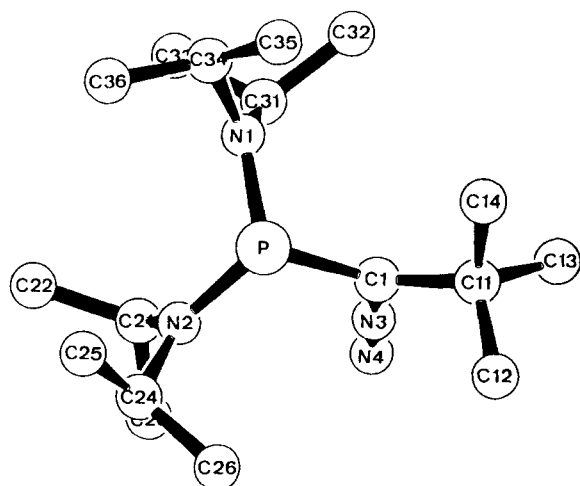
In den IR-Spektren der Diazoverbindungen treten strukturbeweisende, intensive Diazovalenzschwingungen bei 2010–2051 cm^{-1} auf [10]. Ferner läßt sich das Vorhandensein des Diazokohlenstoffs eindeutig durch ^{13}C -Absorptionen im Bereich von $\delta = 21,1\text{--}31,7$ belegen. Alle Signale sind durch $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen (47,9–114,8 Hz) zu Dubletts aufgespalten. Die Resonanzen liegen bei relativ hohem Feld, was dem Donorcharakter der Phosphanreste zuzuschreiben ist. Akzeptorsubstituierte Diazoverbindungen absorbieren bei weitaus tieferem Feld ($\delta \geq 50$) [11]. Daß sich das Substituentenmuster am Phosphor sehr stark auf die ^{31}P -Resonanz von **3a-o** auswirkt, liegt auf der Hand: Kohlenstoffsubstituenten verursachen relative Hochfeldabsorptionen (**3a-e**: $\delta = -53,4$ bis $+20,6$). Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff, die wesentlich elektronegativer als Kohlenstoff sind (Pauling'sche Werte: 3,04 bzw. 3,44 gegenüber 2,55) verursachen starke paramagnetische Verschiebungen (**3f-o**: $\delta = +6,9$ bis $+158,8$) (s. Tab. 2). Mit sterischem Substituentenaufwand am Phosphor geht eine starke Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanzen einher (**3a**: $\delta = -53,4$; **3b**: $\delta = -23,5$; **3c**: $\delta = -1,1$; **3d**: $\delta = +20,6$).

Das tert.-butylsubstituierte **1b** wird wie **1a** zunächst lithiiert und dann mit den Chlorphosphanen **2a-e**, **g-k** und **n** in die gelben bis orangeroten (Diazoalkyl)phosphane **3p-z** (22–88%) umgewandelt; auch diese sind IR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert ($\nu_{\text{C}=\text{N}_2} = 2005\text{--}2025\text{ cm}^{-1}$) [10]. Der Übergang vom Silyl- zum Alkylsubstituenten ist bei gleichem Substituentenmuster am Phosphor mit einer Verschiebung der Diazovalenzschwingung zu niederen Wellenzahlen verbunden (s. Tab. 2). Dies ist auf den Verlust des π -Akzeptorcharakters der Silylgruppe zurückzuführen [10].

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **3p-z** treten wie bei **3a-o** typische Dubletts für den Diazokohlenstoff auf ($\delta = 43,3\text{--}52,2$, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 31,6\text{--}59,4\text{ Hz}$), doch sind diese deutlich tieffeldverschoben (s. Tab. 2). Der Substituenteneinfluß auf die ^{31}P -Resonanzen ($\delta = -60,6$ bis $+150,6$) bleibt erhalten, doch führt der $\text{Me}_3\text{Si}/t\text{Bu}$ -Austausch generell zu diamagnetischen Verschiebungen (s. Tab. 2).

Kristallstrukturanalyse von 3y

Die modellhaft für **3y** ausgeführte Kristallstrukturanalyse bestätigt endgültig die Konstitution der (Diazoal-

Abb. 1 RSA-Plot(Schakal) von **3y**

kyl)phosphane. In Abb. 1 ist der RSA-Plot (Schakal) wiedergegeben, in Tab. 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **3y**

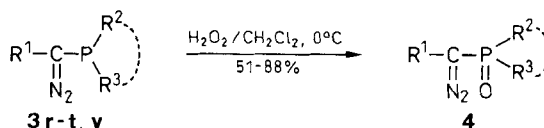
P -N2	1,677(3)	C1 -C11	1,512(5)
P -N1	1,682(3)	N2 -C21	1,483(4)
P -C1	1,831(4)	N2 -C24	1,469(5)
C1 -N3	1,265(5)	N1 -C31	1,443(5)
N3 -N4	1,139(5)	N1 -C34	1,480(5)
C1 -N3 -N4	179,2(5)	N2 -P -N1	108,9(2)
P -C1 -N3	120,0(3)	C1 -P -N2	101,6(2)
P -C1 -C11	124,2(3)	C1 -P -N1	104,8(2)
C11 -C1 -N3	114,6(3)	C34 -N1 -C31	116,5(3)
C34 -N1 -P	116,7(3)	C24 -N2 -C21	116,1(3)
C31 -N1 -P	126,7(3)	C21 -N2 -P	118,2(3)
C24 -N2 -P	125,5(2)		

Bisher gibt es lediglich die Struktursicherung eines Bis(phosphano)diazomethans [**3**, $R^1 = (iPr_2N)_2P$, $R^2 = R^3 = iPr_2N$] nach der gleichen Methode hergestellt [12]. Die Kristallstrukturdaten von **3y** (s. Tab. 1) sprechen zweifelsfrei für die nach dem VSEPR-Modell erwartete pyramidale Struktur am Phosphor. Der Bindungswinkel P-C1-C11 von 124,2(3)° zeigt sp^2 -Hybridisierung des Diazokohlenstoffs an. Die C=N₂-Gruppe besitzt fast lineare Anordnung (C1-N3-N4 = 179,2(5)°) [13], wobei die nur geringe Abweichung von der idealen Linearität eine Folge der ungleichen Substituenten am Diazokohlenstoff ist (im zuvor erwähnten Bis(phosphano)diazomethan mit identischen Substituenten ist sie gegeben [12].) Die Bindungslängen der Diazogruppe liegen mit C1-N3 = 1,265(5) Å am unteren und mit N3-N4 = 1,139(5) Å am oberen Rande einer Serie experimenteller Werte [13]. Daß der sterische Substituentenaufwand am Phosphor die Bindungswinkel beeinflusst,

erkennt man an der Aufweitung des Winkels N2-P-N1 = 108,9(2)° auf Kosten von C1-P-N2 = 101,6(2) und C1-P-N1 = 104,8(2)°. Sie könnte auch für die markante Hochfeldverschiebung der ³¹P-Resonanz beim Übergang **3x** → **3y** (s. Tab. 2) verantwortlich sein.

(Diazoalkyl)phosphanoxide **4a-d**

(Diazoalkyl)phosphane können, wie für **3r-t** und **v** beispielhaft und ohne daß die Diazogruppe angegriffen wird, mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Dichlormethan am Phosphor zu **4a-d** (51-88%) oxidiert werden. Sie fallen als gelbe bis orangerote Öle oder auch in kristalliner Form an (s. Tab. 3). Die silylierten Verbindungen **3a-o** sind der Oxidationsreaktion schon wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der C(=N₂)/Si-Bindung nicht zugänglich.



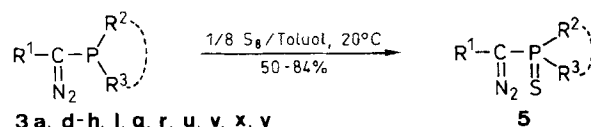
4	a	b	c	d
R ¹	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R ²	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Ph	Me
R ³	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Ph	<i>i</i> Pr ₂ N

Formel 2

Den Erhalt der Diazogruppe bestätigen die IR-Spektren mit intensiven Absorptionen bei $\nu = 2039\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$. Intensitätsstarke Banden bei $\nu = 1200\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ sind den P=O-Valenzschwingungen zuzuordnen. In den ³¹P-NMR-Spektren geben sich die Veränderungen am Phosphor durch paramagnetische Verschiebungen in dem für $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor typischen Bereich von $\delta = 28,5\text{--}58,3$ zu erkennen. In den für **4a** und **d** gemessenen ¹³C-NMR-Spektren tritt der Diazokohlenstoff wie in den Eduktspektren als Dublett mit ¹J(P,C)-Kopplung auf (s. Tab. 3).

(Diazoalkyl)phosphansulfide(**5a-m**)

Die lange bekannte oxidative Addition von Schwefel an Phosphane läßt sich auch auf die Diazomethyllderivate übertragen (s. auch Lit. [14]). Rührt man die (Diazoalkyl)phosphane **3a, d-h, l, q, r, u, v, x** und **y** in Toluol mit einem 10proz. Überschuß an elementarem Schwefel, so werden die entsprechenden Sulfide **5a-m** (49-84%) erhalten. Sie stellen gelbe bis blaßgrüne Öle bzw. Kristalle dar (s. auch Tab. 4) und können durch Flashchromatographie an Kieselgel (**5a-g**) bzw. neutralem Aluminiumoxid (**5h-m**) gereinigt werden. Zwei C-silylierte (Diazoalkyl)phosphansulfide überstehen den Reinigungsvorgang nicht (s. später).



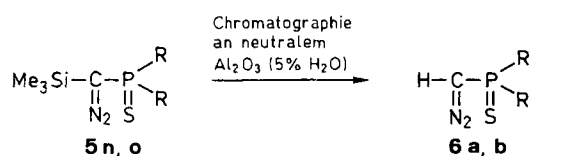
5	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	tBu
R ²	Me	tBu	Ph	Me	Me	Me	NMe	Et
R ³	Me	tBu	Ph	Me ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N	NMe	Et

i	j	k	l	m
tBu	tBu	tBu	tBu	tBu
iPr	Me	Me	Et ₂ N	iPr ₂ N
iPr	Et ₂ N	iPr ₂ N	Et ₂ N	iPr ₂ N

Formel 3

Die IR- und NMR-Daten von **5a-m** sind in Tab. 4 zusammengestellt. Herausgehoben sei die Tatsache, daß die Umwandlung von $\lambda^3\sigma^3$ - in $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor einen generellen Tieffeldshift der Diazokohlenstoffe in den ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta = 31,2$ - $54,4$) relativ zu den Edukten sowie einen Anstieg der $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen ($54,6$ - $142,5$ Hz) zur Folge hat. Auch die Protonenresonanz der Ethylgruppe von **5h** bedarf einer zusätzlichen Interpretation: Die prochiralen Methylenprotonen erscheinen als A_3MNX -System [15] bei $\delta = 1,93$ mit $^3\text{J}(\text{A},\text{N}) = ^3\text{J}(\text{A},\text{M}) = 7,5$ Hz sowie einer typischen geminalen $^2\text{J}(\text{M},\text{N})$ -Kopplung von $15,0$ Hz; die Kopplung zum Phosphor beträgt $11,2$ Hz. Die Methylwasserstoffe treten bei $\delta = 1,16$ in Resonanz; sie erscheinen als Dublett von einem Triplet mit einer $^3\text{J}(\text{X},\text{A})$ -Kopplung von $20,4$ Hz. Die Zuordnung der Aufspaltungen wird durch die Aufnahme eines ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums bestätigt. Schließlich liefert die Computersimulation [16] sowohl des ^{31}P -gekoppelten als auch den entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums der Methylenwasserstoffe von **5h** identische Aufspaltungsmuster.

Wie bereits erwähnt, können zwei (Diazoalkyl)phosphansulfide, nämlich **5n** und **o**, nicht durch Flashchromatographie an Aluminiumoxid (5% Wasserzusatz) gereinigt werden.



5	n	o
R	iPr	NEt ₂

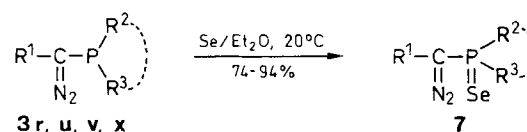
6	a	b
R	iPr	NEt ₂

Formel 4

Hierbei entstehen unter Hydrolyse der $\text{C}(\text{=N}_2)\text{Si}$ -Bindung die Diazomethylverbindungen **6a,b** (48 bzw. 43%) als gelbe Öle. Korrekte Elementaranalysen konnten nicht erhalten werden, doch sind beide Phosphansulfide eindeutig durch IR- und NMR-Spektroskopie gesichert (s. Beschreibung der Versuche).

(Diazoalkyl)phosphanselenide(**7a-d**)

Die Oxidation der (Diazoalkyl)phosphane **3r, u, v** und **x** mit schwarzem Selen in Diethylether liefert in hohen Ausbeuten (74-94%) die (Diazoalkyl)phosphanselenide in Form orangeroter Kristalle (**7a**) bzw. gelber Öle (**7b-d**).



7	a	b	c	d
R ¹	tBu	tBu	tBu	tBu
R ²	iPr	Me	Me	Et ₂ N
R ³	iPr	Et ₂ N	iPr ₂ N	Et ₂ N

Formel 5

Wie bei der Einführung von Schwefel (**3** $\rightarrow$ **5**) ist auch die Selenierung **3** $\rightarrow$ **7** mit einer Verschiebung der Diazovalenzschwingung nach höheren Wellenzahlen ($\nu = 2035$ - 2048 cm^{-1} , vgl. die Tab. 2 und 5) verbunden. Eine Besonderheit der ^{31}P -NMR-Absorptionen, die im Normalbereich liegen ($\delta = 41,3$ - $68,2$), ist deren Aufspaltung durch $^1\text{J}(\text{P}-\text{Se})$ -Kopplung ($735,8$ - $778,2$ Hz). Im Vergleich zu Phosphansulfiden mit identischen P-Substituenten absorbieren die Phosphanselenide jeweils bei höherem Feld (vgl. die Tab. 4 und 5). Die Methylenprotonen der Isopropylgruppen von **7c** treten im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1,25$ und $1,35$ auf. Auch die Methylkohlenstoffe der gleichen Gruppen absorbieren in den ^{13}C -NMR-Spektren bei unterschiedlichem Feld ($\delta = 22,8$ bzw. $23,8$) mit $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ -Kopplungen von $2,5$ bzw. $2,0$ Hz. Grund für dieses Phänomen ist sicher das Vorhandensein diastereotoper Isopropylgruppen am pyramidalen Phosphor. Die gleiche Beobachtung macht man auch bei allen anderen (Diazoalkyl)phosphanen und deren Oxidationsprodukten mit diastereotopen Resten am Phosphor (**3c, h, k, r, v, y; 4a, d; 5f, i, k, m; 6a; 7a, c**).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Förderung. H. Keller ist dem Bundesland Rheinland-Pfalz für ein Graduiertenstipendium zu Dank verpflichtet.

Tabelle 2 Hergestellte (Diazoalkyl)phosphane (**3a-z**)

Produkt	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%) [Reinigungs- methode]	Kp. °C[a]/mbar	Summenformel (Molgewicht)[b]	IR(Film) (cm ⁻¹), ν C=N ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)[c]	¹³ C-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)[c]	³¹ P-NMR (CDCl ₃), δ[c]
3a	50	70 [A]	–	C ₆ H ₁₅ N ₂ PSi (174,3)	2020	0,34(s,9H,SiMe ₃), 1,13(d,6H, ² J(P,H)= 5,3 PMe)	1,4(s,Si-CH ₃), 12,3(d, ¹ J(P,C) =17,6,P-CH ₃), 24,3(d, ¹ J(P,C)=62,1,C=N ₂)	-53,4
3b	13	73 [B]	20/ 10 ⁻³	C ₈ H ₁₉ N ₂ PSi (202,3)	2035	0,21(d,9H, ⁴ J(P,H)=0,4,SiMe ₃), 1,04(dt, 6H, ³ J(P,H)=15,7, ³ J(H,H)=7,0,CH ₂ - CH ₃), 1,26-1,45(m,4H,CH ₂ -CH ₃)	-1,1(d, ³ J(P,C)=3,9,Si-CH ₃), 10,0(d, ² J(P,C)=14,7,CH ₂ -CH ₃), 18,8(d, ¹ J(P,C)=14,9,CH ₂ -CH ₃), 21,1(d, ¹ J(P,C)=73,2,C=N ₂)	-23,5
3c	20	37 [B]	100-110/ 10 ⁻³	C ₁₀ H ₂₃ N ₂ PSi (230,4)	2031	0,12(s,9H,SiMe ₃), 1,03(dd,6H, ³ J(H,H)= 7,0, ³ J(P,H)=11,0,CH-CH ₃), 1,08(dd,6H, ³ J(H,H)=7,0, ³ J(P,H)=14,8,CH-CH ₃), 1,87(sept,2H, ³ J(H,H)=7,0,CH-CH ₃)	-1,2(d, ³ J(P,C)=2,9,Si-CH ₃), 18,8(d, ² J(P,C)=8,0,CH-CH ₃), 19,7(d, ² J(P,C)=19,8,CH-CH ₃), 23,7(d, ¹ J(P,C)=15,2,CH-CH ₃), 25,1(d, ¹ J(P,C)=63,7,C=N ₂)	-1,1
3d	10	43 [A]	– – –	C ₁₂ H ₂₇ N ₂ PSi (258,4)	2020	0,20(s,9H,SiMe ₃), 1,27(d,18H, ³ J(P,H)= 12,0,tBu)	– – – – –	+20,6
3e	10	67 [A]	– – –	C ₁₆ H ₁₉ N ₂ PSi (298,4)	2040	0,23(s,9H,SiMe ₃), 7,33(m,10H,H _{arom}),	-1,1(d, ³ J(P,C)=3,9,Si-CH ₃), 24,6(d, ¹ J(P,C)=72,9,C=N ₂), 128,5(s,C-4 _{arom}), 128,6(s,C-3 _{arom}), 132,3(d, ² J(P,C)=19,7,C-2 _{arom}), 136,8(s, ¹ J(P,C)=7,9,C-1 _{arom})	-12,4
3f	26	[B]	23/ 2 · 10 ⁻²	C ₇ H ₁₈ N ₃ PSi (203,3)	2045	0,36(s,9H,SiMe ₃), 1,37(d,3H, ² J(P,H)= 8,3,PMe), 2,50(d,6H, ³ J(P,P)=10,9,NMe)	-1,3(d, ³ J(P,C)=4,1,Si-CH ₃), 10,5(d, ¹ J(P,C)=14,8,P-CH ₃), 25,3(d, ¹ J(P,C)=86,8,C=N ₂), 39,7(d, ² J(P,C)=13,1,N-CH ₃)	+30,6
3g	10	65 [B]	60-65/ 9 · 10 ⁻³	C ₉ H ₂₂ N ₃ PSi (231,4)	2025	0,17(s,9H,SiMe ₃), 1,00(t,6H, ³ J(H,H)= 7,0,CH ₂ -CH ₃), 1,25(d,3H, ² J(P,H)=9,0, PMe), 2,87(dq,4H, ³ J(P,H)=9,0, ³ J(H,H)= 7,0,CH ₂ -CH ₃)	-1,1(d, ³ J(P,C)=3,5,Si-CH ₃), 12,0(d, ¹ J(P,C)=5,6,P-CH ₃), 14,8(d, ³ J(P,C)=4,2,CH ₂ -CH ₃), 27,1(d, ¹ J(P,C)=84,4,C=N ₂), 43,1(d, ² J(P,C)=15,0,CH ₂ -CH ₃)	+29,1
3h	20	60 [B]	110-120/ 5 · 10 ⁻³	C ₁₁ H ₂₆ N ₃ PSi (259,4)	2026	0,17(s,9H,SiMe ₃), 1,04, 1,09(jeweils d, jeweils 6H, ³ J(H,H)=6,8,CH-CH ₃), 1,21(d, 3H, ² J(P,H)=9,7,PMe), 3,21(d sept,2H, ³ J(P,H)=10,3, ³ J(H,H)=6,8,CH-CH ₃)	-1,0(d, ³ J(P,C)=3,8,Si-CH ₃), 12,4(d, ¹ J(P,C)=16,7,P-CH ₃), 23,3(d, ³ J(P,C)=8,0,CH-CH ₃), 24,1(d, ³ J(P,C)=6,0,CH-CH ₃), 26,6(d, ¹ J(P,C)=79,0,C=N ₂), 46,2(d, ² J(P,C)=9,0,CH-CH ₃)	+6,9
3i	10	47 [B]	– – –	C ₈ H ₂₁ N ₄ PSi (232,3)	2050	0,14(s,9H,SiMe ₃), 2,51(d,12H, ³ J(P,H)= 10,5,NMe)	-1,4(s,Si-CH ₃), 28,2(d, ¹ J(P,C) =47,9,C=N ₂), 39,7(d, ² J(P,C) =18,5,N-CH ₃)	+98,8
3j	17	94 [B]	100-110/ 10 ⁻³	C ₁₂ H ₂₉ N ₄ PSi (288,5)	2034	0,26(s,9H,SiMe ₃), 1,07(t,12H, ³ J(H,H)= 7,1,CH ₂ -CH ₃), 3,0-3,2(m,8H,CH ₂ -CH ₃)	-1,0(s,Si-CH ₃), 14,6(s,CH ₂ -CH ₃), 28,4(d, ¹ J(P,C)=54,3C=N ₂), 42,1 (d, ² J(P,C)=18,1,CH ₂ -CH ₃)	+95,1
3k	18	58 [A]	10-15[d]	C ₁₆ H ₃₇ N ₄ PSi (344,6)	2020	0,18(s,9H,SiMe ₃), 1,15, 1,18(jeweils d, jeweils 12H, ³ J(H,H)=6,7,CH-CH ₃), 3,41(d sept,4H, ³ J(P,H)=11,6, ³ J(H,H)=6,7,CH- CH ₃)	-0,7(d, ³ J(P,C)=5,0,Si-CH ₃), 24,0(d, ³ J(P,C)=6,4,CH-CH ₃), 25,2(d, ³ J(P,C)=7,7,CH-CH ₃), 28,7(d, ¹ J(P,C)=90,7,C=N ₂), 48,0(d, ² J(P,C)=13,6,CH-CH ₃)	+57,7
3l	10	70 [A]	– – –	C ₈ H ₁₉ N ₄ PSi (230,3)	2010	0,20(s,9H,SiMe ₃), 2,72(d,6H, ³ J(P,H)= 14,4,NMe), 3,20(m,4H,CH ₂)	-0,5(s,Si-CH ₃), 28,9(d, ¹ J(P,C) =114,8,C=N ₂), 35,5(d, ² J(P,C) =21,6,N-CH ₃), 53,9(d, ² J(P,C) =8,2,N-CH ₂)	+119,7
3m	10	41 [A]	– – –	C ₉ H ₂₁ N ₄ PSi (244,4)	2018	0,17(s,9H,SiMe ₃), 1,4-2,3(m,4H,NCH ₂), 2,67(d,6H, ³ J(P,H)=17,1,NMe), 3,3-3,6 (m,2H,CH ₂ CH ₂ -CH ₂)	– – – – –	+89,3
3n	10	61 [B]	50/ 10 ⁻¹	C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₂ PSi (206,3)	2040	0,21(s,9H,SiMe ₃), 3,58(d,6H, ³ J(P,H) =11,4 Hz,OMe)	-1,3(s,Si-CH ₃), 30,6(d, ¹ J(P,C) =76,1,C=N ₂), 51,8(d, ² J(P,C) =9,3,OCCH ₃)	+158,8

Produkt	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%) [Reinigungs- methode]	Kp. °C[a]/mbar	Summenformel (Molgewicht)[b]	IR(Film) (cm ⁻¹), ν C=N ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)[c]	¹³ C-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)[c]	³¹ P-NMR (CDCl ₃), δ[c]
3o	14	80 [A]	30-40/ 10 ⁻³	C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₂ PSi (234,3)	2051	0,19(s,9H, SiMe ₃), 1,24(t,6H, ³ J(H,H)=7,1, CH ₂ -CH ₃), 3,8-3,9(m,4H, CH ₂ -CH ₃)	0,6(d, ³ J(P,C)=2,6, Si-CH ₃), 17,1(d, ³ J(P,C)=4,9, CH ₂ -CH ₃), 31,7(d, ¹ J(P,C)=73,2, C=N ₂), 61,7(d, ² J(P,C)=10,5, CH ₂ -CH ₃)	+154,2
3p	10	45	20-25/ 10 ⁻²	C ₇ H ₁₅ N ₂ P (158,2)	2010	0,80(d,6H, ² J(P,H)=4,5, PMe), 1,06(s,9H, tBu)	- - - - -	-60,6
3q	15	82 [B]	40-50/ 10 ⁻³	C ₉ H ₁₉ N ₂ P (186,2)	2018	0,99(dt,6H, ³ J(P,H)=15,2, ³ J(H,H)=7,6, CH ₂ -CH ₃), 1,13(d,9H, ⁴ J(P,H)=4,0, tBu), 1,2-1,4(m,4H, CH ₂ -CH ₃)	9,8(d, ² J(P,C)=13,7, CH ₂ -CH ₃), 18,1(d, ¹ J(P,C)=10,6, CH ₂ -CH ₃), 29,7(d, ³ J(P,C)=5,7, C(CH ₃) ₃), 30,2(d, ² J(P,C)=24,0, C(CH ₃) ₃), 45,5(d, ¹ J(P,C)=47,1, C=N ₂)	-31,0
3r	26	43 [B]	90-95/ 5 · 10 ⁻³	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ P (214,3)	2023	0,95(dd,6H, ³ J(P,H)=11,5, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃), 1,07(dd,6H, ³ J(P,H)=15,8, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃), 1,08(s,9H, tBu), 1,70(sept,2H, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃)	19,2(d, ² J(P,C)=8,5, CH-CH ₃), 20,2(d, ² J(P,C)=20,4, CH-CH ₃), 23,9(d, ¹ J(P,C)=13,3, CH-CH ₃), 29,8(d, ³ J(P,C)=6,1, C(CH ₃) ₃), 30,6(d, ² J(P,C)=25,2, C(CH ₃) ₃), 52,2(d, ¹ J(P,C)=31,6, C=N ₂)	-8,4
3s	10	52 [A]	- - -	C ₁₃ H ₂₇ N ₂ P (242,3)	2010	1,12(s,9H, C-tBu), 1,23(d,18H, ³ J(P,H)= 10,8, P-tBu)	32,6-35,2(m, C(CH ₃) ₃ /C(CH ₃) ₃), 45,3(d, ¹ J(P,C)=51,0, C=N ₂)	+11,8
3t	10	37 [A]	- - -	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ P (282,3)	2020	1,26(s,9H, tBu), 7,3-7,4(m,10H, H _{arom})	25,4(d, ³ J(P,C)=7,0, C(CH ₃) ₃), 31,1(d, ² J(P,C)=26,9, C(CH ₃) ₃), 48,5(d, ¹ J(P,C)=41,7, C=N ₂), 126,6-136,3(m, C _{arom})	-19,7
3u	18	77 [B]	90-95/ 5 · 10 ⁻³	C ₁₀ H ₂₂ N ₃ P (215,3)	2020	1,00(t,6H, ³ J(H,H)=7,1, CH ₂ -CH ₃), 1,13(d, 3H, ² J(P,H)=8,7, PMe), 1,16(s,9H, tBu), 2,8 (m,4H, CH ₂ -CH ₃)	12,9(d, ¹ J(P,C)=11,0, P-CH ₃), 15,3(d, ² J(P,C)=7,0, CH ₂ -CH ₃), 29,9(d, ³ J(P,C)=5,5, C(CH ₃) ₃), 31,1(d, ² J(P,C)=24,4, C(CH ₃) ₃), 43,5(d, ² J(P,C)=15,2, CH ₂ -CH ₃), 50,3(d, ¹ J(P,C)=59,4, C=N ₂)	+21,9
3v	12	88 [A]	60-70/ 10 ⁻³	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ P (243,3)	2017	1,07(d,3H, ² J(P,H)=9,4, PMe), 1,06, 1,09 (jeweils d, jeweils 6H, ³ J(H,H)=6,9, CH- CH ₃), 1,17(s,9H, tBu), 3,13(d sept,2H, ³ J(P,H)=10,7, ³ J(H,H)=6,9, CH-CH ₃)	13,7(d, ¹ J(P,C)=14,2, P-CH ₃), 23,6(d, ³ J(P,C)=6,2, CH-CH ₃), 24,5(d, ³ J(P,C)=7,0, CH-CH ₃), 30,0(d, ³ J(P,C)=5,7, C(CH ₃) ₃), 31,7(d, ² J(P,C)=25,9, C(CH ₃) ₃), 46,7(d, ² J(P,C)=9,0, CH-CH ₃), 49,6(d, ¹ J(P,C)=47,2, C=N ₂)	+0,2
3w	10	40 [B]	20-25/ 10 ⁻²	C ₉ H ₂₁ N ₄ P (216,3)	2020	1,20(s,9H, tBu), 2,55(d,12H, ³ J(P,H)=10,0, NMe)	- - - - -	+97,3
3x	15	79 [B]	130-135/ 10 ⁻³	C ₁₃ H ₂₉ N ₄ P (272,4)	2025	1,05(t,12H, ³ J(H,H)=7,0, CH ₂ -CH ₃), 1,16 (s,9H, tBu), 3,00(dq, ³ J(P,H)=8,1, ³ J(H,H) =7,0, CH ₂ -CH ₃)	14,2(d, ³ J(P,C)=2,2, CH ₂ -CH ₃), 29,1(d, ³ J(P,C)=6,0, C(CH ₃) ₃), 30,8(d, ² J(P,C)=23,7, C(CH ₃) ₃), 41,6(d, ² J(P,C)=22,2, CH ₂ -CH ₃), 49,7(d, ¹ J(P,C)=50,0, C=N ₂)	+93,6
3y	17	59 [B]	73[d]	C ₁₇ H ₃₇ N ₄ P (328,5)	2018[e]	1,13(d,12H, ³ J(H,H)=6,7, CH-CH ₃), 1,17 (s,9H, tBu), 1,18(d,12H, ³ J(H,H)=7,2, CH-CH ₃), 3,35(d sept,4H, ³ J(P,H)=11,8, ³ J(H,H)=6,9, CH-CH ₃)	23,8(d, ³ J(P,C)=6,5, CH-CH ₃), 25,1(d, ³ J(P,C)=7,0, CH-CH ₃), 29,3(d, ³ J(P,C)=7,0, C(CH ₃) ₃), 32,4(d, ² J(P,C)=31,0, C(CH ₃) ₃), 47,8(d, ² J(P,C)=12,6, CH-CH ₃), 50,8(d, ¹ J(P,C)=57,8, C=N ₂)	+54,3
3z	10	22 [A]	- - -	C ₇ H ₁₅ N ₂ O ₂ P (190,2)	2005	1,20(s,9H, tBu), 3,53(d,6H, ³ J(P,H)=10,8, OMe)	29,4(d, ³ J(P,C)=5,4, C(CH ₃) ₃), 30,4(d, ² J(P,C)=22,1, C(CH ₃) ₃), 51,5(d, ² J(P,C)=9,2, O-CH ₃), 52,1(d, ¹ J(P,C)=58,7, C=N ₂)	+150,6

[a] Ofentemperaturen bei der Kugelrohrdestillation der Öle

[b] Die elementare Zusammensetzung der Diazoverbindungen ist durch C,H,N-Analyse oder Massenspektrometrie abgesichert

[c] Für **3a**, **b**, **d**, **f**, **k**, **p** und **s** wird C₆D₆ als Solvens verwendet

[d] Schmelzpunkt der kristallinen Verbindung

[e] KBr-Preßling

Tabelle 3 Hergestellte (Diazoalkyl)phosphanoxide (**4a-d**)

Produkt	Ausb. (%)	Kp. (°C)	Summenformel (Molgewicht) [a]	IR(cm ⁻¹) ν C=N ₂ [b]	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)	¹³ C-NMR(CDCl ₃) δ, J(Hz)	³¹ P-NMR(CDCl ₃) δ
4a	49	[c]	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ OP (230,3)	2039	1,03, 1,15(jeweils dd, jeweils 6H, ³ J(P,H)=15,6, ³ J(H,H)=7,2, CH-CH ₃), 1,30(s, 9H, tBu), 1,92 (d, sept, 2H, ² J(P,H)=7,3, ³ J(H,H) =7,2, CH-CH ₃)	14,9(d, ² J(P,C)=2,4, CH-CH ₃), 15,7(s, CH-CH ₃), 27,2(d, ¹ J(P,C) = 70,0, CH-CH ₃), 29,7(s, C(CH ₃) ₃), 31,9(d, ² J(P,C)=5,7, C(CH ₃) ₃), 43,7(d, ¹ J(P,C)=89,9, C=N ₂)	52,2
4b	83	46	C ₁₃ H ₂₇ N ₂ OP (258,3)	2040	1,23(s, 9H, CtBu), 1,30(d, 18H, ³ J(P,H)=9,2, PtBu)	- - - -	58,3
4c	71	101	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ OP (298,3)	2050	1,25(s, 9H, tBu), 7,5-8,0(m, 10H, H _{arom})	- - - -	28,5
4d	86	[d]	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ OP (259,3)	2044	1,22, 1,24(jeweils d, jeweils 6H, ³ J(H,H)=6,8, CH-CH ₃), 1,25 (s, 9H, tBu), 1,56(d, 3H, ² J(P,H)= 13,8, PMe), 3,39(d, sept, 2H, ³ J(P,H)=18,09, ³ J(H,H)=6,8, CH-CH ₃)	19,3(d, ¹ J(P,C)=94,4, P-CH ₃), 23,2(³ J(P,C)=14,3, CH-CH ₃), 29,7(s, C(CH ₃) ₃), 32,4(d, ² J(P,C) = 6,4, C(CH ₃) ₃), 46,8(d, ² J(P,C) = 5,5, CH-CH ₃), 52,2(d, ¹ J(P,C) = 139,2, C=N ₂)	36,7

[a] Für alle Diazoverbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor

[b] **4a, d** als Film, **4b, c** als KBr-Preßling gemessen

[c] orangefarbenes Öl

[d] gelbes Öl

Tabelle 4 Hergestellte (Diazoalkyl)phosphansulfide (**5a-m**)

Produkt	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)	Kp- (°C)[a]	Summenformel (Molgewicht)[b]	IR(cm ⁻¹) ν C=N ₂ [c]	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)[d]	¹³ C-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)	³¹ P-NMR (CDCl ₃), δ
5a	3	50	- - -	C ₆ H ₁₅ N ₂ PSSi (206,3)	2050	0,37(s, 9H, SiMe ₃), 1,56 (d, 6H, ² J(P,H)=12,8, PMe)	2,0(s, Si-CH ₃), 26,4(d, ¹ J(P,C)=59,5, P-CH ₃), 34,4(d, ¹ J(P,C)=54,6, C=N ₂)	34,4
5b	1	76	58	C ₁₂ H ₂₇ N ₂ PSSi (290,5)	2050	0,40(s, 9H, SiMe ₃), 1,50 (d, 18H, ³ J(P,H)=16,0, tBu)	- - -	76,5
5c	1	82	102	C ₁₆ H ₁₉ N ₂ PSSi (330,5)	2060	0,23(s, 9H, SiMe ₃), 7,4-8,0 (m, 10H, H _{arom})	-0,8(s, Si-CH ₃), 31,2(d, ¹ J(P,C)=62,6, C=N ₂), 128,5(d, ² J(P,C)=12,4, C-2 _{arom}), 131,4(d, ³ J(P,C)=10,7, C-3 _{arom}), 131,6(s, C-4 _{arom}), 133,2(d, ¹ J(P,C)=8,1, C-1 _{arom})	44,7
5d	3	49	42	C ₇ H ₁₈ N ₃ PSSi (235,4)	2065	0,26(s, 9H, SiMe ₃), 1,70 (d, 3H, ² J(P,H)=13,2, PMe), 2,36(d, 6H, ³ J(P,H)=14,8, NMe)	-0,8(s, SiCH ₃), 22,9(d, ¹ J(P,C)=80,7, P-CH ₃), 33,4(d, ¹ J(P,C)=81,1, C=N ₂), 36,5(s, N-CH ₃)	70,9
5e	2	63	- - -	C ₉ H ₂₂ N ₃ PSSi (263,4)	2065	0,30(s, 9H, SiMe ₃), 1,00 (t, 6H, ³ J(H,H)=7,2, CH-CH ₃), 1,68(d, 3H, ² J(P,H)=12,2, PMe), 2,8-3,2(m, 4H, CH ₂ CH ₃)	-0,7(s, SiCH ₃), 14,2(s, CH ₂ -CH ₃), 23,5(d, ¹ J(P,C)=79,4, P-CH ₃), 34,1(d, ¹ J(P,C)= 74,3, C=N ₂), 40,1(s, CH ₂ -CH ₃)	
5f	0,8	80	- - -	C ₁₁ H ₂₆ N ₃ PSSi (291,5)	2053	0,19(s, 9H, SiMe ₃), 1,11, 1,21 (jeweils d, jeweils 3H, ³ J(H,H) =7,0, CH-CH ₃), 1,88(d, 3H, ² J(P,H) =13,2, PMe), 3,57(d sept, 2H, ³ J(P,H)=18,3, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃)	-0,4(s, Si-CH ₃), 22,6, 23,5(jeweils s, CH-CH ₃), 25,9(d, ¹ J(P,C)=76,3, P-CH ₃), 35,0(d, ¹ J(P,C) =76,3, C=N ₂), 47,5(d, ² J(P,C)=4,3, CH-CH ₃)	63,1
5g	1	77	29	C ₈ H ₁₉ N ₄ PSSi (262,4)	2055	0,23(s, 9H, SiMe ₃), 2,46(d, 6H, ³ J(P,H)=13,1, NMe), 2,62 (s, 2H, N-CH ₂), 2,75(d, 2H, ³ J(P,H)=3,0, NCH ₂)	-0,5(Si-CH ₃), 31,7(d, ² J(P,C)=5,0, N-CH ₃), 37,1(d, ¹ J(P,C)=105,0, C=N ₂), 48,4(d, ² J(P,C)=7,4, N-CH ₂)	82,2
5h	1,1	90	- - -	C ₉ H ₁₉ N ₂ PS (218,3)	2038	1,16(A ₃ MNX-System, dt, 6H, ³ J(A,M)= ³ J(A,N)=7,5, ³ J(X,A) =20,4, CH ₂ -CH ₃), 1,27(s, 9H, tBu), 1,93(A ₃ MNX-System, 4H, ³ J(A,M) = ³ J(A,N)=7,5, ² J(M,N)=15,0, ² J(X,M)= ² J(X,N)=11,2, CH ₂ -CH ₃)[15]	6,8(d, ² J(P,C)=4,5, CH ₂ -CH ₃), 26,8(d, ¹ J(P,C)=57,5, CH ₂ -CH ₃), 29,9(s, C(CH ₃) ₃), 32,9(d, ² J(P,C)=6,3, C(CH ₃) ₃), 48,8(d, ¹ J(P,C)=79,2, C=N ₂)	50,8

(Fortsetzung Tabelle 4)

Produkt	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)	Kp- (°C)[a]	Summenformel (Molgewicht)[b]	IR(cm ⁻¹) [c] v C=N ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)[d]	¹³ C-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)	³¹ P-NMR (CDCl ₃), δ
5i	1,4	84	65	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ PS (246,4)	2036	1,07, 1,13(jeweils dd, jeweils 6H, ³ J(P,H)= 18,0, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃), 1,35(s, 9H, tBu), 1,99(d sept, ³ J(P,H)=7,0, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃)	15,9(s, CH-CH ₃), 16,7(d, ² J(P,C)=2,0, CH-CH ₃), 29,9(d, ¹ J(P,C)=53,4, CH-CH ₃), 30,0(s, C(CH ₃) ₃), 32,5(d, ² J(P,C)=7,0, C(CH ₃) ₃), 45,2(d, ¹ J(P,C)=70,0, C=N ₂)	64,0
5j	1,2	77	- - -	C ₁₀ H ₂₂ N ₃ PS (247,3)	2050	1,10(t, 6H, ³ J(H,H)=7,1, CH ₂ -CH ₃), 1,25(s, 9H, tBu), 1,89(d, 3H, ² J(P,H)=13,1, PMe), 3,0-3,2(m, 4H, CH ₂ -CH ₃)	14,5(d, ³ J(P,C)=3,4, CH ₂ -CH ₃), 24,3(d, ¹ J(P,C)=79,8, P-CH ₃), 29,3(d, ³ J(P,C)=1,4, C(CH ₃) ₃), 32,5(d, ² J(P,C)=6,8, C(CH ₃) ₃), 40,2(d, ² J(P,C)=2,4, CH ₂ -CH ₃), 53,8(d, ¹ J(P,C)=109,5, C=N ₂)	73,6
5k	0,5	74	- - -	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ PS (275,4)	2036	1,24, 1,31(jeweils d, jeweils 6H, ³ J(H,H)=6,8, CH-CH ₃), 1,30(s, 9H, tBu), 1,92(d, 3H, ² J(P,H)=13,1, PMe), 3,61(d sept, 2H, ³ J(P,H)=19,0, ³ J(H,H)=6,8, CH-CH ₃)	23,1(d, ³ J(P,C)=1,8, CH-CH ₃), 23,5(d, ³ J(P,C)=1,8, CH-CH ₃), 26,3(d, ¹ J(P,C)=75,4, P-CH ₃), 29,4(s, C(CH ₃) ₃), 32,8(d, ² J(P,C)=7,1, C(CH ₃) ₃), 48,3(d, ² J(P,C)=5,0, CH-CH ₃), 54,4(d, ¹ J(P,C)=114,1, C=N ₂)	57,3
5l	0,7	58	- - -	C ₁₃ H ₂₉ N ₄ PS (304,4)	2048	1,10(t, 12H, ³ J(H,H)=7,1, CH ₂ -CH ₃), 1,30(s, 9H, tBu), 3,0-3,2(m, 8H, CH ₂ -CH ₃)	13,4(d, ³ J(P,C)=3,7, CH ₂ -CH ₃), 29,0(s, C(CH ₃) ₃), 31,5(d, ² J(P,C)=10,3, C(CH ₃) ₃), 39,3(d, ² J(P,C)=4,3, CH ₂ -CH ₃), 52,0(d, ¹ J(P,C)=142,5, C=N ₂)	75,0
5m	0,6	68	85	C ₁₇ H ₃₇ N ₄ PS (360,5)	2029	1,32, 1,34(jeweils d, jeweils 12H, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃), 1,35(s, 9H, tBu), 3,88(sept, 4H, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃)	24,2(d, ³ J(P,C)=2,0, CH-CH ₃), 24,3(d, ³ J(P,C)=5,0, CH-CH ₃), 29,5(s, C(CH ₃) ₃), 32,2(d, ² J(P,C)=10,6, C(CH ₃) ₃), 47,8(d, ² J(P,C)=6,0, CH-CH ₃), 52,4(d, ¹ J(P,C)=133,0, C=N ₂)	71,9

[a] Verbindungen ohne Angabe stellen gelbe Öle dar

[b] Die elementare Zusammensetzung der Diazoverbindungen ist durch C,H,N-Analyse oder Massenspektrometrie gesichert

[c] Kristalline Verbindungen werden als KBr-Preßlinge, Öle als Film vermessen

[d] Für 5a, d und e wird C₆D₆ als Solvens verwendet**Tabelle 5** Hergestellte (Diazoalkyl)phosphanselenide (7a-d)

Produkt [a]	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)	Summenformel (Molgewicht)[b]	IR(Film)[c] (cm ⁻¹), v C=N ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)	¹³ C-NMR(CDCl ₃), δ, J(Hz)	³¹ P-NMR (CDCl ₃), δ, J(Hz)
7a	1,2	88	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ PSe (293,3)	2036	1,04, 1,11(jeweils dd, jeweils 6H, ³ J(P,H)=27,7, ³ J(H,H)=6,9, CH-CH ₃), 1,34(s, 9H, tBu), 2,00(d sept, 2H, ² J(P,H)=7,0, ³ J(H,H)=6,9, CH-CH ₃)	16,6(s, CH-CH ₃), 17,2(d, ² J(P,C)=2,4, CH-CH ₃), 29,7(d, ¹ J(P,C)=46,0, CH-CH ₃), 30,0(s, C(CH ₃) ₃), 32,7(d, ² J(P,C)=7,0, C(CH ₃) ₃), 43,7(d, ¹³ J(P,C)=58,0, C=N ₂)	54,6(d, ¹ J(P,Se)=748,7)
7b	0,9	84	C ₁₀ H ₂₂ N ₃ PSe (294,2)	2039	1,11(t, 6H, ³ J(H,H)=7,0, CH ₂ -CH ₃), 1,25(s, 9H, tBu), 2,10(d, 3H, ² J(P,H)=13,1, PMe), 3,0-3,2(m, 4H, CH ₂ -CH ₃)	14,4(d, ³ J(P,C)=3,7, CH ₂ -CH ₃), 25,8(d, ¹ J(P,C)=71,2, P-CH ₃), 29,3(s, C(CH ₃) ₃), 32,9(d, ² J(P,C)=6,4, C(CH ₃) ₃), 40,9(d, ² J(P,C)=4,0, CH ₂ -CH ₃), 53,6(d, ¹ J(P,C)=100,0, C=N ₂)	49,4(d, ¹ J(P,Se)=741,2)
7c	0,8	94	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ PSe (322,3)	2035	1,25, 1,35(jeweils d, jeweils 6H, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃), 1,32(s, 9H, tBu), 2,19(d, 3H, ² J(P,H)=13,0, PMe), 3,3(d sept, 2H, ³ J(P,H)=18,7, ³ J(H,H)=7,0, CH-CH ₃)	22,8(d, ³ J(P,C)=2,0, CH-CH ₃), 23,8(d, ³ J(P,C)=2,5, CH-CH ₃), 27,8(d, ¹ J(P,C)=67,1, P-CH ₃), 29,4(s, C(CH ₃) ₃), 33,1(d, ² J(P,C)=6,9, C(CH ₃) ₃), 48,9(d, ² J(P,C)=4,9, CH-CH ₃), 54,3(d, ¹ J(P,C)=99,6, C=N ₂)	41,3(d, ¹ J(P,Se)=735,8)
7d	0,7	74	C ₁₃ H ₂₉ N ₄ PSe (351,3)	2048	1,14(t, 12H, ³ J(H,H)=7,0, CH ₂ -CH ₃), 1,35(s, 9H, tBu), 3,0-3,3(m, 8H, CH ₂ -CH ₃)	13,1(d, ³ J(P,C)=2,9, CH ₂ -CH ₃), 28,8(s, C(CH ₃) ₃), 31,5(d, ² J(P,C)=11,9, C(CH ₃) ₃), 39,9(d, ² J(P,C)=4,2, CH ₂ -CH ₃), 52,0(d, ¹ J(P,C)=126,7, C=N ₂)	68,2(d, ¹ J(P,Se)=778,2)

[a] 7a ist kristallin; Fp 68°C

[b] elementare Zusammensetzung der Diazoverbindungen ist durch C,H,N-Analyse oder Massenspektrometrie abgesichert

[c] 7a wurde als KBr-Preßling vermessen

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Argon-Schutzgas in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt; die Lösungsmittel waren wasserfrei, unter Argon destilliert und aufbewahrt. Kugelrohrdestillationen wurden in der Büchi GKR 50 Apparatur vorgenommen, die angegebenen Temperaturen sind Ofentemperaturen.

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min).- Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240.- IR-Spektren: Perkin-Elmer 397 und 710 B.- ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker WP 200 und AMX 400 (TMS als innerer Standard).- ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 und AMX 400 (TMS als innerer Standard).- ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WP 200 und AMX 400 (85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard).- Massenspektren: Varian MAT 311 und Finnigan MAT 90.

Ausgangsmaterialien: Diazoverbindungen **1a**[17], **1b**[18].- Chlorphosphane **2a**[19], **2c**[20], **2d**[21], **2f**[22], **2g-h**[23], **2i**[22], **2j**[24], **2k**[25], **2l,m**[26], **2n,o**[27]; alle weiteren Chlorphosphane sind käuflich.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Diazoalkyl)phosphane (**3a-z**)

Zu der auf -78°C gekühlten Lösung von Diazoverbindung **1a,b** in 30 ml Diethylether tropft man unter Rühren in 5 min die frisch bereitete und auf -78°C vorgekühlte, äquimolare Lösung von Lithium-diisopropylamid in 20 ml Ether, wobei sich die Lithiierung von **1a,b** durch Farbaufhellung zu erkennen gibt. Anschließend tropft man die ebenfalls auf -78°C vorgekühlte, äquimolare Lösung von Chlorphosphan in 20 ml Diethylether hinzu, läßt auf Raumtemperatur auftauen (ca. 2h), zentrifugiert ausgefallenes Lithiumchlorid ab und dampft bei 25°C/10⁻³ mbar ein. Die verbleibenden Öle werden bei -30°C der Flashchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (5% Wasserzusatz) mit Petrolether (30-75°C) unterworfen (Methode A) bzw. durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Methode B). Angaben über die Größe der Ansätze, Ausbeuten, Reinigungsmethoden und spektroskopischen Daten s. Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Diazoalkyl)phosphanoxide (**4a-d**)

Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 1,0 mmol (Diazoalkyl)phosphan **3r-t** und **v** in 50 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren 1 ml (achtbarer Überschuß) 30proz. Wasserstoffperoxid. Nach 30 min schüttelt man mit 10 ml Wasser aus, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und dampft bei 25°C/10⁻³ mbar ein, wobei die Phosphanoxide verbleiben. Angaben über Ausbeuten und spektroskopische Daten s. Tab. 3.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Diazoalkyl)phosphansulfide (**5a-m**)

Zu der Lösung von (Diazoalkyl)phosphan **3a, d-h, l, q, r, u, v, x** und **y** in 15 ml Toluol gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur elementaren Schwefel (10% Überschuß). Nach 24 h wird bei 30°C/10⁻³ mbar eingedampft und der Rückstand durch Flashchromatographie an ICN-Silica 32-63 (60A) (Säule: d =

3 cm, Füllhöhe: 20 cm) für **5a-g** bzw. an neutralem Aluminiumoxid mit 5% Wasserzusatz (Säule: d = 1 cm, Füllhöhe: 10 cm) für **5h-m** bei einem Arbeitsdruck von 1-2 bar unter Verwendung von Diethylether/Petrolether (30-75°C) gereinigt. Angaben über Größe der Ansätze, Ausbeuten und spektroskopische Daten s. Tab. 4.

Diazomethyl-diisopropylphosphansulfid (**6a**)

Aus 0,20 g (0,87 mmol) **3c** und 0,03 g (0,94 mmol) Schwefel erhält man nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der (Diazoalkyl)phosphansulfide **5** bei anschließender Flashchromatographie an Aluminiumoxid 0,08 g (48%) blaßgelbes **6a**.- IR(Film): $\nu = 2097\text{ cm}^{-1}$ (C=N₂).- ¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 0,89$ (dd, 6H, ³J(H,H) = 7,0 Hz, ³J(P,H) = 18,0 Hz, CH-CH₃), 1,08 (dd, 6H ³J(H,H) = 7,0 Hz, ³J(P,H) = 18,5 Hz, CH-CH₃), 1,69 (d, sept, 2H, ³J(H,H) = 7,0, ²J(P,H) = 7,0 Hz, CH-CH₃), 2,88 (d, 1H, ²J(P,H) = 15,7 Hz, CH).- ¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 15,7$ (s, CH-CH₃), 16,1 (d, ²J(P,C) = 2,0, CH-CH₃), 28,9 (d, ¹J(P,C) = 77,5 Hz, C=N₂), 29,3 (d, ¹J(P,C) = 56,2 Hz, CH-CH₃).- ³¹P-NMR(CDCl₃): $\delta = 66,7$.

Diazomethyl-bis(diethylamino)phosphansulfid (**6b**)

Aus 0,30 g (1,04 mmol) **3j** und 0,04 g (1,25 mmol) Schwefel erhält man nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der (Diazoalkyl)phosphansulfide **5** bei anschließender Flashchromatographie an Aluminiumoxid 0,11 g (43%) **6b** als gelbes Öl.- IR(Film): $\nu = 2092\text{ cm}^{-1}$ (C=N₂).- ¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 1,07$ (t, 12H, ³J(H,H) = 7,0 Hz, CH₂-CH₃), 3,11 (dq, 8H, ³J(H,H) = 7,0, ³J(P,H) = 13,5 Hz, CH₂-CH₃), 3,77 (d, 1H, ²J(P,H) = 11,1 Hz, CH).- ¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 13,6$ (d, ³J(P,C) = 3,9 Hz, CH₂-CH₃), 36,6 (d, ¹J(P,C) = 146,4 Hz, C=N₂), 39,2 (d, ²J(P,C) = 4,4 Hz, CH₂-CH₃).- ³¹P-NMR(CDCl₃): $\delta = 72,5$.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Diazoalkyl)phosphanselenide (**7a-d**)

Zu der Lösung von 1,0 mmol (Diazoalkyl)phosphan **3r, u, v, x** in 15 ml Diethylether gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 0,086 g (1,1 mmol) schwarzes Selen. Nach 24 h wird überschüssiges Selen abfiltriert und bei 25°C/10⁻³ mbar eingedampft, wobei die Produkte in analysenreiner Form anfallen. Angaben über Ausbeuten und spektroskopische Daten s. Tab. 5.

Kristallstrukturanalyse von (1-Diazo-2,2-dimethylpropyl)-bis(diisopropylamino)phosphan (**3y**) [28]

Kristalldaten: C₁₇H₃₁N₄P; M = 328,5 g/mol; Kristallgröße 0,35 · 0,3 · 0,25 mm; Raumgruppe: P2₁/n; a = 14,300(4) Å; b = 9,399(5) Å; c = 16,582(3) Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 109,13(3)^\circ$; $\gamma = 90,00^\circ$; V = 2104,99(19) Å³; Z = 4; d_{ber.} = 1,063 g/cm³; $\mu = 1,3\text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung: Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Genaue Gitterkonstanten wurden aus Least-squares-Verfeinerung der 2 Θ -Werte von 25 Reflexen bestimmt.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Lösung und Strukturverfeinerung erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXS-86 [29]) sowie Differenzfouriersynthesen (SHELX-76 [30]). Die graphische Darstellung der Moleküle erfolgte mit dem Programm SCHAKAL [31]. Im Bereich $2,0^\circ \leq \Theta \leq 25,0^\circ$ wurden 3296 unabhängige Reflexe gemessen, von denen mit $I \geq 2\sigma(I)$ 2327 beobachtet wurden. Anzahl der Parameter 247; Schweratome wurden anisotrop verfeinert, die Lage der H-Atome geometrisch berechnet mit gruppenweise identischen Temperaturfaktoren. Die Strukturverfeinerung konvergiert bei $R = 0,0687$ und $R_w = 0,0618$, die Differenzfouriersynthese auf der Basis des endgültigen Strukturmodells zeigte ein Maximum von $0,33 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ und ein Minimum von $-0,26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, größter shift/esd lag bei 0,15.

Literatur

- [1] 71. Mitteilung: T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 316; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 314
- [2] M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977, S. 235ff
- [3] J. Fink, M. Regitz, *Synthesis* **1985**, 569
- [4] M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds – Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando/Florida 1986, S. 436ff
- [5] M. Böhshar, J. Fink, H. Heydt, O. Wagner, M. Regitz in D. Klamann (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E14b, Thieme, Stuttgart 1990, S. 1316ff
- [6] F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60** (1927) 1364; F. Arndt, J. Amende, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61** (1928) 1122
- [7] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4781; b) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6463
- [8] M. Regitz, O.J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990
- [9] M. Regitz, *Angew. Chem.* **103** (1991) 691; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 674
- [10] S. hierzu Lit. [4], S. 33ff
- [11] S. hierzu Lit. [4], S. 47ff
- [12] M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 201
- [13] S. hierzu Lit. [4], S. 7ff
- [14] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Crocco, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **100** (1988) 289; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 301
- [15] Zuordnung $(A_3)H_3C-CH_2(M,N)-P(X)$
- [16] Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter und Herrn Dipl.-Chem. U. Seimet für die Simulation der Spektren mit dem Programm GEMNMR
- [17] S. Mori, I. Sakai, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **30** (1982) 119
- [18] G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 935
- [19] Herrn Dr. H. Schubert (Abtlg. Pflanzenschutz der Hoechst AG) danken wir für die Überlassung von Chlor-dimethylphosphan
- [20] W. Voscuil, J. F. Ahrens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82** (1963) 302
- [21] O. J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **101** (1968) 4184
- [22] E. M. Evleth Jr., L. V. D. Freeman, R. I. Wagner, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2192
- [23] Analog zu **2f,i** (vorangehende Referenz)
- [24] P. G. Chantrell, C. A. Pearce, C. R. Toyer, R. Twaits, *J. Appl. Chem.* **14** (1964) 563
- [25] V. L. Foss, N. V. Lukashev, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 1236
- [26] O. J. Scherer, J. Wokulat, *Z. Naturforsch.* **22b** (1967) 474
- [27] DOS 2643 442 (1975), Ciba-Geigy AG; *Erf. Z. Mazour; Chem. Abstr.* **87** (1977) 52758
- [28] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-Ü Ü, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [29] G. Sheldrick, Fortran-77 program for the solution of crystal structures from diffraction data, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
- [30] G. Sheldrick, Programm for crystal structure determination
- [31] E. Keller, Fortranprogramm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Manfred Regitz
 Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße
 D-67633 Kaiserslautern