

Manfred Regitz, Annemarie Liedhegener, Walter Anschütz und Helmut Eckes

Carbene, III¹⁾

Über die Reaktivität von Phosphinyl-carbenen — intermediäres Auftreten von Phosphenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 7. April 1971)

Diphenylphosphinyl-carbene, die man photolytisch aus entsprechenden Diazoverbindungen erzeugt, gehen unter *P/C*-Phenylverschiebung in Phosphinsäurederivate über (**1**→**2**→**5**, **6c**→**7e**→**9e**). Zwischenstufen sind Phosphene (z. B. **3**), eine neue Klasse reaktiver Heterocumulene. Die Carbene **7a** und **b**, die ebenfalls zur Umlagerung befähigt sind, bevorzugen aber die Einschlebung zu den Phosphinoxiden **8a–d**. Komplexere Verhältnisse findet man bei Diphenylphosphinyl-acyl-diazomethanen (**10**) bzw. -carbenen (**11**). Als Konkurrenz zur Phosphinesterbildung (**10**→**11**→**12**→**16**) beobachtet man in Methanol *C/C*-Arylverschiebung zu isomeren Carbonsäureestern (**10**→**11**→**15**→**17**). Weiterhin entstehen die Einschlebungserzeugnisse **13**, die in einer photochemischen Sekundärreaktion zu den Oxetanen **19** cyclisieren können. Schließlich spielt auch noch die reduktive Eliminierung des Diazostickstoffs unter Bildung von Diphenylphosphinyl-acyl-methanen (**14**) eine Rolle. Weniger kompliziert verläuft die kupfer-katalysierte Zersetzung der Diazoverbindungen **10a–f**; sie liefert aber nur für **10a–c** befriedigende Ausbeuten an Einschlebungserzeugnissen (**13a–c**). Die Strukturzuordnung der Isomeren **13**, **16**, **17** und **19** basiert vor allem auf deren IR- und NMR-Spektren.

Carbenes, III¹⁾

On the Reactivity of Phosphinylcarbenes — Intermediate Occurrence of Phosphenes

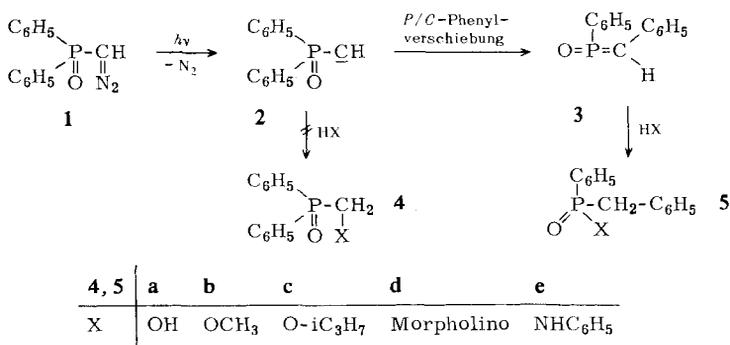
(Diphenylphosphinyl)carbenes, which are generated photolytically from diazo compounds, rearrange under *P/C*-phenyl migration to phosphinic acid derivatives (**1**→**2**→**5**, **6c**→**7e**→**9e**). Phosphenes such as **3**, a new class of reactive heterocumulenes, are considered as intermediates. The carbenes **7a** and **b**, however, which are also capable of the rearrangement reaction favour insertion to the phosphine oxides **8a–d**. More complex reactions are found with (diphenylphosphinyl)acyldiazomethanes (**10**) and -carbenes (**11**). A *C/C*-aryl migration to isomeric carboxylate esters (**10**→**11**→**15**→**17**) is observed as a competitive reaction of phosphinic ester formation (**10**→**11**→**12**→**16**). Furthermore the insertion products **13** are formed which can cyclize to the oxetanes **19** in a photochemical secondary reaction. In addition the reductive elimination of the diazo nitrogen plays also a part in this reaction, leading to (diphenylphosphinyl)acylmethanes (**14**). The copper catalysed decomposition of **10** is less complicated, leading to satisfactory yields only of the insertion products **13a–c**. The structures of the isomers **13**, **16**, **17** and **19** are based above all on their i.r. und n.m.r. spectra.

¹⁾ Als I. und II. Mittel. dieser Reihe gelten: ^{1a)} M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **102**, 3877 (1969); ^{1b)} M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 753.

Die synthetische Erschließung der Phosphono-^{2,3,4)} und Phosphinyl-diazomethane^{5,6)} ermöglicht Untersuchungen über die Reaktivität thermisch und photolytisch erzeugter PO-substituierter Carbene. Stehen bei phosphono-substituierten Carbenen Cyclopropanbildungsreaktionen im Vordergrund des Interesses^{1b,7)}, so stellt sich bei Phosphinyl-carbenen bzw. -diao-Verbindungen vor allem die Frage, ob diese wie ihre Carbonyl- oder Sulfonylanaloga der *Wolff*-Umlagerung⁸⁾ zugänglich sind. Letztere verläuft in geringem Maße bei der Photolyse von Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (**6a**) in Dioxan/Wasser unter *P/C*-Phenylverschiebung⁹⁾. Zu einer umfassenden Untersuchung boten sich neben **6a** die präparativ gut zugänglichen Phosphinyl-diazomethane **1**, **6b, c** und **10a–f** an.

Diphenylphosphinyl-carben

Die Photolyse von Diphenylphosphinyl-diazomethan (**1**) in Dioxan/Wasser liefert in praktisch unverzweigter Reaktion die bereits bekannte Phenyl-benzyl-phosphinsäure (**5a**); erstaunlicherweise entsteht das isomere Phosphinoxid **4a** höchstens in Spuren. Legt man für die Bildung der Phosphinsäure das photolytische Verhalten der α -Diazoketone zugrunde, so sollte das zunächst erzeugte Carben **2** unter *P/C*-Phenylverschiebung in das PO-analoge Keten **3** übergehen, aus dem **5** durch Wasseraddition gebildet wird. Für Zwischenstufen des Typs **3** schlagen wir in Analogie zu



2) D. Seyferth, P. Hilbert und R. S. Marmor, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4811 (1967).

3) M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **101**, 3734 (1968).

4) M. Regitz und W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **730**, 194 (1969).

5) N. Kreuzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, Angew. Chem. **77**, 1138 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1078 (1965).

6) M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969).

7) D. Seyferth und R. S. Marmor, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2493.

8) Zusammenfassung: B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 855ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

9) M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3171.

Ketenen und Sulfenen die Bezeichnung Phosphene vor¹⁰⁾. Für ihr Auftreten sprechen neben den im folgenden abgehandelten Umlagerungen auch erfolgreiche Abfangversuche mit Aldehyden durch 2 + 2-Cycloaddition zu 1,2-Oxaphosphetanen¹¹⁾.

Gleiches reaktives Verhalten von Diphenylphosphinyl-carben beobachtet man in Methanol: Die Phosphinester-Bildung (2 → 5b) dominiert völlig über die Einschlebung des Carbens in die OH-Bindung des Lösungsmittels. Die Umlagerung läßt sich durch Sensibilisieren mit Benzophenon sehr stark zugunsten von Diphenylphosphinylmethan (4, X=H) herabdrücken, daneben entsteht noch 1,2-Dihydroxy-1,1,2,2-tetraphenyl-äthan durch Photoreduktion des Sensibilisators.

Geht man von der Annahme aus, daß die P/C-Phenylverschiebung über ein Singulett-Carben verläuft¹²⁾, so kann das Entstehen von Diphenylphosphinylmethan (4, X=H) als Folge des Abstraktionsverhaltens eines durch Sensibilisierung erzeugten Triplett-Carbens interpretiert werden. *Padwa* und *Layton*¹³⁾ vertreten diese Vorstellung für die Bildung von Acetophenon bei der sensibilisierten Photolyse von Diazoacetophenon. *Horner* und *Schwarz*¹⁴⁾ allerdings machen für diese als „reduktive Eliminierung von Diazostickstoff“¹⁵⁾ bezeichnete Reaktion einen uns plausibler erscheinenden Radikalketten-Mechanismus verantwortlich, in dem das nach



gebildete Hydroxymethyl-Radikal direkt die Diazoverbindung angreift.

Im Sinne der Phosphinesterbildung (5c) spielt sich auch die Photolyse von 1 in Isopropylalkohol ab. Schließlich bestätigen auch Photolysen von 1 in Morpholin und Anilin, die zu den Phosphinsäureamiden 5d und e führen, die große Umlagerungsfreudigkeit des Carbens 2. Außer durch spektroskopische Daten (s. Tab. 3 sowie S. 2187) wird die Struktur von 5c–e noch durch saure Hydrolyse zu Phenyl-benzylphosphinsäure (5a) belegt.

Diphenylphosphinyl-phenyl-, -carbamoyl- und -äthoxycarbonyl-carben

Bestrahlt man Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (6a) in Dioxan/Wasser, so entstehen zwei Isomere: Außer OH-Einschiebung zum bereits bekannten α -Hydroxyphosphinoxid 8a geht das Carben 7a nur zu 2% Phosphen-Umlagerung und Wasseraddition zur Phosphinsäure 9a ein. Sie ist auf Grund ihrer Alkalilöslichkeit leicht abtrennbar und durch eine typische POH-Absorption (2000-2857/cm, breit und mehrfach aufgespalten) gekennzeichnet. Die P/C-Phenylverschiebung von 7a tritt erst

¹⁰⁾ Der Begriff Phosphen wird zuweilen auch für den Phosphol-Heterocyclus verwendet, was vermeidbar sein sollte (vgl. *A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, Sec. Edition, S. 19, Amer. chem. Soc. 1960*). Eine mögliche nomenklatorische Verwechslung mit dem Imen-Analogon R–P, das als Phosphiniden bezeichnet wird, ist ausgeschlossen (s. *U. Schmidt, J. Boie, C. Osterrhoht, R. Schröer und H. F. Grütz-macher, Chem. Ber. 101, 1381 (1968)*).

¹¹⁾ *H. Scherer, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1971*.

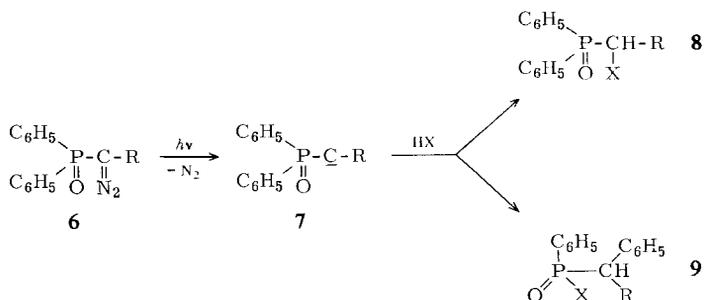
¹²⁾ *M. Jones und W. Ando, J. Amer. chem. Soc. 90, 2200 (1968)*.

¹³⁾ *A. Padwa und R. Layton, Tetrahedron Letters [London] 1965, 2167*.

¹⁴⁾ *L. Horner und H. Schwarz, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3579*.

¹⁵⁾ Zur Definition s. *L. Horner und G. Bauer, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3573*.

dann merklich in Erscheinung, wenn man in aprotischen Reaktionsmedien arbeitet¹¹⁾. Die gleiche Reaktivität zeigt **7a** in Methanol (**8b**) und Anilin (**8c**); die isomeren Phosphinsäurederivate (**9b** und **c**) konnten nicht isoliert werden.



| 6, 7 | a b c | | | 8, 9 | a b c d e | | | | | |
|------|-------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|---|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| | R | C ₆ H ₅ | CONH ₂ | | CO ₂ C ₂ H ₅ | R | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CONH ₂ |
| | X | OH | OCH ₃ | NHC ₆ H ₅ | OCH ₃ | OCH ₃ | | | | |

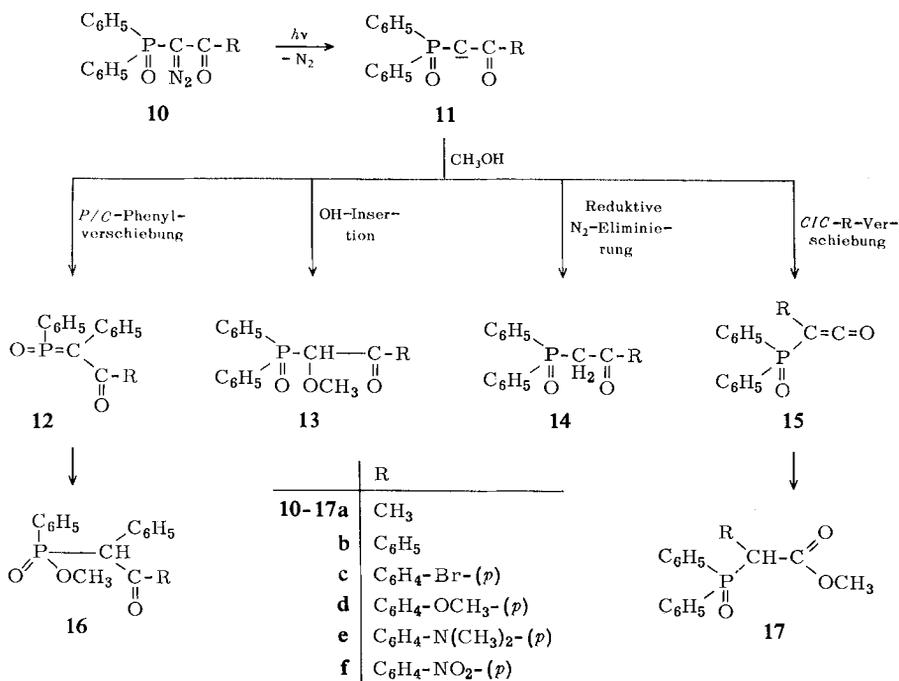
Diphenylphosphinyl-carbamoyl-carben (**7b**) neigt gleichfalls nicht zur Umlagerung, wie die Photolyse von **6b** in Methanol ergibt. Es entsteht die mit einem Mol Benzol kristallisierende Einschleibungsverbindung **8d**, die das Solvens erst bei 80°/20 Torr verliert. Diphenylphosphinyl-äthoxycarbonyl-carben (**7c**) dagegen bevorzugt unter gleichen Bedingungen die zum Phosphinsäureester **9e** führende Umlagerung vor der Einschleibungsreaktion zu **8e**. Die vor allem auf den NMR-Spektren basierende Strukturzuordnung der Produkte aus **7** und Methanol wird auf S. 2183 (s. auch Tab. 3) abgehandelt.

Diphenylphosphinyl-acetyl- und -aroyl-carbene

Wesentlich komplexer als die zuvor besprochenen Carbenreaktionen verlaufen die Photolysen von Diphenylphosphinyl-acetyl- und -aroyl-diazomethanen (**10a–f**) in Methanol. Auf der Carbenstufe **11** konkurriert mit der unter *P/C*-Phenylverschiebung verlaufenden Bildung der Phosphinsäureester **16** die *C/C*-Methyl- bzw. -Arylverschiebung zu den isomeren Carbonsäureestern **17**. Zwischenstufen sollten zum einen acylierte Phosphene (**12**), zum anderen phosphinylierte Carbene (**15**) sein. Die Einschleibungsreaktion der Carbene **11** zu Methoxy-diphenylphosphinyl-acyl-methanen (**13**) tritt ebenfalls auf; sie können ganz oder teilweise in einem photochemischen Sekundärprozeß zu den Oxetanen **19** cyclisieren. Schließlich findet man noch reduktive Eliminierung des Diazostickstoffs (s. hierzu S. 2179) von **10** zu den Phosphinyl-acyl-methanen **14**. Durch vergleichende Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie wurde sichergestellt, daß die letztgenannten, von denen die Diazosynthese durch Diazogruppen-Übertragung ausgeht (**14** → **10**)⁶⁾, nicht als Verunreinigung in die Photolyse eingeschleppt wurden.

Die präparativen Ergebnisse der Photolyse von **10a–f** in Methanol sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sieht man von wenigen Ausnahmen ab (**17a**, **14e** und **f** sowie **13b**,

dessen intermediäres Auftreten aber durch das Auffinden des Oxetans **19a** gesichert ist), so wurden alle zuvor skizzierten Reaktionswege für die Diphenylphosphinyl-acyl-diazomethane **10a–f** auch gefunden.



Tab. 1. Ausbeuten^{a)} und Produktverhältnisse der Photolyse von Diphenylphosphinyl-acyl-diazomethanen (**10a–f**) in Methanol

| Diazo- Verb. | % 16 (<i>P/C</i> -Phenyl- Verschiebung) | % 17 (<i>C/C</i> -R- Verschiebung) | 16:17 | % 13 ^{b)} (OH- Insertion) | % 14 (Reduktive N ₂ -Eliminierung) |
|-----------------|---|--|--------------|---|--|
| 10a | 15 | — | — | 32 | 7 |
| 10b | 44 | 12 | 3,7:1 | 13 | 5 |
| 10c | 42 | 9 | 4,7:1 | 18 | 5 |
| 10d | 31 | 10 | 3,1:1 | 18 | 5 |
| 10e | 14 | 23 | 0,6:1 | 20 | — |
| 10f | 28 | 10 | 2,8:1 | 11 | — |

^{a)} Ermittelt aus den isolierten reinen Produkten und den NMR-spektroskopisch bestimmten Mischfraktionen
^{b)} Unter Berücksichtigung der Oxetan-Ausbeute im Falle von **10b–d**.

Besonderes Interesse verdient zweifellos die unter Substituentenverschiebung zu den Isomeren **16** und **17** führende Konkurrenz. Die *C/C*-Arylverschiebung überwiegt nur im Falle von **10e**, während sonst die *P/C*-Phenylverschiebung deutlich dominiert.

bei α -Diazo-carbonylverbindungen gemachten Erfahrungen¹⁸⁾ gesteigert werden. Der Funktion des Kupfers — Herabsetzung der Zersetzungstemperatur und Stabilisierung der Carbene gegenüber Umlagerung — steht hier die säurekatalysierte Zersetzung (Carbonium-Ionen-Mechanismus) zur Seite; beide Effekte sollten die Bildung von **13** fördern. In befriedigender Weise trifft dies auch für die Verbindungen **13a–c** zu. Reduktive Eliminierung von Diazostickstoff (**14b** und **c**) und Umlagerung (**17c**) spielen nur eine untergeordnete Rolle. Die analogen Reaktionen von **10d–f** dagegen bringen bezüglich der Einschleppungsprodukte keine wesentlichen Vorteile (**13d** 10%, **13f** 15%, **13e** nur NMR-spektroskopisch erfaßt). Neben der Bildung von Methylenverbindungen (**14d** und **f**) zeichnet im Falle von **13e** die außerordentlich hohe Umlagerungsrate (74% **17e**) hierfür verantwortlich.

NMR- und IR-Spektren der Photolyseprodukte

Grundlage für die Strukturzuordnung der Photolyseprodukte von **1**, **6a–c** und **10a–f** in Methanol sind deren NMR- und IR-Spektren (Zusammenstellung der Daten s. Tab. 3). Von den Spektren der bereits auf anderem Wege synthetisierten Einschleppungsprodukte **4b**¹⁹⁾ und **8b**²⁰⁾, des Phosphinsäureesters **5b**²¹⁾, des Carbonsäureesters **17b**²¹⁾ sowie verschiedener bereits früher von uns untersuchter Diphenylphosphinyl-methane⁶⁾ ausgehend, ließen sich die folgenden Zuordnungen treffen.

a) *Einschiebungsverbindungen* (**4b**, **8b, d, e** und **13a–f**): Alle Verbindungen dieses Typs zeigen im NMR-Spektrum ein OCH₃-Singulett im Bereich von δ 3.33–3.60. Die zum Phosphor α -ständige CH₂- bzw. CH-Gruppe erscheint als Dublett substituentenabhängig zwischen δ 4.43 und 5.50 mit $J_{\text{PCH}} = 13–15.5$ Hz; kleinere Kopplung weisen nur **4b** und **8b** auf (vgl. auch l. c.⁶⁾). Soweit vorhanden, entspricht die Lage der CO-Banden den Erwartungen; ferner weisen die IR-Spektren PO- und CO-Absorptionen auf.

b) *Phosphinsäureester* (**5b**, **9e** und **16a–f**): Charakteristisch ist das als Dublett auftretende sehr lagekonstante OCH₃-Signal (δ 3.60–3.72) mit $J_{\text{POCH}_3} = 11$ Hz. Das Methylen- bzw. Methinsignal erscheint im Bereich δ 3.35–5.51 ebenfalls als Dublett mit einer PCH-Kopplung von 18–19 Hz. In den IR-Spektren findet man CO- (außer **5b**), PO- und POC-Absorption; hier ist der CO-Bereich bandenfrei.

c) *Carbonsäureester* (**17b–f**): Neben dem OCH₃-Singulett der Estergruppierung (δ 3.47–3.53) weist das NMR-Spektrum ein typisches CH-Dublett bei δ 4.62–4.94 mit einer PCH-Kopplung von 11–11.5 Hz auf. Die kurzwelligen Carbonylbanden im IR-Spektrum (1727–1742/cm) belegen die Carbonesterstruktur; darüberhinaus findet man PO- und CO-Absorption, während im POC-Bereich keinerlei Bande auftritt.

Alle zuvor erwähnten Verbindungen zeigen P–Phenyl-Banden zwischen 1433 und 1443/cm²²⁾.

¹⁸⁾ S. l. c.⁸⁾, S. 668 ff. und S. 867; dort weitere Literatur.

¹⁹⁾ S. Trippett, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2813.

²⁰⁾ M. Epstein und S. A. Buckler, Tetrahedron [London] **18**, 1231 (1962).

²¹⁾ F. F. Blicke und S. Raines, J. org. Chemistry **29**, 204 (1964).

²²⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 243, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

Tab. 3. NMR- und IR-Daten der Photolyseprodukte von Diphenylphosphinyl-diazomethanen in Methanol

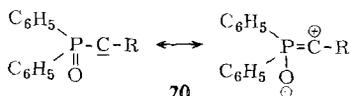
| | δCH bzw. CH_2 [J_{PCH} bzw. PCH_2] | NMR (CDCl_3) (J in Hz) | | | Sonstige Signale | IR (KBr) [cm^{-1}] | | | | |
|-----|---|--------------------------------------|--|---|--|-------------------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------------|-----------------|
| | | δCH_3 (Insertion) | δCH_3 (Phosphin- ester) [J_{POCH_3}] | δCH_3 (Carbon- ester) | | CO | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-P}$ | PO- Bereich | COC- Bereich | POC- Bereich |
| 4b | 4.43 [7] | 3.60 | — | — | — | — | 1441 | 1192 | 1101 1121 | — |
| 8b | 5.03 [11] | 3.35 | — | — | — | — | 1441 | 1181 1194 | 1074 1094 1110 1124 | — |
| 8d | 4.50 [13] | 3.41 | — | — | — | 1706 | 1439 | 1182 1190 | 1099 1120 | — |
| 8e | 4.66 [13.5] | 3.41 | — | — | 1.07 ($\text{CH}_2\text{-Ester}$, t , $J = 7$) 4.12 ($\text{CH}_2\text{-Ester}$, q , $J = 7$) | 1745 | 1441 | 1196 | 1119 1100 | — |
| 13a | 4.67 [15.5] | 3.33 | — | — | 2.33 (COCH_3) | 1701 | 1433 | 1188 1203 | 1091 1117 | — |
| 13b | 5.50 [13.5] | 3.37 | — | — | — | 1686 | 1443 | 1193 1214 | 1100 1115 1124 | — |
| 13c | 5.43 [13.5] | 3.34 | — | — | — | 1669 | 1433 | 1189 1205 | 1095 1117 | — |
| 13d | 5.45 [13.5] | 3.35 | — | — | 3.82 (OCH_3 , arom.) | 1667 | 1441 | 1181 1205 | 1105 1124 | — |
| 13e | 5.42 [13] | 3.37 | — | — | 3.02 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) | 1658 | 1441 | 1203 | 1098 1109 1119 | — |
| 13f | 5.50 [13.5] | 3.39 | — | — | — | 1692 | 1442 | 1206 | 1101 1121 | — |
| 5b | 3.35 [18.5] | — | 3.68 [11] | — | — | — | 1441 | 1217 | — | 1038 |
| 9e | 4.43 [19] | — | 3.60 [11] | — | 1.05 ($\text{CH}_3\text{-Ester}$, t , $J = 7$) 4.05 ($\text{CH}_2\text{-Ester}$, q , $J = 7$) | 1727 1736 | 1443 | 1212 1233 | — | 1044 |
| 16a | 4.55 [19] | — | 3.66, 3.71 [11] ^{a)} | — | 2.29, 2.34 (COCH_3) | 1706 | 1443 | 1229 | — | 1046 |
| 16b | 5.51 [18.5] | — | 3.72 [11] | — | — | 1677 | 1439 | 1225 | — | 1044 |
| 16c | 5.39 [19] | — | 3.68 [11] | — | — | 1661 | 1433 | 1206 1225 | — | 1022 1032 |
| 16d | 5.43 [18.5] | — | b) | — | 3.77 (OCH_3 , arom.) | 1667 | 1441 | 1229 | — | 1020 1038 |
| 16e | 5.42 [18] | — | 3.67, 3.71 [11] ^{a)} | — | 2.97 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) | 1647 | 1441 | 1214 | — | 1030 |
| 16f | 5.47 [19] | — | 3.71 [11] | — | — | 1684 | 1443 | 1209 1232 | — | 1028 1034 |
| 17b | 4.76 [11.5] | — | — | 3.52 | — | 1730 | 1439 | 1198 1220 | 1105 1117 | — |
| 17c | 4.77 [11.5] | — | — | 3.47 | — | 1736 | 1443 | 1192 1205 | 1106 1120 | — |
| 17d | 4.70 [11.5] | — | — | 3.51 | 3.71 (OCH_3 , arom.) | 1733 | 1439 | 1188 1198 | 1105 1121 | — |
| 17e | 4.62 [11] | — | — | 3.50 | 2.87 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) | 1727 | 1441 | 1193 1217 | 1104 1117 | — |
| 17f | 4.94 [11.5] | — | — | 3.53 | — | 1742 | 1441 | 1185 1202 1212 | 1110 1120 | — |

a) Zwei ineinandergeschobene Dubletts ungleicher Intensität; die Ursache der Aufspaltung wurde nicht untersucht.

b) Der Teil des OCH_3 -Dubletts bei tieferem Feld wird durch OCH_3 -aromat. verdeckt; unter der Annahme von $J_{\text{POCH}_3} = 11$ Hz ergibt sich δ 3.69.

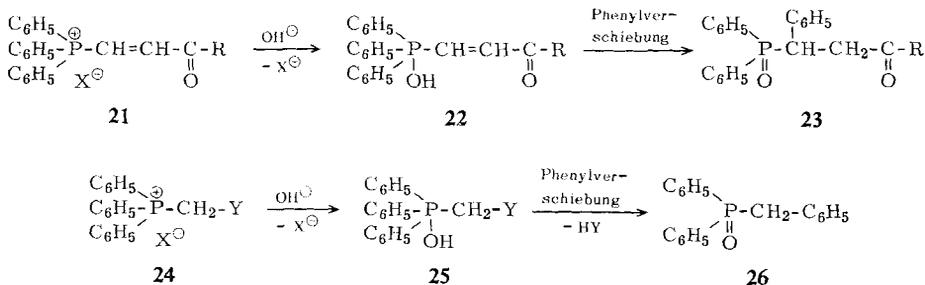
Zur Umlagerung der Phosphinyl-carbene

Die *P/C*-Phenylverschiebung phosphinylierter Carbene wirft nicht nur die Frage nach der Reaktivität der intermediär auftretenden Phosphene auf, sondern verlangt nach einer Erklärung für das hohe Ausmaß der Anionotropie. Sie wird offenbar durch elektronische Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen am Carben-Kohlenstoff und den d-Orbitalen des Phosphors gefördert, wie es Formel **20** zum Ausdruck bringt²³⁾.



Eine Folge hiervon ist erhöhte Elektronendichte am Phosphor und größere Elektrophilie des Carben-C-atoms, zwei Effekte, die für die Umlagerung günstig sind.

Phenylverschiebungen vom Phosphor zum α -Kohlenstoff, wie wir sie für PO-Carbene fanden, sind prinzipiell bekannt: Vinylphosphoniumsalze²⁴⁻²⁶⁾ (**21** \rightarrow **22** \rightarrow **23**) und Halogenmethyl-phosphoniumsalze^{27,28)} (**24** \rightarrow **25** \rightarrow **26**) gehen unter Baseneinfluß vergleichbare Umlagerungen ein.



Zieht man für die in Tab. 1 angegebenen Produktverhältnisse **16**:**17** wegen der komplexen präparativen Aufarbeitung auch Abweichungen in Betracht und übergeht zunächst **10f**, so scheint sich doch abzuzeichnen, daß mit steigender Nucleophilie der Arylreste die *C/C*-Arylverschiebung an Bedeutung gegenüber der *P/C*-Phenylverschiebung gewinnt. Dies steht im Einklang mit den Wanderungsfähigkeiten substituierter Phenylreste bei Carbonium-Ionen-Reaktionen²⁹⁾. Etwas zwiespältig ist die Rolle der 4-Nitro-phenyl-Gruppe; möglicherweise beruht dies nur darauf, daß die Orbitalwechselwirkung gemäß **20**, die die *P/C*-Umlagerung fördert, durch den starken elektronenanziehenden Charakter dieses Substituenten empfindlich gestört wird.

²³⁾ S. hierzu auch U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber und V. Jacobi, Liebigs Ann. Chem. **730**, 1 (1969).

²⁴⁾ E. Zbiral und E. Werner, Liebigs Ann. Chem. **707**, 130 (1967).

²⁵⁾ E. Zbiral und L. Berner-Fenz, Tetrahedron [London] **1968**, 1363.

²⁶⁾ J. Wulff und R. Huisgen, Angew. Chem. **79**, 472 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 457 (1967). Die Autoren halten eine **22** entsprechende Zwischenstufe (C_6H_5 statt COR) bei der Hydrolyse eines 1.2.5-Oxazaphosphols für denkbar, die die gleiche Umlagerung eingeht.

²⁷⁾ H. Hellmann und J. Bader, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 724.

²⁸⁾ J. J. Brophy, K. L. Freeman und M. J. Gallagher, J. chem. Soc. [London] C **1968**, 2760.

²⁹⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 732ff, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Eistert für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. W. Marks danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4, die UV-Spektren mit dem Cary-14 und die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard, 37°) aufgenommen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach dem Ultramikroschnellverfahren von Walisch³⁰. Die Photolysen wurden in einem Bestrahlungsgefäß nach Schenck³¹ aus Pyrexglas ausgeführt mit einer Hg-Hochdrucklampe vom Typ Philips HPK 125 W. Vor Beginn der Bestrahlung wurde sorgfältig mit Reinststickstoff gespült. Falls nicht anders vermerkt, betrug die N₂-Ausbeute 100%. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl mit den für die Säulentrennung angegebenen Fließmitteln kontrolliert.

Diphenylphosphinyl-diazomethane (1, 6a–c und 10a–f): 1 wurde durch Amindiazotierung³², alle anderen Diazoverbindungen durch Diazogruppen-Übertragung⁶ hergestellt.

UV (CH₃OH): 1, λ_{max} 222 nm (ε = 22 300), 265 (Schulter, 2700), 274 (1850); 6a, 267 (15 150), 270 (Schulter, 14 600); 6b, 220 (27 200), 264 (Schulter, 4 100), 272 (2 800); 6c, 222 (25 600), 264 (Schulter, 3 700), 272 (2 800); 10a, 225 (25 700), 265 (Schulter, 5 450), 272 (Schulter, 4 150); 10b, fast linearer Abfall der Absorption von 220 (28 800) bis 280 (6 500); 10c, 247 (16 900); 10d, 270 (Schulter, 12 400), 274 (13 100), 292 (13 900); 10e 354 (20 700).

*Verbesserte Vorschrift zur Herstellung von Diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-diazomethan (10f)*⁶: Zu 18.2 g Diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-methan (14f)⁶ in 250 ccm Methylenchlorid/7.5 g Triäthylamin tropft man in 10 Min. unter Rühren bei 0° 9.8 g *p*-Toluolsulfonsäureazid³³ in 75 ccm Methylenchlorid. Nach 1 Stde. rührt man weitere 15 Stdn. bei Raumtemp., schüttelt mit 2.8 g Kaliumhydroxid in 125 ccm Wasser aus, wäscht mit 125 ccm Wasser nach und trocknet über Natriumsulfat (Ansäuern der KOH-Phase liefert 6.9 g, 81%, *p*-Toluolsulfonamid). Nach Eindampfen der CH₂Cl₂-Phase i. Vak. nimmt man den öligen Rückstand in 50 ccm Benzol auf und beläßt zur Kristallisation bei Raumtemp., Ausb. 14.0 g (72%) 10f vom Zers.-P. 138–140°, das wenig 14f enthält (NMR-spektroskopisch in CDCl₃, δ_{CH₂} 4.21, J_{PCH₂} = 15.0 Hz). Aus Toluol gelbe Nadeln vom Zers.-P. 146° (Lit.⁶): 146°). — UV (Methanol): λ_{max} 264 nm (ε = 18 300), 290 (Schulter, 9 500).

Photolyse von Diphenylphosphinyl-diazomethan (1)

a) In Dioxan/Wasser: 2.4 g 1 in 150 ccm Dioxan/Wasser (2:1) werden 4 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft. Der großenteils kristalline Rückstand wird an 200 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit 2200 ccm Chloroform/Methanol (10:1) chromatographiert und liefert 1.95 g (84%) Phenyl-benzyl-phosphinsäure (5a) vom Schmp. 181°. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 187° (Lit.²¹): 178–180°). — IR (KBr): OH 2857–2083 (breit und mehrfach aufgespalten), P–Phenyl 1441, PO 1168, 1156, 1136/cm. — NMR (CDCl₃): δ_{CH₂} 3.20 (J_{PCH₂} = 18 Hz), δOH 10.0.

C₁₃H₁₃O₂P (232.2) Ber. C 67.24 H 5.64 Gef. C 67.1 H 5.64

³⁰ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

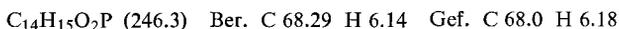
³¹ G. O. Schenck in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer Verlag Berlin 1958.

³² S. I. c.⁵); verbesserte Vorschrift: M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1971**, im Druck.

³³ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1969).

Das Rohprodukt enthält höchstens Spuren Diphenylphosphinyl-methanol (**4a**), wie vergleichende Dünnschichtchromatographie mit einer authent. Probe³⁴) zeigt (DC-Fertigplatte Merck F₂₅₄, Essigester als Fließmittel).

b) In *Methanol*: 5.0 g **1** in 150 ccm *Methanol* werden 7 Stdn. bestrahlt, wobei sich 347 ccm (75%) *Stickstoff* entwickeln. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das gelbe Öl an 100 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit 3000 ccm Chloroform sowie mit 1000 ccm Chloroform/Essigester (1:2) chromatographiert. Man erhält 3.1 g (61%) *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-methylester* (**5b**) als langsam kristallisierendes Öl. Aus Cyclohexan farblose Kristalle vom Schmp. 94–95° (Lit.²¹): 89–92°).



Das Rohprodukt enthält höchstens Spuren Methoxy-diphenylphosphinyl-methan (**4b**)¹⁹) (analog vorstehendem Versuch).

c) In *Methanol*, *benzophenon-sensibilisiert*: 2.4 g **1** und 0.1 g *Benzophenon* in 150 ccm *Methanol* werden 4 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl wird an 120 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 5500 ccm Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

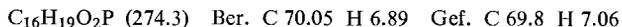
1. 0.10 g (99%) *1.2-Dihydroxy-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan* vom Schmp. 187°. IR-Vergleich mit authent. Probe³⁵).

2. 1.1 g (45%) *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-methylester* (**5b**) vom Schmp. 94°. IR-Vergleich mit dem unter b) erhaltenen Produkt.

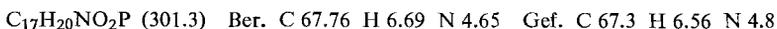
3. 0.13 g (6%) *Diphenylphosphinyl-methan* (**4**, X = H) vom Schmp. 111°. IR-Vergleich mit authent. Probe³⁶). — NMR (CDCl₃): δCH₃ 2.00 (d, J_{PC}H₃ = 13 Hz).

Der gleiche Ansatz mit 2.7 g *Benzophenon* (1.5 molarer Überschuß, Bestrahlungsdauer 3 Stdn.) wird analog aufgearbeitet (80 g Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm, 5900 ccm Essigester) und die Fraktionen der Chromatographie NMR-spektroskopisch in CDCl₃ bestimmt. Man erhält: 1.6 g (59%) *1.2-Dihydroxy-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan* zusammen mit *Benzophenon*; 0.35 g (14%) *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-methylester* (**5b**); 1.2 g (56%) *Diphenylphosphinyl-methan* (**4**, X = H).

d) In *Isopropylalkohol*³⁷): 2.3 g **1** werden 3.5 Stdn. bestrahlt, wobei sich 193 ccm (91%) *Stickstoff* entwickeln. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand an 160 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit 6000 ccm Essigester chromatographiert. Man erhält 0.85 g (33%) *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-isopropylester* (**5c**), aus Äther farblose Nadelchen vom Schmp. 98°. — IR (KBr): P—Phenyl 1443, PO 1220, POC 990/cm. — NMR (CDCl₃): δCH₃ 1.18 bzw. 1.28 (d, jeweils mit J_{PO-CH₃} = 9.0 Hz), δCH₂ 3.23 (d, J_{PC}H₂ = 18), δCH 4.55 (m).



e) In *Morpholin*: 1.2 g **1** in 150 ccm *Morpholin* werden 2.5 Stdn. bestrahlt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 110 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 1100 ccm Essigester chromatographiert. Man erhält 0.80 g (54%) *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-morpholid* (**5d**) als langsam kristallisierendes Öl. Aus Chloroform/Äther (–70°) farblose Kristalle vom Schmp. 149–150°. — IR (KBr): P—Phenyl 1443, PO 1206, 1193/cm. — NMR (CDCl₃): δCH₂-Benzyl 3.45 (d, J_{PC}H₂ = 13 Hz).



³⁴) G. Aksnes und K. Bergesen, *Acta chem. scand.* **18**, 1586 (1964).

³⁵) S. F. Acree, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2761 (1904).

³⁶) H. Hoffmann, R. Grünwald und L. Horner, *Chem. Ber.* **93**, 861 (1960).

f) *In Anilin*: 2.4 g **1** in 150 ccm *Anilin* werden 33 Stdn. bestrahlt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (55%) farbloses *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-anilid* (**5e**) vom Schmp. 218°. Weiteres Umkristallisieren aus Äthanol hebt den Schmp. auf 220–222°. — IR (KBr): NH 3195, P—Phenyl 1441, PO 1200, 1183/cm.

$C_{19}H_{18}NOP$ (307.4) Ber. C 74.23 H 5.90 N 4.56 Gef. C 74.1 H 6.05 N 4.5

Hydrolyse von Phenyl-benzyl-phosphinsäure-Derivaten

a) **5c**³⁷⁾: 300 mg **5c**/30 ccm konz. *Salzsäure* liefern nach 5 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß beim Abkühlen 250 mg (98%) **5a** vom Schmp. 186°.

b) **5d**: 100 mg **5d**/20 ccm konz. *Salzsäure* liefern nach 8 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß beim Abkühlen 55 mg (71%) **5a** vom Schmp. 188°.

c) **5e**: 300 mg **5e**/15 ccm konz. *Salzsäure* liefern nach 5 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß beim Abkühlen 185 mg (82%) **5a** vom Schmp. 187°. IR-Vergleich aller Proben mit authent. **5a**²¹⁾.

Photolyse von Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (6a)

a) *In Dioxan/Wasser*: 6.2 g **6a** in 240 ccm *Dioxan/Wasser* (2:1) werden 10 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des kristallinen Rückstands in 400 ccm Chloroform wird viermal mit je 50 ccm 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus Chloroform (verlustreich) erhält man 1.9 g (32%) *Diphenylphosphinyl-phenyl-methanol* (**8a**) als farbloses Pulver vom Zers.-P. 185° (Lit.³⁸⁾: 177°). — IR (KBr): OH 3185 (breit), P—Phenyl 1441, PO 1168, 1149/cm.

$C_{19}H_{17}O_2P$ (308.3) Ber. C 74.02 H 5.56 Gef. C 73.7 H 5.41

Die wäßr.-alkalische Phase wird mit Chloroform gewaschen und liefert nach Ansäuern mit 1 n HCl 0.14 g (2%) *Phenyl-benzhydryl-phosphinsäure* (**9a**) in Form farbloser Nadelchen, die ab 250° schmelzen. — IR (KBr): P—Phenyl 1439, PO 1193, 1161/cm.

$C_{19}H_{17}O_2P$ (308.3) Ber. C 74.02 H 5.56 Gef. C 73.8 H 5.62

b) *In Methanol*: 3.2 g **6a** in 150 ccm *Methanol* werden 2.5 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft, wobei 3.2 g (100%) *Methoxy-diphenylphosphinyl-phenyl-methan* (**8b**) verbleiben. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 171–173° (Lit.²⁰⁾: 169–171°).

$C_{20}H_{19}O_2P$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.94 Gef. C 74.1 H 5.90

c) *In Anilin*: 3.2 g **6a** in 150 ccm *Anilin* werden 5.5 Stdn. bestrahlt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Äther suspendiert. Es verbleiben 3.0 g (83%) *Anilino-diphenylphosphinyl-phenyl-methan* (**8c**). Aus Chloroform/Äther farbloses Kristallpulver vom Schmp. 228–230° (Lit.³⁹⁾: 237°. Das isomere Phosphinsäure-anilid **9c** schmilzt bei 267–268°⁴⁰⁾. — IR (KBr): NH 3289, P—Phenyl 1431, PO 1179, 1172/cm.

$C_{25}H_{22}NOP$ (383.5) Ber. C 78.29 H 5.78 N 3.65 Gef. C 78.0 H 5.73 N 3.8

Photolyse von Diphenylphosphinyl-carbamoyl-diazomethan (6b) in Methanol: 5.7 g **6b** in 150 ccm *Methanol* werden 7 Stdn. bestrahlt, wobei 360 ccm (80%) *Stickstoff* entwickelt werden. Von 0.45 g farblosen Kristallen noch unbekannter Struktur vom Zers.-P. 199° (aus Butanol, Gef. C 56.5, H 4.03, N 9.3) wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei 5.8 g gelbliches Harz verbleiben, das nach Dünnschichtchromatogramm (DC-Fertigplatte Merck F₂₅₄, Essigester als Fließmittel) nur aus wenig nicht umgesetztem **6b** und **8d** besteht. Aus

³⁷⁾ Aus der Fortgeschrittenenarbeit von cand. chem. M. Martin, Univ. Saarbrücken 1970.

³⁸⁾ L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel und G. Klahre, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 9.

³⁹⁾ L. Horner, P. Beck und V. G. Toscana, *Chem. Ber.* **94**, 1323 (1961).

⁴⁰⁾ W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* [London] **25**, 5569 (1969).

Benzol erhält man 4.2 g *Methoxy-diphenylphosphinyl-carbamoyl-methan* (**8d**), das mit 1 Mol Benzol kristallisiert. Aus dem Filtrat erhält man nach Eindampfen und Chromatographie an Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit Essigester als Fließmittel nacheinander 0.90 g (16%) nicht umgesetztes **6b** (Identifizierung durch IR-Vergleich) und weitere 0.8 g Benzoladdukt von **8d** (nach Umkristallisieren aus Benzol). Gesamtausbe. 5.0 g (81%) **8d**·C₆H₆, bezogen auf umgesetztes **6b**, vom Schmp. 139–140°, das bei 40°/20 Torr getrocknet wurde. — IR (KBr): NH 3300, 3145, CO 1695, P—Phenyl 1437, PO 1212, 1199, C—O—C 1112, 1095/cm. — NMR (CDCl₃): δCH 4.50 (d, *J*_{POCH} = 13 Hz), δOCH₃ 3.41.

C₁₅H₁₆NO₃P·C₆H₆ (367.4) Ber. C 68.66 H 6.04 N 3.81 Gef. C 67.9 H 5.92 N 4.2

Trocknen bei 80°/20 Torr liefert solvensfreies **8d**.

C₁₅H₁₆NO₃P (289.3) Ber. C 62.28 H 5.57 N 4.85 Gef. C 62.0 H 5.38 N 5.0

Photolyse von Diphenylphosphinyl-äthoxycarbonyl-diazomethan (6c) in Methanol: 3.1 g **6c** in 150 ccm *Methanol* werden 4 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft, wobei man 3.2 g farbloses Öl erhält, das an 100 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) chromatographiert wird. Eluieren mit ca. 2000 ccm Chloroform liefert nacheinander

a) 1.95 g (61%) *Phenyl-[α-äthoxycarbonyl-benzyl]-phosphinsäure-methylester (9e)*. Aus Äther/Petroläther (60–90°) (3 : 2) bei –15° farblose Nadelchen vom Schmp. 76–78°.

C₁₇H₁₉O₄P (318.3) Ber. C 64.14 H 6.02 Gef. C 64.1 H 6.14

b) 0.70 g (22%) *Methoxy-diphenylphosphinyl-äthoxycarbonyl-methan (8e)*. Aus Benzol/Petroläther (60–90°) farblose Kristalle vom Schmp. 132–133°.

C₁₇H₁₉O₄P (318.3) Ber. C 64.14 H 6.02 Gef. C 64.0 H 6.10

Photolyse von Diphenylphosphinyl-acetyl-diazomethan (10a) in Methanol: 5.7 g **10a** in 150 ccm *Methanol* werden 4 Stdn. bestrahlt, wobei 420 ccm (94%) *Stickstoff* entweichen. Nach Entfernen des Methanols i. Vak. verbleiben 5.35 g blaßgelbes Öl, das durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel Merck PF₂₅₄ (Plattengröße 20 × 40 cm, Schichtdicke 1 mm, Essigester als Fließmittel, 80 mg Substanzgemisch pro Platte) aufgetrennt wird. Nach zunehmenden *R_F*-Werten werden erhalten:

a) 0.35 g (7%) *Diphenylphosphinyl-acetyl-methan (14a)* vom Schmp. 124–126° (Lit.⁴¹): 127–129°). IR-Vergleich mit authent. Probe⁴¹.

b) 1.85 g (32%) rohes *Methoxy-diphenylphosphinyl-acetyl-methan (13a)* vom Schmp. 103–105°. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 118–119°.

C₁₆H₁₇O₃P (288.3) Ber. C 66.65 H 5.93 Gef. C 66.5 H 5.97

c) 0.84 g (15%) roher *Phenyl-[α-acetyl-benzyl]-phosphinsäure-methylester (16a)* vom Schmp. 102–104°. Aus Toluol/Petroläther (60–90°) farblose Kristalle vom Schmp. 112–114°.

C₁₆H₁₇O₃P (288.3) Ber. C 66.65 H 5.93 Gef. C 66.1 H 5.98

Kupfer-katalysierte Zersetzung von 10a in Methanol: 2.0 g **10a** in 20 ccm *Methanol*/2 ccm konz. *Schwefelsäure* werden nach Zusatz einer Spatelspitze *Kupferpulver* 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren wird mit 20 ccm Wasser versetzt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in 40 ccm Wasser auf, schüttelt viermal mit je 50 ccm Chloroform aus, wäscht die organische Phase zweimal mit je 20 ccm Wasser, trocknet über Natriumsulfat und reinigt mit Aktivkohle. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert ein Öl, das beim Anreiben mit 10 ccm Äther

⁴¹) T. Y. Medred, Y. M. Polikarpov, K. S. Yudina und M. J. Kabachnik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1965, 1707, C. A. 64, 3591 d (1966).

kristallisiert. Nach Kühlen auf -20° erhält man 1.0 g (49%) rohes **13a** vom Schmp. 101 bis 104° . Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 119° . IR-Vergleich mit dem photolytisch aus **10a** erzeugten **13a** (vorstehend).

Photolyse von Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (10b) in Methanol: 3.5 g **10b** in 150 ccm *Methanol* werden 2 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft, wobei man 3.4 g gelbes Öl erhält, das an 200 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) chromatographiert wird. Eluieren mit ca. 7000 ccm Äther/Petroläther ($40-80^{\circ}$) (9:1) liefert nacheinander:

a) 0.55 g farblose Kristalle, die in 5 ccm Äther aufgenommen und nach Kühlen auf -15° abgesaugt werden. Ausb. 0.46 g (13%) *3-Hydroxy-2-diphenylphosphinyl-3-phenyl-oxetan (19a)* vom Schmp. 156° . Aus Methylenchlorid/Äther Nadeln vom gleichen Schmp.

$C_{21}H_{19}O_3P$ (350.4) Ber. C 71.99 H 5.47

Gef. C 72.0 H 5.38 Mol.-Gew. 350 (osmometrisch in Chloroform)

b) Blaßgelbes Öl, aus dem man nach Anreiben mit 10 ccm Äther und Kühlen auf -70° 1.8 g Kristallpulver vom Schmp. 140° erhält, das aus *Diphenylphosphinyl-phenyl-essigsäure-methylester (17b)* und *Phenyl-[(α -benzoyl-benzyl)]-phosphinsäure-methylester (16b)* im Verhältnis 23:77 besteht (NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$). Das Filtrat liefert nach Eindampfen und Aufnehmen in wenig Äther weitere 0.20 g Isomerenmischung **17b/16b** im Verhältnis 10:90. **17b**: 12%, **16b**: 44%. Analysenreine Proben beider Isomeren erhält man folgendermaßen: 1.0 g Substanzgemisch liefern aus 10 ccm Toluol bei -5° 0.56 g farblose Kristalle (Gemisch); bei erneutem Umkristallisieren aus 5 ccm Toluol (Raumtemp.) erhält man 0.16 g **17b** vom Schmp. 204° . (Lit.²¹): $205-207^{\circ}$), IR- und NMR-Vergleich mit authent. Probe²¹). Das erste Filtrat der fraktionierten Kristallisation wird mit 30–40 ccm Petroläther ($40-80^{\circ}$) versetzt, wobei 0.26 g rohes **16b** ausfallen. Aus Toluol/Petroläther ($40-80^{\circ}$) farblose Kristalle vom Schmp. $146-148^{\circ}$.

$C_{21}H_{19}O_3P$ (350.4) Ber. C 71.99 H 5.47 Gef. C 71.5 H 5.42

c) 0.17 g (5%) rohes *Diphenylphosphinyl-benzoyl-methan (14b)*; aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. $139-140^{\circ}$ (Lit.⁴¹): $139-140^{\circ}$). IR- und NMR-Vergleich mit authent. Probe⁴¹).

Methoxy-diphenylphosphinyl-benzoyl-methan (**13b**) konnte durch vergleichende Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck GF₂₅₄, Äther als Fließmittel) weder im Rohprodukt noch in den einzelnen Fraktionen nachgewiesen werden.

Kupfer-katalysierte Zersetzung von 10b in Methanol: Aus 10.0 g **10b**, die in 100 ccm *Methanol* mit 0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* und zwei Spatelspitzen *Kupferpulver* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt werden, erhält man bei **13a**-analoger Aufarbeitung (s. S. 2189) 8.8 g eines kristallinen Gemisches, das an 220 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) chromatographiert wird. Eluieren mit ca. 1600 ccm Essigester liefert nacheinander:

a) 0.70 g gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

b) 4.20 g farblose Kristalle, die nach Aufnehmen in 20 ccm Äther und Kühlen auf -70° 3.8 g (38%) *Methoxy-diphenylphosphinyl-benzoyl-methan (13b)* vom Schmp. $150-151^{\circ}$ liefern. Aus Essigester farblose Nadeln vom Schmp. $153-154^{\circ}$.

$C_{21}H_{19}O_3P$ (350.4) Ber. C 71.99 H 5.47 Gef. C 71.6 H 5.40

c) 3.0 g farbloses Öl, das auf Ätherzusatz (20 ccm) sofort kristallisiert und nach Kühlen auf -70° 1.65 g (18%) **14b** vom Schmp. $132-133^{\circ}$ liefert. Aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 140° (Lit.⁴¹): $139-140^{\circ}$). IR- und NMR-Vergleich mit authent. Probe⁴¹).

Photolyse von Diphenylphosphinyl-[4-brom-benzoyl]-diazomethan (10c) in Methanol: 4.3 g **10c** in 200 ccm *Methanol* werden 2 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft, wobei ein

blaßgelbes Öl verbleibt, das beim Anreiben mit 10 ccm Methanol kristallisiert. Nach mehrstündigem Kühlen auf -15° erhält man 1.0 g rohen *Phenyl-[\alpha-(4-brom-benzoyl)-benzyl]-phosphinsäure-methylester (16c)* vom Schmp. $165-170^{\circ}$. Aus dem Filtrat kristallisieren nach Einengen und Kühlen weitere 0.3 g aus. Gesamtausbe. 1.3 g (30%), aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. $178-180^{\circ}$.

$C_{21}H_{18}BrO_3P$ (429.3) Ber. C 58.75 H 4.23 Gef. C 58.4 H 4.11

Das Filtrat von **16c** wird eingedampft und an 110 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Eluieren mit ca. 5000 ccm Äther liefert nacheinander:

a) 0.5 g zähflüssiges Öl, das nach einiger Zeit in Äther bei -70° kristallisiert. Ausb. 0.35 g (8%) farbloses *3-Hydroxy-2-diphenylphosphinyl-3-[4-brom-phenyl]-oxetan (19b)* vom Schmp. $126-127^{\circ}$. Umkristallisieren aus Toluol/Äther ändert den Schmp. nicht.

$C_{21}H_{18}BrO_3P$ (429.3) Ber. C 58.75 H 4.23

Gef. C 58.6 H 4.20 Mol.-Gew. 425 (osmometrisch in Chloroform)

b) 0.4 g zähflüssiges Öl, das nach einiger Zeit in Äther bei -15° kristallisiert. Ausb. 0.25 g farblose Kristalle vom Schmp. $110-115^{\circ}$, die aus **19b** und **13c** (nachstehend) im Verhältnis 58 : 42 bestehen (NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$).

c) 0.25 g farbloses Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Aus Äther bei -10° erhält man 0.16 g (4%) *Methoxy-diphenylphosphinyl-[4-brom-benzoyl]-methan (13c)* vom Schmp. 128 bis 129° (nicht ganz schmelzpunktsrein, s. folg. Versuch).

$C_{21}H_{18}BrO_3P$ (429.3) Ber. C 58.75 H 4.23 Gef. C 58.6 H 4.15

d) 0.85 g Öl, das nach Zusatz von Äther kristallisiert und nach Kühlen bei -15° abgesaugt wird. Ausb. 0.55 g farblose Kristalle vom Schmp. $162-167^{\circ}$, die aus **16c** und *Diphenylphosphinyl-[4-brom-phenyl]-essigsäure-methylester (17c)* im Verhältnis 59 : 41 bestehen (NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$). Eine analysenreine Probe **17c** erhält man folgendermaßen: 0.45 g Isomerengemisch werden in 5 ccm Methanol bei Raumtemp. zur Kristallisation belassen, wobei sich 0.1 g **16c** abscheiden (IR-Vergleich). Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in 3 ccm Essigester aufgenommen und die nach 2 Stdn. (Raumtemp.) abgesehenen Kristalle abgesaugt. Man erhält ca. 30 mg reines farbloses **17c** vom Schmp. 194° (186° Sintern).

$C_{21}H_{18}BrO_3P$ (429.3) Ber. C 58.75 H 4.23 Gef. C 58.3 H 4.10

e) 0.75 g Öl, das nach Zusatz von Äther kristallisiert und nach Kühlen auf -70° abgesaugt wird. Ausb. 0.45 g farblose Kristalle (Schmp. $145-146^{\circ}$), die aus **16c**, **17c** und **14c** im Verhältnis 46 : 35 : 19 bestehen (NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$).

f) 0.25 g farbloser Rückstand, der in Äther aufgenommen, tief gekühlt und abgesaugt wird. Ausb. 0.15 g (4%) *Diphenylphosphinyl-[4-brom-benzoyl]-methan (14c)*; IR-Vergleich mit authent. Probe⁶⁾.

Kupfer-katalysierte Zersetzung von 10c in Methanol: Aus 4.0 g **10c**, die in 40 ccm *Methanol* mit 0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* und einer Spatelspitze *Kupferpulver* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt werden, erhält man bei **13a**-analoger Aufarbeitung (s. S. 2189) 3.65 g fast farbloses Öl, das an 200 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) chromatographiert wird. Eluieren mit ca. 1400 ccm Essigester liefert nacheinander:

a) 0.17 g nur teilweise kristallines Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

b) 1.95 g farblose Kristalle, die nach Aufnehmen in 10 ccm Äther und Kühlen auf -70° 1.80 g (44%) **13c** vom Schmp. $137-138^{\circ}$ liefern. Umkristallisieren aus Essigester ändert den Schmp. nicht. IR- und NMR-Vergleich mit dem photolytisch aus **10c** erzeugten **13c** (vorstehend).

c) 1.10 g farblose Kristalle, die nach Aufnehmen in 10 ccm Äther und Kühlen auf -70° 1.0 g eines 83:17-Gemisches aus **14c** und **17c** liefern (NMR-spektroskopisch in CDCl_3).

Photolyse von Diphenylphosphinyl-[4-methoxy-benzoyl]-diazomethan (10d) in Methanol: 3.7 g **10d** in 200 ccm *Methanol* werden 2 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft. Das verbleibende gelbe, zähe Öl wird an 110 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit etwa 7500 ccm Äther chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.35 g Öl, das bei Zusatz von 5 ccm Äther kristallisiert und nach Kühlen auf -15° abgesaugt wird. Ausb. 0.30 g (8%) farbloses 3-Hydroxy-2-diphenylphosphinyl-3-[4-methoxyphenyl]-oxetan (**19c**) vom Schmp. 122–123°. Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ändert den Schmp. nicht.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (380.4) Ber. C 69.46 H 5.57

Gef. C 68.9 H 5.47 Mol.-Gew. 377 (osmometrisch in Chloroform)

b) 0.85 g Öl, das bei Zusatz von 5 ccm Äther (Anreiben) kristallisiert und nach Kühlen auf -15° abgesaugt wird. Ausb. 0.60 g farblose Kristalle vom Schmp. 137° , die aus *Methoxy-diphenylphosphinyl-[4-methoxy-benzoyl]-methan (13d)* und *Diphenylphosphinyl-[4-methoxyphenyl]-essigsäure-methylester (17d)* im Verhältnis 60:40 bestehen (NMR-spektroskopisch in CDCl_3). Umkristallisieren aus 10 ccm *Methanol* bei -5° (3 Tage) liefert ein aus derben Kristallen (**13d**) und feinen Nadelbüscheln (**17d**) bestehendes Gemisch, aus dem die beiden Isomeren durch Aussortieren erhalten werden. **13d**: Aus *Methanol* farblose Kristalle vom Schmp. 159–160°. **17d**: Aus *Methanol* farblose Nadelchen vom Schmp. 192–195°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (380.4) Ber. C 69.46 H 5.57

13d Gef. C 69.9 H 5.65

17d Gef. C 68.8 H 5.52

c) 0.70 g Öl, das bei Zusatz von 5 ccm Äther kristallisiert und nach Kühlen auf -15° abgesaugt wird. Ausb. 0.48 g farblose Kristalle vom Schmp. 98–100°, die aus den beiden umgelagerten Estern **16d** und **17d** im Verhältnis 73:27 bestehen (NMR-spektroskopisch in CDCl_3).

d) 0.90 g Öl, das beim Anreiben mit 5 ccm Äther kristallisiert und nach Kühlen auf -15° abgesaugt wird. Ausb. 0.80 g (21%) roher *Phenyl-[α -(4-methoxy-benzoyl)-benzyl]-phosphinsäure-methylester (16d)* vom Schmp. 107–108°. Nach dem IR-Spektrum (KBr) ist er mit Spuren **17d** verunreinigt; schwache CO-Bande bei 1733/cm. Aus Essigester/Äther farblose Nadeln vom Schmp. 122–123°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (380.4) Ber. C 69.46 H 5.57 Gef. C 69.2 H 5.66

e) 0.38 g farblose Kristalle, aus denen man nach Aufnehmen in 5 ccm Äther und Kühlen auf -15° 0.18 g (5%) *Diphenylphosphinyl-[4-methoxy-benzoyl]-methan (14d)* vom Schmp. 154–155° (Lit.⁶⁾: 158–160°) erhält; NMR-Vergleich mit authent. Probe⁶).

Kupfer-katalysierte Zersetzung von 10d in Methanol: Aus 2.0 g **10d**, die in 20 ccm *Methanol* mit 0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* und einer Spatelspitze *Kupferpulver* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt werden, erhält man bei **13a**-analoger Aufarbeitung (s. S. 2189) einen kristallinen Rückstand, der in 10 ccm Äther aufgenommen und nach Kühlen auf -10° abgesaugt wird. Ausb. 0.90 g Gemisch aus **13d** und **14d** im Verhältnis 79:21 (NMR-spektroskopisch in CDCl_3), das sich durch fraktionierte Kristallisation aus *Methanol* nicht trennen ließ. Chromatographie an Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit ca. 1200 ccm Essigester liefert nacheinander:

a) 0.46 g blaßgelbes Öl, das nach Zusatz von 5 ccm Äther sofort kristallisiert. Ausb. 0.35 g farblose Kristalle vom Schmp. 151–153°, die aus **13d** und **14d** im Verhältnis 90:10

bestehen (NMR-spektroskopisch in CDCl_3). Aus 5 ccm Methanol erhält man 0.20 g (10%) reines **13d** vom Schmp. 159–160°. IR-Vergleich mit dem photolytisch aus **10d** erhaltenen **13d** (vorstehend).

b) 0.22 g Kristalle, aus denen man nach Aufnehmen in 5 ccm Äther und Kühlen auf -5° 0.14 g (8%) **14d** vom Schmp. 156° erhält (Lit.⁶⁾: 158–160°. IR-Vergleich mit authent. Probe⁶⁾.

Photolyse von Diphenylphosphinyl-[4-dimethylamino-benzoyl]-diazomethan (10e) in Methanol: 3.9 g **10e** in 200 ccm Methanol werden 4 Stdn. bestrahlt und i. Vak. eingedampft, wobei ein leicht braunes Öl verbleibt, das beim Anreiben mit 10 ccm Methanol kristallisiert. Nach mehrstündigem Kühlen auf -15° wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.8 g roher *Diphenylphosphinyl-[4-dimethylamino-phenyl]-essigsäure-methylester (17e)* vom Schmp. 192°. Das Filtrat wird eingedampft und an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit ca. 8000 ccm Äther chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.07 g **17e**; Gesamtausb. 0.87 g (22%). Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 208–209° ($>201^\circ$ Sintern).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (393.4) Ber. C 70.22 H 6.15 N 3.56 Gef. C 69.9 H 6.12 N 3.4

b) 0.5 g einer Mischfraktion, die in Äther suspendiert und abgesaugt wird. Ausb. 0.33 g farblose Kristalle vom Schmp. 152–153°, die aus **13e** und **17e** im Verhältnis 85:15 bestehen (NMR-spektroskopisch in CDCl_3).

c) 0.6 g farbloser Rückstand, der in Äther suspendiert und abgesaugt wird. Ausb. 0.35 g (9%) *Methoxy-diphenylphosphinyl-[4-dimethylamino-benzoyl]-methan (13e)* vom Schmp. 156–158°, das nur noch Spuren **17e** enthält (IR-spektroskopisch, schwache CO-Bande bei 1727/cm). Umkristallisieren aus Essigester ändert den Schmp. nicht.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (393.4) Ber. C 70.22 H 6.15 N 3.56 Gef. C 69.8 H 6.12 N 3.4

d) 1.0 g einer Mischfraktion, die in Äther aufgenommen und abgesaugt wird. Ausb. 0.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 128–136°, die aus **16e** und **13e** im Verhältnis 77:23 bestehen (NMR-spektroskopisch in CDCl_3). Zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester liefert 0.15 g (4%) reinen *Phenyl-[α -(4-dimethylamino-benzoyl)-benzyl]-phosphinsäure-methylester (16e)* vom Schmp. 155–156°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (393.4) Ber. C 70.22 H 6.15 N 3.56 Gef. C 69.8 H 6.14 N 3.2

Kupfer-katalysierte Zersetzung von 10e in Methanol: Aus 2.0 g **10e**, die in 20 ccm Methanol mit 0.1 ccm konz. Schwefelsäure und einer Spatelspitze Kupferpulver 10 Min. unter Rückfluß erhitzt werden, erhält man bei **13a**-analoger Aufarbeitung (s. S. 2189) einen kristallinen Rückstand, der nach Suspendieren in 10 ccm Äther abgesaugt wird. Ausb. 1.8 g eines Gemisches aus **17e** und **13e** im Verhältnis 90:10 (NMR-spektroskopisch in CDCl_3) vom Schmp. 193–195°. Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol liefert 1.5 g (74%) **17e** vom Schmp. 206–207°. IR- und NMR-Vergleich mit dem photolytisch aus **10e** erzeugten **17e** (vorstehend).

Photolyse von Diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-diazomethan (10f) in Methanol: 2.9 g **10f** in 150 ccm Methanol werden 3 Stdn. bestrahlt, i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 5 ccm Methanol aufgenommen und zur Kristallisation einige Stdn. bei -15° belassen (Anreiben). Ausb. 0.35 g (12%) roher *Phenyl-[α -(4-nitro-benzoyl)-benzyl]-phosphinsäure-methylester (16f)*. Aus Methanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 178–179°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{P}$ (395.4) Ber. C 63.79 H 4.59 N 3.55 Gef. C 63.8 H 4.53 N 3.4

Das Filtrat wird eingedampft und an 110 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit ca. 5000 ccm Äther chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.10 g gelbbraune Kristalle, bei denen es sich um nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte der auf Kieselgel zersetzlichen Diazoverbindung **10f** handelt.

b) 0.50 g gelbliches Öl, das bei Zusatz von 5 ccm Äther kristallisiert (Anreiben) und nach Kühlen auf -15° abgesaugt wird. Ausb. 0.33 g (11%) rohes *Methoxy-diphenylphosphinyl-[4-nitro-benzoyl]-methan* (**13f**) vom Schmp. 137° . Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 140° .

$C_{21}H_{18}NO_5P$ (395.4) Ber. C 63.79 H 4.59 N 3.55 Gef. C 63.5 H 4.43 N 3.4

Eindampfen des Filtrates, Aufnehmen in wenig Äther und Kühlen auf -5° liefert einige Kristalle von **10f** (IR-Vergleich).

c) 0.90 g farblose Kristalle, die in 10 ccm Äther aufgenommen werden. Nach Kühlen bei -15° wird abgesaugt, Ausb. 0.76 g Kristallpulver vom Schmp. $158-159^{\circ}$, das aus **16f** und *Diphenylphosphinyl-[4-nitro-phenyl]-essigsäure-methylester* (**17f**) im Verhältnis 62 : 38 besteht (NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$). Lösen in 15 ccm Methanol und 24 Stdn. Kühlen auf -5° liefert 0.20 g farbloses **16f** vom Schmp. 175° . Gesamtausb. 0.55 g (19%). IR-Vergleich mit dem durch Kristallisation abgetrennten **16f**. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in 10 ccm Essigester 3 Tage bei -5° zur Kristallisation belassen. Ausb. 0.15 g (5%) **17f**; aus Essigester farblose Nadeln vom Schmp. $195-196^{\circ}$ ($>185^{\circ}$ Dunkelfärbung).

$C_{21}H_{18}NO_5P$ (395.4) Ber. C 63.79 H 4.59 N 3.55 Gef. C 63.4 H 4.47 N 3.3

Kupfer-katalysierte Zersetzung von 10f in Methanol: Aus 2.0 g **10f**, die in 20 ccm Methanol mit 0.1 cm konz. Schwefelsäure und einer Spatelspitze Kupferpulver 20 Min. unter Rückfluß erhitzt werden, erhält man bei **13a**-analoger Aufarbeitung (s. S. 2189) einen öligen Rückstand, der in 10 ccm Äther aufgenommen und bei -5° zur Kristallisation gebracht wird. Man erhält 1.3 g beigefarbenes Kristallpulver, das an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit Äther chromatographiert wird, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.48 g blaßgelbes Öl, das nach Zusatz von 5 ccm Äther bei -5° kristallisiert (Anreiben). Ausb. 0.30 g (15%) **13f** vom Schmp. 138° . IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem photolytisch erzeugten **13f** (vorstehend).

b) 0.56 g blaßgelbe Kristalle, die in 5 ccm Äther aufgenommen werden. Nach Kühlen auf -5° wird abgesaugt, Ausb. 0.32 g (17%) **14f** vom Schmp. $164-166^{\circ}$ (Lit.⁶): $166-168^{\circ}$. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischem **14f**⁶.

Photocyclisierung von 13b zum Oxetan 19a: 1.2 g **13b** in 100 ccm Methanol werden 4 Stdn. bestrahlt. Dann wird filtriert (0.17 g nicht näher untersuchtes Produkt vom Zers.-P. 278 bis 280°) und i. Vak. eingedampft. Anreiben mit ca. 20 ccm Äther liefert 0.68 g (57%) rohes **19a** vom Schmp. $140-142^{\circ}$. Chromatographie an 60 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 400 ccm Essigester hebt den Schmp. auf 154° . IR-Vergleich mit dem aus **10b** erhaltenen Produkt.

Photocyclisierung von 13c zum Oxetan 19b: 1.2 g **13c** in 100 ccm Methanol werden 4 Stdn. bestrahlt. Nach Eindampfen i. Vak. wird in 10 ccm Methylenchlorid aufgenommen und filtriert (0.24 g nicht näher untersuchtes Produkt). Das Filtrat wird an 160 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 1200 ccm Äther chromatographiert, wobei man 0.58 g farbloses Öl erhält. Aufnehmen in 10 ccm Äther und Kühlen auf -70° liefert 0.42 g (35%) **19b** vom Schmp. 127° . IR-Vergleich mit dem aus **10c** erhaltenen Produkt.