

Phosphorylierung mit *N*-Phosphorylpyrazolen, II¹⁾Alkohole und β -Oxo-enole

Utz Felcht und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstr., Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 16. März 1976

Die *N*¹-Phosphorylpyrazole **4a–d**, **f** und **g** werden durch 3 + 2-Cycloaddition der Phosphoryldiazoverbindungen **2a**, **b**, **d** und **e** an die Acetylene **1a** und **b** bei anschließender sigmatroper [1,5]-Verschiebung der PO-Reste synthetisiert. Einwertige Alkohole werden mit **4a** zu gemischten Phenylphosphonsäure-diestern (**7a–e**) phosphoryliert; 2-Propanol wird mit **4f** in den Phosphorsäure-triester **7f**, mit **4g** in den Diphenylphosphinsäureester **7g** umgewandelt. Die Alkanediol **12** reagieren mit **4a**, **f** und **g** unter der Bildung monophosphorylierter Produkte (**13a–c**, **15a**, **b**). **13a** und **b** gehen thermisch Ringschlußreaktionen ein (**14a**, **b**), während **13c** in **8** und Tetrahydrofuran zerfällt. Aus den β -Oxo-enolen **16a–h** und **4a** bzw. **g** erhält man die phosphorylierten Enole **17a–h** und **19**. Die Strukturzuordnung erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Phosphorylation with *N*-Phosphorylpyrazoles, II¹⁾Alcohols and β -Oxo-enoles

The *N*¹-phosphorylpyrazoles **4a–d**, **f**, and **g** are synthesized by 3 + 2-cycloaddition of the phosphoryl diazo compounds **2a**, **b**, **d**, and **e** to the acetylenes **1a** and **b**, followed by a sigmatropic [1,5]-shift of the PO-residues. Monofunctional alcohols are phosphorylated by **4a**, yielding the mixed phenylphosphonic diesters **7a–e**; 2-propanol is transformed into the phosphoric triester **7f** and the diphenylphosphonic ester **7g** with **4f** and **g**, respectively. The alkanediols **12** react with **4a**, **f**, and **g** to form monophosphorylated products (**13a–c**, **15a**, **b**). **13a** and **b** thermally undergo ring closure to **14a** and **b**, whereas **13c** is decomposed to **8** and tetrahydrofuran. Starting with the β -oxo-enoles **16a–h** and the pyrazoles **4a** or **g** the phosphoryl enoles **17a–h** and **19** are formed. Structural assignment is based above all on ¹H n. m. r. spectroscopy.

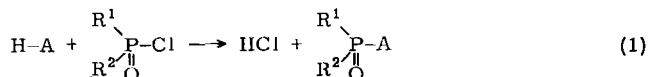
Unter Phosphorylierungsreaktionen im engeren Sinne versteht man die mit Substituentenaustausch verbundene Einführung verschiedenartig substituierter Phosphorylgruppen R¹R²P(O)– in ein Substrat, wobei R¹ und R² im Prinzip keiner Beschränkung unterliegen²⁾. Versucht man Phosphorylierungsreaktionen zu systematisieren, so beanspruchen die folgenden Reaktionstypen besondere Aufmerksamkeit:

1. Phosphorylierung mit Phosphorylchloriden³⁾

¹⁾ I. Mittel.: U. Felcht und M. Regitz, *Angew. Chem.* **88**, 377 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 378 (1976).

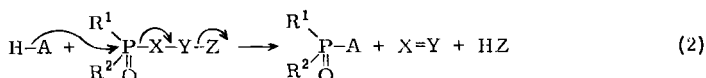
²⁾ Im weiteren Sinne definiert man als Phosphorylierung die Bildung von Derivaten des Phosphors: R. Appel, *Angew. Chem.* **87**, 863 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 801 (1975).

³⁾ K. Sasse in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 248, 263, 408, 417, 423, 529, 542, sowie Bd. XII/2, S. 163, 167, 315, 335, 394, 413, 454, 538, 548 u. a., Thieme, Stuttgart 1964.



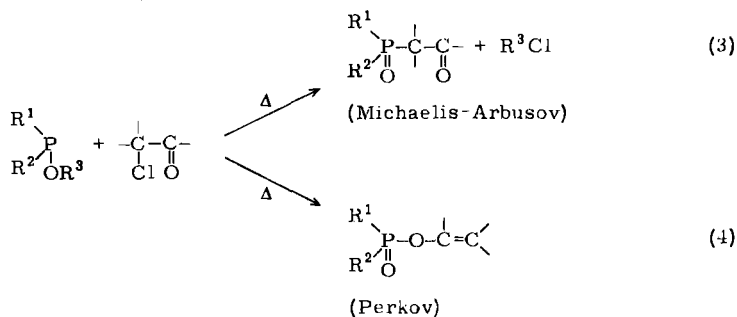
Diese Methode ist außerordentlich variationsfähig, wenn auch nicht immer angenehm zu handhaben. Die Reinigung der Säurechloride bereitet zuweilen Schwierigkeiten; die Bildung von Chlorwasserstoff macht gegebenenfalls Basenzusatz notwendig.

2. Phosphorylierung mit P-XYZ-Systemen⁴⁾



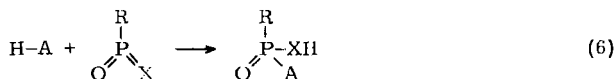
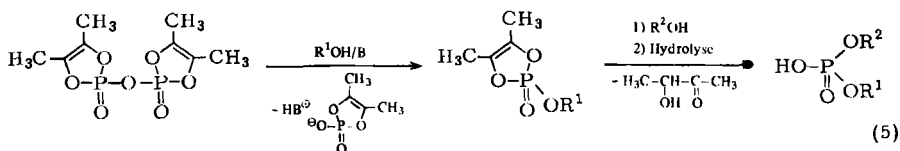
Reaktionen dieses Typs beruhen darauf, daß das Elektronenpaar der P-X-Bindung durch den Z-Teil des Phosphorylierungsreagenzes, der Elektronenakzeptorcharakter haben muß, soweit beansprucht wird, daß ein nucleophiler Angriff von H-A am Phosphor stattfinden kann.

3. Oxidative Phosphorylierung⁵⁾



Von dieser mit einer Umwandlung von Phosphor(III)-Derivaten der Koordinationszahl 3 in Phosphor(V)-Verbindungen der Koordinationszahl 4 oder 5 verknüpften Reaktion sind zahlreiche Varianten bekannt; hier seien nur die Michaelis-Arbusov- sowie die Perkov-Reaktion angeführt, denen ausgesprochener synthetischer Wert zukommt.

4. Spezielle Methoden



Hier ist sowohl die von einem cyclischen Phosphorsäurediester-anhydrid ausgehende stufenweise Alkoholyse zu nennen („Phosphorylierende Kupplung“)⁶⁾ als auch die Addition protischer Nucleophile an kurzlebige P^V-Verbindungen der Koordinationszahl 3⁷⁾.

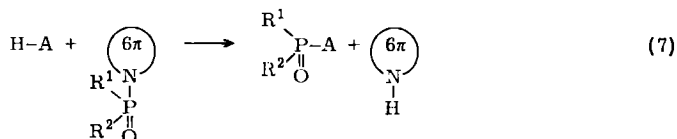
⁴⁾ V. M. Clark, D. W. Hutchinson, A. J. Kirby und S. G. Warren, *Angew. Chem.* **76**, 704 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 678 (1964).

⁵⁾ G. M. Blackburn und J. S. Cohen in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 6, S. 187, John Wiley, New York 1969.

⁶⁾ F. Ramirez, H. Okazaki und J. F. Marecek, *Synthesis* **1975**, 637; dort weitere Literatur.

⁷⁾ M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1976).

Eine weitere, in ihrer Anwendungsbreite noch nicht überschaubare Phosphorylierungsreaktion besteht in der Solvolyse von *N*-Phosphorylheterocyclen durch protonenaktive Verbindungen gemäß (7).



Literaturbekannt sind einige Phosphorylierungen mit 1-Phosphorylimidazolen, denen auch Interesse in der Biochemie entgegengebracht wird⁸⁻¹²⁾; hier knüpft die Thematik der vorliegenden Arbeit an, in der über die Phosphorylierung von Alkoholen und β -Oxo-enolen berichtet wird. Beide Reaktionen erinnern an Acylierungen mit Azoliden¹³⁾.

N-Phosphorylpyrazole

α -Diazophosphonsäureester (2, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OCH}_3$) sowie α -Diazophosphinoxide (2, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) gehen mit aktivierten Acetylenen 3 + 2-Cycloaddition ein, der eine sehr schnelle sigmatrope [1,5]-Verschiebung der PO-Gruppen gemäß 3 \rightarrow 4 folgt, so daß sich die Primäraddukte nicht isolieren lassen¹⁴⁾. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Herstellung und Eigenschaften von α -Diazophosphinsäureestern (2, $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$)¹⁵⁾ haben wir auch deren Cycloadditionsverhalten gegenüber Acetylenen studiert. Hierbei wurde gefunden, daß sowohl 2a als auch 2b glatt im zuvor erwähnten Sinne mit 1a und b zu entsprechenden 1-(Methoxyphenylphosphoryl)pyrazolen (4a-d) reagieren. Zumindest bei der Reaktion 1a + 2a \rightarrow 4a läßt sich die Zwischenstufe 3a durch ¹H-NMR-Spektroskopie nicht nachweisen (CDCl_3). Analytik, ¹H-NMR-Daten (s. exp. Teil) sowie die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Phosphorylgruppen-Übertragungen, die für die isomeren 3*H*-Pyrazole 3a-d undenkbar wären, belegen deren Konstitution (s. auch Lit.¹⁴⁾). Für 1a wird damit gleichzeitig auch die Orientierung bei der Cycloaddition von 2a geklärt, da das entphosphorylierte Pyrazol 6 literaturbekannt ist.

Während also Methoxyphenylphosphoryl-Gruppen bei der sigmatropen [1,5]-Substituentenwanderung über die ebenfalls denkbare Phenyl- bzw. Methylverschiebung völlig dominieren, kehren sich die Verhältnisse bei der Umsetzung 1a + 2c nicht unerwartet um¹⁴⁾; sie liefert das 1*H*-Pyrazol 5, ohne daß Anzeichen für eine Phosphorylgruppen-Wanderung zu 4e existieren.

Die für die Herstellung von 4a-d optimierten Reaktionsbedingungen ($\text{Äther}/\approx 0^\circ\text{C}$) sind auch für die bereits früher erwähnten 1-Phosphorylpyrazole 4f und g geeignet¹⁴⁾; letzteres ist erst so kristallin und analysenrein zugänglich.

⁸⁾ T. Wagner-Jauregg und B. E. Hackley, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2125 (1953).

⁹⁾ J. Baddiley, J. G. Buchanan und R. Letters, J. Chem. Soc. **1956**, 2812.

¹⁰⁾ F. Cramer, H. Schaller und H. A. Staab, Chem. Ber. **94**, 1612 (1961).

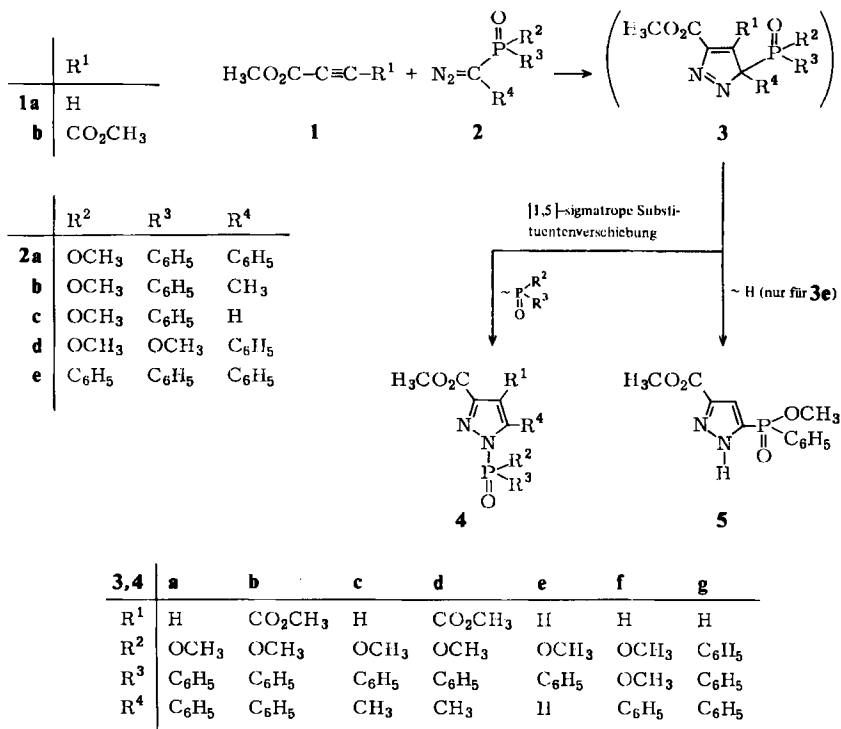
¹¹⁾ R. Blakeley, F. Kerst und F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 112 (1966).

¹²⁾ E. Jampel, M. Wakselman und M. Vilkas, Tetrahedron Lett. **1968**, 3533.

¹³⁾ H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 407 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 351 (1962).

¹⁴⁾ A. Hartmann und M. Regitz, Phosphorus **1974**, 21.

¹⁵⁾ U. Felcht und M. Regitz, Chem. Ber. **108**, 2040 (1975).



Im folgenden werden Phosphorylierungsreaktionen mit **4a**, **f** und **g** abgehandelt, d. h. die Einführung von Methoxyphenylphosphoryl-, Dimethoxyphosphoryl- und Diphenylphosphoryl-Gruppen. Für die Auswahl der Phosphorylpyrazole ist ausschlaggebend, daß diese einerseits genügend stabil und problemlos zu handhaben, andererseits aber auch ausreichend reaktiv sein müssen. Einen zusätzlichen präparativen Aspekt haben die Reaktionen mit **4a**, da das üblicherweise verwendete Phenylphosphonsäure-methylesterchlorid weder rein darstellbar noch längere Zeit unzersetzt haltbar ist¹⁶⁾.

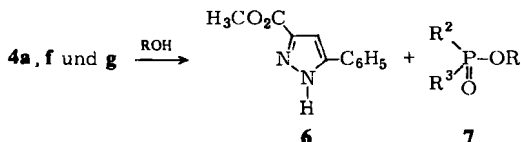
Alle Phosphorylierungsreaktionen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch am Ab- bzw. Aufbau des Pyrazol-CH-Signals von **4a**, **f** und **g** ($\tau = 3.10 - 3.20$ ppm, ⁴J_{P,H} = 1.5 bis 3.5 Hz) bzw. von **6** ($\tau = 2.90$ ppm) verfolgt. DC-Kontrolle auf Kieselgel ist wegen der Solvolyseempfindlichkeit der P/N-Bindung in **4** nicht möglich.

Einwertige Alkohole

Die Umsetzung der Phosphorylpyrazole **4a**, **f** und **g** mit primären und sekundären Alkoholen erfolgt in Acetonitril unter Erwärmen oder aber ohne Solvens bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie, meist an Aktivkohle mit nachfolgender Kugelrohrdestillation, liefert die gemischten Phenylphosphonsäure-diester **7a - e** (68 - 92%), den Phosphorsäure-triester **7f** (77%) sowie den Diphenylphosphin-

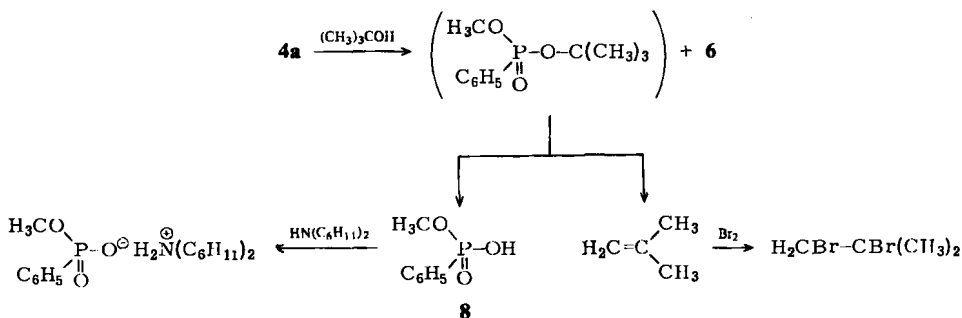
¹⁶⁾ S. Lit.³⁾, Bd. XII/1, S. 417.

säureester **7g** (83%). In den IR-Spektren von **7a–g** findet man PO-Banden (1230 bis 1290 cm^{-1}) sowie meist breite P–O–C-Absorptionen (1000–1060 cm^{-1})¹⁷⁾. Die ¹H-NMR-Spektren (s. exp. Teil) sind im Einklang mit der angegebenen Konstitution. Bei **7b** findet man allerdings zwei Dubletts für die Methylgruppen des Isopropylrestes ($\tau = 8.61$ bzw. 8.72 ppm, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz), die durch den benachbarten chiralen Phosphor verursacht werden¹⁸⁾. Eine denkbare Rotationsbehinderung um die O/C-Bindung des Isopropylrestes scheidet aus, da das ¹H-NMR-Spektrum bis 160°C ([D₅]Benzonitril) temperaturunabhängig ist. Im Einklang hiermit beobachtet man bei **4f** und **g** nur ein Methyl dublett.



7	a	b	c	d	e	f	g
R	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ -C≡CH	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
R ²	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅
R ³	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	C ₆ H ₅

Phosphorylierungsversuche an tertiären Alkoholen waren bisher erfolglos. Im Falle des Triphenylmethanols, das selbst bei mehrwöchigem Erhitzen in Acetonitril nicht mit **4a** reagiert, hat dies sicherlich allgemeine sterische Gründe. Ungewöhnlich dagegen verläuft die Umsetzung von *tert*-Butylalkohol mit **4a**: Sie liefert Phenylphosphonsäuremethylester (**8**), der als Dicyclohexylammoniumsalz charakterisiert wurde¹⁹⁾, sowie Isobutylen, das als Dibromadditionsprodukt isoliert wurde. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß zunächst doch der erwartete Phenylphosphonsäure-*tert*-butylester-methylester entsteht, der aber dann dem aus der Carbonesterreihe wohlbekannten Zerfall unterliegt.



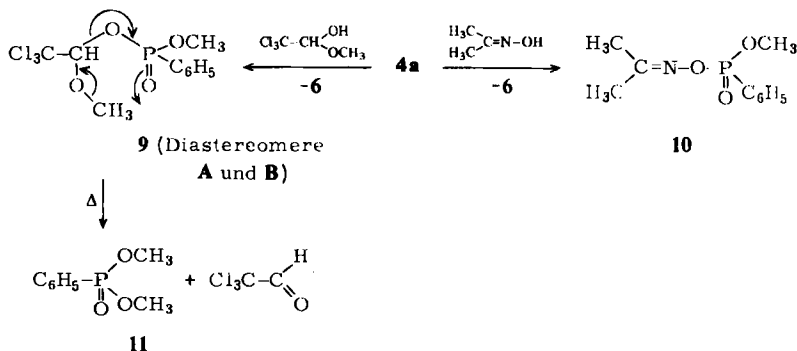
¹⁷⁾ L. C. Thomas, Interpretation of IR-Spectra of Organo-Phosphorus Compounds, 1. Aufl., S. 16 bzw. 52, Heiden, London 1974.

¹⁸⁾ H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 88, Springer, Berlin 1965.

¹⁹⁾ Zur Methode s. R. Rabinowitz, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4564 (1960).

Die notwendige Protonenkatalyse könnte von **6** oder einmal gebildetem **8** ausgehen. Für diese Vorstellung spricht ferner, daß auch die bei anderen Phosphorylierungsversuchen von *tert*-Butylalkohol das Auftreten von Isobutylen beobachtet wurde²⁰⁾. Der Abgrenzung der OH-Phosphorylierung dienen die Umsetzungen von **4a** mit Acetonoxim und Trichloracetaldehyd-monomethylacetal. Letzteres liefert in Äther/Triäthylamin den Phosphonsäureester **9** mit dem ¹H-NMR-spektroskopisch über die POCH₃-Signale ermittelten Diastereomerenverhältnis A : B = 1 : 1.4; die Zuordnung muß offenbleiben.

Prinzipiell könnte die im ¹H- und ebenso im ³¹P-NMR-Spektrum (s. exp. Teil) beobachtete Linienverdoppelung auch durch Rotationsbehinderung etwa um die C/O-Esterbindung zustande kommen. Dagegen spricht aber, daß bis 170°C in [D₅]Benzonitril ([D₁₈]-Cyclosilan²¹⁾ als innerer Standard) keinerlei Signalveränderungen beobachtet werden. Das Diastereomergemisch von **9** ist thermisch nicht übermäßig belastbar, was bereits zur Vorsicht bei der destillativen Reinigung zwingt. Erhitzt man mehrere Stunden auf 180°C, so tritt Zerfall zu Trichloracetaldehyd und Phenylphosphonsäure-dimethylester (**11**) ein. Diese Reaktion kann im Sinne einer intramolekularen Methylgruppen-Übertragung gedeutet werden.



Acetonoxim wird in Acetonitril durch **4a** am Sauerstoff zu **10** phosphoryliert. Im ¹H-NMR-Spektrum besitzen die Aceton-Methylgruppen mit $\tau = 8.04$ bzw. 8.09 verschiedene chemische Verschiebungen, wobei der CH₃-Gruppe bei tieferem Feld Z-Anordnung zum Phosphorylrest zukommen sollte. Daß die Konfiguration an der C=N-Doppelbindung stabil ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß beide Methylsignale bei 150°C unter den für **9** erwähnten Verhältnissen nicht koaleszieren. Bislang waren phosphorylierte Oxime nur durch anomal verlaufende Michaelis-Arbusov-Reaktion darstellbar²²⁾.

Zweiwertige Alkohole

Das Phosphorylpyrazol **4a** reagiert mit überschüssigem 1,2-Äthandiol (**12a**), 1,3-Propandiol (**12b**) und 1,4-Butandiol (**12c**) bei 50°C in 76–83 proz. Ausbeute ausschließlich zu den monophosphorylierten Alkandiolen **13a–c**. Analysen, breite OH-Absorptionen in den IR-Spektren (Film, 3380–3410 cm⁻¹) und passende ¹H-NMR-Daten (s. exp. Teil)

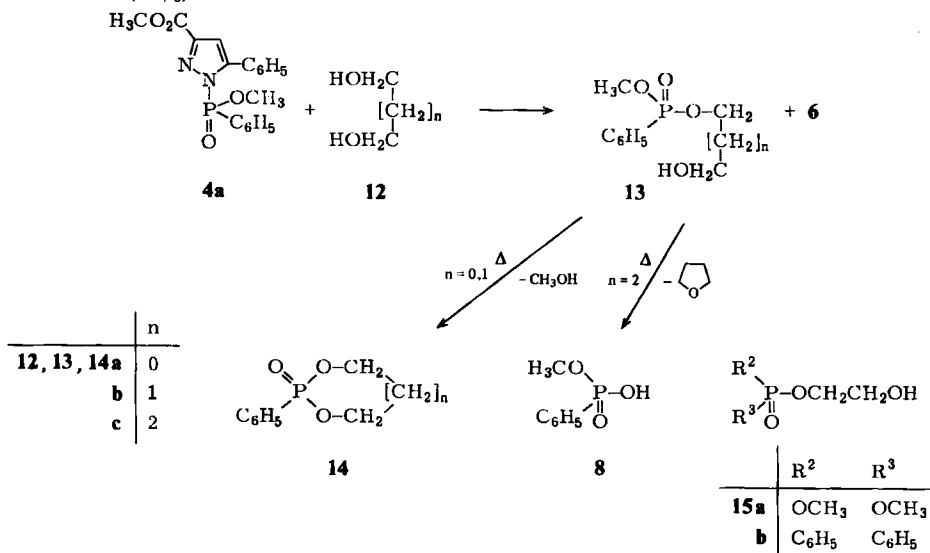
²⁰⁾ V. V. Moska, L. A. Bashirova und A. J. Razumov, Zh. Obshch. Khim. **41**, 2577 (1971) [C. A. **76**, 99763e (1972)].

²¹⁾ 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan, Produkt der Firma Merck, Darmstadt.

²²⁾ J. F. Allen, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3071 (1957).

schließen jeden Zweifel an der Konstitution der gemischten Phenylphosphonsäure-diester aus. Schwierigkeiten bei der destillativen Reinigung führten letztlich zur Aufklärung der Vorgänge bei der Thermolyse von **13a–c**, die entscheidend von der Kettenlänge abhängt.

So erhält man aus **13a** bei 180–185°C das bereits bekannte²³⁾ 1,3,2-Dioxaphospholan-2-oxid **14a** (84%).



Der homologe Phosphonsäureester **13b** liefert unter vergleichbaren Bedingungen bei wiederholter Destillation nur bescheidene Ausbeuten an 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid **14b**²³⁾. In beiden Versuchen läßt sich das bei der Cyclisierung abgespaltene Methanol spektroskopisch nachweisen.

Völlig anders dagegen spielt sich die Thermolyse von **13c** ab: Neben Tetrahydrofuran wird Phenylphosphonsäure-methylester (**8**) erhalten. Anzeichen für eine Siebenring-Bildung (**14**, $n = 2$ ²⁴⁾) wurden nicht entdeckt.

Ohne Komplikationen verläuft die Phosphorylierung von 1,2-Äthandiol (**12a**) mit **4f** und **g** zum Phosphorsäure- bzw. Phosphinsäurederivat **15a** bzw. **b** (56 bzw. 78%; OH-Banden bei 3400 bzw. 3390 cm^{-1} im IR-Spektrum). Beide Verbindungen sind bekannt^{25, 23)}.

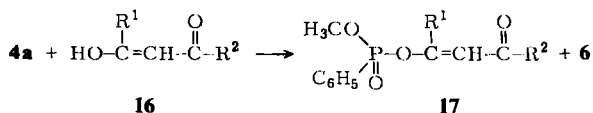
β -Oxo-enole

Enolisierte β -Dicarbonylverbindungen wie **16a–h** werden durch **4a** unter Umgehung einer *C*-Substitution ausschließlich am Sauerstoff phosphoryliert. Alle Enolester **17** stellen hydrolyseempfindliche Öle dar, die nur bei -20°C längere Zeit unzersetzt haltbar sind. In den IR-Spektren (Film) treten typische PO- und P–O–C-Absorptionen (1265 bis 1275 bzw. 1025–1055 cm^{-1}) neben CO- und C=C-Frequenzen auf.

²³⁾ R. S. Edmundson und J. O. Wrigley, *Tetrahedron* **23**, 283 (1967).

²⁴⁾ V. V. Kovshak, J. A. Gribova und M. A. Ardreeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1957**, 63 [C. A. **51**, 14662c (1957)].

²⁵⁾ E. Cherbuliez, H. Probst und J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1377 (1959).



16,17	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	ClH ₃	-CH ₂ -	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CH ₂ -C(CH ₂) ₅ -
R ²	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CH ₂ -C(CH ₂) ₅ -

Für alle Phosphorylenole ist das olefinische Proton kennzeichnend ($\tau = 2.99-4.71$ je nach Substitution und Konfiguration der Doppelbindung), das durch Phosphorkoppung bis zu 2.5 Hz aufgespalten ist.

Die cyclischen Phosphorylenole **17f-h** liegen in ihrer Konfiguration an der Kohlenstoff-Doppelbindung zwangsläufig fest. **17a-e** können als *Z/E*-Isomere auftreten; im Falle von **17b, d** und **e** ist noch zusätzliche Konstitutionsisomerie wegen der unsymmetrischen Substitution in der β -Dicarbonylverbindung denkbar, die aber nur bei **17e** gefunden wurde. Gemische geometrischer Isomeren wurden bei der Phosphorylierung von **16a, d** und **e** erhalten. Als Beispiel wurde das *Z/E*-Isomerengemisch von **17a** an einer Kieselgelsäule getrennt. Dem Isomeren mit dem größeren R_F -Wert wurde in Übereinstimmung mit Ergebnissen an *O*-acetylierten β -Diketonenolen²⁶⁾ die *Z*-Konfiguration zugewiesen. Diese Zuordnung wird durch die ¹H-NMR-Spektren beider Isomeren untermauert: Sowohl das Signal des olefin. Protons als auch das der olefin. Methylgruppe im *Z*-Isomeren ($\tau = 4.49$ bzw. 7.87) liegen plausiblerweise bei höherem Feld als die entsprechenden Signale des *E*-Isomeren ($\tau = 3.74$ bzw. 7.69).

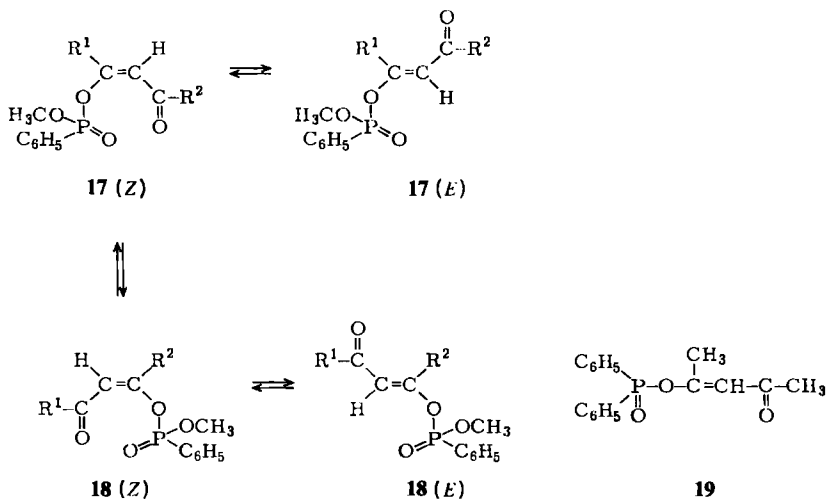
Auch das thermische Verhalten der beiden Isomeren ist im vollen Einklang mit der getroffenen Zuordnung. Unterwirft man das *Z*-Isomere der Kugelrohrdestillation bei 138°C/0.02 Torr, so führt dies unter teilweiser Konfigurationsumkehr zu einem *E/Z*-Isomerengemisch im Verhältnis 3 : 1. Das *E*-Isomere ist unter diesen Bedingungen konfigurationsstabil. Obiges 3 : 1-Gemisch entsteht auch, wenn man das bei der Phosphorylierung nach Chromatographieren erhaltene *E/Z*-Gemisch (Verhältnis 1 : 4.4) unter den gleichen Bedingungen destilliert²⁷⁾.

Es überrascht, daß das *Z*-Isomere von **17a** bis 160°C in [D₅]Benzonitril keine thermisch erlaubte sigmatrope [1,5]-Verschiebung der Methoxyphenylphosphoryl-Gruppe zum Carbonylsauerstoff eingeht unter der Bildung eines strukturegleichen phosphorylierten Enols (**17** (*Z*) \rightleftharpoons **18** (*Z*), R¹ = R² = CH₃). Die für diesen Prozeß erwartete Mittelung der chemischen Verschiebungen der CH₃-Gruppen des ursprünglichen β -Diketons bleibt aus. An deren Stelle tritt die bereits zuvor erwähnte *Z* \rightarrow *E*-Isomerisierung. Sigmatrope [1,5]-Verschiebungen von Acylgruppen im gleichen System sind ebenso bekannt²⁶⁾ wie die Fähigkeit von Phosphorylresten, solche Umlagerungen einzugehen (s. Abschnitt über *N*-Phosphorylpyrazole).

Die *Z/E*-Isomerengemische von **17d** und **e** wurden nicht aufgetrennt, wohl aber deren Zusammensetzung auf der Grundlage der für **17a** getroffenen Zuordnungen durch ¹H-

²⁶⁾ A. Mannschreck und H. Dvorak, Tetrahedron Lett. 1973, 547.

²⁷⁾ Thermische *Z/E*-Isomerisierungen an Thiophosphorylderivaten von β -Diketon-enolen sind bekannt: H. Kolind-Andersen und S. O. Lawesson, Acta Chem. Scand., Sect. B 29, 430 (1975).



(R^1 , R^2 siehe bei **16**, **17**)

NMR-Spektroskopie bestimmt. Im *Z/E*-System **17d** (3:1) ändert sich das Verhältnis der geometrischen Isomeren bei der Destillation (142°C/0.06 Torr) nicht. Bei **17e** besteht das Rohprodukt der Phosphorylierung überwiegend aus *Z*-Isomerem mit einem geringen *Z*-Isomerenanteil von **18e**. Erst nach der Kugelrohrdestillation findet man auch das *E*-Isomere von **17e**, und zwar als Hauptprodukt (**17e** (*E*): **17e** (*Z*): **18e** (*Z*) = 5.4: 2: 1). Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches zeigt eindeutig das Vorhandensein dreier verschiedener Individuen an (s. exp. Teil).

Den Phosphorylenolen **17b** und **c** kommt, auf der Tieffeldverschiebung des Signals des olefin. Protons basierend ($\tau = 3.03$ bzw. 2.99), *E*-Konfiguration zu. Das anstelle von **17b** denkbare Konstitutionsisomere **18b** mit gleicher Konfiguration an der Kohlenstoff-Doppelbindung scheidet aus, da die gefundene Signal-Aufspaltung der olefin. Methylgruppe nur durch Allylkopplung gemäß **17b** zustande kommen kann. Eine Kopplung des olefinischen Protons mit der Acetyl-Methylgruppe entsprechend **18b** trifft nicht zu, wie auch ein Vergleich mit entsprechenden Signalen in **17a** (s. exp. Teil) zeigt.

Die Phosphorylgruppen-Übertragung auf 2,4-Pentandion-Enol (**16a**) mit **4g** lehnt sich an die Reaktion mit **4a** an. Es wird ein kristallines *E/Z*-Gemisch von **19** gebildet, in dem allerdings das *E*-Isomere dominiert²⁸⁾. Eine entsprechende Umsetzung mit **4f** scheiterte an der Aufarbeitung, da der Enolester (**17a**, OCH_3 statt C_6H_5) leicht zersetzlich ist²⁹⁾.

U. F. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium. Herrn G. Haage danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren D. Frank und W. Welter für die Durchführung der Elementaranalysen.

²⁸⁾ Auch die Umsetzung von **16a** mit Diphenylphosphinsäurechlorid liefert ein *E/Z*-Isomeren-gemisch; A. Manschreck, Universität Regensburg, persönl. Mitteil. vom 13. 1. 1975.

²⁹⁾ A. N. Pudovik und L. G. Biktimirova, Zh. Obshch. Khim. **28**, 1496 (1958) [C. A. **53**, 216h (1959)].

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR-20 A. — NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard, falls keine anderen Angaben gemacht werden). — Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV). — Elementaranalysen: Verfahren von *Merz* und *Pfab*³⁰⁾. — Säulenchromatographische Trennungen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel Merck GF₂₅₄ mit den für die Säulentrennung angegebenen Fließmitteln kontrolliert.

5-Phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (**6**) wird in vielen Versuchen isoliert, farblose Kristalle, Schmp. 182–183°C (Lit.³²⁾ 181–182°C).

N-Phosphorylpyrazole

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N-Phosphorylpyrazole 4a–g: Zu der Lösung bzw. Suspension von 0.10 mol Diazoverbindung **2**³¹⁾ in 100 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß und bei magnetischem Rühren im Eis/Wasser-Bad innerhalb von 5 min 0.11 mol Acetylen **1**. Man rührt bis zum Verschwinden der Farbe von **2** (ca. 3–6 d), kühlt 2 h auf –70°C und läßt unter kräftigem Rühren Raumtemp. annehmen. Der Kristallbrei wird schnell abgesaugt, mehrmals mit wasserfreiem Äther digeriert und bei 20°C/0.01 Torr getrocknet. Die so erhaltenen Produkte sind analysenrein und zersetzen sich teilweise beim Versuch, sie umzukristallisieren.

1-(Methoxyphenylphosphoryl)-5-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (**4a**): Ausb. 31.5 g (88 %) farblose Kristalle vom Schmp. 90°C. — IR (KBr): 1745 (CO), 1595 (C=N), 1448 (P–Phenyl), 1280, 1250 (PO), 1045 cm⁻¹ (P–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.20 (d, ⁴J_{P,H} = 2.5 Hz, 4-H), 6.03 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃), 6.07 (s, CO₂CH₃).

C₁₈H₁₇N₂O₄P (356.3) Ber. C 60.68 H 4.81 N 7.86

Gef. C 60.6 H 4.86 N 7.21 Mol.-Masse 356 (MS)

1-(Methoxyphenylphosphoryl)-5-phenyl-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (**4b**): Ausb. 34.3 g (83 %) farblose Kristalle vom Schmp. 108–109°C. — IR (KBr): 1740, 1720 (CO), 1595 (C=N), 1445 (P–Phenyl), 1285, 1240 (PO), 1075, 1045 cm⁻¹ (P–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.02 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃), 6.03 (s, 3-CO₂CH₃), 6.37 (s, 4-CO₂CH₃).

C₂₀H₁₉N₂O₆P (414.4) Ber. C 57.97 H 4.62 N 6.76

Gef. C 58.5 H 4.58 N 6.54 Mol.-Masse 414 (MS)

1-(Methoxyphenylphosphoryl)-5-methyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (**4c**): Ausb. 26.8 g (91 %) farblose Kristalle vom Schmp. 76°C. — IR (KBr): 1730 (CO), 1595 (C=N), 1440 (P–Phenyl), 1270, 1240 (PO), 1045, 1020 cm⁻¹ (P–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.42 (m, mit J ≤ 0.1 Hz aufgespalten, 4-H), 6.03 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, POCH₃), 6.11 (s, CO₂CH₃), 7.45 (d, ⁴J_{H,H} ≤ 1.0 Hz, 5-CH₃).

C₁₃H₁₅N₂O₄P (294.3) Ber. C 53.07 H 5.14 N 9.52

Gef. C 52.8 H 5.15 N 9.40 Mol.-Masse 294 (MS)

1-(Methoxyphenylphosphoryl)-5-methyl-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (**4d**): Ausb. 30.7 g (87 %) farblose Kristalle vom Schmp. 44°C. — IR (KBr): 1740, 1725 (CO), 1595 (C=N), 1440 (P–Phenyl), 1275, 1230 (PO), 1040 cm⁻¹ (P–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.08 (d, ³J_{P,H} = 12.0 Hz, POCH₃), 6.13 (s, 3-CO₂CH₃), 6.22 (s, 4-CO₂CH₃), 7.28 (s, 5-CH₃).

C₁₅H₁₇N₂O₆P (352.3) Ber. C 51.13 H 4.86 N 7.95

Gef. C 50.9 H 4.81 N 7.66 Mol.-Masse 352 (MS)

³⁰⁾ W. Merz und W. Pfab, Mikrochem. J. **10**, 346 (1966).

³¹⁾ **2a**, **b**: Lit.¹⁵⁾; **2d**: H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972); **2e**: M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969).

³²⁾ K. v. Auwers und C. Mansolf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1730 (1927).

1-(Diphenylphosphoryl)-5-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4g): Ausb. 31.1 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 110–111°C. – IR (KBr): 1740 (CO), 1595 (C=N), 1445 (P–Phenyl), 1250, 1235 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.10 (d, ⁴J_{P,H} = 1.5 Hz, 4-H), 6.16 (s, CO₂CH₃).

C₂₃H₁₉N₂O₃P (402.4) Ber. C 68.65 H 4.76 N 6.96

Gef. C 68.0 H 4.69 N 6.93 Mol.-Masse 402 (MS)

5-(Methoxyphenylphosphoryl)-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (5): 5.0 g (26 mmol) **2c**¹⁵ und 2.5 g (30 mmol) **1a** in 40 ml wasserfreiem Äther werden 20 h unter Feuchtigkeitsausschluß magnetisch gerührt. Nach Absaugen und zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton erhält man 5.8 g (82%) **5** als farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°C. – IR (KBr): 3020 (NH, breit), 1730 (CO), 1595 (C=N), 1440 (P–Phenyl), 1220 (PO), 1055, 1015 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = –3.56 (s, NH), 2.82 (d, ³J_{P,H} = 1.5 Hz, 4-H), 6.08 (s, CO₂CH₃), 6.21 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃).

C₁₂H₁₃N₂O₄P (280.2) Ber. C 51.44 H 4.68 N 10.00

Gef. C 51.1 H 4.65 N 9.70 Mol.-Masse 280 (MS)

Phosphorylierung einwertiger Alkohole

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Ester 7b–d und g: Die Lösung von 20 mmol **4a** bzw. **g** in 5 ml des betreffenden Alkohols/50 ml wasserfreiem Acetonitril wird bei Feuchtigkeitsausschluß solange unter Rückfluß erhitzt, bis eine entnommene Probe im ¹H-NMR-Spektrum kein heteroaromatisches CH-Signal mehr zeigt (**7b**: 30 h, **7c**: 12 h, **7d**: 12 h, **7g**: 30 h). Nach Kühlen bei 0°C wird ausgefälltes **6** abgesaugt (2.8–3.6 g, 69–89%). Das Filtrat wird bei 30°C/12 Torr eingedampft, in 20 ml Äther aufgenommen und an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 3000 ml Äther chromatographiert. Eindampfen des Eluates bei 25°C/12 Torr liefert dünn-schichtchromatographisch bereits weitgehend einheitliche Produkte, deren weitere Reinigung, wie im Einzelfall beschrieben, erfolgt.

Phenylphosphonsäure-isopropylester-methylester (7b): Man entfernt restliches 2-Propanol bei 25°C/0.1 Torr, wobei 2.9 g (68%) farbloses Öl verbleiben, die sich im Kugelrohr bei 95°C (Ofentemp.)/0.15 Torr destillieren lassen. – IR (Film): 1600 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1260 (PO), 1055, 1000 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.26 (dh, ³J_{P,H} = 7.5, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, CH-Isopropyl), 6.30 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, CO₂CH₃), 8.61, 8.72 (jeweils d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, CH₃-Isopropyl).

C₁₀H₁₅O₃P (214.2) Ber. C 56.07 H 7.06

Gef. C 55.9 H 7.24 Mol.-Masse 214 (MS)

Phenylphosphonsäure-allylester-methylester (7c): Man entfernt restlichen Allylalkohol bei 25°C/0.1 Torr und destilliert im Kugelrohr bei 105°C (Ofentemp.)/0.03 Torr. Ausb. 3.0 g (71%) farbloses Öl. – IR (Film): 1600 (C=C), 1450 (P–Phenyl), 1265 (PO), 1060, 1035 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.72–4.37 (m, CH-olefin.), 4.50–4.97 (m, CH₂-olefin.), 5.30–5.60 (m, OCH₂), 6.28 (s, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, OCH₃).

C₁₀H₁₃O₃P (212.2) Ber. C 56.61 H 6.17

Gef. C 56.6 H 6.23 Mol.-Masse 212 (MS)

Phenylphosphonsäure-methylester-(2-methylallylester) (7d): Man entfernt restlichen 2-Methylallylalkohol bei 25°C/0.1 Torr und destilliert im Kugelrohr bei 120°C (Ofentemp.)/0.03 Torr. Ausb. 3.4 g (75%) farbloses Öl. – IR (Film): 1600 (C=C), 1450 (P–Phenyl), 1265 (PO), 1020 cm⁻¹ (breit, P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.88–5.17 (m, CH₂-olefin.), 5.53 (d, ³J_{P,H} = 8.0 Hz, OCH₂), 6.25 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, OCH₃), 8.25 (m, CH₃-Allyl).

C₁₁H₁₅O₃P (226.2) Ber. C 58.41 H 6.68

Gef. C 58.2 H 6.72 Mol.-Masse 226 (MS)

Diphenylphosphinsäure-isopropylester (7g): Man entfernt restliches 2-Propanol bei 25°C/0.1 Torr und destilliert im Kugelrohr bei 198°C (Ofentemp.)/0.5 Torr. Ausb. 4.3 g (83%) Öl, das beim Abkühlen kristallisiert. Aus Benzol/Petroläther (35–75°C) (1:3) farblose Kristalle vom Schmp. 96–97°C (Lit.³³⁾ 97–99°C). – IR (KBr): 1600 (C=C), 1450 (P–Phenyl), 1230 (PO), 1015, 1000 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.32 (dh, ³J_{P,H} = 8.5, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, CH-Isopropyl), 8.67 (d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, CH₃).

Phenylphosphonsäure-äthylester-methylester (7a): Man beläßt 7.1 g **4a** in 50 ml wasserfreiem Äthanol 1 h im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. und saugt das ausgefallene **6** (3.9 g, 97%) ab. Das Filtrat wird bei 30°C/12 Torr eingedampft, das verbleibende Öl an 40 g Kieselgel Merck (0.05–0.2 mm, Säule 50 cm × 1.5 cm) mit 1500 ml Äther chromatographiert und anschließend im Kugelrohr bei 95°C (Ofentemp.)/0.2 Torr destilliert. Ausb. 3.3 g (83%) farbloses Öl. – IR (Film): 1595 (C=C), 1440 (P–Phenyl), 1255 (PO), 1055, 1030 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.85 (dq, ³J_{P,H} = 8.0, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₂), 6.28 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, CO₂CH₃), 8.69 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃-Äthyl).

C₉H₁₃O₃P (200.2) Ber. C 54.00 H 6.55
Gef. C 53.6 H 6.62 Mol.-Masse 200 (MS)

Phenylphosphonsäure-methylester-2-propinylester (7e): 7.1 g (20 mmol) **4a** in 5 ml 2-Propinol/40 ml wasserfreiem Acetonitril werden bei Feuchtigkeitsschluß 40 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 h Kühlen auf –20°C erhält man 3.7 g (92%) farbloses **6**. Man dampft das Filtrat bei 30°C/12 Torr ein und chromatographiert den öligen Rückstand an 100 g Aktivkohle Merck (0.5 bis 0.75 mm, Säule 50 cm × 2 cm) mit 2500 ml Essigsäure-äthylester. Kugelrohrdestillation bei 130°C (Ofentemp.)/0.4 Torr liefert 3.4 g (81%) blaßgelbes, öliges **7e**. – IR (Film): 2140 (C≡C), 1445 (P–Phenyl), 1260 (PO), 1060, 1035 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.34 (dd, ³J_{P,H} = 10.0, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, CH₂), 6.26 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, OCH₃), 7.40 (t, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, weitere Aufspaltung mit J ≤ 0.1 Hz, ≡CH).

C₁₀H₁₁O₃P (210.2) Ber. C 57.15 H 5.28
Gef. C 57.1 H 5.23 Mol.-Masse 210 (MS)

Phosphorsäure-isopropylester-dimethylester (7f): Man beläßt 6.2 g **4f** in 50 ml wasserfreiem 2-Propanol 12 h bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben und saugt das ausgefallene **6** (3.4 g, 84%) ab. Das nach Eindampfen des Filtrats bei 30°C/12 Torr verbleibende hellgelbe Öl wird an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 2500 ml Äther chromatographiert und anschließend im Kugelrohr bei 90°C (Ofentemp.)/0.06 Torr destilliert. Ausb. 2.6 g (77%) farbloses **7f**. – IR (Film): 1290, 1270 (PO), 1050, 1015 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.38 (dh, ³J_{P,H} = 6.9, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, CH-Isopropyl), 6.28 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, CO₂CH₃), 8.68 (dd, ³J_{H,H} = 6.3, ⁴J_{P,H} = 0.7 Hz, CH₃-Isopropyl).

C₅H₁₃O₄P (168.1) Ber. C 35.72 H 7.79
Gef. C 36.2 H 7.79 Mol.-Masse 168 (MS, bei 18 eV)

Umsetzung von 4a mit tert-Butylalkohol: 10.7 g (30 mmol) **4a** in 3 ml tert-Butylalkohol/40 ml wasserfreiem Acetonitril werden 12 h unter Rückfluß erhitzt, wobei der Kühler mit einer durch flüssigen Stickstoff gekühlten Kühlfalle verbunden ist. Man läßt Raumtemp. annehmen und saugt das ausgeschiedene **6** (4.8 g, 79%) ab. Das Filtrat wird bei 30°C/12 Torr eingedampft, der Rückstand in 50 ml Chloroform aufgenommen, dreimal mit je 50 ml 5proz. wäbr. Kaliumhydroxid extrahiert und der vereinigte Alkaliextrakt unter Eiskühlen mit 6 N HCl angesäuert. Das abgeschiedene Öl wird mit 50 ml Chloroform aufgenommen, die wäbr. Phase noch zweimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die vereinigte Chloroformphase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindamp-

³³⁾ K. D. Berlin und T. H. Austin, J. Org. Chem. 30, 1267 (1965).

fen bei 20°C/12 Torr verbleiben 3.0 g nur leicht verunreinigter Phenylphosphonsäure-methylester (**8**), der durch Umfällen aus wäbr. Ammoniak mit Salzsäure wie zuvor beschrieben gereinigt wurde. Ausb. 2.4 g (47%) blaßgelbes Öl, das zur Elementaranalyse in das Dicyclohexylammoniumsalz umgewandelt wurde (s. unten). – IR (Film): 2600, 2280, 1660 (breit, P–OH), 1440 (P–Phenyl), 1180 (PO), 1050, 990 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = –2.68 (s, breit, POH), 6.35 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, CH₃).

Phenylphosphonsäure-methylester (8), Dicyclohexylammonium-Salz: 1.0 g (5.8 mmol) **8** (vorstehend) und 1.2 g (6.5 mmol) Dicyclohexylamin werden in 10 ml wasserfreiem Benzol 30 min unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Absaugen und zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan liefert 1.7 g (83%) farbloses Ammoniumsalz vom Schmp. 132°C. – IR (KBr): 2540, 2470

(>P(O)O[⊖]H₂N[⊕]), 1620 (C=C), 1440 (P–Phenyl), 1200 (PO), 1065, 1050 cm⁻¹ (P–O–C).

[C₁₂H₂₄N]C₇H₈O₃P (353.4) Ber. C 64.57 H 9.12 N 3.96 Gef. C 64.8 H 9.11 N 4.00

1,2-Dibrom-2-methylpropan: Der Kühlfalleninhalt aus der Umsetzung von **4a** mit *tert*-Butylalkohol wird in eine auf –10°C gekühlte Lösung von 4.8 g (30 mmol) Brom in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff umkondensiert und 30 min gerührt. Überschüssiges Brom wird durch zweimaliges Schütteln mit 100 ml 10proz. wäbr. Natriumsulfatlösung reduziert, die organische Phase mit je 100 ml Wasser bzw. gesättigter wäbr. Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Eindampfen bei 30°C/12 Torr und Kugelrohrdestillation bei 155–160°C (Ofentemp.) unter Normaldruck liefert 2.2 g (34%) farblose, ölige Dibromverbindung, deren ¹H-NMR-Spektrum mit dem einer authent. Probe³⁴⁾ übereinstimmt.

Phenylphosphonsäure-methylester-(2,2,2-trichlor-1-methoxyäthylester) (9, Diastereomeregemisch): 10.7 g (30 mmol) **4a** und 5.4 g (30 mmol) Trichloracetaldehyd-monomethylacetal³⁵⁾ in 150 ml wasserfreiem Äther werden mit 3.0 g (30 mmol) Triäthylamin 10 h unter Feuchtigkeits-schluß bei Raumtemp. gerührt. Nach Dekantieren vom entstandenen Harz engt man die Lösung bei 20°C/12 Torr aufca. 10 ml ein und chromatographiert an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 3000 ml Äther. Nach Eindampfen bei 20°C/12 Torr destilliert man rasch im Kugelrohr bei 145–150°C (Ofentemp.)/0.07 Torr, um Zersetzung zu vermeiden. Ausb. 6.7 g (67%) blaßgelbes Öl. – IR (Film): 1600 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1260 (PO), 1060, 990 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.42 (d, ³J_{P,H} = 6.5 Hz, CH-*tert*), 6.12 (s, OCH₃), 6.19 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃) [Diastereomeres A]; τ = 4.35 (d, ³J_{P,H} = 6.5 Hz, CH-*tert*), 6.17 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃), 6.46 (s, OCH₃) [Diastereomeres B]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, Trimethylphosphit als innerer Standard): δ = –22.6 bzw. –21.2 ppm [Diastereomeres A bzw. B], Verhältnis A : B ≈ 1 : 1.4.

C₁₀H₁₂Cl₃O₄P (333.5) Ber. C 36.01 H 3.62 Gef. C 35.6 H 3.63

Thermolyse von 9 (Diastereomeregemisch): 0.50 g (1.5 mmol) **9** werden in einer Mikrodestilla-tionsapparatur 12 h auf 180°C erhitzt, wobei 80 mg (36%) Trichloracetaldehyd in der eis-gekühlten Vorlage kondensieren (IR-Vergleich mit einer authent. Probe³⁶⁾). Kugelrohrdestillation des Rückstandes liefert 160 mg (57%) farblosen Phenylphosphonsäure-dimethylester (**11**) vom Sdp. 100°C (Ofentemp.)/0.1 Torr. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit einer authent. Probe³⁷⁾.

O-(Methoxyphenylphosphoryl)acetoxim (10): 10.7 g (30 mmol) **4a** und 2.2 g (30 mmol) Acetonoxim³⁸⁾ werden in 100 ml wasserfreiem Acetonitril 5 h unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt.

³⁴⁾ Varian Associates, NMR Spectra Catalog, Palo Alto/USA, Spektrum Nr. 412.

³⁵⁾ O. Jacobsen, Liebigs Ann. Chem. 157, 244 (1871).

³⁶⁾ Käufliches Produkt der Firma Aldrich.

³⁷⁾ A. Michaelis und F. Kammerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8, 1306 (1875).

³⁸⁾ V. Meyer und A. Janny, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1324 (1882).

Nach 12 h Kühlen bei -20°C erhält man 5.2 g (86%) Pyrazol 6. Der nach Eindampfen des Filtrats erhaltene ölige Rückstand wird an 100 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm \times 2 cm) mit 3000 ml Äther chromatographiert, und das so erhaltene 10 bei 140°C (Ofentemp.)/0.06 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausb. 3.6 g (53%) farbloses Öl. – IR (Film): 1650 (C=N), 1595 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1265 (PO), 1050 cm^{-1} (P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.15$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, OCH_3), 8.04 (s, $\text{CH}_3\text{-Z}$), 8.09 (s, $\text{CH}_3\text{-E}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{P}$ (227.2) Ber. C 52.87 H 6.21 N 6.17

Gef. C 52.5 H 6.42 N 6.39 Mol.-Masse 227 (MS)

Phosphorylierung zweiwertiger Alkohole

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Ester 13a–c: 7.1 g 4a in 30 ml Alkandiol werden unter Feuchtigkeitsausschluß 12 h auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen setzt man 50 ml Essigsäure-äthylester zu und saugt das ausgefallene 6 (3.6–3.9 g, 89–97%) ab. Das Filtrat wird an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm \times 3 cm) mit 2500 ml Essigsäure-äthylester chromatographiert. Nach Eindampfen bei $30^{\circ}\text{C}/12$ Torr wird überschüssiges Alkandiol bei $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$ (Ofentemp.)/0.01 Torr im Kugelrohr entfernt, wobei die nicht ohne Zersetzung destillierbaren Ester analysenrein zurückbleiben.

Phenylphosphonsäure-(2-hydroxyäthylester)-methylester (13a): Ausb. 3.3 g (76%) farbloses Öl. – IR (Film): 3380 (OH, breit), 1590 (C=C), 1435 (P–Phenyl), 1245 (PO), 1025 cm^{-1} (P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.58\text{--}6.54$ (m, CH_2), 5.86 (s, OH), 6.26 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, OCH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{P}$ (216.2) Ber. C 50.01 H 6.06

Gef. C 50.0 H 5.92 Mol.-Masse 216 (MS)

Phenylphosphonsäure-(3-hydroxypropylester)-methylester (13b): Ausb. 3.8 g (83%) farbloses Öl. – IR (Film): 3400 (OH, breit), 1595 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1245 (PO), 1060, 1030 cm^{-1} (P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.80$ (dt, $^3J_{\text{P,H}} = 8.0$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, POCH_2), 6.20 (s, breit, OH), 6.29 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, OCH_3), 6.30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, HOCH_2), 8.11 (Quintett, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, CCH_2C).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ (230.2) Ber. C 52.18 H 6.57

Gef. C 52.0 H 6.48 Mol.-Masse 230 (MS)

Phenylphosphonsäure-(4-hydroxybutylester)-methylester (13c): Ausb. 3.9 g (80%) farbloses Öl. – IR (Film): 3410 (OH, breit), 1600 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1250 (PO), 1060, 1030 cm^{-1} (P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.44$ (s, breit, OH), 5.92 (dt, $^3J_{\text{P,H}} = 7.0$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, POCH_2), 6.18–6.57 (m, HOCH_2), 6.40 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, OCH_3), 7.97–8.64 (m, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ (244.2) Ber. C 54.10 H 7.01

Gef. C 54.0 H 6.90 Mol.-Masse 244 (MS)

Phosphorsäure-(2-hydroxyäthylester)-dimethylester (15a): 12.4 g (40 mmol) 4f^{14} und 2.8 g (45 mmol) Äthylenglycol in 50 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Feuchtigkeitsausschluß 40 h auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird ausgefallenes 6 (6.4 g, 79%) abgesaugt. Das Filtrat wird bei $30^{\circ}\text{C}/12$ Torr eingedampft und an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm \times 3 cm) mit 2500 ml Essigsäure-äthylester chromatographiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Entfernen des überschüssigen Äthylenglycols bei $50^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr sowie anschließender Kugelrohrdestillation erhält man 3.8 g (56%) farbloses 15a vom Sdp. $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$ (Ofentemp.)/0.06 Torr (Lit.²⁵) $93\text{--}95^{\circ}\text{C}/1$ Torr). – IR (Film): 3400 (breit, OH), 1270 (PO), 1030 cm^{-1} (breit, P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.73$ (s, breit, OH), 5.68–6.40 (m, CH_2CH_2), 6.24 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, OCH_3).

Diphenylphosphinsäure-2-hydroxyäthylester (15b): Nach der für 13a–c gegebenen allgemeinen Vorschrift erhält man 4.1 g (78%) 15b. Aus Benzol/Petroläther ($35\text{--}75^{\circ}\text{C}$) (1:3) farblose Kri-

stalle vom Schmp. 101–102°C (Lit.²³) 103.5°C). – IR (KBr): 3390 (OH, breit), 1600 (C=C), 1450 (P–Phenyl), 1210 (PO), 1035 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.50–6.25 (m, CH₂CH₂), 5.65 (s, breit, OH).

2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan-2-oxid (14a): 1.0 g (4.6 mmol) **13a** werden bei 180–185°C (Ofentemp.)/0.1 Torr dreimal im Kugelrohr destilliert; das abgespaltene Methanol wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert und durch ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert. In der Vorlage erhält man 0.71 g (84%) öliges, DC-einheitliches **14a** (Fließmittel: Essigsäure-äthylester), das alsbald erstarrt. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit einer authent. Probe²³).

2-Phenyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid (14b): 1.0 g (4.4 mmol) **13b** werden bei 180–190°C (Ofentemp.)/0.1 Torr sechzehnmal im Kugelrohr destilliert³⁹); das abgespaltene Methanol wird wie vorstehend isoliert und identifiziert. In der Vorlage erhält man 0.14 g (16%) öliges, DC-einheitliches **14b** (Fließmittel: Essigsäure-äthylester), das alsbald erstarrt. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit einer authent. Probe²³).

Thermolyse von 13c: 1.0 g (4.1 mmol) **13c** werden im Kugelrohr bei Normaldruck langsam auf 170°C erhitzt und 20 min bei dieser Temperatur belassen. In der mit CO₂/Methanol gekühlten Vorlage kondensieren 0.18 g (61%) Tetrahydrofuran, die durch Sdp.-Vergleich und ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert wurden. Der Destillationsrückstand besteht, wie IR- und ¹H-NMR-Spektrum zeigen, aus leicht verunreinigtem **8**, das als Dicyclohexylammoniumsalz (s. oben) isoliert und identifiziert wurde. Ausb. 1.2 g (83%, bezogen auf **13c**) farblose Kristalle vom Schmp. 131°C.

Phosphorylierung von β-Oxo-enolen

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Phosphorylenole 17a–c: Die Lösung von 10.7 g (30 mmol) **4a** und 33 mmol β-Diketon **16a–c** in 100 ml wasserfreiem Acetonitril wird mit 3.0 g (30 mmol) Triäthylamin unter Feuchtigkeitsschluss bei Raumtemp. gerührt, bis sich ¹H-NMR-spektroskopisch kein **4a** mehr nachweisen läßt (ca. 20 h). Die Aufarbeitung erfolgt individuell.

Phenylphosphonsäure-methylester-(1-methyl-3-oxo-1-butenylester) (17a, Z/E-Isomere): Man saugt das ausgefallene **6** (5.3 g, 88%) ab, dampft das Filtrat bei 30°C/12 Torr ein und chromatographiert den Rückstand an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 2800 ml Äther. Nach Eindampfen und Entfernen von nicht umgesetztem 2,4-Pentandion bei 20°C/0.1 Torr erhält man ein öliges Z/E-Isomergemisch, das an 95 g Kieselgel Woelm (0.05 bis 0.2 mm, Säule 80 cm × 2 cm) mit 4000 ml Äther getrennt wurde, wobei man nacheinander erhält:

a) 1.6 g (24%) **17a**, Z-Isomeres als farbloses Öl, das bei –20°C nur einige Tage ohne Isomerisierung haltbar ist. – IR (Film): 1705 (CO), 1620 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1275 (PO), 1050, 1030 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.49 (m, Aufspaltung mit J ≈ 0.1 Hz, CH-olefin.), 6.15 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, OCH₃), 7.81 (s, CH₃CO), 7.87 (dd, ⁴J_{P,H} = 1.4, ⁴J_{H,H} = 0.8 Hz, CH₃).

C₁₂H₁₅O₄P (254.2) Ber. C 56.70 H 5.95
Gef. C 55.5 H 6.06 Mol.-Masse 254 (MS)

b) 0.70 g (9%) **17a**, E-Isomeres als farbloses Öl, das auch bei 20°C einige Wochen ohne Isomerisierung haltbar ist. – IR (Film): 1705 (CO), 1625 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1275 (PO), 1055, 1035 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.74 (m, Aufspaltung J ≤ 0.2 Hz, CH-olefin.), 6.16 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.69 (d, ⁴J_{H,H} ≤ 0.8 Hz, CH₃), 7.87 (s, CH₃CO).

C₁₂H₁₅O₄P (254.2) Ber. C 56.70 H 5.95
Gef. C 56.0 H 6.02 Mol.-Masse 254 (MS)

³⁹) Beläßt man **13b** ohne Vakuum bei 180–190°C, so tritt nach einigen Stunden völlige Verharzung ein.

Destilliert man das nach Chromatographie an Aktivkohle erhaltene Isomerengemisch im Kugelrohr bei 138°C (Ofentemp.)/0.02 Torr, so verschiebt sich das *E/Z*-Verhältnis von 1:4.4 zu 3:1 nach der Destillation. Das Gemisch liefert eine korrekte Analyse. Analog verhält sich das *Z*-Isomere.

Phenylphosphonsäure-methylester-(1-methyl-3-oxo-3-phenyl-1-propenylester) (**17b**, *E*-Isomeres): Man saugt das ausgefallene **6** (2.4 g, 40%) ab, dampft das Filtrat bei 30°C/12 Torr ein und chromatographiert den Rückstand an 130 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm, Säule 100 cm × 2 cm) zunächst mit 4000 ml Benzol zur Abtrennung von nicht umgesetztem **16b** (1.0 g). Anschließendes Eluieren mit 2500 ml Benzol/Äther (8:2) liefert nacheinander:

a) 3.3 g **6**. Gesamtausbe. 5.7 g (94%).

b) 3.6 g (43%, bez. auf umgesetztes **16b**) **17b** als blaßgelbes, nicht destillierbares Öl, das auch bei –20°C nur einige Wochen haltbar ist. – IR (Film): 1670 (CO), 1610 (C=C), 1442 (P–Phenyl), 1265 (PO), 1050, 1030 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.03 (m, *J* ≤ 1.0 Hz, CH-olefin.), 6.12 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, OCH₃), 7.58 (d, *J* ≤ 1.0 Hz, CH₃).

C₁₇H₁₇O₄P (316.3) Ber. C 64.56 H 5.42

Gef. C 64.1 H 5.39 Mol.-Masse 316 (MS)

Phenylphosphonsäure-methylester-(3-oxo-1,3-diphenyl-1-propenylester) (**17c**, *E*-Isomeres): Man dampft die Lösung bei 30°C/12 Torr ein und chromatographiert den Rückstand an 270 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm, Säule 150 cm × 3 cm) zunächst mit 3000 ml Benzol zur Abtrennung von nicht umgesetztem **16c** (4.1 g). Anschließendes Eluieren mit 3200 ml Benzol/Äther (8:2) liefert nacheinander:

a) 5.8 g (95%) **6**.

b) 2.6 g (47%, bez. auf umgesetztes **16c**) **17c** als blaßgelbes, nicht destillierbares Öl, das auch bei –20°C nur einige Wochen haltbar ist. – IR (Film): 1680 (CO), 1605 (C=C), 1450 (P–Phenyl), 1275 (PO), 1050, 1040, 1025 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.99 (d, ⁴J_{P,H} = 2.5 Hz, CH-olefin.), 6.15 (d, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, CH₃).

C₂₂H₁₉O₄P (378.4) Ber. C 69.84 H 5.06

Gef. C 69.8 H 5.11 Mol.-Masse 378 (MS)

3-(Methoxyphenylphosphoryloxy)-2-butensäure-äthylester (**17d**, *Z/E*-Isomere): 10.7 g (30 mmol) **4a** und 4.3 g (33 mmol) **16d** in 200 ml Hexan werden unter Feuchtigkeitsausschluß zum Rückfluß erhitzt, bis ¹H-NMR-spektroskopisch kein **4a** mehr nachweisbar ist (ca. 6 d). Man dekantiert und verreibt das zurückbleibende Harz mit 100 ml Äther, wobei **6** auskristallisiert (3.9 g, 64%). Äther- und Hexanlösung werden vereinigt, bei 20°C/12 Torr eingedampft und der Rückstand an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 4000 ml Äther chromatographiert. Das so erhaltene blaßgelbe Öl wird im Kugelrohr destilliert, wobei man 4.8 g (56%) farbloses **17d** (*Z/E*-Isomerengemisch) vom Sdp. 142°C (Ofentemp.)/0.06 Torr erhält (Lit.⁴⁰) 162–174°C/1 Torr). – IR (Film): 1725 (CO), 1665 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1270 (PO), 1055, 1030 cm⁻¹ (P–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): *E*-Isomeres: τ = 4.18 (m, *J* ≤ 1.0 Hz, CH-olefin.), 5.87 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, OCH₂), 6.14 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃), 7.62 (s, CH₃), 8.77 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃-Carbonester); *Z*-Isomeres: τ = 4.71 (m, *J* ≈ 1.0 Hz, CH-olefin.), 5.87 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, OCH₂), 6.11 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, POCH₃), 7.88 (dd, ⁴J_{H,H} ≈ 1.3, ⁴J_{P,H} ≈ 1.3 Hz, CH₃), 8.77 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃-Carbonester); *E/Z*-Verhältnis = 1:3.

C₁₃H₁₇O₅P (284.3) Ber. C 54.93 H 6.03

Gef. C 54.7 H 6.19 Mol.-Masse 284 (MS)

⁴⁰) Shell Development Co (Erf. R. R. Whetstone, W. J. Raab und W. E. Hall), US-Pat. 2867646 (6. 1. 1959) [C. A. 53, 12237i (1959)].

Phenylphosphonsäure-methylester-(1,4,4-trimethyl-3-oxo-1-pentenylester) (**17e**, *E/Z*-Isomere) sowie *Phenylphosphonsäure-methylester-(1-tert-butyl-3-oxo-1-butenylester)* (**18e**, *Z*-Isomeres): 4.3 g (30 mmol) **16e**⁴¹⁾ werden mit 10.7 g (30 mmol) **4a** wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet, wobei man 4.6 g (76%) farbloses **6** sowie 2.9 g (33%) öliges **17e(E,Z)/18e(Z)**-Isomerengemisch vom Sdp. 128°C (Ofentemp.)/0.06 Torr (Kugelrohrdestillation) erhält. — IR (Film): 1715, 1695 (CO), 1620 (C=C), 1445 (P—Phenyl), 1270 (PO), 1050, 1030 cm⁻¹ (P—O—C). — ¹H-NMR (CDCl₃), **17e**, *E*-Isomeres: τ = 3.57 (m, *J* = 1.0 Hz, CH-olefin.), 6.14 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.70 (d, *J* = 1.0 Hz, CH₃C=), 8.95 (s, CH₃); **17e**, *Z*-Isomeres: τ = 4.15 (m, *J* = 1.0 Hz, CH-olefin.), 6.11 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.87 (m, *J* = 0.5 Hz, CH₃C=), 8.89 (s, CH₃); **18e**, *Z*-Isomeres: τ = 4.72 (m, *J* = 0.5 Hz, CH-olefin.), weitere Signale sind wegen Überlagerung durch die **17e**-Isomeren nicht zu ermitteln. Isomerenverhältnis **17e(E)/17e(Z)/18e(Z)** = 5.4:2.0:1.0. — ³¹P-NMR (Benzol, Trimethylphosphit als innerer Standard): δ = -16.6, -16.2 bzw. -15.8 ppm.

C₁₅H₂₁O₄P (296.3) Ber. C 60.80 H 7.14

Gef. C 61.2 H 7.23 Mol.-Masse 296 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Phosphorylenole 17f–h: 7.1 g (20 mmol) **4a** und 20 mmol β-Diketon **16f**⁴²⁾, **g**⁴³⁾ bzw. **h**⁴⁴⁾ in 50 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Feuchtigkeitsausschluß 14 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt 6 h bei -20°C und saugt das ausgefallene **6** (3.8–3.9 g, 95–97%) ab. Das Filtrat wird bei 30°C/12 Torr eingedampft, der ölige Rückstand an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 3000 ml Äther chromatographiert und das nach erneutem Eindampfen verbleibende Öl im Kugelrohr destilliert.

Phenylphosphonsäure-methylester-(3-oxo-1-cyclohexenylester) (**17f**): Ausb. 2.4 g (45%) farbloses Öl, Sdp. 155°C (Ofentemp.)/0.06 Torr. — IR (Film): 1675 (CO), 1630 (C=C), 1448 (P—Phenyl), 1275 (PO), 1050 cm⁻¹ (P—O—C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.11 (m, *J* = 1.3 Hz, CH-olefin.), 6.15 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, CH₃), 7.80–8.25 (m, CH₂).

C₁₃H₁₅O₄P (266.2) Ber. C 58.65 H 5.68

Gef. C 58.3 H 5.67 Mol.-Masse 266 (MS)

Phenylphosphonsäure-(5,5-dimethyl-3-oxo-1-cyclohexenylester)-methylester (**17g**): Ausb. 3.7 g (63%) farbloses Öl vom Sdp. 150°C (Ofentemp.)/0.01 Torr. — IR (Film): 1675 (CO), 1630 (C=C), 1445 (P—Phenyl), 1275 (PO), 1045 cm⁻¹ (P—O—C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.04 (m, *J* = 1.3 Hz, CH-olefin.), 6.13 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.58 (dd, ⁴J_{P,H} = 1.3, ⁴J_{2,6} = 1.3 Hz, CH₂-6), 7.82 (s, CH₂-4), 8.95 (s, CH₃-Cyclohexen).

C₁₅H₁₉O₄P (294.3) Ber. C 61.22 H 6.51

Gef. C 61.0 H 6.56 Mol.-Masse 294 (MS)

Phenylphosphonsäure-methylester-(4-oxospiro[5.5]undec-2-en-2-ylester) (**17h**): Ausb. 4.3 g (64%) farbloses Öl vom Sdp. 168°C (Ofentemp.)/0.02 Torr. — IR (Film): 1670 (CO), 1630 (C=C), 1445 (P—Phenyl), 1275 (PO), 1045 cm⁻¹ (P—O—C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.15 (dt, ⁴J_{P,H} = 1.5, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, CH-olefin.), 6.14 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, OCH₃), 7.53 (dd, ⁴J_{P,H} ≈ 1.0, ⁴J_{3,1} ≈ 1.0 Hz, CH₂-1), 7.74 (s, CH₂-5), 8.59 (m, CH₂-7 bis -11).

C₁₈H₂₃O₄P (334.4) Ber. C 64.66 H 6.93 Gef. C 64.4 H 6.85

Diphenylphosphinsäure-(1-methyl-3-oxo-1-butenylester) (**19**, *E/Z*-Isomere): 3.5 g (35 mmol) **16a**, 21.1 g (30 mmol) **4g** und 1.0 ml Triäthylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril werden 10 h unter

⁴¹⁾ G. Morgan und H. Drew, J. Chem. Soc. 121, 937 (1922).

⁴²⁾ R. B. Thompson, Org. Synth. 27, 21 (1947).

⁴³⁾ R. L. Shriner und H. R. Todd, Org. Synth., Coll. Vol. 11, 200 (1943).

⁴⁴⁾ B. Eistert und W. Reiss, Chem. Ber. 87, 92 (1954).

Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Absaugen liefert 3.6 g (59%) **6**. Nach Eindampfen des Filtrats bei 30°C/12 Torr verbleibt ein gelbes Öl, das an 150 g Aktivkohle Merck (0.5–0.75 mm, Säule 50 cm × 3 cm) mit 2500 ml Äther chromatographiert wird. Entfernen des Äthers bei 20°C/12 Torr liefert öliges **19** als *E/Z*-Isomerengemisch, das nach einigen Tagen bei Raumtemp. erstarrt und aus Äther/Hexan (1:3) umkristallisiert wird. Ausb. 4.2 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 74–77°C. — IR (KBr): 1700 (CO), 1615 (C=C), 1445 (P–Phenyl), 1245 (PO), 1035 cm⁻¹ (P–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃), *Z*-Isomeres: τ = 4.49 (s, breit, CH-olefin.), 7.85 (s, COCH₃), 7.86 bis 8.01 (m, CH₃); *E*-Isomeres: τ = 3.67 (s, breit, CH-olefin.), 7.66 (d, ⁴J_{P,H} = 1.0 Hz, CH₃), 7.92 (s, COCH₃); *E/Z*-Verhältnis = 3.7:1.

C₁₇H₁₇O₃P (300.3) Ber. C 67.99 H 5.70

Gef. C 67.6 H 5.76 Mol.-Masse 300 (MS)

[107/76]