

UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN UND AZIDEN—II.¹

TERT-BUTYLAMMONIUMSALZE VON α -DIAZOPHOSPHIN- UND α -DIAZOPHOSPHONSÄUREN

M. REGITZ* und R. MARTIN

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

(Received in Germany 25 October 1983)

Zusammenfassung—Die α -Diazophosphinsäure-methylester **5a–f** reagieren mit Brom-trimethylsilan in Benzol bei Raumtemperatur zu den Silylestern **6a–f**, die mit *tert*-Butylamin/Ether in die *tert*-Butylammonium- α -diazophosphinate **7a–f** umgewandelt werden. Eine analoge Reaktionsfolge gelingt mit α -Diazophosphonsäure-Derivaten (**13a–g** \rightarrow **14a–g** \rightarrow **15a–g**). Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Behandeln der Ausgangsverbindungen mit einem Überschuss an *tert*-Butylamin (Bildung von **7a, b** und **e** sowie von **15a, c, e** und **g**). Auch die doppelte Demethylierung von α -Diazophosphonsäure-dimethylestern mit Bromtrimethylsilan/*tert*-Butylamin ist möglich, wie die Reaktionsfolge **13d, e** \rightarrow **18a, b** \rightarrow **19a, b** zeigt. Chromatographie von **19b** an Kieselgel liefert mit **17** und **20** die ersten Vertreter der bisher unbekanntenen α -Diazophosphonsäuren.

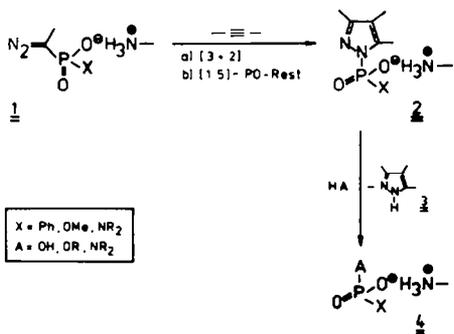
Abstract—The methyl α -diazophosphinates **5a–f** react with bromo trimethylsilane in benzene at room temperature to the silyl esters **6a–f** which are transformed into the *tert*-butylammonium α -diazophosphinates **7a–f** with *tert*-butylamine/ether. An analogous reaction sequence succeeds with α -diazophosphonate derivatives (**13a–g** \rightarrow **14a–g** \rightarrow **15a–g**). The same result is received by treatment of the starting compounds with an excess of *tert*-butylamine (formation of **7a, b** and **e** such as of **15a, c, e** and **g**). The double demethylation of dimethyl α -diazophosphonates with bromo triethylsilane is possible too, as is shown by the reaction sequence **13d, e** \rightarrow **18a, b** \rightarrow **19a, b**. Chromatography of **19b** on silicagel yields **17** and **20**, the first representatives of the hitherto unknown α -diazophosphonic acids.

Die direkte Einführung von Phosphorylgruppen [$R^1R^2P(=O)$] in geeignete Substrate spielt eine bedeutende Rolle beim Aufbau phosphororganischer Verbindungen. Neben einer Reihe schon als klassisch zu bezeichnender Methoden² ist der Einsatz PO-substituierter Azole zur Phosphorylierung protischer Nucleophile vergleichsweise jungen Datums. Außer N-Phosphorylimidazolonen, denen Interesse in der Biochemie entgegengebracht wird,³ haben in neuerer Zeit N-Phosphorylpyrazole Bedeutung erlangt.⁴ Nach Übertragungsreaktionen von Diphenyl-, Dimethoxy- und Methoxyphenylphosphoryl-Gruppen von geeignet substituierten Pyrazolen z.B. auf Alkohole,² Enole,² Amine⁵ und Carbonsäuren⁶ haben wir uns der Frage zugewandt, ob sich auf analoge Art auch anionische Phosphonat- und Phosphatgruppen gemäss **2** + HA \rightarrow **3** + **4** übertragen lassen.

Die Herstellung der Phosphorylierungsreagenzien **2** geht von den α -Diazophosphinaten und -phosphonaten **1** aus, die nach bisherigen Erfahrungen [3 + 2]-Cycloaddition an aktivierte Acetylene bei spontaner, nachfolgender [1,5]-sigmatroper PO-Verschiebung⁷ eingehen sollten. Mit der Synthese der Ausgangsverbindungen, d.h. der *tert*-Butylammonium- α -diazophosphinate und -phosphonate **1** befasst sich die vorliegende Arbeit.⁸

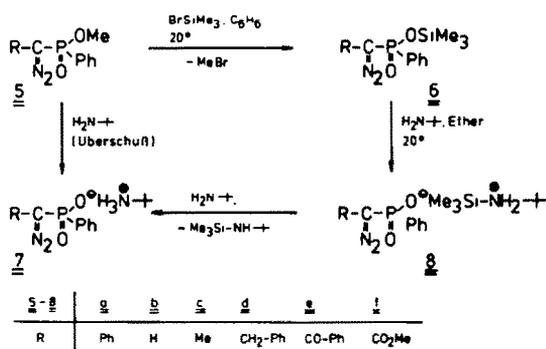
Ausgangsverbindungen

Die vorliegende Arbeit geht von den α -Diazophosphin- sowie den α -Diazophosphonsäureestern **5** bzw. **13** aus; sie sind bis auf **13d, f** und **g** in der Literatur bekannt. Diazogruppen-Übertragung⁹ auf Phenacylphosphonsäure-dimethylester in Benzol/Tetrahydrofuran mit Tosylazid macht **13d** gut zugänglich. Die Diazoverbindungen **13f** und **g** wurden durch Bamford-Stevens-Reaktion¹⁰ erhalten. Hierzu kondensiert man zunächst Benzoylphosphonsäure-methylester-dimethyl (bzw. diethyl)amin mit Tosylhydrazid zu entsprechenden Tosylhydrazonen. Ob diese bezüglich der C/N-Doppelbindung *syn*- oder *anti*-Konfiguration besitzen wurde nicht untersucht; für die Spaltungsreaktion ist es auch ohne Relevanz.¹¹ Sie erfolgt mit Natriumcarbonat in Wasser und führt zu **13f** und **g**. Die Konstitution der neuen Diazoverbindungen ist elementaranalytisch und spektroskopisch (z.B. Diazovalenzschwingungen in den IR-Spektren zwischen 2120 und 2045 cm^{-1}) eindeutig abgesichert.



tert-Butylammonium- α -diazophosphinate 7

Behandelt man die α -Diazophosphinsäuremethylester **5a-f** mit Bromtrimethylsilan^{12,13} in Benzol bei Raumtemperatur, so entstehen bei gleichzeitiger Freisetzung von Methylbromid die α -Diazophosphinsäure-silylester **6a-f**. Sie stellen blassgelbe bis tiefrote Öle dar, die extrem hydrolyseempfindlich sind und sich nicht destillativ reinigen lassen. In den IR-Spektren (Film) zeigen sie strukturbeweisende Diazovalenzschwingungen (2130–2085 cm^{-1}), in allen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Benzol) findet man das Trimethylsilylsignal ($\delta = 0.20\text{--}0.40$ ppm).



Die Spaltung der O/Si-Bindung wurde mit 2 Äquivalenten *tert*-Butylamin in Ether ebenfalls bei Raumtemperatur vorgenommen (s. hierzu auch die später beschriebene Hydrolysereaktion), d.h. unter Verhältnissen, bei denen Diazoverbindungen erfahrungsgemäss keiner Zersetzung unter Stickstoffabspaltung unterliegen; so wurden denn auch die je nach Substitutionsmuster farblosen bis orangeroten *tert*-Butylammonium- α -diazophosphinate **7a-f** in meistens recht guten Ausbeuten (Ausnahme **7d**: 27%) erhalten.

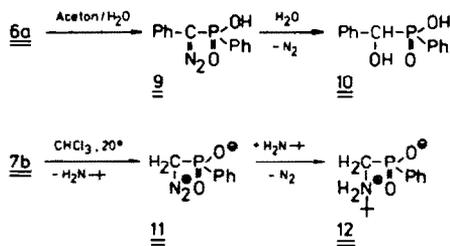
Den mechanistischen Ablauf der Spaltungsreaktion stellen wir uns so vor, dass die Trimethylsilylgruppe vom ersten Äquivalent *tert*-Butylamin unter der Bildung von Salzen des Typs **8** übernommen wird. Umprotonierung mit dem zweiten Äquivalent *tert*-Butylamin führt zur Produktbildung **7** sowie zum Entstehen von *tert*-Butyltrimethylsilylamin; letzteres wurde bei der Reaktion **6a**→**7a** isoliert und identifiziert.¹⁴ Die Entsilylierung von **6** gelingt prinzipiell auch mit Dicyclohexylamin [z.B. **6**→**7**, (C₆H₁₁)₂NH₂⁺ statt (H₃C)₃C-NH₃⁺], doch verläuft sie wesentlich langsamer; mit Diisopropylamin war selbst nach Wochen keine spürbare Salzbildung feststellbar.

Modellhaft wurde an **5a**, **b** und **e** gezeigt, dass auch die direkte Umwandlung in **7a**, **b** und **e** mit einem Überschuss an *tert*-Butylamin möglich ist. Die Entmethylierung von Phosphin- und Phosphonsäureestern mit dem gleichen Reagenz ist seit kurzem bekannt.^{15,16}

Im Einklang mit ihrer Konstitution zeigen die Salze **7a-f** in den IR-Spektren breite NH-Absorptionen mit mehreren Maxima zwischen 3100 und 2160 cm^{-1} . Die Diazovalenzschwingungen (2105–2055) sind relativ zu **5a-f** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben; dies drückt den weitgehenden Verlust der Akzeptorfähigkeit des nun anionischen

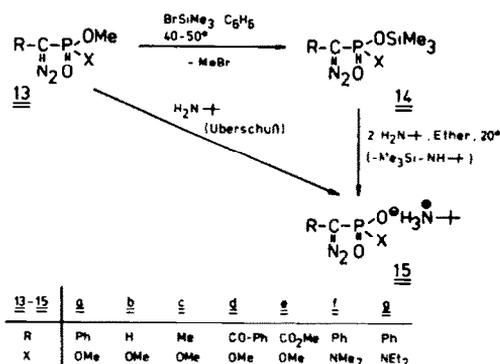
Phosphorylrestes aus. So absorbieren denn auch **7a** (2060 cm^{-1}) und Diazophenylmethan (2062 cm^{-1})¹⁷ oder **7b** (2090 cm^{-1}) und Diazomethan (2088 cm^{-1})¹⁷ bei praktisch gleicher Wellenzahl. Schliesslich treten bei allen Salzen symmetrische (1050–1035 cm^{-1}) und antisymmetrische (1130–1120 cm^{-1}) PO⁻-Valenzschwingungen auf.¹⁸ Verständlicherweise ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD₃OD) von **7a-f** das *tert*-Butylsignal des Kations ($\delta = 1.30\text{--}1.32$ ppm) gegenüber dem des freienamins leicht tieffeldverschoben.

Es wurde modellhaft für **6a** gezeigt, dass basisches Milieu für die Entsilylierung von **6** geboten ist. Hydrolysiert man **6a** in Aceton/Wasser, so wird unter N₂-Verlust die α -Hydroxyphosphinsäure **10** erhalten. Man darf davon ausgehen, dass die den Zerfall auslösende Protonierung des Diazokohlenstoffs durch Eigenkatalyse der primär gebildeten Phosphinsäure **9** erfolgt. Die Säureempfindlichkeit der α -Diazophosphinate kommt auch in der spontanen Zersetzung von **7b** in Chloroform zum Ausdruck, wobei das Betain **12** gebildet wird. In diesem Falle übernimmt das *tert*-Butylammoniumkation die Funktion des Protonierungsreagenzes (**7b**→**11**), um dann als *tert*-Butylamin in das Produkt eingebaut zu werden (**11**→**12**). Spektroskopische Konstitutionsargumente für **10** und **12** befinden sich im experimentellen Teil.



tert-Butylammonium- α -diazophosphonate 15

α -Diazophosphonsäure-dimethylester **13a-e** sowie α -Diazophosphonsäure-methylester-amide (**13f** und **g**) werden—wie zuvor für Phosphinsäure-methylester **5** beschrieben, wenn auch bei etwas höherer Temperatur—glatt in die Silylester **14a-g** umgewandelt [IR (Film): 2130–2075 cm^{-1} (C=N₂); $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.20\text{--}0.40$ (breit, (H₃C)₃Si)].

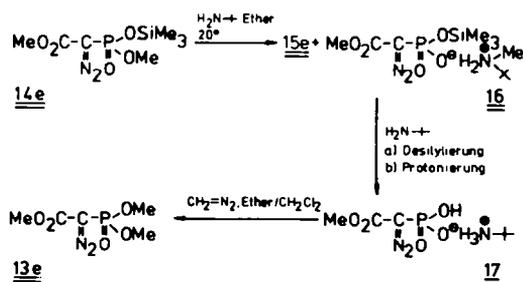


Besondere Erwähnung verdient die Tatsache, dass in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Benzol) von **14a-e** die Methoxysignale in Form zweier Dubletts un-

terschiedlicher Intensität auftreten ($\delta = 3.65$ bzw. 3.75 ppm, $^3J_{P,H} = 11.5$ – 12.0 Hz). Die Aufspaltung könnte auf Rotationsbehinderung der Methylgruppe durch den raumfüllenden Trimethylsilylrest beruhen; die Problemlösung durch Hochtemperaturmessung war wegen der thermischen Unbeständigkeit der Diazoverbindungen nicht möglich.

Auch die Silylester **14a–g** sind extrem hydrolyseempfindlich. Aus diesem Grunde wurden sie unter den für die Reaktion **6**→**7** bewährten Bedingungen mit 2 Mol *tert*-Butylamin in die *tert*-Butylammonium- α -diazophosphonate **15a–g** umgewandelt. Wie an den Reaktionen **13a, c, e** und **g**→**15a, c, e** und **g** gezeigt wurde, ist im Falle der Phosphonester ebenfalls selektive Monodemethylierung mit überschüssigem *tert*-Butylamin möglich (vgl. die entsprechende Umsetzung **5**→**7** im vorhergehenden Kapitel). Analytische sowie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (s. experimenteller Teil) bedürfen keiner weiteren Interpretation; sie belegen eindeutig die Konstitution der α -Diazophosphonate.

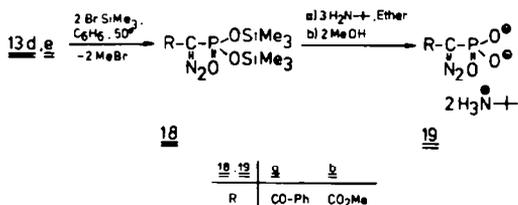
Ein interessantes Nebenergebnis liefert die Reaktion **14e**→**15e**: Aus dem Reaktionsgemisch konnte zusätzlich das Salz **17** isoliert werden; es stellt den ersten stabilen und voll charakterisierten Vertreter der α -Diazophosphorylverbindungen mit dem $\text{P}(=\text{O})\text{OH}$ -Strukturinkrement dar.—Die Bildung von **17** könnte darauf beruhen, dass mit der Entsilylierung von **14e** zu **15e**, die Entmethylierung^{15,16} **14e**→**16** konkurriert. Desilylierung mit *tert*-Butylamin, wie sie zuvor beschrieben wurde, sowie Protonierung führen schliesslich zur Produktbildung (**16**→**17**). Dass **17** als *tert*-Butylammonium- und nicht als *tert*-Butyl-methylammoniumsalz anfällt, mag auf einem unterschiedlichen Löslichkeitsprodukt beider Salze beruhen.—Für die Konstitution von **17** sprechen u.a. spektroskopische Argumente. Diazosowie PO^- -Valenzschwingung¹⁹ liegen mit 2120, 1190 und 1070 cm^{-1} exakt in den erwarteten Bereichen; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, sofern es in DMSO- $[\text{d}_6]$ aufgenommen wird, tritt ein breites, 4 Protonen entsprechendes Signal bei $\delta = 7$ – 9 ppm auf ($\text{H}_3\text{N}^+/\text{OH}$), das beim Deuterieren verschwindet. Letzte Zweifel räumt die Umsetzung des α -Diazophosphorsäuresalzes mit Diazomethan aus, die zum Ausgangspunkt der Reaktionsfolge zurückführt (**17**→**13e**).



Di-*tert*-Butylammonium- α -diazophosphonate

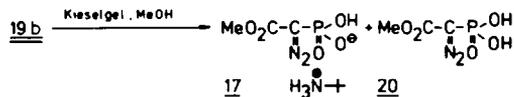
Exemplarische Versuche mit **13d** und **e** und Bromtrimethylsilan im Molverhältnis 1:2 haben gezeigt, dass die Bissilylester **18a** und **b** problemlos gebildet werden [IR(Film): jeweils 2120 ($\text{C}=\text{N}_2$)]. Diese ebenfalls extrem hydrolyseempfindlichen Öle lassen sich aber im Gegensatz zu **6** und **14** nicht mehr mit

tert-Butylamin entsilylieren; selbst nach dreiwöchiger Reaktion werden sie unverändert zurückgewonnen. Erst nach Methanolzugabe lassen sich beide Trimethylsilylgruppen entfernen, wobei es zur Bildung der Di-*tert*-Butylammonium- α -diazophosphonate **19a** und **b** (78 bzw. 70%) kommt (typische IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. experimenteller Teil).—In vollem Einklang mit der vorgesehenen Konstitution ist auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_3OD) von **19b** [$\delta = 28.06$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.84 (CO_2CH_3), 51.96 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.42 (d, $^1J_{P,C} = 175$ Hz, $\text{C}=\text{N}_2$), 170.05 (d, $^2J_{P,C} = 8.93$ Hz, $\text{C}=\text{O}$)]. Vergleicht man $^1J_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}}$ von **13e** (230 Hz) und **19b**, so bringt dieser Übergang eine Reduktion um 55 Hz mit sich.²⁰



Chromatographiert man das Di-*tert*-butylammonium- α -diazophosphonat **19b** an Kieselgel mit Methanol, so wird das Salz protoniert; neben dem bereits zuvor beschriebenen und charakterisierten Monosalz **17** (68%) wird noch ein farbloses, bei Raumtemperatur zersetzliches Kristallpulver erhalten, dem die Konstitution der α -Diazophosphonsäure **20** zugeschrieben wird. Weder im IR- noch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man Absorptionen, die auf eine *tert*-Butylammoniumgruppe hindeuten.

Es überrascht nicht, dass keine exakte Elementaranalyse von **20** erhalten werden konnte, doch sprechen die spektroskopischen Daten (s. experimenteller Teil) für den zuvor gemachten Konstitutionsvorschlag.



EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines. Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktgerät Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 2°/min).—Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240.—IR-Spektren: Beckman IR 20 A sowie Perkin-Elmer 397.— $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 sowie Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard).— $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard).—Brom-trimethylsilan wurde im Stickstoffstrom destilliert und bei -20° aufbewahrt; die Entnahme aus dem Vorratsgefäss erfolgt ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre.—Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.—Die Arbeitsvorschriften der Ausgangsverbindungen sind in der Literatur zu finden: α -Diazophosphinsäureester **5a–f**²¹ und α -Diazophosphonsäureester **13a**,²² **13b**,²² **13c**,²³ **13e**.²⁴

(Diazophenacyl)phosphonsäure-dimethylester (**13d**). Zu der siedenden Lösung von ω -Bromacetophenon (58.0 g, 0.28 mol) in Acetonitril (200 ml) tropft man unter Stickstoffatmosphäre Trimethylphosphit (38.0 g, 0.28 mol) und erhitzt weiter (4 h) unter Rückfluss. Nach Eindampfen (30°/15 Torr) wird der Rückstand fraktioniert destilliert und die bei ca 115°/0.01 Torr übergelende Fraktion durch Des-

tillation über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) weiter gereinigt. Ausb. 24.5 g (38%) Phenacylphosphonsäure-dimethylester vom Sdp. 119–121°/0.01 Torr.

Die Suspension von Kalium-*tert*-butanolat (3.40 g, 30 mmol) in Benzol/Tetrahydrofuran (120 ml, 5:1) wird unter Rückfluss erhitzt, tropfenweise mit Phenacylphosphonsäure-dimethylester (6.90 g, 30 mmol) versetzt und nach 1 h auf 0° abgekühlt. *p*-Toluolsulfonsäure-azid²⁵ (6.0 g, 30 mmol) wird so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 5° ansteigt. Nach Rühren bei Raumtemp. (12 h) wird eingedampft (30°/20 Torr), der Rückstand mit Wasser (150 ml) versetzt, viermal mit Dichlormethan (jeweils 100 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit wässriger Natronlauge (3 proz., jeweils 100 ml) ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird eingedampft (30°/20 Torr) und das rotbraune Öl an Kieselgel Macherey und Nagel (120 g, 0.06–0.2 mm, Säule: 80 × 2 cm) mit Essigsäure-ethylester/Ether (1300 ml, 7:3) chromatographiert, wobei man nacheinander unverbrauchtes *p*-Toluolsulfonsäure-azid und **13d** erhält. Ausb. 3.3 g (43%) gelbes Öl.—IR(Film): 2120 (C=N₂), 1280 (PO), 1030 (POC).—¹H-NMR (CDCl₃): 3.79 (d, ³J_{P,H} = 12.0 Hz, POCH₃), 7.30–7.80 (m, Aromaten-H).—C₁₀H₁₁N₂O₄P (254.18) Ber. C, 47.28; H, 4.33; N, 11.02. Gef. C, 47.5; H, 4.30; N, 10.90%.

(Tosylhydrazonbenzyl)phosphonsäure-methylester-diethylamid (**13f**, =N-NH-Tos anstelle =N₂): Die Suspension von Benzoylphosphonsäure-methylester-dimethylamid²⁶ (2.30 g, 10 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid²⁷ (1.90 g, 10 mmol) und Natriumsulfat (ca 0.50 g) in Chloroform (50 ml) wird bei Raumtemp. gerührt (12 h), filtriert und das Filtrat eingedampft (25°/15 Torr). Chromatographie des öligen Rückstandes an Kieselgel Macherey und Nagel 50 g, 0.06–0.2 mm, Säule: 50 × 1 cm) mit Benzol/Ether (500 ml, 1:1) liefert unverbrauchtes *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid; durch weiteres Eluieren mit Ether (2000 ml) gelangt man zum Tosylhydrazon. Ausb. 2.9 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 139° (aus Benzol/Hexan, 1:1).—IR(KBr): 2960 (breit, NH), 1360, 1175 (SO₂), 1230 (PO), 1040, 1020 (POC).—¹H-NMR(CDCl₃): 2.42 (s, CH₃-Tosyl), 2.66 (d, ³J_{P,H} = 9.0 Hz, PNCH₃), 3.56 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, POCH₃), 8.24 (s, breit, NH).—C₁₇H₂₂N₃O₄PS (395.42) Ber. C, 51.64; H, 5.61; N, 10.63. Gef. C, 51.60; H, 5.57; N, 10.50%.

(Diazobenzyl)phosphonsäure-methylester-dimethylamid (**13f**). Die Lösung von (Tosylhydrazonbenzyl)phosphonsäure-methylester-dimethylamid (4.00 g, 10 mmol) in wässriger Natriumcarbonatlösung (5 proz., 50 ml) wird mit Ether (50 ml) überschichtet und bei Raumtemp. gerührt (48 h). Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Ether (jeweils 50 ml) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (jeweils 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft (25°/15 Torr). Chromatographie des öligen Rückstandes an Kieselgel Macherey und Nagel (90 g, 0.06–0.2 mm, Säule: 50 × 2 cm) mit Ether (1500 ml) liefert reines **13f**. Ausb. 1.3 g (54%) rotes, nicht destillierbares Öl.—IR(Film): 2090 (C=N₂), 1245 (PO), 1040, 1000 (POC/PNC).—¹H-NMR(CDCl₃): 2.56 (d, ³J_{P,H} = 10.0 Hz, PNCH₃), 3.58 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, POCH₃).—C₁₀H₁₄N₂O₂P (239.22) Ber. C, 50.21; H, 5.90; N, 17.57. Gef. C, 50.4; H, 5.76; N, 17.20%.

(Tosylhydrazonbenzyl)phosphonsäure-methylester-diethylamid (**13g**, =N-NH-Tos anstelle =N₂): Die Lösung von Benzoylphosphonsäure-methylester-diethylamid²⁶ (2.60 g, 10 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid²⁷ (1.90 g, 10 mmol) in Ethanol (50 ml) wird unter Rückfluss erhitzt (2 h) und eingedampft (25°/15 Torr). Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel Macherey und Nagel (45 g, 0.06–0.2 mm, Säule: 50 × 1 cm) mit Ether (3000 ml) liefert ein Öl, das in Ether (200 ml) bei –70° (Anreiben) vollständig kristallisiert. Ausb. 3.70 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 103° (aus Ethanol).—IR(KBr): 2980 (breit, NH), 1360, 1175 (SO₂), 1240, 1210 (PO), 1040

(POC).—¹H-NMR(CDCl₃): 1.00, 1.20 (jeweils t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, N-CH₂-CH₃), 2.42 (s, CH₃-Tosyl), 3.01 (dq, ³J_{P,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, N-CH₂-CH₃), 3.58 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, POCH₃), 8.24 (s, breit, NH).—C₁₉H₂₆N₃O₄PS (423.47) Ber. C, 53.89; H, 6.19; N, 9.92. Gef. C, 53.6; H, 6.25; N, 10.20%.

(Diazobenzyl)phosphonsäure-methylester-diethylamid (**13g**). Aus (Tosylhydrazonbenzyl)phosphonsäure-methylester-diethylamid (4.20 g, 10 mmol) erhält man analog **13f** (vorstehend) ohne chromatographische Aufarbeitung ein Öl, das aus Hexan (50 ml) bei –70° kristallisiert. Ausb. 1.80 g (67%) orange Kristalle vom Schmp. 40° (aus Hexan bei –70°).—IR(KBr): 2045 (C=N₂), 1240 (PO), 1040 (POC), 970 (PNC).—¹H-NMR(CDCl₃): 1.04 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, N-CH₂-CH₃), 3.12 (dq, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, N-CH₂-CH₃), 3.71 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃).—C₁₂H₁₈N₃O₄P (267.27) Ber. C, 53.93; H, 6.79; N, 15.72. Gef. C, 53.8; H, 6.87; N, 15.90%.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der *tert*-Butylammonium- α -diazophosphinate **7a–f**. Zu der Lösung von **5a–f** (10 mmol) in Benzol (30 ml) tropft man bei Rühren unter Stickstoff Brom-trimethylsilan (1.50 g, 10 mmol) in Benzol (5 ml), wobei Methylbromid entweicht. Man rührt solange bei Raumtemp., bis ¹H-NMR-spektroskopisch kein POCH₃-Signal mehr nachweisbar ist. Eindampfen (30°/20 Torr) liefert in praktisch quantitativer Ausbeute die α -Diazophosphinsäure-silylester **6a–f** als blassgelbe bis tiefrote, extrem hydrolyseempfindliche Öle, die unmittelbar weiterverarbeitet werden.

Die Lösung von **6a–f** in Ether (10 ml) wird unter Rühren auf 0° gekühlt und unter Stickstoff mit *tert*-Butylamin (1.50 g, 20 mmol) in Ether (5 ml) versetzt. Nach 2 d sind die *tert*-Butylammonium- α -diazophosphinate **7a–f** auskristallisiert; sie werden solange mit Ether gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die Verbindungen **7a**, **e** und **f** können durch Lösen in Methanol und Zusatz von Ether umgefällt werden; **7b–d** zersetzen sich unter diesen Bedingungen.

Im Falle der Reaktion von **5a**→**7a** wurde das nach Isolierung von **7a** verbleibende Filtrat eingedampft und der ölige Rückstand destillativ gereinigt. Man erhält *tert*-Butyltrimethylsilylamin als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 117°/760 Torr. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe.¹⁴

tert-Butylammonium-(diazobenzyl)phenylphosphinat (**7a**). Ausb. 2.3 g (69%) orange Kristalle vom Zers.-P. 149°.—IR(KBr): 3100–2160 (+NH₃/CH), 2060 (C=N₂), 1440 (P-Phenyl), 1130, 1050 (PO⁻).—¹H-NMR(CD₃OD): 1.30 (s, ¹Bu), 6.7–7.8 (m, Aromaten-H).—C₁₇H₂₂N₃O₂P (331.36) Ber. C, 61.66; H, 6.64; N, 12.68. Gef. C, 61.5; H, 6.61; N, 12.60%.

tert-Butylammonium-(diazomethyl)phenylphosphinat (**7b**). Ausb. 2.4 g (94%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 157°.—IR(KBr): 3000–2200 (+NH₃/CH), 2090 (C=N₂), 1435 (P-Phenyl), 1130, 1045 (PO⁻).—¹H-NMR(CD₃OD): 1.20 (s, ¹Bu), 3.28 (d, ³J_{P,H} = 10.9 Hz, H-Diazomethyl), 7.2–7.8 (m, Aromaten-H), 8.40 (breit, +NH₃).—C₁₁H₁₈N₃O₂P (255.26) Ber. C, 51.79; H, 7.07; N, 16.46. Gef. C, 51.9; H, 6.82; N, 16.20%.

tert-Butylammonium-(1-diazoethyl)phenylphosphinat (**7c**). Ausb. 2.1 g (78%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 152°.—IR(KBr): 3050–2500 (+NH₃/CH), 2060 (C=N₂), 1435 (P-Phenyl), 1130, 1040 (PO⁻).—¹H-NMR(CD₃OD): 1.30 (s, ¹Bu), 1.75 (d, ³J_{P,H} = 8.0 Hz, CH₃-Diazoethyl), 7.3–8.2 (m, Aromaten-H).—C₁₂H₂₀N₃O₂P (269.29) Ber. C, 53.56; H, 7.43; N, 15.61. Gef. C, 53.3; H, 7.33; N, 14.80%.

tert-Butylammonium-(α -diazophenethyl)phenylphosphinat (**7d**). Ausb. 0.9 g (27%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 126°.—IR(KBr): 3050–2560 (+NH₃/CH), 2055 (C=N₂), 1430 (P-Phenyl), 1120, 1035 (PO⁻).—¹H-NMR(CD₃OD): 1.30 (s, ¹Bu), 3.38 (d, ³J_{P,H} = 6.6 Hz, CH₂-Benzyl), 7.0–7.9 (m, Aromaten-H).—C₁₇H₂₄N₃O₂P (333.37) Ber. C, 61.29; H, 7.20; N, 12.61. Gef. C, 60.9; H, 7.01; N, 12.00%.

tert-Butylammonium-(diazophenacyl)phenylphosphinat (**7e**). Ausb. 1.8 g (50%) blassgelbe Kristalle vom Zers.-P.

142°.—IR(KBr): 3050–2200 ($^+NH_3/CH$), 2090 ($C=N_2$), 1620 (CO), 1440 (P-Phenyl), 1130, 1050 (PO^-).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.32 (s, 'Bu), 7.2–7.9 (m, Aromaten-H).— $C_{12}H_{22}N_2O_3P$ (359.37) Ber. C, 60.19; H, 6.13; N, 11.69. Gef. C, 59.9; H, 6.22; N, 11.40%.

tert-Butylammonium - (diazomethoxycarbonylmethyl)phenylphosphinat (7f). Ausb. 1.45 g (46%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 167°.—IR(KBr): 3100–2560 ($^+NH_3/CH$), 2105 ($C=N_2$), 1680 (CO), 1440 (P-Phenyl), 1130, 1050 (PO^-).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.30 (s, 'Bu), 3.58 (s, CH_3 -Ester), 7.3–8.0 (m, Aromaten-H).— $C_{13}H_{20}N_2O_4P$ (313.30) Ber. C, 49.87; H, 6.39; N, 13.42. Gef. C, 49.6; H, 6.44; N, 13.30%.

Dicyclohexylammonium - (diazobenzyl)phenylphosphinat (7a, $(C_6H_{11})_2NH_2^+$ statt $(CH_3)_3C-NH_3^+$). Der nach der allgemeinen Vorschrift aus 5a mit Bromtrimethylsilan hergestellte Silylester 6a wird unter Stickstoff mit Dicyclohexylamin (3.60 g, 20 mmol) in Ether (30 ml) versetzt und bei Raumtemp. gerührt (20 d). Absaugen liefert 3.25 g (74%) gelb-orange Kristalle vom Zers.-P. 152° (aus Methanol/Ether).—IR(KBr): 3100–2400 (H_2N^+/CH), 2055 ($C=N_2$), 1445 (P-Phenyl), 1130, 1045 (PO^-).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.0–1.3, 3.0–3.5 (jeweils m, Cyclohexyl-H), 6.9–8.0 (m, Aromaten-H).— $C_{22}H_{34}N_2O_3P$ (439.54) Ber. C, 68.36; H, 7.74; N, 9.56. Gef. C, 68.1; H, 7.74; N, 9.50%.

(α -Hydroxybenzyl)phenylphosphinsäure (10). Der nach der allgemeinen Vorschrift aus 5a mit Brom-trimethylsilan hergestellte Silylester 6a wird in Aceton (30 ml) gelöst und mit Wasser (0.72 g, 40 mmol) hydrolysiert. Die nach Entfärbung und heftiger Stickstoffentwicklung verbleibende Lösung wird eingedampft (25°/20 Torr), der ölige Rückstand in Methanol (10 ml) gelöst, nach Massage der Kristallisation mit Ether versetzt (Anreiben) und bei –20° belassen (12 h). Ausb. 1.0 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 196° (aus Methanol/Ether).—IR(KBr): 3420 (breit, OH), 1445 (P-Phenyl), 1150 (PO).— 1H -NMR(DMSO- d_6): 4.90 (d, $^3J_{P,H} = 10.1$ Hz, CH-Benzyl), 7.0–8.1 (m, Aromaten-H/OH, die Integrationshöhe des Multipletts vermindert sich nach Deuterieren mit D_2O um die beiden OH-Äquivalente).— $C_{13}H_{13}O_3P$ (248.22) Ber. C, 62.91; H, 5.24. Gef. C, 62.80; H, 5.30%.

(tert-Butylammoniomethyl)phenylphosphinat (12). Die Suspension von 7b (0.51 g, 2 mmol) in Deuteriochloroform (5 ml) wird bei Raumtemp. gerührt (6 h). Die nach langsamer Stickstoffentwicklung vorliegende farblose Lösung wird eingedampft (25°/20 Torr), wobei 0.45 g (99%) farbloses, nicht kristallisierendes Öl verbleibt.—IR(Film): 3000–2540 (H_2N^+/CH), 1435 (P-Phenyl), 1135, 1040 (PO^-).— 1H -NMR($CDCl_3$): 1.25 (s, 'Bu), 3.35 (d, $^3J_{P,H} = 6.9$ Hz, CH_3), 7.3–7.8 (m, Aromaten-H), 7.5–9.0 (breit, H_2N^+).— $C_{11}H_{18}NO_2P$ (227.24) Ber. C, 58.18; H, 7.92; N, 6.17. Gef. C, 57.80; H, 7.88; N, 6.00%.

Herstellung der tert-Butylammonium- α -diazophosphonate 15a–g: Die Spaltung der α -Diazophosphonsäure-dimethylester 13a–e bzw. der α -Diazophosphonsäure-methylesteramide 13f und g mit Brom-trimethylsilan (40 bzw. 50°) erfolgt nach der für die Umwandlung 5→7 gegebenen allgemeinen Vorschrift. Die tert-Butylammoniumsalze 15b, c, f und g lassen sich nicht aus Methanol/Ether (Zersetzung) umkristallisieren.

tert-Butylammonium - methyl-(α -diazobenzyl)phosphonat (15a). Ausb. 1.45 g (51%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 125°.—IR(KBr): 3030–2540 ($^+NH_3/CH$), 2065 ($C=N_2$), 1190, 1070 (PO^-), 1040 (POC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.31 (s, 'Bu), 3.50 (d, $^3J_{P,H} = 12.0$ Hz, $POCH_3$), 6.9–7.3 (m, Aromaten-H).— $C_{12}H_{20}N_2O_3P$ (285.28) Ber. C, 50.55; H, 7.02; N, 14.73. Gef. C, 49.90; H, 6.93; N, 14.40%.

tert-Butylammonium - methyl - (diazomethyl)phosphonat (15b). Ausb. 0.65 g (31%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 129°.—IR(KBr): 3000–2480 ($^+NH_3/CH$), 2085 ($C=N_2$), 1220, 1070 (PO^-), 1050 (POC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.32 (s, 'Bu), 3.20 (d, $^3J_{P,H} = 9.2$ Hz, H-Diazomethyl), 3.60 (d, $^3J_{P,H} = 10.6$ Hz, $POCH_3$).— $C_8H_{16}N_2O_3P$ (209.19) Ber. C, 34.48; H, 7.65; N, 20.09. Gef. C, 34.20; H, 7.55; N, 20.10%.

tert-Butylammonium - methyl - (1 - diazoethyl)phosphonat

(15c). Ausb. 0.6 g (27%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 125°.—IR(KBr): 3100–2200 ($^+NH_3/CH$), 2060 ($C=N_2$), 1200, 1060 (PO^-), 1035 (POC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.30 (s, 'Bu), 1.80 (d, $^3J_{P,H} = 9.0$ Hz, CH_2 -Diazoethyl), 3.50 (d, $^3J_{P,H} = 11.7$ Hz, $POCH_3$).— $C_9H_{18}N_2O_3P$ (223.21) Ber. C, 37.70; H, 8.07; N, 18.83. Gef. C, 37.7; H, 7.80; N, 18.60%.

tert-Butylammonium - methyl - (diazophenacyl)phosphonat (15d). Ausb. 1.4 g (45%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 120°.—IR(KBr): 3050–2400 ($^+NH_3/CH$), 2100 ($C=N_2$), 1630 (CO), 1230, 1085 (PO^-), 1050 (POC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.30 (s, 'Bu), 3.85 (d, $^3J_{P,H} = 12.0$ Hz, $POCH_3$), 7.3–7.9 (m, Aromaten-H).— $C_{13}H_{20}N_2O_4P$ (313.30) Ber. C, 49.87; H, 6.39; N, 13.42. Gef. C, 49.5; H, 6.40; N, 13.50%.

tert-Butylammonium - methyl - (diazomethoxycarbonylmethyl)phosphonat (15e). Ausb. 0.8 g (30%) blassgelbe Kristalle vom Zers.-P. 145°.—IR(KBr): 2980–2550 ($^+NH_3/CH$), 2110 ($C=N_2$), 1705 (CO), 1220, 1075 (PO^-), 1045 (POC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.32 (s, 'Bu), 3.58 (d, $^3J_{P,H} = 12.0$ Hz, $POCH_3$), 3.61 (s, CH_3 -Ester).— $C_{14}H_{22}N_2O_5P$ (267.22) Ber. C, 35.98; H, 6.74; N, 15.73. Gef. C, 36.00; H, 6.70; N, 15.60%.

tert-Butylammonium - diazo - methoxycarbonylmethyl - hydrogenphosphonat (17). Aufarbeiten der Mutterlauge liefert noch 0.35 g (14%) 17 als blassgelbe Kristalle vom Zers.-P. 136°.—IR(KBr): 3180–2400 ($OH/^+NH_3/CH$), 2120 ($C=N_2$), 1700 (CO), 1190, 1070, (PO^-).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.30 (s, 'Bu), 3.70 (s, CH_3 -Ester).— $C_7H_{16}N_2O_3P$ (253.2) Ber. C, 33.23; H, 6.32; N, 16.00. Gef. C, 33.00; H, 6.30; N, 16.60%.

tert-Butylammonium - dimethylamido - (diazobenzyl)phosphonat (15f). Ausb. 1.45 g (49%) beige Kristalle vom Zers.-P. 105°.—IR(KBr): 3100–2540 ($^+NH_3/CH$), 2050 ($C=N_2$), 1200, 1060 (PO^-), 985 (PNC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.20 (s, 'Bu), 2.48 (d, $^3J_{P,H} = 9.0$ Hz, NCH_3), 7.2–7.6 (m, Aromaten-H).— $C_{13}H_{22}N_4O_3P$ (298.33) Ber. C, 52.34; H, 7.77; N, 18.78. Gef. C, 52.00; H, 7.63; N, 16.80%.

tert-Butylammonium - diethylamido - (diazobenzyl)phosphonat (15g). Ausb. 1.8 g (55%) beige Kristalle vom Zers.-P. 115°.—IR(KBr): 3050–2600 ($^+NH_3/CH$), 2055 ($C=N_2$), 1195, 1060 (PO^-), 980 (PNC).— 1H -NMR(CD_3OD): 1.1 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, $N-CH_2CH_3$), 1.26 (s, 'Bu), 3.30 (dq, $^3J_{P,H} = 11.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, $N-CH_2-CH_3$), 7.2–7.7 (m, Aromaten-H).— $C_{15}H_{27}N_4O_3P$ (326.38) Ber. C, 55.24; H, 8.28; N, 17.17. Gef. C, 55.10; H, 8.09; N, 16.80%.

Umsetzung von 17 mit Diazomethan. Die Suspension von 17 (0.25 g, 1 mmol) in Dichlormethan (5 ml) wird unter Rühren tropfenweise mit etherischer Diazomethanlösung²⁹ (30 ml) versetzt. Nach 1 h wird die gelbe Lösung eingedampft (30°/15 Torr), wobei 0.20 g (96%) hellgelbes, öliges 13e verbleibt. Identitätsnachweis durch 1H -NMR- und IR-Vergleich mit authentischer Probe.²⁴

Allgemeine Vorschrift zur Spaltung der α -Diazophosphonsäure-methylester 5a, b und e sowie der α -Diazophosphonsäure-methylester 13a, c, e und g. Die Lösung der "Diazophosphorsäureester" (10 mmol) in tert-Butylamin (20 ml) wird bei 20° gerührt (5h: 0°), wobei nach 1–6 h die Abscheidung eines Kristallbreis einsetzt; ggf. setzt man weiteres tert-Butylamin zu, so dass die Suspension rührfähig bleibt. Nach 24 h wird über eine Glasfritte abgesaugt, der Filtrückstand mehrmals in wenig Ether digeriert und solange mit Ether nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die tert-Butylammoniumsalze 7a, b und e sowie 15a, e und g fallen in Ausb. von 70–80% an (15c: 29%). Dampft man die vereinigten Filtrate ein (25°/15 Torr) und reibt die Rückstände mit Ether (5–10 ml) an, so erhält man nach Kühlen (2 d bei –20°) weitere 5–10% 7 bzw. 15. Identitätsnachweis mit den durch Brom-trimethylsilan-Spaltung erhaltenen Produkten erfolgt durch Vergleich der Zers.-P., IR- und 1H -NMR-Spektren.

Herstellung der Di-tert-butylammonium- α -diazophosphonate 19a und b: Die α -Diazophosphonsäure-dimethylester 13d und e (10 mmol) werden mit Brom-trimethylsilan (3.10 g, 20 mmol) bei 50° nach der für die Umwandlung 5→7 gegebenen allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die Spaltung der Silylester 18a und b erfolgt mit tert-Butylamin

(2.20 g, 20 mmol) bei nachfolgendem Zutropfen von Methanol (0.64 g, 20 mmol)/Ether (5 ml) bei sonst gleichem Vorgehen.

Di-tert-butylammonium-(α -diazophenacyl)phosphonat (19a). Ausb. 2.9 g (78%) blassgelbe Kristalle vom Zers.-P. 210°.—IR(KBr): 3100–2550 (ν NH₃/CH), 2080 (C=N₂), 1590 (CO), 1085, 970 (PO⁻).—¹H-NMR(CD₃OD): 1.30 (s, 'Bu), 7.3–7.9 (m, Aromaten-H).—C₁₆H₂₉N₃O₄P (372.41) Ber. C, 51.64; H, 7.79; N, 15.05. Gef. C, 51.20; H, 7.53; N, 14.70%.

Di-tert-butylammonium-(diazomethoxycarbonylmethyl)phosphonat (19b). Ausb. 2.3 g (70%) blassgelbe Kristalle vom Zers.-P. 156°.—IR(KBr): 3000–2560 (ν NH₃/CH), 2100 (C=N₂), 1650 (CO), 1065, 970 (PO⁻).—¹H-NMR(CD₃OD): 1.32 (s, 'Bu), 3.70 (s, CH₃-Ester).—C₁₁H₂₇N₃O₄P (326.34) Ber. C, 40.52; H, 8.28; N, 17.18. Gef. C, 40.30; H, 8.39; N, 16.80%.

Chromatographie von 19b an Kieselgel. Das Di-tert-butyl- α -diazophosphonat **19b** (500 mg, 1.8 mmol) wird an Kieselgel Macherey und Nagel (120 g, 0.06–0.2 mm, Säule: 80 × 2 cm) mit Methanol (1500 ml) chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

(a) 30 mg (9%) (*Diazomethoxycarbonylmethyl)phosphonsäure (20)* als farbloses Kristallpulver, das sich bereits bei Raumtemp. zersetzt.—IR(KBr): 3400, 2800, 2300 (breit, POH), 2120 (C=N₂), 1695 (CO), 1290 (PO), 1030, 960 (P-O).—¹H-NMR(CD₃OD): 3.60 (s, CH₃-Ester); während der Messung beobachtet man Stickstoffabspaltung.

(b) 310 mg (68%) blassgelbes **17** vom Zers.-P. 136°. Identitätsnachweis durch IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit dem aus **13e** bzw. **14e** erhaltenen Produkt.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.—R. M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.—Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

LITERATUR

- ¹XLVIII. Mitteilung: M. Regitz, Elektrophile Diazokansubstitution—eine Übersicht, in Aliphatische Diazoverbindungen in der Organischen Synthese, hereuesgegeben von J. K. Korobizina, Verlag der Leningrader Universität, Leningrad (1985).
²Kurze Zusammenfassung mit Literatur: U. Felcht und M. Regitz, *Chem. Ber.* **109**, 3675 (1976).
³S. z.B. F. Cramer, H. Schaller und H. A. Staab, *Ibid.* **94**, 1612 (1961).
⁴U. Felcht und M. Regitz, *Angew. Chem.* **88**, 377 (1976); *Ibid. Int. Ed. Engl.* **15**, 378 (1976).
⁵U. Felcht und M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1309 (1977).
⁶M. Regitz, G. Weise und U. Felcht, *Ibid.* 1232 (1980).
⁷A. Hartmann und M. Regitz, *Phosphorus* **5**, 21 (1974).
⁸M. Regitz und R. Martin, *Phosphorus and Sulfur* **18**, 163 (1984) (Kurzreferat eines auf der International Conference on Phosphorus, Nizza 1983, gehaltenen Vortrages).

⁹Zusammenfassung, M. Regitz, *Diazoalkane*, 1. Aufl., S.163ff. Thieme, Stuttgart (1977).

¹⁰s. Lit.,⁹ S. 115ff.

¹¹Die chemische Verschiebung der NH-Gruppen ($\delta = 8.24$ ppm) spricht eher für die *anti*-Anordnung; im *syn*-Isomeren würde man wegen der Chelatisierung mit der PO-Gruppe eine Tieffeldverschiebung in den 12 ppm-Bereich erwarten. Konzentrationsabhängige ¹H-NMR-Messungen zur Problemlösung wurden nicht durchgeführt. Vgl. hierzu M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **101**, 3734 (1968).

¹²Zur selektiven Demethylierung von Phosphorsäuremethylestern im weitesten Sinne mit Bromtrimethylsilan s. C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung und M. C. McKenna, *Tetrahedron Letters* 155 (1977); Übersicht: A. H. Schmidt, *Chem.-Ztg.* **104**, 253 (1980).

¹³Erste Demethylierungsreaktionen an α -Diazophosphonsäure-dimethylestern s. P. A. Bartlett und K. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1267 (1977); J. A. Goldstein, C. E. McKenna und F. H. Westheimer, *Ibid.* **98**, 7327 (1976).

¹⁴J. Schumann-Ruidisch, W. Kalk und R. Brüning, *Z. Naturforsch.* **23b**, 307 (1968).

¹⁵D. M. Gray und D. J. H. Smith, *Tetrahedron Letters* 859 (1980).

¹⁶P. A. Bartlett und N. I. Carruthers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 536 (1982).

¹⁷A. Foffani, C. Pecile und S. Ghergetti, *Tetrahedron* **11**, 285 (1960).

¹⁸L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, 1. Aufl., S. 188ff. Heyden & Sons, London (1974).

¹⁹Zur Absorption von Mono-dicyclohexylammonium- α -oxophosphonaten s. J. Zygumt, P. Kafarski und P. Mastalerz, *Synthesis* 609 (1978).

²⁰Das gleiche Phänomen wird beim Übergang **13**→**19** (R = SO₂NEt₂, P(=O)(OⁱPr)₂, C(=O)NMe₂; Na⁺ statt (H₃C)₃C-NH₃⁺) beobachtet: P. A. Bartlett und K. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1267 (1977).

²¹U. Felcht und M. Regitz, *Chem. Ber.* **108**, 2040 (1975).

²²D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).

²³R. S. Marmor und D. Seyferth *Ibid.* **36**, 128 (1971).

²⁴G. Maas und M. Regitz, *Chem. Ber.* **109**, 2039 (1976).

²⁵M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.* **48**, 36 (1968).

²⁶P. J. Alimov und L. A. Antokhina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1966, 1486; *Chem. Abstr.* **66**, 54956x (1967).

²⁷W. Borsche und R. Frank, *Liebigs Ann. Chem.* **450**, 81 (1926).

²⁸Die Aufspaltung beruht möglicherweise auf Rotationsbehinderung.

²⁹F. Arndt, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 165 (1943).