

Neuartige synthetische Aspekte der Phosphonat-Phosphat-Umlagerung, 1¹⁾ Ein allgemeiner Zugang zu 1,2-Propadienylphosphaten

Friedrich Hammerschmidt, Elisabeth Schneyder und Erich Zbiral*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien,
Währinger Str. 38, A-1090 Wien, Österreich

Eingegangen am 24. März 1980

Aus den Acylphosphonaten **1** und den 1-Alkinen **2** werden in Toluol die Dialkyl-(1-hydroxy-2-alkinyl)phosphonate **3** synthetisiert. Diese lagern sich in Alkohol/Na-Alkoxid zu den 2-Propinylphosphaten **4** und den 1,2-Propadienylphosphaten **5** um. In Dimethylsulfoxid/Natrium-bis(trimethylsilyl)amid erhält man hauptsächlich **5**.

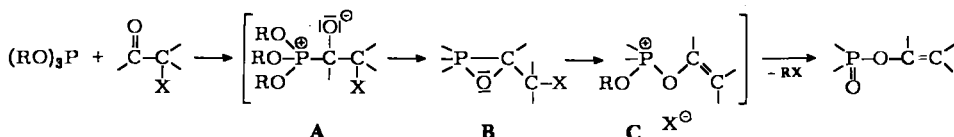
Novel Synthetic Aspects of the Phosphonate-Phosphate Rearrangement, 1¹⁾

An Useful Approach to 1,2-Propadienyl Phosphates

Acylphosphonates **1** react with 1-alkynes **2** in toluene to give dialkyl (1-hydroxy-2-alkynyl)phosphonates **3**. These rearrange in alcohol/sodium alkoxide to 2-propynyl phosphates **4** and 1,2-propadienyl phosphates **5**. Using dimethyl sulfoxide/sodium bis(trimethylsilyl)amide the compounds **5** are produced as main products.

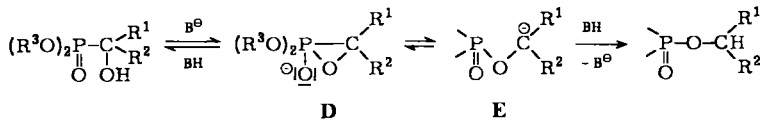
Unter den präparativ nützlichen phosphororganischen Reaktionen nehmen die nach *Arbusow*, *Perkow* und *Wittig* benannten einen herausragenden Platz ein²⁾. Als Triebkraft dieser Reaktionen kann die Bildung mindestens einer zusätzlichen P–O-Bindung angesehen werden. Während für die *Wittig*-Reaktion ein Vierring^{3–6)} als Durchgangsstadium als erwiesen angesehen werden kann, wird für die mechanistisch eingehend studierte *Perkow*-Reaktion³⁾ ein Dreiring^{7–9)} (Oxa-phosphirantyp) formuliert.

Schema 1



Für die Phosphonat-Phosphat-Umlagerung¹⁰⁾ ergibt sich valenzchemisch eine analoge Situation: die als Vorläufer fungierenden (1-Hydroxyalkyl)phosphonate erleiden unter dem Einfluß von Basen^{11–13)} oder auch bei thermischer Belastung^{14–16)} eine Umwandlung zu entsprechenden Phosphorsäureestern. Die Umlagerung tritt vor allem dann ein, wenn R² eine Elektronenacceptorgruppe bzw. eine carbanionstabilisierende Spezies darstellt. An Stelle der Alkoxygruppen am Phosphor können auch Alkylamino-¹⁷⁾, Aryl- oder Alkylgruppen¹⁸⁾ treten. Analog reagieren die entsprechenden (1-Hydroxyalkyl)thiophosphonate^{19,20)}.

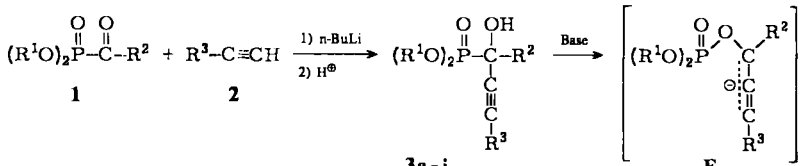
Schema 2



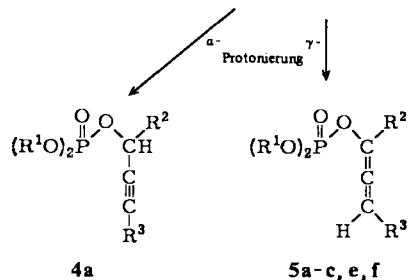
Der intramolekulare nucleophile Angriff wird durch die Hydroxylgruppe ermöglicht und führt zur Bildung des Oxaphosphirans **D**, das über das Carbanion **E** zum Phosphat umlagert²¹⁾.

Die bisher bei der Umlagerung verwendeten (1-Hydroxyalkyl)phosphonate wurden aus Carbonylkomponente und Phosphit^{3,11)} aufgebaut. Wir synthetisierten die (1-Hydroxyalkyl)phosphonate aus Acylphosphonat und einer carbanionischen Komponente. Dieser Aufbauweg ist unseres Wissens bisher noch nicht bekannt.

Schema 3



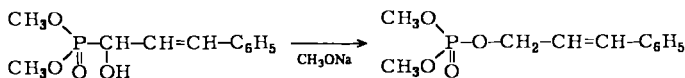
	R ¹	R ²	R ³
a	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
c	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
e	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (t-C ₄ H ₉)
f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (t-C ₄ H ₉)
g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (t-C ₄ H ₉)
h	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (t-C ₄ H ₉)
i	C ₂ H ₅	CH ₃	Si(CH ₃) ₃
j	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Si(CH ₃) ₃



In Toluol und n-Butyllithium als Base lassen sich die (1-Hydroxy-2-alkinyl)phosphonate **3** aus den Acylphosphonaten **1** und den 1-Alkinen **2** leicht erhalten. Überraschenderweise gelingt die Herstellung der Verbindungen **3** in Tetrahydrofuran mit n-Butyllithium nicht. An Stelle dessen kommt es, wie einige Versuche zeigten, zur Bildung von (1-Hydroxyalkyliden)diphosphonaten. Als Ursache dafür kann die mögliche Eliminierung eines Dialkylphosphit-Anions und dessen Anlagerung an nicht umgesetztes (1-Oxoalkyl)phosphonat angenommen werden.

Ein mechanistisch und präparativ interessanter, unseres Wissens bisher noch nicht beachteter Aspekt ergibt sich, wenn bei einer derartigen Umlagerung eine polyzentrische Carbanion-Zwischenstufe durchlaufen wird.

Auch für die von *Arbusow*²²⁾ referierte Umwandlung des Dimethyl-(1-hydroxy-3-phenyl-2-propenyl)phosphonats in das isomere Allylphosphat ist eine solche polyzentrische Übergangsspezies zu erwarten.



In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Möglichkeiten der Reprotonierung bei der Umlagerung geeigneter (1-Hydroxy-2-alkinyl)phosphonate in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Base untersucht.

Die (1-Hydroxy-2-alkinyl)phosphonate **3** können über die Carbanion-Zwischenstufe **F** entweder durch α -Protonierung in die 2-Propinyl-phosphate **4** oder durch γ -Protonierung in die 1,2-Propadienyl-phosphate **5** umgewandelt werden. Wählt man als Reaktionsmedium für die Umlagerung Alkohol/Natriumalkoholat, so erhält man die Verbindungen **4** und **5**. Bei Verwendung von Dimethylsulfoxid/Natrium-bis(trimethylsilyl)amid resultieren fast ausschließlich die Verbindungen **5** (Tab.).

Tab.: Umlagerung der Dialkyl-(1-hydroxy-2-alkinyl)phosphonate **3** in DMSO/[(CH₃)₃Si]₂NNa

3	5 + 4 % Ausb.		3	5 + 4 % Ausb.	
a	71	Spuren	e	56	—
b	62	—	f	52	—
c	64	—	h	a)	b)
d	a)	b)	i	a)	c)

a) Instabil, nicht isolierbar; nur auf DC nachweisbar. — b) Entsteht in geringer Menge, instabil; auf DC nachweisbar. — c) Nachweisbar; teilweiser Verlust der (CH₃)₃Si-Gruppe.

Auf diese Weise gelingt es, die bisher nur in einem einzigen Fall beschriebenen 1,2-Propadienyl-phosphate **5**²³⁾ herzustellen.

Die Produktbildung wird in beiden Fällen kinetisch gelenkt, denn unter den Reaktionsbedingungen erfolgt keine wechselseitige Umwandlung der beiden Verbindungstypen ineinander. In keinem Fall trat die eventuell auch bei Raumtemperatur zu erwartende basenkatalysierte Acetylen-Allen-Umlagerung^{24,25)} ein.

Der *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* ermöglichte diese Arbeit im Rahmen der Projekte 2966 und 3306. Die 60-MHz-Protonenspektren wurden mit einem aus Mitteln des *Jubiläumfonds der Österreichischen Nationalbank* (Projekt 996) angeschafften Varian-EM 360-Kernresonanzgerät aufgenommen.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Grating Infrared Spectrophotometer 377. — Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ (Fa. Merck) verwendet. Die Markierung erfolgte durch UV-Licht (wenn möglich) sowie durch Besprühen mit einer 2proz. Cer(IV)-sulfat-Lösung in 2 N H₂SO₄ und Erhitzen auf einer Heizplatte. Zur Säulenchromatographie (SC) diente Kieselgel (0.063–0.2 mm, Fa. Merck).

Verbindungen 3. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 5.25 mmol der Acetylenverbindung **2** werden in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 5.5 mmol n-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) in Argonatmosphäre unter Rühren langsam zugetropft. Sodann wird auf –78 °C abgekühlt und

30 min weitergerührt. Die Zugabe von 5.0 mmol Acylphosphonat 1 erfolgt ebenfalls tropfenweise. Nach weiteren 15 min Rühren werden 5.5 mmol Eisessig zugegeben. Das Kühlbad wird entfernt und die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemp. gebracht. Der Ansatz wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Es wird mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohausbeute beträgt 67–100%. Das Produkt wird anschließend mittels SC gereinigt (40–50 g Kieselgel, Stufensäulen mit 4 Stufen zu je 18 cm, Außendurchmesser 2.0, 1.5, 1.2 und 0.8 cm). Als Laufmittel diente Essigester/Methylenchlorid (1 : 1).

Verbindungen 4 und 5. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu 3.0 mmol des Dialkyl-(1-hydroxy-2-alkinyl)phosphonats 3, die in 10 ml absol. Ethanol bzw. Methanol gelöst werden, gibt man 1.5 mmol Natriummethylat bzw. -methylat (5proz. in EtOH bzw. MeOH). Nach 15 min Reaktionszeit wird mit einem Alkohol-verdünnten Eisessig neutralisiert. Die Reaktionslösung wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die weitgehende Trennung von 4 und 5 erfolgt durch Chromatographie an etwa 40 g Kieselgel (Stufensäule mit 4 Stufen zu je 14 cm. Außendurchmesser 2.0, 1.5, 1.2 und 0.8 cm) mit Essigester/Methylenchlorid (1 : 1) als Laufmittel. Die Verbindungen lassen sich auf Grund ihrer öligen Konsistenz nur schwer analysenrein erhalten.

4 und 5 entstehen in folgenden Verhältnissen: Aus 3a 6 : 5; aus 3c 2 : 1; aus 3e 5 : 3; im Fall 3d, h sind die Verbindungen instabil, nicht isolierbar, jedoch auf DC erkennbar (4 > 5).

Verbindungen 5. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu 3.0 mmol des Dialkyl-(1-hydroxy-2-alkinyl)phosphonats 3 gibt man unter Argon und unter Rühren bei Raumtemp. etwa 5 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid. Es werden, ebenfalls bei Raumtemp., 0.3 mmol Natrium-bis(trimethylsilyl)amid²⁶ (entsprechende Menge einer Toluollösung der Base) rasch hinzugefügt. Nach 30 min gibt man eine äquiv. Menge (0.3 mmol) Methansulfonsäure zu, versetzt mit 20 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 20 ml Ether. Es wird mit Na_2SO_4 getrocknet und der Ether i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird an etwa 40 g Kieselgel chromatographiert (Stufensäule mit vier Stufen zu je 14 cm, Außendurchmesser 2.0, 1.5, 1.2 und 0.8 cm) mit Essigester/Methylenchlorid (1 : 1) als Laufmittel.

Diethyl-(1-hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2-propinyl)phosphonat (3a): Ausb. 81%, $R_F = 0.46$, Schmp. 80.5–81°C. – IR (CH_2Cl_2): 3650 und 3260 (OH), 1230 ($\text{P}=\text{O}$), 1020 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.32$ (dt, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.77 (d, $J_{\text{HP}} = 15$ Hz; 3H, CH_3), 4.25 (dq, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 5.0 (d; 1H, OH), 7.31 (m, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282.3) Ber. C 59.57 H 6.74 P 10.98 Gef. C 59.99 H 6.80 P 10.76

Diethyl-(1-ethyl-1-hydroxy-3-phenyl-2-propinyl)phosphonat (3b): Ausb. 57%, $R_F = 0.27$, Schmp. 105–109°C. – IR (CH_2Cl_2): 3570 und 3270 (OH), 1230 ($\text{P}=\text{O}$), 1025 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.18$ (t, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 1.32 (t, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.97 (dq, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 4.23 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 8$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 7.33 (m, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (296.3) Ber. C 60.81 H 6.42 P 10.47 Gef. C 60.40 H 6.72 P 10.58

Dimethyl-(1-hydroxy-1-isopropyl-3-phenyl-2-propinyl)phosphonat (3c): Ausb. 71%, $R_F = 0.20$, Schmp. 68°C. – IR (CH_2Cl_2): 3570 und 3270 (OH), 1240 ($\text{P}=\text{O}$), 1040 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.17$ (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 CH_3), 2.25 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 1H, CH), 3.80 (s, 1H, OH), 3.88 (dd, $J_{\text{HP}} = 10$ Hz; 6H, 2 OCH_3), 7.33 (m, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282.3) Ber. C 59.57 H 6.74 P 10.98 Gef. C 59.76 H 6.90 P 10.83

Diethyl-(1-hydroxy-1,3-diphenyl-2-propinyl)phosphonat (3d): Ausb. 58%, $R_F = 0.42$, Schmp. 119–121 °C. – IR (CH_2Cl_2): 3560 und 3240 (OH), 1240 (P=O), 1055 und 1020 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.32$ (dt, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{HP}} = 4$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 4.1 (s, 1H, OH), 4.15 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 7.4 (m, 10H, Aromaten-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (320.3) Ber. C 66.03 H 6.33 P 8.92 Gef. C 66.26 H 6.10 P 9.01

Diethyl-[4-(tert-butyltrimethylsiloxy)-1-hydroxy-1-methyl-2-butinyl]phosphonat (3e): Ausb. 49%, $R_F = 0.24$. – IR (CH_2Cl_2): 3570 und 3280 (OH), 1240 (P=O), 1020 und 1040 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.08$ (s, 6H, 2 CH_3Si), 0.86 (s, 9H, 3 CH_3C), 1.3 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.61 (d, $J_{\text{HP}} = 15$ Hz; 3H, CH_3), 4.18 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 4.3 (d, $J_{\text{HP}} = 3.75$ Hz; 2H, CH_2OSi).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{PSi}$ (350.5) Ber. C 51.41 H 8.92 P 8.84 Gef. C 50.37 H 9.14 P 9.18

Dimethyl-[4-(tert-butyltrimethylsiloxy)-1-hydroxy-1-isopropyl-2-butinyl]phosphonat (3f): Ausb. 48%, $R_F = 0.36$, Schmp. 92–95 °C. – IR (CH_2Cl_2): 3570 und 3280 (OH), 1240 (P=O), 1040 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.15$ (s; 6H, 2 CH_3Si), 0.94 (s; 9H, 3 CH_3C), 1.12 (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 CH_3CH), 2.17 (sept. $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 1H, CH), 3.43 (d, $J_{\text{HP}} = 5$ Hz; 1H, OH), 3.9 (d, $J_{\text{HP}} = 11$ Hz; 6H, 2 OCH_3), 4.4 (d, $J_{\text{HP}} = 5$ Hz; 2H, CH_2OSi).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{PSi}$ (350.5) Ber. C 51.41 H 8.92 P 8.84 Gef. C 51.83 H 9.00 P 9.09

Diethyl-[4-(tert-butyltrimethylsiloxy)-1-ethyl-1-hydroxy-2-butinyl]phosphonat (3g): Ausb. 48%. – IR (CH_2Cl_2): 3570 und 3280 (OH), 1230 (P=O), 1030 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.15$ (s; 6H, 2 CH_3Si), 0.90 (s; 9H, 3 CH_3C), 1.26 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 3H, CH_3CH_2), 1.36 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.95 (m; 2H, CH_3CH_2), 4.26 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 4.39 (d, $J_{\text{HP}} = 4$ Hz; 2H, CH_2OSi).

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{PSi}$ (364.5) Ber. C 52.72 H 9.13 P 8.50 Gef. C 51.86 H 9.34 P 9.08

Diethyl-[4-(tert-butyltrimethylsiloxy)-1-hydroxy-1-phenyl-2-butinyl]phosphonat (3h): Ausb. 58%, $R_F = 0.42$, Schmp. 83–84.5 °C. – IR (CH_2Cl_2): 3560 und 3240 (OH), 1240 (P=O), 1030 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.15$ (s; 6H, 2 CH_3Si), 0.91 (s; 9H, 3 CH_3C), 1.22 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 4.10 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 4.43 (d, $J_{\text{HP}} = 4$ Hz; 2H, CH_2OSi), 7.3 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{PSi}$ (412.5) Ber. C 58.23 H 8.06 P 7.51 Gef. C 58.37 H 8.10 P 8.05

Diethyl-[1-hydroxy-1-methyl-3-(trimethylsilyl)-2-propinyl]phosphonat (3i): Ausb. 25%, $R_F = 0.32$. – IR (CH_2Cl_2): 3560 und 3280 (OH), 2160 (C≡C), 1235 (P=O), 1055 und 1020 cm^{-1} (P–O-Alkyl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.05$ (s; 9H, 3 CH_3Si), 1.21 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.53 (d, $J_{\text{HP}} = 15$ Hz; 3H, CH_3), 4.0 (m; 1H, OH), 4.1 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 2 OCH_2CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{PSi}$ (278.4) Wegen der Instabilität der Verbindung konnte keine Analyse durchgeführt werden.

Dimethyl-[1-hydroxy-1-isopropyl-3-(trimethylsilyl)-2-propinyl]phosphonat (3j): Ausb. 62% (nicht durch Chromatographie gereinigt), $R_F = 0.51$. – IR-Spektrum wurde wegen der Instabilität des Materials nicht aufgenommen. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.1$ (s; 9H, 3 CH_3Si), 1.0 (m; 6H, 2 CH_3CH), 1.8 (m; 1H, CH), 3.7 (d, $J_{\text{HP}} = 10$ Hz; 6H, 2 OCH_3), 4.45 (m; 1H, OH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{PSi}$ (278.4) Wegen der Instabilität der Verbindung konnte keine Analyse durchgeführt werden.

Diethyl-(1-methyl-3-phenyl-2-propinyl)-phosphat (4a): $R_F = 0.50$. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.35$ (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.69 (d, $J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 3H, CH_3), 4.19 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3), 5.36 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 1H, CH), 7.4 (s; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282.3) Ber. C 59.57 H 6.74 P 10.98 Gef. C 57.98 H 6.93 P 10.67

Diethyl-(1-methyl-3-phenyl-1,2-propadienyl)-phosphat (5a): $R_F = 0.56$. – IR (CH_2Cl_2): 1970 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1275 ($\text{P}=\text{O}$), 1030 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.34$ (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 2.12 (d, $J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 3H, CH_3), 4.10 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 6.65 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.38 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282.3) Ber. C 59.57 H 6.74 P 10.98 Gef. C 58.11 H 6.90 P 10.44

Diethyl-(1-ethyl-3-phenyl-1,2-propadienyl)-phosphat (5b): $R_F = 0.55$. – IR (CH_2Cl_2): 1960 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1270 ($\text{P}=\text{O}$), 1030 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.06$ (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$), 1.24 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 2.34 (dq, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; $J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$), 4.1 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7.5$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 6.71 (q, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 1H, $\text{HC}=\text{}$), 7.32 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (296.3) Ber. C 60.81 H 6.42 P 10.47 Gef. C 60.02 H 7.34 P 10.10

(1-Isopropyl-3-phenyl-1,2-propadienyl)-dimethyl-phosphat (5c): $R_F = 0.49$. – IR (CH_2Cl_2): 1965 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1280 ($\text{P}=\text{O}$), 1040 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.15$ (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 CH_3CH), 2.30–2.74 (m; 1H, CH_3CH), 3.76 (d, $J_{\text{HP}} = 11$ Hz; 6H, 2 OCH_3), 6.72 (t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.32 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282.3) Ber. C 59.57 H 6.74 P 10.98 Gef. C 60.22 H 7.33 P 10.22

[4-(tert-Butyldimethylsiloxy)-1-methyl-1,2-butadienyl]-diethyl-phosphat (5e): $R_F = 0.53$. – IR (CH_2Cl_2): 1990 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1280 ($\text{P}=\text{O}$), 1050 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.0$ (s; 6H, 2 CH_3Si), 0.80 (s; 9H, 3 CH_3CSi), 1.22 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 OCH_2CH_3), 1.90 (d, $J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 4.05 (quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 4H, 2 OCH_2CH_3), 4.15 (d, $J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz; 2H, CH_2OSi), 5.65 (m; 1H, $\text{HC}=\text{}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{PSi}$ (350.5) Ber. C 51.41 H 8.92 P 8.84 Gef. C 50.57 H 8.71 P 8.99

[4-(tert-Butyldimethylsiloxy)-1-isopropyl-1,2-butadienyl]-dimethyl-phosphat (5f): $R_F = 0.53$. – IR (CH_2Cl_2): 1980 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1280 ($\text{P}=\text{O}$), 1050 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0.0$ (s; 6H, 2 CH_3Si), 0.80 (s; 9H, 3 CH_3CSi), 0.98 (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; 6H, 2 CH_3CH), 2.4 (dq, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 7$ Hz; 1H, CH_3CH), 3.66 (d, $J_{\text{HP}} = 11$ Hz; 6H, 2 OCH_3), 4.12 (d, $J_{\text{HH}} = 6$ Hz; 2H, CH_2OSi), 5.78 (sept, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 3$ Hz; 1H, $\text{HC}=\text{}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{PSi}$ (350.5) Ber. C 51.41 H 8.92 P 8.84 Gef. C 50.60 H 8.93 P 8.54

Literatur

- 1) Zählt als 47. Mitteil. in der Reihe Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen; 46. Mitteil.: E. Öhler und E. Zbiral, Chem. Ber. **113**, 2852 (1980).
- 2) B. A. Arbusow, Michaelis-Arbusow- und Perkow-Reaktionen, in: Organophosphorus Compounds, International Symposium Heidelberg 1964, Butterworths, London 1964.
- 3) R. F. Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry, Academic Press, London 1965.
- 4) M. Schlosser, Top. Stereochem. **V**, 1 (1970).
- 5) E. Vedejs, K. A. J. Snoble und P. L. Fuchs, J. Org. Chem. **38**, 1178 (1973).
- 6) E. Duff, P. J. Whittle und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 972.
- 7) F. Allen und O. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2871 (1955).

- 8) A. N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. **26**, 2238 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 1827b (1957)].
- 9) M. S. Kharasch und J. Bengelsdorf, J. Org. Chem. **20**, 1356 (1955).
- 10) E. Y. Spencer, A. Todd und R. F. Webb, J. Chem. Soc. **1958**, 2968. Aus dieser Arbeit stammt der Begriff „Phosphonat-Phosphat“-Umlagerung.
- 11) H. Timmler und J. Kurz, Chem. Ber. **104**, 3740 (1971).
- 12) A. F. Janzen und O. C. Vaidya, Can. J. Chem. **51**, 1136 (1973).
- 13) A. N. Pudovik, I. V. Gur'yanova, M. G. Zimiv und A. V. Durneva, Zh. Obshch. Khim. **39**, 1018 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 61477 (1969)].
- 14) S. J. Fitch und K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1876 (1962).
- 15) A. N. Pudovik, I. V. Gur'yanova und G. V. Romanov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 2418 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 79164 (1970)].
- 16) A. N. Pudovik, T. Kh. Gazizov und Yu. I. Sudarev, Zh. Obshch. Khim. **43**, 2086 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 3581 (1974)].
- 17) A. N. Pudovik, E. S. Batyeva, V. D. Nesterenko und N. P. Anoshina, Zh. Obshch. Khim. **44**, 1674 (1974) [Chem. Abstr. **82**, 4357 n (1975)].
- 18) D. I. H. Smith und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1975**, 963.
- 19) A. N. Pudovik, I. V. Gur'yanova und M. G. Zimiv, Zh. Obshch. Khim. **38**, 1533 (1968) [Chem. Abstr. **71**, 61476 (1969)].
- 20) A. N. Pudovik, I. V. Konovalova und L. V. Dedova, Zh. Obshch. Khim. **34**, 16091 (1964) [Chem. Abstr. **61**, 16091 h (1964)].
- 21) I. L. Knunyants, E. G. Bykhovskaya, Yu. A. Sizov und L. I. Zinov'eva, Zh. Vses. Khim. O.-va. **20**, 236 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 97464 d (1975)].
- 22) B. A. Arbuzov, G. A. Tudrii und A. V. Fuzhekova, Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **9**, 2156 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 6991 n (1978)].
- 23) D. G. Oelberg und M. D. Schiavelli, J. Org. Chem. **42**, 1804 (1977).
- 24) F. Théron, M. Verny und R. Vessière, Rearrangements Involving Acetylenes, in: S. Patai, The Chemistry of the Carbon-Carbon-Triple Bond, Part 1, Wiley-Interscience, New York 1978.
- 25) J. H. Wotiz, Propargylic Rearrangements, in: H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, M. Dekker, New York 1969.
- 26) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

[98/80]