

Darstellung und Eigenschaften von Derivaten des 1,1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorins mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten am Ring

Hans Henning Pohl¹⁾ und Karl Dimroth*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 8. Oktober 1974

Die Darstellung bisher unbekannter 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin-Derivate **3** mit einer ungesättigten Seitenkette an C-4 wird beschrieben. Ihr chemisches Verhalten entspricht dem von Alkenen mit einem elektronenreichen Substituenten. Sie addieren leicht ein Elektrophil in β -Stellung, wofür einige Beispiele angeführt werden.

Preparation and Properties of Derivatives of 1,1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorins with Unsaturated Aliphatic Side Chains at the Ring

The synthesis of thus far unknown 1,1-dialkoxy- λ^5 -phosphorin derivatives **3** with an unsaturated side chain at C-4 is described. The chemical properties correspond to alkenes with an electron-donating substituent which easily add an electrophile in β -position; some examples are given.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie der Phosphorine²⁾ suchen wir nach Methoden zur Synthese von Phosphorin-Derivaten mit funktionellen Gruppen am Heteroring. Wir berichten hier über die Synthese von Derivaten des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorins mit einer Propenyl-, Butenyl- und Isopropenylgruppe an C-4.

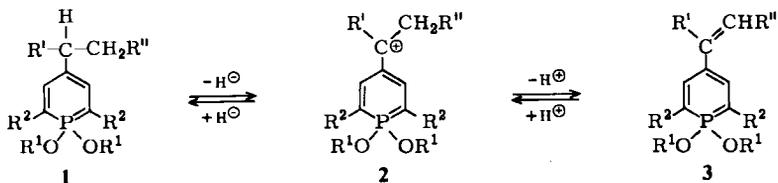
Den Ausgangspunkt bilden die durch Hydridabspaltung aus den λ^5 -Phosphorinen **1** leicht zugänglichen kristallisierten λ^5 -Phosphorin-4-ylcarbenium-tetrafluoroborate **2**³⁾. Mit Natriumborant liefern sie unter Addition eines Hydrid-Ions an das Carbenium-Ion die Ausgangsverbindungen **1** quantitativ zurück, Cyanid-Ionen werden in analoger Weise unter Bildung von Nitrilen addiert. Halogenid-Ionen greifen dagegen an einem der Alkylreste der Alkoxygruppen unter Abspaltung von Alkylhalogenid und Bildung der ungesättigten Phosphinsäureester an³⁾. Durch langsames Eintropfen einer Acetonitril-Lösung der Carbenium-tetrafluoroborate von **2a–c** in einen großen Überschub von Äthyl-diisopropylamin bei Raumtemperatur konnten wir die olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorine **3a–c** mit 47–64% Ausbeute herstellen. Die kristallisierten, tiefgelben Verbindungen sind in festem Zustand an der Luft für längere Zeit beständig und fluoreszieren in Lösung intensiv gelbgrün. Ihr Absorptionsmaximum liegt etwa 10 bis 15 nm bei längeren Wellen als das der λ^5 -Derivate mit gesättigter Seitenkette. Aus dem

¹⁾ H. H. Pohl, Teil der Dissertation, Univ. Marburg 1974.

²⁾ K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 1 (1973).

³⁾ K. Dimroth, W. Schäfer und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. **1972**, 839.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt sich, daß bei **3a** und **b** die H-Atome der Seitenkette in *trans*-Stellung zueinander stehen. Die Umsetzung des Kations **2c** zu **3c** ließ sich nicht immer reproduzieren, ohne daß wir den Grund hierfür fanden. Es entstand dann anstelle des monomeren Olefins **3c** ein „dimeres“ Olefin. Dasselbe trat auch bei **2d** ein, bei dem es uns in keinem Fall gelang, das monomere Olefin **3d** zu isolieren. Bei dem Versuch, aus dem Kation **2e** das Olefin **3e** zu erhalten, entstand eine größere Zahl von schwer zu trennenden Reaktionsprodukten. Die präparative Dünnschichtchromatographie führte schließlich zur Isolierung von zwei kristallisierten Verbindungen, bei denen drei Phosphorine miteinander reagiert haben.

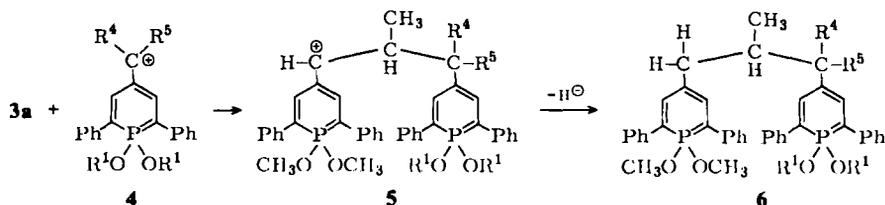


	R ¹	R ²	R'	R''
a	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃
b	CH ₃	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅
c	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H
d	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H
e	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H

Zum Verständnis dieser bei der Deprotonierung von **2c–e** eintretenden Folgereaktionen haben wir das chemische Verhalten von **3a** näher untersucht. Tropft man eine sehr verdünnte Lösung von **3a** in eine Lösung von Trifluoressigsäure in Acetonitril, so verschwindet augenblicklich die gelbgrüne Fluoreszenz. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß sich unter Addition eines Protons an das β -C-Atom des Olefins das Carbenium-Ion **2a** quantitativ zurückgebildet hat. Gibt man jetzt festes Natriumborant in die Lösung, dann wird **2a** zu **1a** reduziert.

Anders verläuft die Reaktion, wenn man, umgekehrt vorgehend, zu dem in Acetonitril gelösten Olefin **3a** langsam Trifluoressigsäure tropft. Hier erhält man nach der Boranat-Reduktion bei der dünnschichtchromatographischen Auftrennung praktisch kein **1a** mehr, sondern als Hauptprodukt ein „dimeres“ λ^5 -Phosphorin, bei dem zwei Phosphorinmoleküle miteinander reagiert haben. Zum gleichen „Dimeren“ gelangt man, wenn man unmittelbar äquimolare Mengen des Kations **2a** mit dem Olefin **3a** in Acetonitril miteinander reagieren läßt und anschließend mit Natriumborant reduziert.

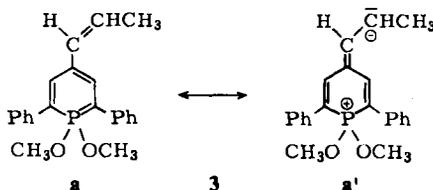
Die Versuche lassen sich leicht deuten, wenn man annimmt, daß hier an das β -C-Atom des Olefins **3a** anstelle des Protons das Carbenium-Ion **2a** (= **4e**) addiert wird, wobei das Kation **5e** entsteht, das schließlich mit Natriumborant zum λ^5 -Phosphorin-Derivat **6e** reduziert wird. Um diesen Reaktionsablauf zu sichern, haben wir dann das Olefin **3a** auch mit anderen Carbenium-Ionen vom Typ **2** bzw. **4** reagieren lassen. Wir erhielten erwartungsgemäß jetzt die „gemischten“ Kationen vom Typ **5**, die wir nach der Reduktion mit Natriumborant durch Dünnschichtchromatographie als kristallisierte, aus 2 Molekülen λ^5 -Phosphorin bestehende Verbindungen **6a–d** isolieren konnten.



	R ¹	R ⁴	R ⁵
4-6a	CH ₃	H	H
b	C ₂ H ₅	H	H
c	CH ₃	H	CH ₃ (4c = 2e)
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃ (4d = 2c)
e	CH ₃	H	C ₂ H ₅ (4e = 2a)

Da wegen der Kompliziertheit der ¹H-NMR-Spektren der aliphatischen Gruppen, insbesondere bei den höher substituierten Verbindungen 6c–e, die Strukturermittlungen Schwierigkeiten bereiteten, haben wir 3a mit dem einfachsten Carbenium-Ion, dem 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ⁵-phosphorin-4-ylcarbenium-tetrafluoroborat (4a), umgesetzt. Das nach der Reduktion entstehende 6a ist spiegelsymmetrisch, jedoch ist auch hier das ¹H-NMR-Spektrum wegen der diastereotopen H-Atome der CH₂-Gruppen noch komplex. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ist jedoch die CH₂CH(CH₃)CH₂-Gruppierung klar zu erkennen. Im off-resonance-Spektrum erscheint das Signal der CH₃-Gruppe bei δ = 19.5, der CH₂-Gruppe bei 43.7 und des tertiären C-Atoms bei 39.6 ppm in C₆D₆ (gegen TMS, innerer Standard). Darüber hinaus finden sich im Breitband-entkoppelten ¹³C-NMR zwei durch Kopplung mit dem Phosphoratom erkennbare Dubletts bei δ = 92.1 (*J*_{P-C} = 138 Hz) und 113.4 ppm (*J*_{P-C} = 18 Hz), die wir den C-Atomen 2 und 4 der λ⁵-Phosphorinringe zuschreiben müssen⁴⁾. Die starke Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den C-Atomen von Phenylringen weist darauf hin, daß der λ⁵-Phosphorinring als stark elektronenreicher Heterocyclus mit einem gewissen Ylidcharakter anzusehen ist.

Damit in Einklang steht das chemische Verhalten der oben beschriebenen Olefine 3a–c, was durch die mesomere Schreibweise für 3a ↔ 3a' ausgedrückt werden kann:



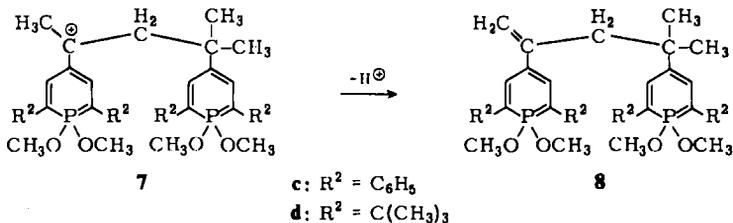
Im Gegensatz zu den Carbenium-Ionen 2 oder 4 mit zwei verschiedenen Resten am Carbenium-C-Atom, bei denen die Ringprotonen an C-3 und C-5 nicht mehr äquivalent sind und verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen, erscheinen sie bei den Olefinen beim gleichen Feld als scharfes Signal. Dies spricht dafür, daß die Grenzformel 3a' nicht wesentlich zum Grundzustand beiträgt.

⁴⁾ T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. 1974, 3179.

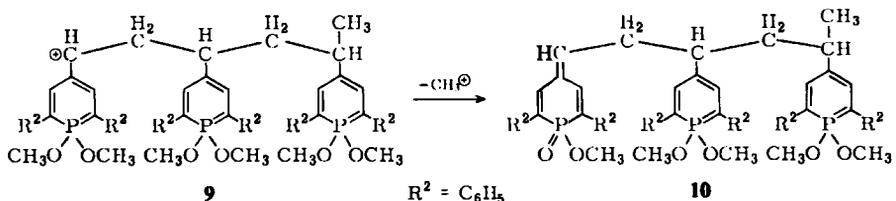
Das Bis- λ^5 -phosphorin-Derivat **6b** läßt durch die etwas verschieden liegenden NMR-Signale für die Protonen der Ringatome C-3 und C-5 erkennen, daß es zwei nicht gleichartig substituierte λ^5 -Phosphorinringe enthält. Bei **6c, e** mit verschiedenen Resten R^4 und R^5 besteht die Schwierigkeit, daß durch die Bildung von zwei asymmetrischen C-Atomen in der die Phosphorinringe verknüpfenden aliphatischen Kette Diastereoisomere entstehen können, die eine Deutung der sehr komplexen ^1H -NMR-Spektren im Bereich der aliphatischen Protonen erschweren. Nach den vorausgegangenen Untersuchungen kann aber an ihrer Struktur kein Zweifel bestehen.

Das chemische Verhalten des λ^5 -Phosphorins **3a** entspricht dem von Alkenen mit einem Elektronendonator-Substituenten an einem seiner sp^2 -C-Atome, Enaminen, Enoläthern oder den insbesondere von *Wizinger*⁵⁾ in einer ausführlichen Arbeit diskutierten Äthylenen vom Typ des 1,1-Bis(4-dimethylaminophenyl)äthylens. Sie alle sind dadurch ausgezeichnet, daß sie in β -Stellung zum Elektronendonator-Substituenten ein Elektrophil addieren.

Ganz ähnlich wie der zu **5** führende Verlauf der Addition der Carbenium-Ionen **2** an das monomere Olefin **3a** erfolgt auch die Umsetzung von **2d** (bzw. **2c**) bei der Deprotonierung mit Äthylidiisopropylamin. Hier tritt lediglich in der letzten Stufe, nachdem sich das noch in der Reaktionslösung befindliche Kation **2d** an das offenbar sehr reaktionsfähige Olefin **3d** zu einem dimeren Kation **7d** addiert hat, erneut Deprotonierung ein, wobei sich das „dimere“ Olefin **8d** (bzw. aus **2c** **8c**) bildet.



Wieder andere Reaktionsprodukte isolierten wir bei der Deprotonierung des einfachsten Carbenium-Ions **2e**. Hier reagiert das offenbar besonders reaktionsfähige Alken **3e** nicht nur mit dem noch vorhandenen Kation **2e**, sondern auch mit dem dabei entstehenden dimeren Kation nach einem der bisher beschriebenen Reaktion analog verlaufenden Additionsmechanismus weiter. Aus dem ziemlich komplexen Reaktionsgemisch konnten wir zwei kristallisierte, wahrscheinlich stereoisomere Verbindungen in mäßiger Ausbeute isolieren, bei denen neben zwei intakten λ^5 -Phosphorinringen eine ungesättigte Phosphin säureestergruppe nachzuweisen ist. In diesem Fall hat sich das trimere Kation **9** durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem 1,1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorinrest zu dem Phosphin säureester **10** stabilisiert, für den mehrere Stereoisomere möglich sind:



⁵⁾ R. *Wizinger*, J. Prakt. Chem. [2] **154**, 1 (1939).

Wenn auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Bereich der aliphatischen Protonen keine exakte Aussage über die Konstitution der die Phosphorinreste verbindenden Kette ermöglichen, sind doch alle übrigen analytischen Daten, insbesondere die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Bereich der OCH_3 -Gruppen und der Protonen in 3,5-Stellung der beiden λ^5 -Phosphorinringe und des Phosphinsäureester-Ringes sowie die ^{31}P -Spektren mit dem Strukturvorschlag **10** in Einklang.

Die große Reaktionsfähigkeit des an der $=\text{CHR}''$ -Gruppe nicht substituierten ($\text{R}'' = \text{H}$) 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinäthylens **3d** und **e** erinnert an das Verhalten von 1-Methyl-2-methylenbenzothiazol und ähnlicher, nicht an der Methylengruppe substituierter Alkene elektronenreicher heterocyclischer Basen, die ebenfalls nur als Dimere vorkommen⁶⁾. Auch hier ist das an der CH_2 -Gruppe durch eine Methylgruppe substituierte Alken beständiger und als monomeres Olefin isolierbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium, dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, nicht korrigiert. — $^1\text{H-NMR}$: Varian Geräte S-60-T und XL-100-15, TMS innerer Standard. — $^{31}\text{P-NMR}$: Varian XL-100-15, 85proz. Phosphorsäure äußerer Standard. — $^{13}\text{C-NMR}$: Varian XL-100-15, TMS innerer Standard. — IR: Perkin-Elmer 521 (KBr-Preßlinge). — UV-Spektren: Beckman-Acta-V-Spektrometer. — Massenspektren: Varian MAT 711 mit Rechner Varian-Spektrosystem oder Atlas CH 4. — Dünnschichtchromatographie oder Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck) verschiedener Aktivitätsstufe.

Die 4-Alkyl-substituierten λ^3 -Phosphorine wurden nach Märkl⁷⁾ aus den 4-Alkyl-2,6-diphenyl- bzw. 4-Alkyl-2,6-di-*tert*-butylpyrylium-tetrafluoroboraten mit Phosphoniumjodid erhalten. Bisher unbekannte 4-Alkylpyrylium-tetrafluoroborate stellten wir aus 2,6-Diphenyl- bzw. 2,6-Di-*tert*-butylpyrylium-perchlorat durch Addition der Alkylmagnesiumhalogenide und nachfolgende Dehydrierung mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat her.

4-Äthyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin: Aus 13,39 g (38,3 mmol) 4-Äthyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat mit 16,2 g (100 mmol) PH_4J und 3,8 g CaO (38 mmol) in 250 ml Butanol. Ausb. 37%, Schmp. 65–66°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ ppm (3 H, t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz); 2.83 (2 H, o, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{P-H}} = 2.2$ Hz); 7.84 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 5.9$ Hz); 7.3–7.8 (10 H, m). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm ($\epsilon = 33100$). — MS: $m/e = 276$ (100%), 261 (19), 247 (27).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{P}$ (276.3) Ber. C 82.59 H 6.20 Gef. C 82.67 H 6.23

2,6-Diphenyl-4-propyl- λ^3 -phosphorin: Aus 19,5 g (54 mmol) 2,6-Diphenyl-4-propylpyrylium-tetrafluoroborat, wie vorstehend. Ausb. 30%, Schmp. 52–54°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.84$ ppm (3 H, t, $J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz); 1.50 (2 H, sext, $J_{\text{H-H}} = 6.0$ und 7.0 Hz); 2.52 (2 H, sext, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $J_{\text{P-H}} = 2.0$ Hz); 7.1–7.8 (12 H, m). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 269$ nm ($\epsilon = 32300$). — MS: $m/e = 290$ (100%), 275 (7), 261 (41), 248 (22), 247 (15).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{P}$ (290.5) Ber. C 82.71 H 6.59 Gef. C 82.65 H 6.65

⁶⁾ G. E. Ficken in K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. IV, Acad. Press, New York-London 1971; H. Larivé und R. Dennilauleur, Chimia 15, 115 (1961); J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauleur, R. Baralle und C. Gaurat, Bull. Soc. Chim. France 1967, 40.

⁷⁾ G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, Angew. Chem. 79, 947 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 944 (1967).

4-Isopropyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin: Wie oben aus 5.63 g (15.6 mmol) 4-Isopropyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat. Ausb. 21% Öl, ergibt jedoch das krist. 1,1-Dimethoxy-Derivat **1c**.

2,6-Di-tert-butyl-4-isopropyl- λ^3 -phosphorin: Wie oben aus 13.4 g (41.6 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-isopropylpyrylium-tetrafluoroborat. Ausb. 27% Öl, ergibt das krist. Tetrafluoroborat **2d**.

4-Äthyl-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (1e): Nach l. c.⁸⁾ aus 2.0 g (7.2 mmol) 4-Äthyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin mit 2.3 g (7.2 mmol) Quecksilber(II)-acetat in je 50 ml Benzol und Methanol. Ausb. 84%, Schmp. 70°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.35 ppm (6H, d, J_{P-H} = 14.0 Hz); 2.47 (2H, q, J_{H-H} = 7.6 Hz); 1.17 (3H, t, J_{H-H} = 7.6 Hz); 7.1–7.8 (12H, m). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = –64.6 ppm. – UV (CH₃OH): λ_{\max} = 411, 238 nm (ϵ = 21 200, 24 100). – MS: m/e = 338 (88%), 323 (100).

C₂₁H₂₃O₂P (338.4) Ber. C 74.54 H 6.85 Gef. C 74.40 H 6.92

1,1-Diäthoxy-4-äthyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin: Wie vorstehend, nur mit Äthanol anstatt Methanol und 2.19 g (7.9 mmol) 4-Äthyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin. Ausb. 53%, Schmp. 50 bis 52°C.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.78 ppm (6H, t, J_{H-H} = 7.0 Hz); 1.25 (3H, t, J_{H-H} = 7.1 Hz); 2.50 (2H, q, J_{H-H} = 7.1 Hz); 3.43 (4H, o, J_{H-H} = 7.0, J_{P-H} = 9.0 Hz); 7.47 (2H, d, J_{P-H} = 35.0 Hz); 7.0–7.7 (10H, m). – UV (CH₃OH): λ_{\max} = 415, 236 nm (ϵ = 18 700, 22 100). – MS: m/e = 366 (100%), 351 (10), 338 (6), 323 (11), 295 (34), 245 (11).

C₂₃H₂₇O₂P (366.4) Ber. C 75.39 H 7.43 Gef. C 75.33 H 7.40

1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-propyl- λ^5 -phosphorin (1a): Wie oben aus 3.78 g (13 mmol) 2,6-Diphenyl-4-propyl- λ^3 -phosphorin. Ausb. 98%, Schmp. 75°C.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.97 ppm (3H, t, J_{H-H} = 7.0 Hz); 1.63 (2H, sext, J_{H-H} = 7.0 und 7.0 Hz); 2.45 (2H, t, J_{H-H} = 7.0 Hz); 3.02 (6H, d, J_{P-H} = 14.0 Hz); 7.52 (2H, d, J_{P-H} = 36.0 Hz); 7.0–7.7 (10H, m). – UV (CH₃OH): λ_{\max} = 411, 237 nm (ϵ = 20 400, 24 500). – MS: m/e = 352 (92%), 323 (100).

C₂₂H₂₅O₂P (352.4) Ber. C 74.97 H 7.15 Gef. C 74.82 H 7.26

1,1-Diäthoxy-2,6-diphenyl-4-propyl- λ^5 -phosphorin: Wie bei **1e**, nur mit Äthanol anstatt Methanol und 980 mg 2,6-Diphenyl-4-propyl- λ^3 -phosphorin. 64% flüssiges Produkt, das jedoch bei der Oxidation mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat ein analysenreines, krist. Carbenium-tetrafluoroborat lieferte.

4-Isopropyl-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin (1c) wurde aus 1.89 g (6.5 mmol) des öligen 4-Isopropyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorins nach obiger Vorschrift dargestellt. Ausb. 77%, Schmp. 76°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 ppm (6H, d, J_{H-H} = 7.0 Hz); 2.72 (1H, sept, J_{H-H} = 7.0 Hz); 3.36 (6H, d, J_{P-H} = 14.0 Hz); 7.1–7.9 (12H, m). – UV (CH₃OH): λ_{\max} = 409, 235 nm (ϵ = 19 800, 23 300). – MS: m/e = 352 (54%), 337 (100), 321 (21).

C₂₂H₂₅O₂P (352.4) Ber. C 74.97 H 7.15 Gef. C 74.83 H 7.00

2,6-Di-tert-butyl-1,1-dimethoxy-4-isopropyl- λ^5 -phosphorin (1d), wie oben aus 2.70 g (11.2 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-isopropyl- λ^3 -phosphorin dargestellt, fiel als Öl an, ergab jedoch ein krist. Carbenium-tetrafluoroborat **2d**.

Die λ^5 -Phosphorinylcarbenium-tetrafluoroborate **2** bzw. **4** wurden aus den 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin-Derivaten **1** erhalten, indem man diese in der gerade ausreichenden Menge 1,2-Dimethoxyäthan löste und 30 min bei Raumtemp. unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit der

⁸⁾ K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968).

äquimolaren Menge Triphenylcarbenium-tetrafluorborat rührte. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit Äther oder Benzol gewaschen. Die Ausb. ist nahezu quantitativ³⁾. Danach wurden neu hergestellt:

(1,1-Diäthoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)methyl-carbenium-tetrafluorborat: Schmp. 119 bis 122°C. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.15 ppm (6H, sext, J_{P-H} = 1.0, J_{H-H} = 7.0 Hz); 2.39 (3H, q, J_{H-H} = 7.2, J_{P-H} = 1.0 Hz); 4.17 (4H, quint, J_{P-H} = J_{H-H} = 7.0 Hz); 8.23 (1H, q, J_{P-H} = 40.0, J_{H^3, H^5} = 2.0 Hz); 8.25 (0.5H, d, J_{H^3, H^5} = 2.0 Hz); 7.2–7.7 (11.5H, m).

[C₂₃H₂₆O₂P]BF₄ (452.2) Ber. C 61.09 H 5.80 Gef. C 61.18 H 5.63

Äthyl(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)carbenium-tetrafluorborat (2a): Schmp. 141–142°C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.22 ppm (3H, t, J_{H-H} = 7.5 Hz); 2.81 (2H, quint, J_{H-H} = 7.5 Hz); 3.80 (6H, d, J_{P-H} = 13.0 Hz); 8.26 (1H, q, J_{P-H} = 40.0, J_{H^3, H^5} = 2.0 Hz); 8.30 (0.5H, d, J_{H^3, H^5} = 2.0 Hz); 7.1–7.7 (11.5H, m). — MS: m/e = 351 (M⁺, 33%), 350 (100), 337 (19), 336 (25), 335 (13), 323 (18), 257 (35).

[C₂₂H₂₄O₂P]BF₄ (438.2) Ber. C 60.29 H 5.52 Gef. C 60.24 H 5.60

Äthyl(1,1-diäthoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)carbenium-tetrafluorborat: Schmp. 129 bis 130°C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.17 ppm (6H, sext, J_{H-H} = 7.0, J_{P-H} = 1.0 Hz); 1.23 (3H, t, J_{H-H} = 7.5 Hz); 2.80 (2H, quint, J_{H-H} = 7.5 Hz); 4.17 (4H, quint, J_{P-H} = J_{H-H} = 7.0 Hz); 8.27 (1H, q, J_{P-H} = 40.0, J_{H^3, H^5} = 2.0 Hz); 8.30 (0.5H, d, J_{H^3, H^5} = 2.0 Hz); 7.2–7.8 (11.5H, m). — MS: m/e = 380 (24%), 379 (M⁺, 10), 378 (90), 350 (100), 338 (10), 322 (32), 306 (36), 295 (9), 259 (24).

[C₂₄H₂₈O₂P]BF₄ (466.3) Ber. C 61.82 H 6.05 Gef. C 61.64 H 5.91

(2,6-Di-tert-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin-4-yl)dimethylcarbenium-tetrafluorborat (2d): Schmp. 160–162°C. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.36 ppm (18H, s); 2.36 (6H, d, J_{P-H} = 2.0 Hz); 3.78 (6H, d, J_{P-H} = 12.8 Hz); 8.11 (2H, d, J_{P-H} = 41.6 Hz). — UV (CH₃CN): λ_{\max} = 306 nm (ϵ = 21400). — MS: m/e = 311 (M⁺, 20%), 296 (100), 295 (48), 281 (78), 265 (8), 254 (27), 253 (21).

[C₁₈H₃₂O₂P]BF₄ (398.2) Ber. C 54.29 H 8.10 Gef. C 54.48 H 8.23

Addition von Hydrid-Ionen: Zu 0.5 mmol des λ^5 -Phosphorinylcarbeniumsalzes 2 in 20 ml trockenem Acetonitril wird unter Rühren festes Natriumborant im Überschuß gegeben: das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Benzol aufgenommen, von anorganischen Salzen filtriert und nach Eindampfen durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petroläther 60–70°C (2:1) getrennt. Das λ^5 -Phosphorin 1 ist nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein.

Addition von Cyanid-Ionen: Zu 0.5 mmol des in 20 ml trockenem Acetonitril gelösten λ^5 -Phosphorinylcarbeniumsalzes 2 gibt man unter Rühren einen Überschuß an feingepulvertem festem Natriumcyanid. Nach 30 min nimmt man in Benzol auf, wäscht mit Wasser, trocknet, dampft ein und chromatographiert an Kieselgel mit Benzol/Petroläther 60–70°C (2:1). Die Nitrile werden aus Äthanol umkristallisiert.

2-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)propionitril wurde nach obiger Vorschrift aus dem Tetrafluorborat 2e mit 62% Ausb. erhalten. Schmp. 134–136°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.59 ppm (3H, d, J_{H-H} = 7.0 Hz); 3.66 (1H, q, J_{H-H} = 7.0 Hz); 3.38 (6H, d, J_{P-H} = 13.5 Hz); 7.1–7.9 (12H, m). — UV (C₂H₅OH): λ_{\max} = 397, 233 nm (ϵ = 13000, 14500). — IR: 2220 cm⁻¹. — MS: m/e = 363 (93%), 348 (100), 334 (m^{*}).

C₂₂H₂₂NO₂P (363.4) Ber. C 72.72 H 6.10 N 3.85 Gef. C 72.55 H 6.03 N 3.76

2-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)butyronitril: Wie oben aus dem Carbeniumsalz 2a mit 54% Ausb., Schmp. 124–125°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.83 ppm (3H, t, J_{H-H} =

6.8 Hz); 1.84–1.33 (2H, m); 3.02 (1H, t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz); 2.90 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 7.47 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz); 6.8–7.3 (10H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 400, 237$ nm ($\epsilon = 19800, 25300$). – IR: 2240 cm^{-1} . – MS: $m/e = 377$ (30%), 348 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$ (377.4) Ber. C 73.19 H 6.41 N 3.71 Gef. C 73.06 H 6.41 N 3.75

2-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-2-methylpropionitril: Wie oben aus dem Carbeniumsalz **2c** mit 55% Ausb., Schmp. 130°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.41$ ppm (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 13.8$ Hz); 1.70 (6H, s); 7.1–8.0 (12H, m). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{max}} = 394, 231$ nm ($\epsilon = 20300, 21400$). – IR: 2250 cm^{-1} . – MS: $m/e = 377$ (71%), 362 (100), 348 (m^*), 188.5 (12), 181 (7).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$ (377.4) Ber. C 73.19 H 6.41 N 3.71 Gef. C 72.92 H 6.33 N 3.86

Deprotonierung von **2** mit Äthylidiisopropylamin zu den Olefinen **3**: Das in trockenem Acetonitril gelöste Carbenium-tetrafluorborat (1 mmol in 40 ml Acetonitril) tropft man langsam unter Rühren in einen großen Überschuß (5 g) Äthylidiisopropylamin in 30 ml Acetonitril. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Benzol aufgenommen, filtriert und erneut das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Beim Anreiben mit Methanol fallen Kristalle aus, die mit wenig Methanol gewaschen oder aus Methanol umkristallisiert werden.

1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)propen (**3a**): Aus **2a** mit 64% Ausb., Schmp. 120°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.87$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz); 3.02 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 5.6–6.5 (2H, m, $J_{\text{H-H(Trans)}} = 16.0, J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz); 7.78 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 37.0$ Hz); 7.0–7.8 (10H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 426, 269$ nm ($\epsilon = 13500, 16500$). – IR: 1015 (P–O–C), 1650 (C=C), 1315 (H–C=C–H, *trans*), 965 cm^{-1} (H–C=C–H, *trans*). – MS: $m/e = 350$ (100%), 335 (11), 323 (18).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.62 Gef. C 75.53 H 6.73

1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-1-buten (**3b**): Aus **2b** mit 47% Ausb., Schmp. $83–84^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.10$ ppm (3H, t, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz); 2.0–2.5 (2H, m, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ und 6.0 Hz); 3.02 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 5.6–6.5 (2H, m, $J_{\text{H-H(Trans)}} = 16.0, J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz); 7.85 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 38.0$ Hz); 7.0–7.7 (10H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 428, 281$ nm ($\epsilon = 16100, 20500$). – IR: 1020, 1655 cm^{-1} . – MS: $m/e = 364$ (100%), 349 (94), 93 (34).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ (364.4) Ber. C 75.80 H 6.92 Gef. C 75.79 H 6.85

2-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)propen (**3c**): Aus **2c** mit 62% Ausb., Schmp. $87–88^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.20$ ppm (3H, s); 3.01 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 4.93 (1H, s); 5.24 (1H, s); 8.12 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 37.0$ Hz); 7.0–7.7 (10H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 411, 261$ nm ($\epsilon = 18400, 16500$). – IR: 995 (P–O–C), 1605 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = 350$ (100%), 335 (9).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.62 Gef. C 74.83 H 6.81

2,4-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-4-methyl-1-penten (**8c**) wurde in einigen Fällen bei scheinbar gleichen Reaktionsbedingungen wie bei **3c** aus **2c** erhalten. Ausb. 45%, Schmp. 158°C . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.33$ ppm (6H, s); 2.79 (2H, s); 3.26 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 3.31 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 4.49 (1H, d, $J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz); 4.83 (1H, d, $J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz); 7.93 (4H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.5$ Hz); 7.0–7.5 (20H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 407, 229$ nm ($\epsilon = 32700, 38100$). – MS: $m/e = 700$ (13%), 351 (100), 350 (85), 336 (12), 335 (6).

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{P}_2$ (700.8) Ber. C 75.41 H 6.62 Gef. C 74.95 H 6.72

2,4-Bis(2,6-di-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin-4-yl)-4-methyl-1-penten (**8d**): Aus **2d** nach obiger Vorschrift mit 39% Ausb., Schmp. $160–163^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.40$ ppm (18H, s); 1.46 (18H, s); 1.39 (6H, s); 2.90 (2H, s); 3.04 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 3.09 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 4.53 (1H, d, $J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz); 5.08 (1H, d, $J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz); 7.68 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 38.0$ Hz); 7.75 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 38.5$ Hz). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 356, 289$ nm ($\epsilon = 19400, 15200$). – MS: $m/e = 620$ (11%), 311 (100), 295 (11).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2$ (620.8) Ber. C 69.65 H 10.07 Gef. C 68.95 H 10.59

Umsetzung von Tetrafluorborat **2e** mit Äthylidiisopropylamin: Aus 1.0 g (2.36 mmol) **2e** in 50 ml Acetonitril, eingetropft in 10 g Äthylidiisopropylamin in 60 ml Acetonitril, wurden nach Aufarbeiten durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel zwei krist. gelbe Verbindungen **10**, 3,5-Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-1-(1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin-4-yliden)hexan, erhalten: 200 mg vom Schmp. 159–160°C und 70 mg vom Schmp. 182–185°C.

10 mit Schmp. 159–160°C: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.1$ – 3.0 ppm (9–11 H, m); 2.86 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.0$ Hz); 3.0 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz); 3.02 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz); 6.18 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 34.0$ Hz); 7.60 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 35.6$ Hz); 7.66 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 35.6$ Hz); 7.0–7.8 (ca. 30H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 404, 238$ nm ($\epsilon = 40000, 68000$). – IR: 1005, 1035 cm^{-1} (beides P–O–C). – MS: $m/e = 686$ (3%), 672 (12), 658 (16), 657 (11), 650 (14), 362 (7), 350 (28), 337 (100), 336 (87).

$\text{C}_{62}\text{H}_{61}\text{O}_6\text{P}_3$ (995.1) Ber. C 74.84 H 6.18 P 9.34

Gef. C 74.77 H 6.20 P 8.98 Mol.-Masse 1040 (osmometr. in Benzol)

10 mit Schmp. 182–185°C: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.1$ – 2.8 ppm (9–11 H, m); 2.86 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.0$ Hz); 3.0 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz); 3.02 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz); 6.18 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 34.0$ Hz); 7.60 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 35.6$ Hz); 7.66 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 35.6$ Hz); 7.0–7.8 (ca. 30H, m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -64.3, -61.1$ und -20.1 ppm. – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 405, 238$ nm ($\epsilon = 39000, 87000$). – IR: 1005, 1035 cm^{-1} (beides P–O–C). – MS: $m/e = 672$ (3%), 658 (4), 657 (3), 350 (27), 336 (100), 323 (30).

$\text{C}_{62}\text{H}_{61}\text{O}_6\text{P}_3$ (995.1) Ber. C 74.84 H 6.18 P 9.34

Gef. C 74.54 H 6.10 P 9.17 Mol.-Masse 1052 (osmometr. in Benzol)

Umsetzungen von **3a** mit den Carbenium-tetrafluorboraten **4a–e**: 0.5 mmol des Alkens **3a** werden in einer Mischung von je 15 ml trockenem Acetonitril und 1,2-Dimethoxyäthan gelöst. Hierzu tropft man unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemp. und Rühren 0.5 mmol des betreffenden, in 30 ml Acetonitril gelösten Tetrafluorborats **4**. Anschließend fügt man festes Natriumborant im Überschuß zu, destilliert dann das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt in Benzol auf, filtriert von anorganischen Bestandteilen, dampft erneut das Lösungsmittel ab und trennt durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petroläther (60–70°C)/Essigester (6:1). Die Ausbeuten der „dimeren“ λ^5 -Phosphorine **6** betragen meist 50–60%, allerdings treten beim Umkristallisieren meist größere Verluste an Substanz ein. Bei der Dünnschichtchromatographie findet man noch in geringer Menge weitere Produkte, die wahrscheinlich noch mehr als zwei λ^5 -Phosphorine enthalten.

1,3-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-2-methylpropan (**6a**): Aus **3a** und **4a** mit 42% Ausb., Schmp. 149–150°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.07$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz); 2.1–2.9 (5H, m); 3.07 (12H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 7.64 (4H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.5$ Hz); 7.0–7.8 (20H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 19.5$ ppm (CH_3); 39.6 (CH); 43.7 (CH_2); 51.6 (OCH_3); 92.1 (C-2, $J_{\text{P-C}} = 138$ Hz); 113.4 (C-4, $J_{\text{P-C}} = 18.0$ Hz). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 410, 237$ nm ($\epsilon = 36100, 44200$). – MS: $m/e = 674$ (51%), 351 (24), 350 (68), 337 (16), 336 (14), 324 (88), 323 (100).

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_2$ (674.8) Ber. C 74.76 H 6.57 Gef. C 74.70 H 6.44

1,3-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-2-methylpentan (**6e**): Aus **3a** und **4e** (= **2a**) mit 35% Ausb., Schmp. 156–158°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.8$ – 2.7 ppm (12H, m); 3.10 (12H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 7.62 (4H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz); 7.0–7.8 (20H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 409, 238$ nm ($\epsilon = 37100, 48100$). – MS: $m/e = 702$ (35%), 351 (100), 336 (2), 323 (35).

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2$ (702.8) Ber. C 75.20 H 6.88 Gef. C 75.14 H 6.74

Eine Substanz mit gleichen $^1\text{H-NMR}$, UV und MS und auf dieselbe Summenformel stimmender Elementaranalyse, jedoch vom Schmp. 141°C, wurde mit 55% Ausb. erhalten, wenn 200 mg

(0.57 mmol) **3a**, in einem Gemisch aus je 10 ml Acetonitril und 1,2-Dimethoxyäthan gelöst, mit 10 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und danach mit festem Natriumborantat behandelt wurden.

1,3-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-2-methylbutan (6c): Aus **3a** mit **4c** (= **2e**), Ausb. 42%, Schmp. 138–140°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.9\text{--}2.8$ ppm (10H, m); 3.10 (12H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 7.64 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 37.0$ Hz); 7.74 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 37.0$ Hz); 7.0–7.8 (20H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 409, 238$ nm ($\epsilon = 38\,500, 49\,500$). – MS: $m/e = 688$ (71%), 351 (82), 350 (11), 344 (16), 337 (100), 323 (84).

$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{P}_2$ (688.8) Ber. C 74.98 H 6.73 Gef. C 74.80 H 6.68

1,3-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-2,3-dimethylbutan (6d): Aus **3a** mit **4d** (= **2c**), Ausb. 29%, Schmp. 145°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.9\text{--}2.3$ ppm (12H, m); 3.01 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 3.06 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 7.59 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz); 7.93 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 35.5$ Hz); 6.9–7.8 (20H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 408, 237$ nm ($\epsilon = 34\,800, 44\,200$). – MS: $m/e = 702$ (32%), 351 (100), 323 (17).

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2$ (702.8) Ber. C 75.20 H 6.88 Gef. C 74.90 H 7.08

1-(1,1-Diäthoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-3-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)-2-methylpropan (6b): Aus **3a** und **4b** mit 30% Ausb., Schmp. 53–55°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.79$ ppm (6H, t, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz); 1.10 (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz); 2.1–2.9 (5H, m); 3.06 (6H, d, $J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz); 3.52 (4H, o, $J_{\text{H-H}} = 7.0, J_{\text{P-H}} = 9.0$ Hz); 7.60 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz); 7.63 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz); 6.9–7.8 (20H, m). – UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 412, 238$ nm ($\epsilon = 38\,700, 47\,100$). – MS: $m/e = 702$ (100%), 351 (100), 323 (85).

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2$ (702.8) Ber. C 75.20 H 6.88 Gef. C 75.24 H 6.86

[414/74]