

Klaus Hunger *)

Epoxydation α,β -ungesättigter Phosphonsäureester

(Eingegangen am 9. Mai 1968)

α,β -Epoxy-alkanphosphonsäureester lassen sich aus Vinylphosphonsäureestern durch Epoxydation mit Trifluorperessigsäure ohne Puffer darstellen. Das Verfahren wird diskutiert.

Die Epoxydation α,β -ungesättigter Carbonsäureester, Aldehyde oder Ketone verläuft mit den üblichen Persäuren, wie Peressigsäure oder Perbenzoesäure auf Grund des stark elektronegativen Effektes der Carbonylgruppe¹⁾ nur langsam. Dieser Einfluß wird im Falle der Phosphonat-Gruppe $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ noch verstärkt. Eine Epoxydation α,β -ungesättigter Phosphonsäureester ist deshalb mit den üblichen Methoden nicht erreichbar. Da Vinylphosphonsäureester aber leicht zugänglich sind²⁾, wurde nun eine Methode zu deren Umwandlung in α,β -Epoxy-alkanphosphonate ausgearbeitet.

α,β -Epoxy-alkanphosphonsäureester sind aus α -Monohalogen-aldehyden und Dialkylphosphiten unter anschließender Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure³⁾ oder aus Chlormethanphosphonaten und Ketonen unter den Bedingungen einer Darzens-Kondensation darstellbar⁴⁾.

Die von Payne und Mitarbb.⁵⁾ beschriebene, von Ogata und Sawaki⁶⁾ modifizierte Methode der Epoxydation mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Nitrilen eröffnete erstmalig die Möglichkeit der Epoxydation stark negativ substituierter olefinischer Verbindungen.

Versuche, Vinylphosphonsäureester nach diesem Verfahren zu epoxydieren, waren ohne Erfolg; selbst Allylphosphonsäureester ließ sich auf diese Weise nur in 20proz. Ausbeute epoxydieren.

Die Epoxydation stark negativ substituierter olefinischer Verbindungen gelingt auch mit Natriumwolframat/ H_2O_2 ⁷⁾ oder mit Permalleinsäure⁸⁾. Permalleinsäure überführte Vinylphosphonsäure-diäthylester zu etwa 10% in α,β -Epoxy-äthanphosphonsäure-diäthylester.

*) Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, 623 Frankfurt/M.-Höchst.

1) D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1692 (1947).

2) Shell Intern. Res. Mat. (Erf. U. Hasserodt und F. Korte), Dtsch. Bundes-Pat. 1 159 443, C. A. **60**, 10718 (1964); J. I. G. Cadogan, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4154; A. H. Ford-Moore und J. H. Williams, ebenda **1947**, 1465; G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1971 (1948); M. I. Kabatchnik und T. J. Medved, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **1959**, 2142, C. A. **54**, 10834 (1960); F. Rochlitz und H. Vilček, Angew. Chem. **74**, 970 (1962), Zitate [5], [17]–[20].

3) Farbwerke Hoechst AG (Erf. M. Reuter und E. Wolf), Dtsch.-Bundes-Pat. 1 046 047, C. A. **55**, 3613 (1961).

4) V. F. Martynow und V. E. Timofeew, J. allg. Chem. (russ.) **34**, 3890 (1964).

5) G. B. Payne, P. H. Deming und P. H. Williams, J. org. Chemistry **26**, 659 (1961); G. B. Payne, Tetrahedron [London] **18**, 763 (1962).

6) Y. Ogata und Y. Sawaki, Tetrahedron [London] **20**, 2065 (1964).

7) G. P. Payne und P. H. Williams, J. org. Chemistry **24**, 54 (1959).

8) R. W. White und W. D. Emmons, Tetrahedron [London] **17**, 31 (1962).

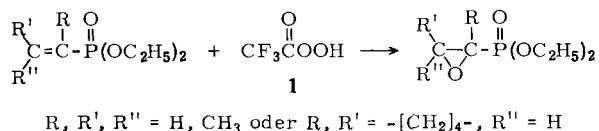
Auf der Suche nach einem verbesserten Verfahren wurde Trifluorperessigsäure (**1**) eingesetzt, die leicht aus Trifluoressigsäureanhydrid und 85–90proz. Wasserstoffperoxid darstellbar ist. **1** ist als Hydroxylierungsmittel für Olefine⁹⁾ bekannt und läßt sich wegen der Säureempfindlichkeit von Epoxiden nur im gepufferten System (pH 8–9) zur Epoxydation von Olefinen heranziehen¹⁰⁾. Unter diesen Bedingungen wurde aus Vinylphosphonsäure-diäthylester aber nur eine Spur (0.8%) Epoxyverbindung gewonnen.

Bei der Titration des α,β -Epoxy-äthanphosphonates mit Bromwasserstoff in Eisessig¹¹⁾ wurde eine überraschend große Säurestabilität des Oxiranringes gefunden, gelang doch dessen Aufspaltung erst nach mehrstündiger Einwirkung des Bromwasserstoffes in der Wärme.

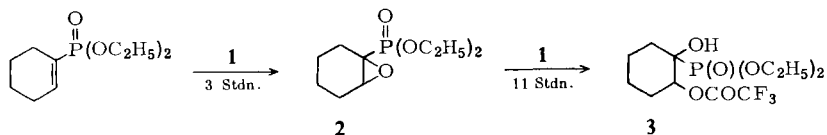
Der stark negativierende Effekt der Phosphonat-Gruppe verhindert offenbar den Angriff eines Protons am Oxiransauerstoff und damit die Bildung der Oxoniumstruktur, die die erste Stufe der säurekatalysierten nucleophilen Spaltung des Oxiranringes darstellt¹²⁾.

Durch dieses Ergebnis veranlaßt, wurden α,β -ungesättigte Phosphonsäureester nunmehr mit reinem **1** ohne Puffer epoxydiert. Dabei wurden Vinylphosphonsäureester und einige alkylsubstituierte Vinylphosphonate in guter Ausbeute in die entsprechenden α,β -Epoxy-äthanphosphonate übergeführt (Tabelle S. 3534).

Die Reaktion ließ sich am besten in siedendem Methylenechlorid ausführen. Ein 1.5–3facher Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid ergab die besten Resultate. Der Verlauf der Reaktion wurde jeweils durch Titration des H_2O_2 -Verbrauches kontrolliert.



Die Tendenz der Bildung von Hydroxy-trifluoracetat steigt erwartungsgemäß mit der Zahl der leicht elektronenabgebenden Substituenten an der Doppelbindung, aber bei entsprechender Reaktionsführung unterbleibt die Aufspaltung des Oxiranringes. So wurde Δ^1 -Cyclohexen-phosphonsäure-(1)-diäthylester nach 14stdg. Behandlung mit **1** völlig in das Hydroxy-trifluoracetat **3** umgewandelt, dagegen konnte nach 3stdg. Einwirkung der Persäure die Epoxyverbindung **2** in guter Ausbeute abgefangen werden.



⁹⁾ W. D. Emmons, A. S. Pagano und J. P. Freeman, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3472 (1954).

¹⁰⁾ W. D. Emmons und A. S. Pagano, J. Amer. chem. Soc. **77**, 89 (1955).

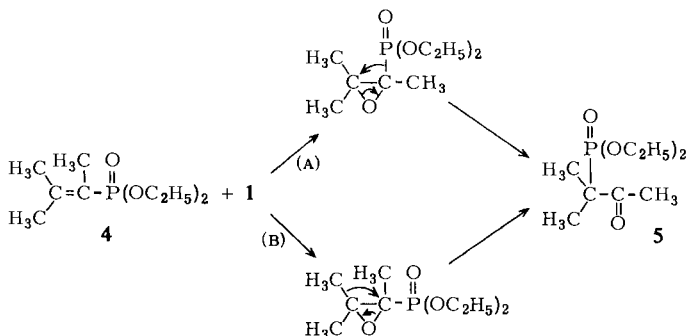
¹¹⁾ A. J. Durbetaki, Analytic. Chem. **28**, 2000 (1956).

¹²⁾ R. E. Parker, Chem. Reviews **59**, 737 (1959).

Vinylphosphonsäure-diäthylester zeigte selbst nach 24stdg. Epoxydation bei 40° keine Aufspaltung des Oxiranringes, dagegen ließ sich aus der homologen Allylverbindung bereits nach kurzer Reaktionszeit mit **1** erwartungsgemäß nur das entsprechende Hydroxy-trifluoracetat isolieren.

Die Epoxyverbindungen wurden nach der Destillation gaschromatographisch auf Reinheit geprüft und durch Elementaranalyse, Massen- und PMR-Spektroskopie, sowie besonders IR-Spektroskopie (starke Oxiranbande bei 860–870/cm) charakterisiert. α . β -Epoxy-äthanphosphonsäure-diäthylester wurde außerdem mit Bromwasserstoff in das Bromhydrin aufgespalten, das ebenfalls charakterisiert wurde.

Ein abweichendes Ergebnis wurde mit 3-Methyl- Δ^2 -buten-phosphonsäure-(2)-diäthylester (**4**) erhalten. Ließ man **1** unter den üblichen Bedingungen nur 30 Min. darauf einwirken, so wurde keine Epoxyverbindung, sondern ein isomeres Produkt mit einer starken Carbonylbande bei 1705/cm isoliert. Vergleiche mit Trimethylacetylphosphonsäure-diäthylester zeigten keine Übereinstimmung (ν_{CO} bei 1675/cm). Auf Grund dieser Ergebnisse kann nur die Verbindung **5** entstanden sein. Dabei ist noch ungeklärt, ob ein neuer Fall einer nucleophilen Phosphonat-Wanderung¹³⁾ (Weg A) oder eine β -Methylgruppen-Wanderung (Weg B) erfolgt. Weg A, der über eine O- β -C-Atom-Spaltung des intermediär gebildeten Oxiranringes verlaufen müßte, ist allerdings wegen des negativierenden Effektes der Phosphonat-Gruppe wahrscheinlicher. Diese Überlegungen gelten auch bei intermediärer Bildung des entsprechenden Hydroxy-trifluoracetates.



Beim Versuch, das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von **5** darzustellen, konnte nur das 2,4-DNP-Derivat des Methylisopropylketons isoliert werden; offenbar wird der Phosphonat-Rest hierbei acidolytisch abgespalten.

Das neue Verfahren läßt sich auch auf 2-Phospholine¹⁴⁾ übertragen, deren Doppelbindung sich einer Oxydation mit herkömmlichen Persäuren ebenfalls widersetzt. Auch 3-Sulfolen, dessen Epoxydierung mit technisch interessanten Ausbeuten erst in jüngster Zeit beschrieben wurde¹⁵⁾, läßt sich mit Trifluorperessigsäure leicht und in hervorragender Ausbeute zum 3,4-Epoxy-sulfolan umsetzen.

¹³⁾ R. H. Churi und C. E. Griffin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1824 (1966).

¹⁴⁾ K. Hunger, Phospholine, 4. Mitteil. s. Tetrahedron Letters [London] **47**, 5929 (1966).

¹⁵⁾ W. Dittmann und F. Stürzenhofecker, Liebigs Ann. Chem. **699**, 177 (1966); Chem. Werke Hüls (Erf. W. Dittmann und H. Stork), Dtsch. Bundes-Pat. 1224326; Chem. Werke Hüls (Erf. W. Dittmann), Dtsch. Bundes-Pat. 1246757.

Die eingesetzte Trifluoressigsäure kann bei dem neuen Verfahren zurückgewonnen werden, indem man die wäßrige Phase der Aufarbeitung nach Eindampfen zur Trockne mit konz. Schwefelsäure behandelt und die leichtflüchtige Trifluoressigsäure abdestilliert.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Shell Grundlagenforschung Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven/Siegbreis, ausgeführt.

Herrn *D. Muth* sei vielmals für äußerst gewissenhafte experimentelle Mitarbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche mit 85proz. Wasserstoffperoxid wurden hinter Sicherheitsglas und unter dem Abzug ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Modell 221, die Gaschromatogramme mit dem F & M-Gerät 720 (10% Silicon-Gummi Se 30 auf Kieselgel 60—80 W, 2m), die Kernresonanzspektren mit dem Atlas CH 4- und dem CEC 21110-Gerät gemessen.

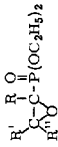
Epoxydation von Vinylphosphonsäure-diäthylester



a) *Mit Maleinsäureanhydrid/H₂O₂*: In eine Permaleinsäurelösung aus 37.3 g (0.37 Mol) Maleinsäureanhydrid und 11 g (0.25 Mol) 85proz. Wasserstoffperoxid wurde innerhalb von 35 Min. eine Lösung von 34.6 g (0.2 Mol) Vinylphosphonsäure-diäthylester in 150 ccm Methylenchlorid getropft. Dann wurde 17 Stdn. zum Sieden erhitzt, die Lösung abfiltriert, mit Natriumhydrogensulfid- und Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und die organische Phase nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. destilliert, Sdp._{0.04} 61—62°, 3.4 g (10%) einer farblosen Flüssigkeit. Das IR-Spektrum zeigte keine C=C-Bande mehr, jedoch eine starke Oxiranbande bei 865/cm, und war identisch mit dem von authent. Material.

b) *Mit Trifluorperessigsäure (1)/Na₂HPO₄*: Zur siedenden Mischung von 18 g (0.1 Mol) 95proz. Vinylphosphonsäure-diäthylester und 57 g (0.4 Mol) Na₂HPO₄ in 125 ccm Methylenchlorid wurden innerhalb von 35 Min. 21.2 ccm (0.15 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid in 3.2 ccm (0.125 Mol) 85proz. Wasserstoffperoxid zugetropft. Nach 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde durch Titration ein 75proz. Verbrauch des eingesetzten H₂O₂ ermittelt. Nach Aufarbeitung mit NaHSO₃- und NaHCO₃-Lösungen wurde das Rohprodukt fraktioniert destilliert; eine Fraktion von 0.7 g (Sdp._{0.2} 66°) enthielt laut Gaschromatogramm 21% Epoxyverbindung, entsprechend einer Ausb. von 0.78% d. Th. an α,β -Epoxy-äthanphosphonat.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der α,β -Epoxy-alkanphosphonsäure-diäthylester: Etwa 0.1 — 0.2 Mol des α,β -ungesättigten Phosphonsäure-diäthylesters wurden in 100—200 ccm Methylenchlorid vorgelegt. **1** wurde aus 0.15 — 0.6 Mol Trifluoressigsäureanhydrid und 0.15 — 0.6 Mol 85proz. Wasserstoffperoxid unter vorsichtigem Mischen (Rückflußkühler!) bereit und dann innerhalb von 30 — 60 Min. zu obiger siedender Methylenchloridlösung getropft. Dann wurde 3—24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die Reaktionstemperatur etwa 45° betrug. Die Reaktionsdauer richtete sich nach dem Substitutionsgrad der Vinylphosphonate und wurde durch laufende Messung der H₂O₂-Abnahme durch Titration kontrolliert. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit wäßr. Natriumhydrogensulfidlösung peroxidfrei gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. destilliert. Die wäßr. Phase wurde i. Vak. zur Trockne gedampft, durch Behandeln des Rückstandes mit konz. Schwefelsäure ließ sich daraus die Trifluoressigsäure zurückgewinnen (82% der eingesetzten Menge).

Dargestellte Epoxyverbindungen



| Epoxyverbindung | Molverhältnis TFA ^{a)} : H ₂ O ₂ (bei Olefin=1) | Reaktions- dauer (Stdtn.) | % Ausb. | Sdp./Torr | n_D^{20} | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse C H P |
|---|--|---------------------------------|---------|----------------------|------------|---|--|
| H H H | 3 : 2.5 | 24 | 66.7 | 124°/5 | 1.4170 | C ₆ H ₁₃ O ₄ P (180.1) | Ber. 40.00 7.22 17.20 Gef. 40.31 7.33 17.34 |
| CH ₃ H H | 1.5 : 2.5 | 6.5 | 76.0 | 86---88°/2 | 1.4318 | C ₇ H ₁₅ O ₄ P (194.2) | Ber. 43.27 7.77 15.95 Gef. 43.52 7.82 16.30 |
| CH ₃ CH ₃ H | 1.65 : 2.75 | 3b) | 64.7 | 90---91°/1 | 1.4348 | C ₈ H ₁₇ O ₄ P (208.2) | Ber. 46.12 8.23 14.87 Gef. 45.56 8.22 15.29 |
| --[CH ₂] ₁₄ -- H | 1.5 : 2.5 | 3c) | 73.0 | 102---105°/0.1 | 1.4580 | C ₁₀ H ₁₉ O ₄ P (234.3) | Ber. 51.28 8.17 13.22 Gef. 50.98 7.74 12.95 |
|  | 2.5 : 3 | 12 | 18.7 | 120°/0.04 | 1.4539 | C ₆ H ₁₁ O ₃ P (162.1) | Ber. 44.47 6.84 19.10 Gef. 44.62 7.12 19.07 |
|  | 1.0 : 1.0 | 2 | 91 | Schmp. 158---159° | -- | C ₄ H ₆ O ₃ S (134.2) | Ber. 35.82 4.51 S 23.88 Gef. 35.64 4.43 S 23.87 |

a) TFA = Trifluoressigsäureanhydrid.

b) Nach 14 Stdtn. wurden 56.5% Hydroxy-trifluoacetat gefunden.

c) Nach 19 Stdtn. wurden 46% Hydroxy-trifluoacetat isoliert.

Die Reinheit der Produkte ließ sich besonders durch Gaschromatographie kontrollieren. Das folgende Beispiel dient zur näheren Erläuterung des Verfahrens.

α,β -Epoxy-äthanphosphonsäure-diäthylester: Zu einer Lösung von 32.8 g (0.2 Mol) *Vinylphosphonsäure-diäthylester* in 250 ccm Methylenchlorid wurde unter Sieden und Rühren eine Mischung von 19.6 g (0.49 Mol) 85proz. *Wasserstoffperoxid*, 84.4 ccm (0.6 Mol) *Trifluoressigsäureanhydrid* und 100 ccm Methylenchlorid zugetropft. Die Zugabe war nach 80 Min. beendet. Es wurde dann bis zur Gesamtdauer von 24 Stdn. weitererhitzt, wobei der H_2O_2 -Verbrauch durch Titration kontrolliert wurde (72% der eingesetzten Menge nach 24 Stdn.).

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit $NaHSO_3$ -Lösung (d_4^{20} 1.26) peroxidfrei gewaschen und dann mit kaltgesättigter $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert. Die wäbr. Phase wurde nach dem Abtrennen des Methylenchlorides noch dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden nach Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 25 g (69%). Nach Destillation, Sdp.₅ 124°, wurden 24 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.4170 erhalten. Die Einheitlichkeit der Substanz wurde gaschromatographisch bestätigt. Analyse s. Tab.

3.4-Epoxy-sulfolan: Zu 59 g (0.5 Mol) *3-Sulfolen* in 150 ccm Methylenchlorid ließ man bei 40° ein vorher unter Kühlung bereitetes Gemisch von 105 g (0.5 Mol) *Trifluoressigsäureanhydrid*, 22.8 g (0.5 Mol) 85proz. *Wasserstoffperoxid* und 50 ccm Methylenchlorid tropfen. Dann wurde 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, auf 0° abgekühlt und mit 200 ccm Äther versetzt. Die ausgefallene Kristallmasse wurde abfiltriert und über Paraffin/KOH getrocknet. Die Substanz ließ sich durch Umkristallisation aus Petroläther oder durch Sublimation reinigen, 60.8 g (91%), Schmp. 158–159°. Analyse s. Tab.

1-Hydroxy-2-trifluoracetoxy-cyclohexan-phosphonsäure-(1)-diäthylester (3): Zu einer Lösung von 21 g (0.1 Mol) *Δ^1 -Cyclohexen-phosphonsäure-(1)-diäthylester* in 175 ccm Methylenchlorid wurde bei 45° eine Mischung von 31.5 g (0.15 Mol) *Trifluoressigsäureanhydrid* und 10 g (0.25 Mol) 85proz. *Wasserstoffperoxid* getropft. Dann wurde insgesamt 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit waren 60% des eingesetzten H_2O_2 verbraucht. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierten nach dem Eindampfen des Methylenchlorids in der Kälte 16 g (46%) einer farblosen Substanz aus, Schmp. 77–78° aus Petroläther, im IR-Spektrum starke C=O-Bande bei 1800 sowie OH-Bande bei 3300/cm, jedoch keine C=C- oder Oxiran-Banden mehr vorhanden.

$C_{12}H_{19}F_3O_6P$ (347.2) Ber. C 41.49 H 5.52 P 8.93 Gef. C 41.38 H 5.54 P 8.90

Die Konstitution wurde durch Kernresonanzmessungen ermittelt. Die Kopplung $J_{OH,P}$ = 7.5 Hz des OH-Protons (τ = 4.75, gemessen in CCl_4 , Tetramethylsilan als innerer Standard) wird bei Einstrahlung der Phosphor-Resonanz aufgehoben.

2-Brom-1-hydroxy-äthanphosphonsäure-diäthylester: Zu 3.6 g (0.02 Mol) *α,β -Epoxy-äthanphosphonsäure-diäthylester* gab man 20 ccm 10proz. *Bromwasserstoffsäure* und erhitzte 8 Stdn. auf 165–175° (Ölbad). Dann wurde die Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand kamen in der Kälte 2.5 g (48%) farblose Kristalle, aus Petroläther Schmp. 46°.

$C_6H_{14}BrO_4P$ (261.1) Ber. C 27.60 H 5.41 Br 30.61 P 11.86
Gef. C 28.02 H 5.44 Br 31.07 P 12.26

Durch Kernresonanzmessung wurde die Konstitution bestätigt. Für die zwei möglichen Strukturen wurden folgende Verschiebungen errechnet (in τ): $-CH_2Br$ 6.36, $\text{>}CHBr$ 5.37, $-CH_2OH$ 5.82, $\text{>}CHOH$ 4.84. Gefunden wurden (Tetramethylsilan als innerer Standard) $-CH_2Br$ 6.4 und $\text{>}CHOH$ 4.5. Auch das IR-Spektrum stimmte mit der angenommenen Struktur überein.

2-Hydroxy-3-methyl-butan-phosphonsäure-(2)-diäthylester: 167 g (1.2 Mol) frisch dest. Diäthylphosphit und 125 g (1.45 Mol) *Methylisopropylketon* wurden portionsweise mit insgesamt 2.5 g *Natriumäthylat* behandelt, bis keine Temperatursteigerung mehr eintrat (Temp. etwa 50°). Dann wurde 2 Stdn. auf 80° erwärmt und das Gemisch fraktioniert destilliert. Die Redestillation ergab 90 g einer bei 115–116°/0.55 Torr siedenden Fraktion mit n_D^{20} 1.4402, die eine breite OH-Bande bei etwa 3400/cm aufwies.

$C_9H_{21}O_4P$ (224.2) Ber. C 48.10 H 9.40 P 13.79 Gef. C 48.04 H 9.05 P 13.91

3-Methyl-A²-buten-phosphonsäure-(2)-diäthylester (4): 85 g (0.38 Mol) vorstehender Verbindung in 100 ccm Methylenchlorid wurden vorgelegt und innerhalb von 5 Min. mit 47.5 g (0.4 Mol) frisch dest. *Thionylchlorid* versetzt. Die Temp. stieg dabei auf 45°, die Gasentwicklung wurde durch Zugabe einiger Siedesteine in Gang gebracht. Man rührte 30 Min. nach, dann wurde 6 Stdn. bei 60° i. Wasserstrahlvak. behandelt, mit Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert, mit Methylenchlorid extrahiert und nach Trocknen der organischen Phase und Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert. Die Redestillation ergab 32 g einer bei 113–115°/20 Torr siedenden Fraktion, n_D^{20} 1.4468, ν_{CO} 1630/cm, keine Valenzschwingung > 3000/cm, keine OH-Bande erkennbar.

Reaktion von 4 mit Trifluorperessigsäure (I): Auf 7.5 g (0.036 Mol) **4** in 50 ccm Methylenchlorid ließ man innerhalb von 20 Min. **1**, aus 23 g (0.11 Mol) *Trifluoressigsäureanhydrid* und 3.6 g (0.09 Mol) *Wasserstoffperoxid*, bei 30° tropfen. Nach weiteren 10 Min. wurde sofort abgekühlt, das überschüss. H_2O_2 mit Natriumhydrogensulfidlösung zerstört und die saure Lösung anschließend mit Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Aufarbeitung der organischen Phase wurde destilliert, Sdp.₁ 82–84°, n_D^{20} 1.4312. Die farblose Flüssigkeit (**5**) zeigte im IR-Spektrum eine starke CO-Bande bei 1705/cm, aber keine C=C- oder Oxiran-Bande mehr. Die Analyse wurde für die α,β -Epoxy-Verbindung (oder ein Isomeres) berechnet.

$C_9H_{19}O_4P$ (222.2) Ber. C 48.65 H 8.62 P 13.93 Gef. C 48.63 H 8.55 P 13.78

Die Umsetzung der Ketoverbindung **5** mit einer äthanol. Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin/Perchlorsäure* ergab eine Substanz, deren IR-Spektrum keine P=O- und P–O–C-Banden enthielt und deren Analyse dem *2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Methylisopropylketons* entsprach, Schmp. 119°.

$C_{11}H_{14}N_4O_4$ (266.3) Ber. C 49.61 H 5.30 N 21.04 Gef. C 49.64 H 5.33 N 21.18

Der zum Vergleich aus *Trimethylacetylchlorid* und *Triäthylphosphit* dargestellte *Trimethylacetylphosphonsäure-diäthylester* (Sdp.₁₂ 100–102°, n_D^{20} 1.4287, ν_{CO} bei 1675/cm) war von dem vorstehend beschriebenen Isomeren **5** verschieden.

[183/68]