

## Thermische Umlagerungen von 1-Allyloxy- und 1-Propargyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten

Karl Dimroth\*, Ortwin Schaffer und Gottfried Weiershäuser<sup>1)</sup>

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

Eingegangen am 29. September 1980

Die thermische Umlagerung von 1-Allyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten **1** führt im Gegensatz zu der formal ähnlichen Claisen-Umlagerung von Allylphenylethern im irreversiblen Primärschritt in einer „anti-Woodward-Hoffmann“-[3,5<sub>s</sub>]-Allylwanderung zu 4-Allyl-1,4-dihydro- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten **2**. – Die Reaktion verläuft, wie Kreuzungsexperimente beweisen, intramolekular und stereospezifisch nach einer Reaktion 1. Ordnung. Sie wird durch elektronenabgebende Substituenten in R<sup>4</sup> und elektronenanziehende Substituenten am Phosphor gefördert, ist jedoch wenig lösungsmittelabhängig. Ihr folgt in einem irreversiblen Schritt unter erneuter Allyl-Umkehr eine [3,3<sub>s</sub>]-Cope-Umlagerung zu 2-Allyl-1,2-dihydro- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten **3**. Bei etwas höherer Temperatur gehen diese eine intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition zum Tricyclus **4** ein. Dessen Röntgenstrukturanalyse sowie die eindeutigen Deuterierungsergebnisse sprechen für einen stereochemisch einheitlichen Verlauf der Umlagerungen. Sterische und elektronische Einflüsse auf einige analoge Umlagerungen werden untersucht, der Mechanismus wird diskutiert.

### Thermal Rearrangements of 1-Allyloxy- and 1-Propargyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin Derivatives

The thermal rearrangements of 1-allyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin derivatives **1** affords – contrary to the formally similar Claisen rearrangement of allyl phenyl ethers – in the irreversible step an „anti-Woodward-Hoffmann“ [3,5<sub>s</sub>] allyl shift to 4-allyl-1,4-dihydro- $\lambda^5$ -phosphorin derivatives **2**. – The reaction is, as cross experiments prove, intramolecular and stereospecific according to 1<sup>st</sup> order law. It is accelerated by electron donating substituents in position 4 and by electron attracting substituents at the phosphorus, but is not much solvent-dependant. In a next step, again with allyl-inversion, a [3,3<sub>s</sub>] Cope rearrangement follows to give 2-allyl-1,2-dihydro- $\lambda^5$ -phosphorin derivatives **3**. At somewhat higher temperature, by an intramolecular [4 + 2]-cycloaddition from **3** a tricyclus **4** is formed. Besides the experiments with deuterium marked compounds, the X-ray analysis of **4** proves the uniform stereochemic way of all these rearrangements. Steric and electronic influences on some analogous rearrangements are studied, the mechanism is discussed.

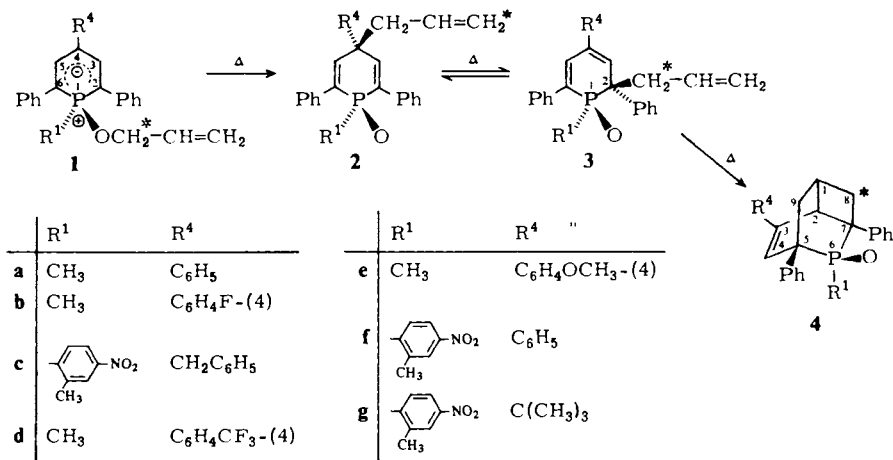
1-Allyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate der allgemeinen Konstitution **1** lagern sich beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln unter Wanderung der Allylgruppe vom Sauerstoff an das Ringkohlenstoffatom 4<sup>2)</sup> in formal ähnlicher Weise wie Allylphenylether bei der Claisen-Umlagerung<sup>3)</sup> um. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß im Primärschritt nicht das 2- sondern das 4-Allyl-Derivat gebildet wird, wobei zugleich, wie Deuterierungsversuche beweisen, Allylumkehr (**1a'** → **2a'**) eintritt.

Die Umlagerung erfolgt somit in einer den Woodward-Hoffmann-Regeln scheinbar widersprechenden [3,5<sub>s</sub>]-sigmatropen Wanderung. Die Reaktion läßt sich sehr bequem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen und ist im Gegensatz zu einer früher beobachteten

[1,3]-Umlagerung von 1-Acyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten<sup>4)</sup> nicht reversibel. Die treibende Kraft der meist schon bei 80–120°C verlaufenden Umlagerung dürfte auch die Bildung der energetisch begünstigten P → O-Bindung sein.

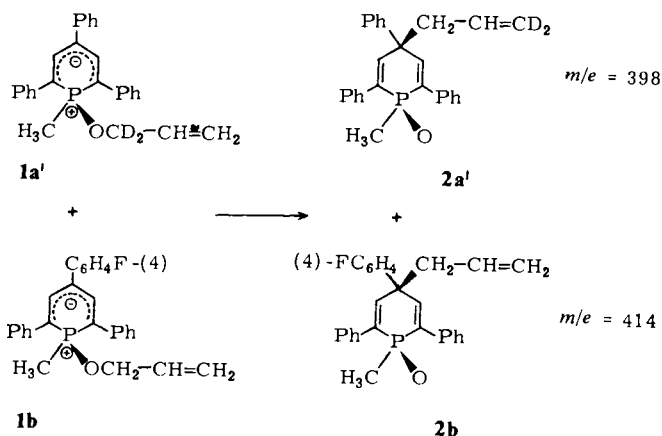
Das Primärprodukt **2** läßt sich in vielen Fällen rein erhalten. Es erleidet bei weiterem Erhitzen eine reversible [3,3]-Cope-Umlagerung unter erneuter Allylinversion zu **3**, was durch Deuterierungsversuche gesichert ist. Auch diese Umlagerung läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch leicht verfolgen, da das symmetrische Dublett der Protonen an C-3/5 in **2** mit <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 28 Hz beim Übergang in **3** in ein unsymmetrisches doppeltes Dublett mit einer 2 Hz-Kopplung der Protonen an C-3 und C-5 und einer <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplung des Protons an C-3 von 19 Hz aufspaltet.

Durch etwas höhere Temperatur oder durch längeres Erhitzen wandelt sich schließlich **3** irreversibel durch eine intramolekulare Diels-Alder-Addition in den Tricyclus **4** um. Seine Röntgenstrukturanalyse<sup>5)</sup> beweist, daß sich der P → O-Rest auf der gleichen Seite wie der aus dem Allylrest stammende neue Ring befindet. Zusammen mit den Deuterierungsversuchen ist damit bewiesen, daß alle Umlagerungen suprafacial verlaufen. Die Lage des Gleichgewichtes **2** ⇌ **3** der Cope-Umlagerung ist stark von der Art der Substituenten abhängig. Bei **1c** z. B. findet man nur **2c**, das auch bei längerem Erhitzen nur in Zersetzungsprodukte, nicht jedoch in **3c** oder **4c** übergeht.



Obwohl bereits der eindeutige Verlauf der Umlagerung der deuteriummarkierten Verbindung **1a'** für den intramolekularen Ablauf der Primärreaktion **1a'** → **2a'** spricht, haben wir ihn noch durch ein Kreuzungsexperiment zweier  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate **1a'** und **1b** nahezu gleich großer Umlagerungsgeschwindigkeit überprüft. Hierzu wurden gleich molare Mengen **1a'** und **1b** in [D<sub>8</sub>]Toluol gelöst und etwa 1 Stunde auf 110°C im abgeschmolzenen Röhrchen unter Ausschluß von Licht erhitzt. Danach wurden durch Dünnschichtchromatographie die Umlagerungsprodukte von den Anteilen der noch vorhandenen Ausgangssubstanzen abgetrennt und massenspektrometrisch vermessen. Hierbei fanden sich ausschließlich die M<sup>+</sup>-Peaks 398 und 414 von **2a'** und **2b**, jedoch keine Spur der bei einer intermolekularen Allylwanderung zu erwartenden M<sup>+</sup>-Peaks 396 und 416. Zusammen mit der zuvor besprochenen Umlage-

rung der deuteriummarkierten Verbindung **1a'**  $\rightarrow$  **2a'** und den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen ist hiermit der intramolekulare Ablauf des Primärschrittes **1**  $\rightarrow$  **2** gesichert.



### Kinetische Untersuchungen

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Primärumlagerung zu erhalten, haben wir einige kinetische Untersuchungen durchgeführt. Besonders geeignet hierfür ist die 4-Benzylverbindung **1c**, bei der die Reaktion bei **2c** stehen bleibt. **1c** lagert sich schon bei 78°C in  $[\text{D}_5]$ Pyridin mit gut meßbarer Geschwindigkeit in **2c** um. Durch Abnahme der integralen Intensität des Signals der Methylgruppe des 2-Methyl-4-nitrophenyl-Restes  $\text{R}^1$  bei  $\delta = 1.05$ , das in **2c** bei 2.1 erscheint, läßt sich die Abnahme der Ausgangskonzentration von **1c** mit der Zeit sehr gut bestimmen. Auftragen von  $\ln c_0/c$  gegen die Reaktionszeit ergibt eine sehr gute Korrelationsgerade (10–80% Umsatz), aus der die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für eine Reaktion 1. Ordnung für 5 Temperaturen ermittelt wird (Tab. 1).

Tab. 1.  $k_1$ -Werte für verschiedene Temperaturen der Umlagerung **1c**  $\rightarrow$  **2c**

$T$ (K)	351.2	354.2	361.2	372.2	380.2
$k_1(10^{-4} \text{ s}^{-1})$	0.40	0.60	0.95	2.0	4.7
Fehler (%)	5	3.3	2.1	3	3.1

Aus den Steigungen der Geraden haben wir nach der Eyring-Gleichung die Aktivierungsparameter für die Umlagerung von **1c**  $\rightarrow$  **2c** berechnet. Mit  $\Delta H^\ddagger = 20.4 \pm 1.5$  kcal  $\cdot$  mol $^{-1}$  ergeben sich bei 372.2 K für  $\Delta S^\ddagger = -21 \pm 1.5$  eu und für  $\Delta G^\ddagger = 28.3 \pm 2$  kcal  $\cdot$  mol $^{-1}$ . Die für eine unimolekulare Reaktion sehr hohe negative Aktivierungsentropie weist auf einen hochgeordneten Übergangszustand der  $[3,5,5]$ -Umlagerungsreaktion hin.

Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde das  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivat **1b** bei 383.2 K in 4 verschiedenen Lösungsmitteln (10–40% Umsatz) umgelagert. Hierbei wurde in analoger Weise die Abnahme des

Dublettsignals der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $\text{R}^1$ ) bei  $\delta = 1.1$  ausgewertet. Wie Tab. 2 zeigt, sind die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten nur gering. Sie weisen auch keine Korrelation mit den durch die  $E_T$ -Werte<sup>6)</sup> charakterisierten Lösungsmittelpolaritäten auf. Ein eindeutiger Schluß auf die Natur des Übergangszustandes ist hieraus nicht zu ziehen.

Tab. 2. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf  $k_1$  der Umlagerung von **1b**  $\rightarrow$  **2b** bei 383.2 K

Lösungsmittel	$[\text{D}_8]$ Toluol	$[\text{D}_5]$ Pyridin	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	$\text{CD}_3\text{CN}$
$E_T$ (kcal $\cdot$ mol <sup>-1</sup> )	38.9	40.2	46.2	46.6
$k_1$ ( $10^{-4}$ s <sup>-1</sup> )	0.62	0.58	0.64	0.45
Fehler (%)	5.4	5.7	6.9	9.5

Einen besseren Einblick in die Natur des Übergangszustandes der Umlagerung erhält man durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten verschieden substituierter  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate **1**. Hierzu wurde die Arylgruppe an C-4 durch geeignete elektronenabgebende bzw. elektronenanziehende Substituenten in 4'-Stellung variiert (Tab. 3).

Tab. 3. Einfluß des Substituenten  $\text{R}^4$  auf  $k_1$  der Umlagerung von **1** ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ )  $\rightarrow$  **2** in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei 383.2 K

Substituent $\text{R}^4$	<b>1d</b> $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -(4)	<b>1b</b> $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -(4)	<b>1a</b> $\text{C}_6\text{H}_5$	<b>1e</b> $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(4)
$k_1$ ( $10^{-5}$ s <sup>-1</sup> )	5.05	6.17	8.46	10.09
$k_{\text{rel}}$	0.60	0.70	$\equiv 1.00$	1.2
Fehler (%)	5.2	4.7	3.4	5.7

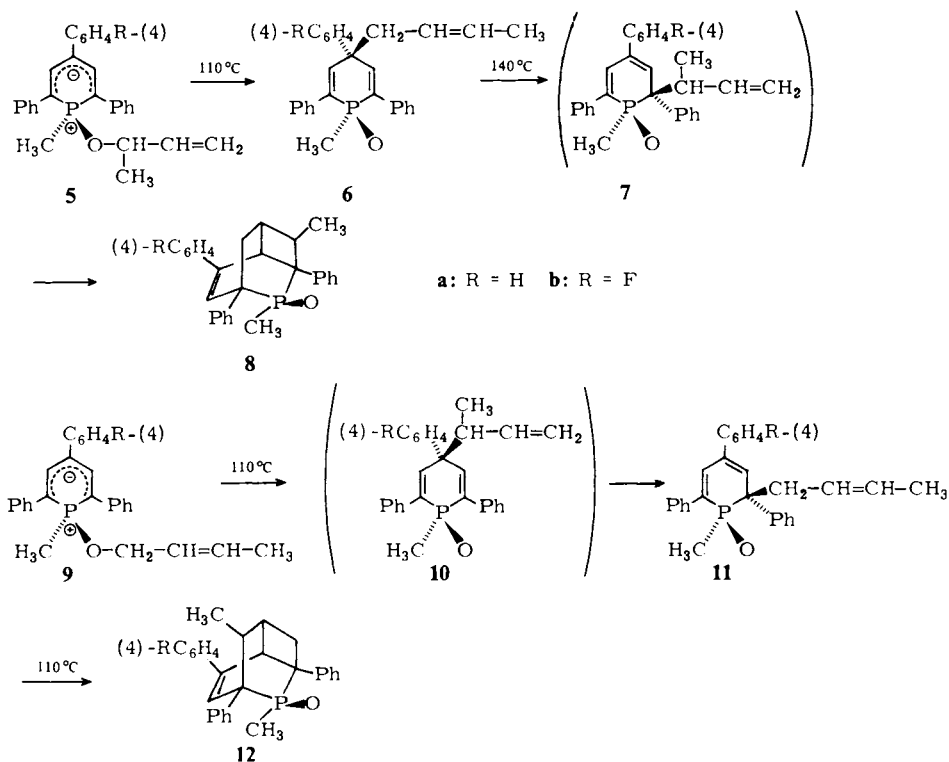
Tab. 4. Einfluß der Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  auf die Umlagerungsgeschwindigkeit bei 373.2 K in  $[\text{D}_5]$ Pyridin

Substituent $\text{R}^4$	<b>1a</b> $\text{C}_6\text{H}_5$	<b>1f</b> $\text{C}_6\text{H}_5$ 2-Methyl- 4-nitrophenyl-	<b>1c</b> $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 2-Methyl- 4-nitrophenyl-	<b>1g</b> $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 2-Methyl- 4-nitrophenyl
$\text{R}^1$	$\text{CH}_3$			
$k_1$ ( $10^{-4}$ s <sup>-1</sup> )	0.35	3.08	3.2	1.01
$k_{\text{rel}}$	1	8.8	9.1	2.9
Fehler (%)	9.5	6.5	7.8	6.6

Deutlich zeigt sich aus den ersten 4 Beispielen, daß ein elektronenanziehender Substituent an C-4 die Reaktionsgeschwindigkeit etwas herabsetzt, und ein elektronenabgebender Substituent zu einer Erhöhung von  $k_1$  führt. Ein Ersatz der Methylgruppe  $\text{R}^1$  am Phosphoratom in **1a** durch den elektronenanziehenden 2-Methyl-4-nitrophenyl-Rest erhöht bei gleicher Substitution an C-4 (**1f**) die Umlagerungsgeschwindigkeit um das 8.8fache. Während der Ersatz der Phenylgruppe an C-4 durch die Benzylgruppe (**1c**) die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, hat die *tert*-Butylgruppe (**1g**), wahrscheinlich aus sterischen Gründen, eine deutliche Verlangsamung zur Folge (Tab. 4).

### Umlagerungen der 1-(2-Butenyloxy)- und 1-(1-Methyl-2-propenyloxy)- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate **9** bzw. **5**

Beim Erhitzen des  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivates **5** in  $[D_8]$ Toluol auf  $110^\circ\text{C}$  entsteht, selbst bei längerer Reaktionsdauer, nur das 4-(2-Butenyl)-Derivat **6**. Erhöht man die Temperatur auf  $140^\circ\text{C}$ , erhält man den Tricyclus **8**, ohne daß man das Zwischenprodukt **7** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet. Das Gleichgewicht der Cope-Umlagerung **6**  $\rightleftharpoons$  **7** liegt hier ganz zugunsten von **6**. **7** wird offenbar aus sterischen Gründen nur schwer gebildet, dann aber sehr schnell durch die intramolekulare [4 + 2]-Addition zu **8** abgefangen.

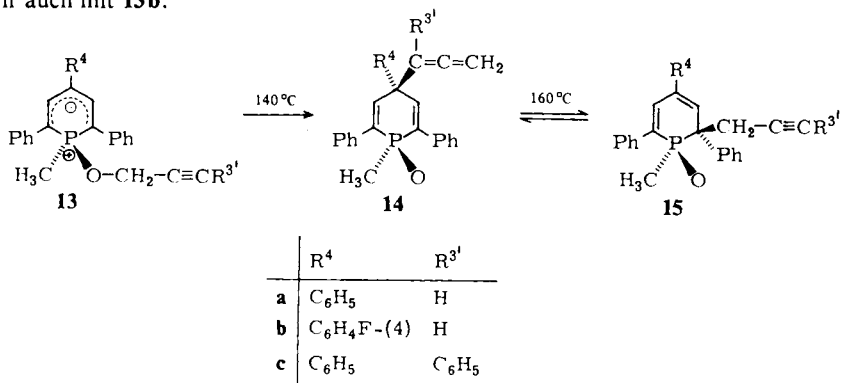


Umgekehrt verhält sich das  $\lambda^5$ -Derivat **9**. Wird es in  $[D_8]$ Toluol auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt, so läßt sich hier – wohl wiederum aus sterischen Gründen – nicht **10**, sondern nur das 2-(2-Butenyl)-Derivat **11** als Folgeprodukt der Cope-Umlagerung nachweisen und isolieren. Bei längerer Reaktionsdauer geht **11** dann, wie erwartet, unter [4 + 2]-Cycloaddition in die tricyclische Verbindung **12** über.

### Umlagerungen mit Propargyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten

Ähnlich wie bei der Claisen-Umlagerung<sup>7)</sup> lagern sich auch 1-Propargyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate bei etwas höherer Temperatur um. Bei  $140^\circ\text{C}$  entsteht im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen aus **13a** in nicht reversibler Reaktion das Allen-Derivat

**14a.** Erst bei 160 °C tritt Cope-Umlagerung ein, wobei sich nach den NMR-Daten ein Gleichgewicht zwischen **14a** und **15a** einstellt. Alle Versuche jedoch, das Acetylen-Derivat **15a** durch Dünnschichtchromatographie zu isolieren und rein darzustellen, waren erfolglos und führten nur zu Zersetzungsprodukten. Analoge Resultate erhielten wir auch mit **13b**.



Erhitzt man jedoch **13c** auf 125 °C, so läßt sich bereits nach 2 Stunden das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **15c** erkennen. Im präparativen Ansatz konnten allerdings nur 31% des reinen **15c** isoliert werden. Die Umlagerungen verlaufen in der Propargyl-Reihe nicht so einheitlich wie bei den Allyl-Derivaten. Es entstehen stets mehrere Nebenprodukte, die jedoch wegen ihrer geringen Mengen und leichten Zersetzlichkeit nicht identifiziert werden konnten.

Zur kinetischen Untersuchung haben wir die Umlagerung am  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivat **13b** in [D<sub>8</sub>]Toluol <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt mit Hilfe der Intensitätsabnahme des charakteristischen <sup>1</sup>H-NMR-Dubletts der 1-CH<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta = 1.1$ , das nach  $\delta = 0.8 - 0$  wandert. Wie bei den Allyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten erhält man auch hier in guter Korrelation Geraden, wenn man  $\ln c_0/c$  gegen die Temperatur aufträgt. Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5.  $k_1$ -Werte für verschiedene Temperaturen der Umlagerung von **13b**

T (K)	401.2	411.2	417.2	422.2	427.2
$k_1$ ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	0.70	1,3	2.5	3.5	4.6
Fehler (%)	6.3	3.9	4.2	2.1	5.6

Die nach der Eyring-Gleichung erhaltenen Reaktionsparameter berechnen sich mit  $\Delta H^* = 24.4 \pm 1.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , woraus sich für 411.2 K die negative Aktivierungsentropie von  $\Delta S^* = -17 \pm 1 \text{ eu}$  und die freie Aktivierungsenergie von  $\Delta G^* = 31.6 \pm 2.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ergibt. Wiederum weisen sie auf einen hochgeordneten Übergangszustand hin.

### Diskussion des Mechanismus der Umlagerung

Die erste Stufe der thermischen Umlagerung der 1-Allyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate **1** in die 4-Allyl-1,4-dihydro- $\lambda^5$ -phosphorin-1-oxid-Derivate **2** erfolgt formal als [3<sub>s</sub>5<sub>s</sub>]-

Umlagerung scheinbar den Woodward-Hoffmann-Regeln widersprechend. Wir haben Grund zu der Annahme, daß es sich hier nicht um eine electrocyclicche Reaktion handelt, sondern um eine Reaktion von zwei voneinander unabhängigen  $\pi$ -Systemen, einem Pentadienyl-Anion- und einem Allyl-Teil, wobei dieser wegen der Bildung der P  $\rightarrow$  O-Bindung beim Bruch der O-CH<sub>2</sub>- $\sigma$ -Bindung kationisch abgelöst wird. Die Orbitalsymmetrieregeln, die bei einer Beteiligung von 8 Elektronen zu einer [3<sub>a</sub>5<sub>s</sub>]- oder der hier sterisch gar nicht möglichen [3<sub>s</sub>5<sub>a</sub>]-Umlagerung führen müßten, können daher nicht angewandt werden.

Im anionischen Pentadienyl-Teil ist das höchst besetzte  $\pi$ -Orbital mit der höchsten Elektronendichte das an C-4, dann folgt das an C-2/6, während an C-3/5 der Knoten liegt, wie das auch am Cyclohexadienyl-Anion gefunden wird<sup>8)</sup>. Das Allyl-Kation besitzt die geringste Elektronendichte an C-1/3 und hat an C-2 einen Knoten. Bedingt durch die tetraedrische Koordination am Phosphor ist die Bildung der neuen Bindung an C-4 unter Allylumkehr begünstigt. Wie die Versuche zeigen, erfolgt sie auch vollständig einheitlich in dieser Weise z. T. bereits bei erstaunlich niedrigen Temperaturen (ab 80°C). Daß die Polarität des Lösungsmittels hierbei so geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, führen wir darauf zurück, daß sich die Umlagerung im Molekülverband vollzieht, d. h. keine solvatisierten freien Ionen auftreten<sup>9)</sup>. Darauf weist auch die hohe negative Aktivierungsentropie hin. Für den Übergangszustand gibt es zwei Alternativen. Durch eine Untersuchung der sterischen Verhältnisse an geeigneten Ausgangsverbindungen und den Endprodukten sollte man nach dem Vorbild von Schmid, Hansen und Mitarb.<sup>3)</sup> wie bei der Claisen-Umlagerung entscheiden können, welche die richtige ist, doch haben wir dies hier nicht getan. Nach Betrachtungen am Modell kann der Allylrest entweder über den Ringatomen C-2/3/4 (bzw. C-6/5/4) oder in einer Zick-Zack-Anordnung über dem Ring liegen. Der erste Fall könnte wegen der etwas günstigeren Überlappung der  $\pi$ -Orbitale des Allyl-Kation-Teils mit dem Pentadienyl-Anion-Teil bevorzugt sein. Der zweite Fall würde den Befunden von Schmid und Mitarb.<sup>3)</sup> näherkommen. Hier wäre es auch denkbar, daß das HOMO an C-4 im Übergangsstadium so orientiert ist, daß durch Rotation um die C-1-/C-2-Bindung im Allylteil eine, wenn auch mäßige, HOMO-LUMO-Überlappung zwischen den Orbitalen an C-4 und C-3 des Allylrestes eintritt, bei der die beiden Orbitale einen Winkel bilden, so daß dann die beiden quasi-Allyl-Teile des  $\lambda^5$ -Phosphorins (mit C-2/C-3/C-4 bzw. C-6/C-5/C-4) mit dem exocyclischen Allylrest eine [5<sub>s</sub>3<sub>a</sub>]-Umlagerung erleiden.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich die Einflüsse elektronischer und sterischer Art auf die Umlagerungsgeschwindigkeit. Donator-Reste an C-4 und Acceptor-Reste am Phosphor fördern die Umlagerung; sterisch anspruchsvolle Substituenten an C-4 – wie z. B. eine *tert*-Butylgruppe – verlangsamen jedoch trotz ihres Donator-Charakters die Umlagerung.

Unterschiedliche Substitution in der Allyloxygruppe führt bei gleicher Reaktionsführung zu ganz unterschiedlicher Verteilung der Umlagerungsprodukte. Im Falle einer

\*) Zusatz bei der Korrektur (24. 11. 1980): Ähnliche Vorstellungen über den Verlauf der Claisen-Umlagerung von Phenolallylether-Derivaten wurden aufgrund von Substitutions- und Lösungsmittelleffekten auf deren Umlagerungsgeschwindigkeit auch schon früher entwickelt (W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, Ch. Girard und W. Fife, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3271 (1958); H. L. Goering und R. R. Jacobson, ebenda **80**, 3277 (1958)).

Umlagerung des 1-(2-Butenyloxy)- $\lambda^5$ -phosphorins **9** ist offenbar aus sterischen Gründen die primäre 4-(1-Methyl-2-propenyl)-Verbindung **10** nicht faßbar; hier entsteht vorwiegend das durch nachfolgende Cope-Umlagerung gebildete sterisch nicht gehinderte 2-(2-Butenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivat **11**. Gerade umgekehrt verhält sich das 1-(1-Methyl-2-propenyloxy)- $\lambda^5$ -phosphorin **5**. Hier wird die 4-(2-Butenyl)-Verbindung **6** erhalten; in der weiteren Umlagerung ist wohl das sterisch gehinderte 2-(1-Methyl-2-propenyl)-Derivat **7** nur indirekt durch sein Folgeprodukt **8** nachzuweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, Gießen, für eine wertvolle Diskussion.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Heizmikroskop der Firma Reichert, Wien. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian S-60-T und XL-100-15;  $^{13}\text{C-NMR}$ : Breitbandkoppelt, Varian XL-100-15 und CFT-20; Standard bei  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ : TMS, alle positiven Werte bei tieferem Feld. – IR: Perkin-Elmer 157 und Beckman IR 33. – UV/VIS: Beckman Acta III. – MS: Varian CH-7A, 70 eV Ionisierungsenergie. – Verbrennungsanalysen: Zentrale Analytik des Fachbereichs Chemie. – Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und über  $\text{N}_2$  aufbewahrt.

Chromatographische Verfahren: Für analytische Untersuchungen wurden mit Kieselgel beschichtete Dünnschichtkarten mit Fluoreszenzindikator der Firma Riedel-de Haën benutzt. Die 1-Allyloxy-1-methyl- $\lambda^5$ -phosphorine wurden durch präparative Säulenchromatographie (Kieselgel Aktivität V der Firma Woelm (Eschwege) und Merck (Darmstadt) gereinigt. 1-Allyloxy-1-aryl- $\lambda^5$ -phosphorine und alle Umlagerungsprodukte wurden durch präparative Schichtchromatographie abgetrennt. Es wurden Glasplatten  $20 \times 40$  cm verwendet, die mit Kieselgel der Firma Merck beschichtet und je nach Empfindlichkeit der zu trennenden Substanzen unterschiedlich stark im Trockenschrank aktiviert wurden. Nach Auftragen und Entwickeln der Substanzen wurden die einzelnen Zonen abgekratzt und das jeweilige Produkt mit Chloroform/Aceton eluiert.

Die  $\lambda^3$ -Phosphorine wurden aus den entsprechenden Pyryliumsalzen mit  $\text{PH}_4\text{I}$  in absol. Butanol nach Lit.<sup>9)</sup> dargestellt. Neu erhalten wurde:

2,6-Diphenyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]- $\lambda^3$ -phosphorin aus 14 mmol 2,6-Diphenyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]pyrylium-tetrafluorborat<sup>10)</sup>, 31 mmol  $\text{PH}_4\text{I}$  in 200 ml absol. Butanol und 4.0 g  $\text{CaCO}_3$ . Schwachgelbe Kristalle, Ausb. 55%, Schmp.  $125 - 127^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.5$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 6$  Hz); 7.25–6.6 (14H, m). – IR (KBr):  $1330\text{ cm}^{-1}$  st (C–F). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 254$  ( $\epsilon = 17600$ ); 218 nm (13100). – MS:  $m/e = 392$  (100%,  $\text{M}^+$ ); hochauflöst  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{P}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{P}$  (392.4) Ber. C 73.47 H 4.11 Gef. C 73.3 H 4.23

Die 1-Methyl- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate werden nach Lit.<sup>11)</sup> aus den  $\lambda^3$ -Phosphorinen mit den entsprechenden Alkoholen und Diazomethan erhalten.

1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**1a**)<sup>11)</sup>.

1-(1,1-Dideuterioallyloxy)-1-methyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**1a'**): Wird analog **1a** mit 1,1-Dideuterio-2-propen-1-ol in 65% Ausb. erhalten. Schmp.  $121 - 122^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 7.81$  (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 29$  Hz); 7.6–6.8 (15H, m); 5.72 (1H, dd,  $^3J_{\text{H-H cis}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-H trans}} = 17$  Hz); 4.96 (1H, dd,  $^3J_{\text{H-H trans}} = 17$  Hz,  $^2J_{\text{H-H gem}} = 2$  Hz); 4.86 (1H, dd,  $^3J_{\text{H-H cis}} = 10$  Hz,  $^2J_{\text{H-H gem}} = 2$  Hz); 1.68 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 15$  Hz). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 418$  ( $\epsilon = 14500$ ), 311 (15800), 262 nm (16400). – MS:  $m/e = 398$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 355 (99), 293 (89), 105 (95), 91 (10).



*1-Allyloxy-4-(4-fluorphenyl)-1-methyl-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (1b)*: Zitronengelbe Nadeln, Ausb. 77%, Schmp. 102°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 7.5$  (1H, s); 7.1–6.2 (15H, m); 5.5–4.8 (1H, m, –CH=); 4.65–4.15 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.25 (2H, m, OCH<sub>2</sub>); 1.1 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 15$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.9$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 105.1$  Hz), 64.48 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.6$  Hz, OCH<sub>2</sub>); 94.56 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 110.3$  Hz); 114.9 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 15.5$  Hz); 118.6 (s, C-Vinyl); 125.28 bis 139.3 (s, C-Vinyl und Phenyl); 140.06 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.8$  Hz); 160.81 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 243$  Hz, C-4'). – IR (KBr): 1030, 1000  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 426$  ( $\epsilon = 17100$ ), 317 nm (12600). – MS:  $m/e = 414$  (56%, M<sup>+</sup>), 105 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{FOP}$  (414.2) Ber. C 78.28 H 5.79 Gef. C 77.93 H 5.80

*1-Allyloxy-1-methyl-2,6-diphenyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]- $\lambda^5$ -phosphorin (1d)*: Gelbe Kristalle (aus Benzol/Methanol/Acetonitril), Ausb. 65.5%, Schmp. 105–107°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ -Toluol):  $\delta = 7.7$  (1H, s); 7.4–6.6 (15H, m); 5.8–5.2 (1H, m, –CH=); 4.9–4.3 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.7–3.2 (2H, m, OCH<sub>2</sub>); 1.2 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 14$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.1$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 104.5$  Hz); 64.72 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.56$  Hz, OCH<sub>2</sub>); 95.34 (d,  $^1J = 109.31$  Hz); 113.8 (d,  $^3J = 15.37$  Hz); 118.14 (s, C-Vinyl), 139.65 (d,  $J = 8.9$  Hz); 124.6–146.5 (C-Vinyl, C-Phenyl und CF<sub>3</sub>). – IR (KBr): 1325 (C–F), 1020, 990  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 418$  ( $\epsilon = 14300$ ), 344 (20100), 270 nm (11900). – MS:  $m/e = 464$  (64%, M<sup>+</sup>), 105 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{OP}$  (464.5) Ber. C 72.40 H 5.20 Gef. C 71.91 H 5.02

*1-Allyloxy-4-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (1e)*: Gelboranges, amorphes Produkt, Ausb. 61%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 7.5$  (1H, s); 7.15–6.15 (15H, m), 5.50–4.80 (1H, m, –HC=); 4.65–4.2 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.45–3.10 (2H, m, OCH<sub>2</sub>); 2.9 (3H, s); 1.1 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 15$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.88$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 105.2$  Hz); 55.32 (s, OCH<sub>3</sub> an C-4'); 64.4 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.6$  Hz); 94.3 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 111$  Hz); 155.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 15.6$  Hz); 140.2 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9$  Hz); 157.2 (s, C-4'); 114–137.5 (C-Vinyl und C-Phenyl). – IR (KBr): 1040, 1000 (P–O–C), 1250  $\text{cm}^{-1}$  (C–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 428$  ( $\epsilon = 17300$ ), 310 (17700), 278 nm (21900). – MS:  $m/e = 426$  (60%, M<sup>+</sup>), 385 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$  (426.2) Ber. C 78.89 H 6.33 Gef. C 79.14 H 6.61

*4-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-1-(1-methyl-2-propenyloxy)-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (5b)*: Aus 3.7 mmol des entsprechenden  $\lambda^3$ -Phosphorins mit 6 ml 3-Buten-2-ol nach Lit.<sup>11)</sup>. Gelbe Kristalle vom Schmp. 115–116°C, Ausb. 69%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 7.4$  (1H, s); 7.2–6.15 (15H, m); 5.5–4.8 (1H, m, –CH=); 4.5–4.1 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.9–3.4 (1H, m, OCH); 1.15 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 14$  Hz); 0.5 (3H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 3$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.3$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 105.7$  Hz); 21.8 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.36$  Hz); 72.8 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.05$  Hz); 95.16 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 110.54$  Hz); 95.44 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 110.81$  Hz); 115.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 18.17$  Hz); 139.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.3$  Hz); 139.95 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.02$  Hz); 160.56 (d,  $^1J_{\text{F-C}} = 247.6$  Hz); 115.5–139.5 (C-Vinyl und C-Phenyl). – IR (KBr): 1000  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 424$  ( $\epsilon = 12400$ ), 312 (12700), 273 nm (15230). – MS:  $m/e = 428$  (27%, M<sup>+</sup>), 374 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FOP}$  (428.5) Ber. C 78.49 H 6.11 Gef. C 78.53 H 5.80

*1-(2-Butenyloxy)-1-methyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (9a)*: Aus 4.9 mmol 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin und 8 ml *trans*-Crotylalkohol nach Lit.<sup>11)</sup>. Gelbe Kristalle vom Schmp. 116–117°C, Ausb. 63%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 7.6$  (1H, s); 7.2–6.2 (16H, m); 5.0–4.8 (2H, m); 3.4–3.1 (2H, m); 1.25–1.0 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 15$  Hz); 0.8–0.7 (3H, d,  $^4J_{\text{H-H}} = 6$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.12$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 104.94$  Hz); 17.2 (s); 64.5 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.75$  Hz); 94.66 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 110.12$  Hz); 115 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 15.2$  Hz); 124.12 (s, C-Vinyl); 140.06 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.95$  Hz); 125.1–143.1 (C-Phenyl und C-Vinyl). – IR (KBr): 990  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 424$  ( $\epsilon = 12350$ ), 312 (12680), 273 nm (15230). – MS:  $m/e = 410$  (37%, M<sup>+</sup>), 356 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{OP}$  (410.5) Ber. C 81.92 H 6.62 Gef. C 82.22 H 6.70

Die 1-Allyloxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate **1c**, **f**, **g** werden nach Lit.<sup>12)</sup> aus den entsprechenden  $\lambda^3$ -Phosphorinen, aromatischem Diazonium-tetrafluorborat und Allylalkohol hergestellt. **1c** und **1f** sind bereits in Lit.<sup>12)</sup> beschrieben.

1-Allyloxy-4-tert-butyl-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**1g**): Fast schwarze Kristalle, Ausb. 21%, Schmp. 91–93°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>3</sub>]Pyridin):  $\delta$  = 8.0–6.1 (15H, m); 5.8–5.1 (1H, m, –CH=); 4.8–4.25 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.7–3.3 (2H, m, OCH<sub>2</sub>); 1.25 (3H, s); 0.7 (9H, s). – IR (KBr): 990 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  = 415 ( $\epsilon$  = 17200), 239 (33620), 212 nm (32600). – MS:  $m/e$  = 497 (41%, M<sup>+</sup>), 177 (100).

C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>3</sub>P (497.6) Ber. C 74.83 H 6.48 N 2.81 Gef. C 74.04 H 6.25 N 2.67

1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-propargyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**13a**): Aus 0.5 mmol 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin und 4 ml Propargylalkohol in 50 ml Benzol nach Lit.<sup>11)</sup>. Gelbgrün fluoreszierende Kristalle vom Schmp. 132–133°C, Ausb. 80%. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 7.25 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 29 Hz); 6.95–6.4 (15H, m); 3.2 (2H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 13 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3 Hz); 1.4 (1H, t, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3 Hz); 1.0 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 15 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 104.8 Hz); 50.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 2 Hz); 78.08 (s, C-Acetylen); 94.39 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 110 Hz); 116 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 15.7 Hz); 139.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9 Hz); 124.55–143.05 (C-Phenyl und C-Acetylen). – IR (KBr): 1030 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  = 416 ( $\epsilon$  = 10900), 313 (11600), 266 nm (10900). – MS:  $m/e$  = 394 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>OP (394.5) Ber. C 82.21 H 5.88 Gef. C 82.19 H 5.36

4-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-2,6-diphenyl-1-propargyloxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**13b**): Aus 4.7 mmol des entsprechenden  $\lambda^3$ -Phosphorins mit 8 ml Propargylalkohol nach Lit.<sup>11)</sup>. Zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 160–161°C, Ausb. 73%. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = 7.4–6.0 (16H, m); 3.25 (2H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10 Hz; <sup>5</sup>J<sub>H-H</sub> = 2 Hz, OCH<sub>2</sub>); 1.6 (t, z. T. verdeckt durch Methyl, 1H,  $\equiv$ CH); 1.1 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 15 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 105.5 Hz); 50.9 (s, C-Acetylen); 94.42 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 110.2 Hz); 115.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 21.2 Hz); 139.69 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.8 Hz); 160.92 (d, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 243.1 Hz); 124.9–153.95 (C-Phenyl und C-Acetylen). – IR (KBr): 1020 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  = 424 ( $\epsilon$  = 9900), 312 (10200), 271 nm (10900). – MS:  $m/e$  = 412 (81%, M<sup>+</sup>), 105 (100).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>FOP (412.4) Ber. C 78.62 H 5.37 Gef. C 78.78 H 5.20

1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-(3-phenylpropargyloxy)- $\lambda^5$ -phosphorin (**13c**): Aus 6.1 mmol 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin und 8 ml 3-Phenylpropargylalkohol nach Lit.<sup>11)</sup>. Reaktionsprodukt nicht kristallisiert, dünn-schichtchromatographisch rein, wird aber leicht zersetzt. Ausb. 56%. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = 7.6 (1H, s); 7.1–6.1 (21H, m); 3.6 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10 Hz); 1.15 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 14 Hz). – IR (KBr): 1010 cm<sup>-1</sup> (P–O–C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  = 423 ( $\epsilon$  = 9900), 314 (12400), 268 nm (14300). – MS:  $m/e$  = 470 (44%, M<sup>+</sup>), 355 (100).

C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>OP (470.5) Ber. C 84.23 H 5.78 Gef. C 83.67 H 5.83

#### Umlagerungen

Zum Studium des Reaktionsverlaufs wurden jeweils ca. 40 mg der beschriebenen Ausgangsverbindung in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst und sauerstofffrei in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Durch Erhitzen auf die angegebene Temperatur wurde die Umlagerung eingeleitet, nach bestimmten Zeitintervallen das Proberohr herausgenommen, rasch abgekühlt und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Für die kinetischen Messungen diente ein Thermostat mit Siliconöl und Proportionalregler, der eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0.10^\circ\text{C}$  ermöglicht (TP 25 der Firma Haake, Karlsruhe). Es wurden 0.2 bis 0.3 molare Lösungen verwendet und die Abnahme der charakteristischen Signalintensitäten am Varian S-60-T durch 6–8malige Messung der Integrale bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen, nach Unterbrechung der Reaktion diskontinuierlich ausgewertet. Für die 1-Propargyloxy-, 1-(1-Methyl-2-propenyloxy)- und 1-(2-

Butenyl-1-methyl- $\lambda^5$ -phosphorine dienten die 1-Methyl-Signale bei  $\delta = 1.1$ , die bei der Umlagerung nach 0.8–0 verschoben werden. Bei den 1-(2-Methyl-4-nitrophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten wurde das Methyl-Signal der Arylgruppe bei  $\delta = 1.05$  ausgewertet, das bei der Umlagerung nach tieferem Feld wandert. Bei **1g** ließ sich das Signal der *tert*-Butylgruppe bei  $\delta = 0.7$  verwenden, das nach  $\delta = 0.2$  wanderte. Bei **1b** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  diente das Signal der  $=\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = 3.25$ , dessen Abnahme gegenüber zugesetztem Hexamethyldisiloxan als innerem Standard ausgewertet wurde.

Logarithmen von  $c_0/c$ , gegen die Zeit aufgetragen, ergeben bei 60–70% Umsatz in guter Korrelation Geraden, welche die integrierte Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung erfüllen. Die Ausgleichsgeraden wurden mit Hilfe eines Tischrechners und angeschlossenem Plotter aufgezeichnet. Zur Auswertung der Aktivierungsparameter wurde in üblicher Weise mit Hilfe eines Eyring-Diagramms verfahren.

**Präparative Isolierung der Umlagerungsprodukte:** 1.188 g (3.0 mmol) **1a** werden in 70 ml trockenem  $[\text{D}_8]$ Toluol gelöst und unter  $\text{N}_2$  und Ausschluß von Licht 6.5 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach trennt man über Dünnschichtplatten mit Chloroform/Aceton/Petrolether (60–70°C) (2:3:1). Man erhält: 254 mg **1a**, 698 mg **3a** und 158 mg **4a**. **2a** entsteht zwar, wie durch Probeentnahme erkannt wird; es lagert sich jedoch rasch in **3a** um. Zur Isolierung von **2a** wird die Reaktion sehr frühzeitig unterbrochen, solange noch kein **3a** entstanden ist, da deren Trennung Schwierigkeiten bereitet.

**4-Allyl-1,4-dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (2a):** Aus 2.0 g **1a** in 20 ml Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  nach 95 min durch Dünnschichtchromatographie, zunächst als Öl erhalten, das mit Benzol aufgenommen und mit Cyclohexan und Petrolether (60–70°C) bei Raumtemp. umgefällt wird. Schmp.  $148\text{--}150^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 7.5\text{--}6.4$  (15H, m); 5.80 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 28$  Hz); 5.65–5.00 (1H, m,  $-\text{CH}=\text{}$ ); 4.65–4.20 (2H, m,  $=\text{CH}_2$ ); 2.08 (2H, dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 1$  Hz); 0.68 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 13$  Hz). – MS:  $m/e = 396$  (42%,  $\text{M}^+$ ), 355 (100), 293 (82), 215 (23), 105 (79), 91 (22), 77 (18), 41 (6).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{OP}$  (396.3) Ber. C 81.86 H 6.36 Gef. C 80.99 H 6.21

**4-(3,3-Dideuterioallyl)-1,4-dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (2a')**: Nach vollständiger Umlagerung in 8% Ausb., Schmp.  $148\text{--}150^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8\text{--}7.15$  (15H, m); 6.49 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 29$  Hz); 5.78 (1H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 2.88 (2H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 1.20 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 13$  Hz). – IR (KBr):  $1180\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 238$  nm ( $\epsilon = 18600$ ). – MS:  $m/e = 398$  (14%,  $\text{M}^+$ ), 355 (100), 293 (89), 215 (27), 105 (91), 91 (26), 77 (28), 43 (23).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{D}_2\text{OP}$  (398.5) Ber. C 81.38 H 6.33 Gef. C 80.68 H 6.18

**2-Allyl-1,2-dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (3a):** Schmp.  $154\text{--}155^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 8.0\text{--}7.0$  (16H, m); 6.52 (1/2H, d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 6.46 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 19$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 6.06–5.40 (1H, m,  $-\text{CH}=\text{}$ ); 5.2–4.76 (2H, m,  $=\text{CH}_2$ ); 3.85–3.05 (2H, m,  $\text{OCH}_2$ ); 0.97 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 12$  Hz). – MS:  $m/e = 396$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 355 (98), 293 (31), 267 (10), 215 (11), 166 (10), 105 (37), 91 (10), 77 (12).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{OP}$  (396.3) Ber. C 81.86 H 6.36 Gef. C 81.38 H 6.36

**2-(1,1-Dideuterioallyl)-1,2-dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (3a')**: In 48% Ausb., Schmp.  $153\text{--}155^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 8.0\text{--}7.0$  (16H, m); 6.52 (1/2H, d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 6.45 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 18$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2$  Hz), 5.72 (1H, dd,  $^3J_{\text{H-H cis}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-H trans}} = 17$  Hz); 4.98 (1H, dd,  $^3J_{\text{H-H trans}} = 17$  Hz,  $^2J_{\text{H-H gem}} = 2$  Hz); 4.83 (1H, dd,  $^3J_{\text{H-H cis}} = 10$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 2$  Hz); 0.98 (3H,  $^2J_{\text{P-H}} = 13$  Hz). – IR (KBr):  $1190, 1200\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 324$  ( $\epsilon = 6000$ ), 232 nm (19600). – MS:  $m/e = 398$  (98%,  $\text{M}^+$ ), 355 (100), 293 (33), 231 (19), 215 (10), 168 (36), 105 (97), 91 (10), 77 (11).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{D}_2\text{OP}$  (398.5) Ber. C 81.38 H 6.33 Gef. C 80.83 H 6.13

**6-Methyl-3,5,7-triphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (4a):** Ausb. 60%, Schmp. 189–191 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 7.95–6.95 (15H, m); 6.80 (1H, dd,  $J_{P-H}$  = 3.5 Hz,  $J_{H-H}$  = 1.5 Hz); 4.05–3.72 (1H, m,  $J_{P-H}$  = 9 Hz,  $J_{H-H}$  = 3 Hz,  $J_{H-H}$  = 1.5 Hz); 3.40–2.84 (2H, m,  $J_{P-H}$  = 2; 4.5 Hz); 2.48–2.08 (2H, m); 1.88–1.36 (1H, m). – MS:  $m/e$  = 396 (31%, M<sup>+</sup>), 230 (36), 215 (8), 166 (100), 103 (38).

C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>OP (396.3) Ber. C 81.86 H 6.36 Gef. C 81.86 H 6.33

**8-Dideuterio-6-methyl-3,5,7-triphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (4a'):** Ausb. 56%, Schmp. 189–191 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 7.9–6.8 (15H, m); 6.71 (1H, dd,  $^3J_{P-H}$  = 3 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.5 Hz, 4-H); 3.81 (1H, m,  $J_{P-H}$  = 9 Hz,  $J_{H-H}$  = 3; 1.5 Hz); 2.92 (1H, dd,  $J_{P-H}$  = 2 Hz,  $J_{H-H}$  = 6.5 Hz); 2.23 (1H, m,  $J_{P-H}$  = 1.5 Hz,  $J_{H-H}$  = 3; 3.5 Hz); 1.65 (1H, m,  $J_{P-H}$  = 13 Hz,  $J_{H-H}$  = 3.5; 6.5 Hz); 0.86 (3H, d,  $J_{P-H}$  = 12 Hz, P–CH<sub>3</sub>). – IR (KBr): 1185, 1195 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 258 nm ( $\epsilon$  = 15800). – MS:  $m/e$  = 398 (18%, M<sup>+</sup>), 230 (12), 168 (100), 105 (23).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>D<sub>2</sub>OP (398.5) Ber. C 81.38 H 6.33 Gef. C 81.50 H 6.30

**Umlagerung von 2a:** 40 mg **2a** werden in [D<sub>8</sub>]Toluol unter Luft- und Sauerstoffausschluß im zugeschmolzenen NMR-Rohr auf 100 °C erhitzt. Im NMR-Spektrum läßt sich keine Spur der charakteristischen Resonanzlinien von **1a**, jedoch rasche Bildung von **3a** und **4a** feststellen. Beide Verbindungen können präparativ durch Dünnschichtchromatographie erhalten und identifiziert werden. **4a** erleidet (bis zu Temperaturen von 240 °C) keine Retro-Diels-Alder-Spaltung zu **3a**.

Beim Erhitzen der 2-(1,1-Dideuterioallyl)-Verbindung **3a'** auf 100 °C wird in analoger Weise nur das Spektrum von **2a'** und vor allem von **4a'**, jedoch nicht von **1a'** beobachtet. Erhitzt man längere Zeit, so entsteht schließlich nur noch **4a'**.

**4-Allyl-4-(4-fluorphenyl)-1,4-dihydro-1-methyl-2,6-diphenylphosphorin-1-oxid (2b):** 2.4 mmol **1b** werden 2 h in Toluol unter N<sub>2</sub> und Lichtausschluß unter Rückfluß gekocht. Man chromatographiert auf Platten mit Chloroform/Essigester/Aceton (3:3:1). Ausb. 30%, Schmp. 158–159 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.7–6.9 (16H, m); 6.5 (2H, d,  $^3J_{P-H}$  = 28 Hz, 3-H und 5-H); 6.1–5.5 (1H, m, –CH=); 5.3–4.8 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 2.95 (2H, d,  $^3J_{H-H}$  = 7 Hz); 1.3 (3H, d,  $^2J_{P-H}$  = 14 Hz). – IR (KBr): 1190, 1180 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 237 nm ( $\epsilon$  = 19700). – MS:  $m/e$  = 410 (30%, M<sup>+</sup>), 373 (100).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>FOP (414.5) Ber. C 78.24 H 5.84 Gef. C 77.86 H 5.87

**3-(4-Fluorphenyl)-6-methyl-5,7-diphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (4b):** Aus 2.4 mmol **1b** durch 4stdg. Kochen in Toluol und Chromatographie, Schmp. 255 °C (aus Aceton), Ausb. 11%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.82–6.85 (16H, m); 4.2–3.6 (1H, m); 3.15–2.25 (2H, m); 2.2–1.7 (2H, m); 1.6–1.0 (2H, m); 0.8 (3H, d,  $^2J_{P-H}$  = 14 Hz). – IR (KBr): 1170, 1180 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 261 nm ( $\epsilon$  = 13800). – MS:  $m/e$  = 414 (16%, M<sup>+</sup>), 166 (100).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>FOP (414.5) Ber. C 78.24 H 5.84 Gef. C 78.49 H 5.78

**4-Allyl-4-benzyl-1,4-dihydro-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,6-diphenylphosphorin-1-oxid (2c):** 1.7 mmol **1c** werden 90 min unter N<sub>2</sub> und Lichtausschluß in Toluol unter Rückfluß gekocht, dann mit Petrolether (60–70 °C)/Aceton/Benzol (2:1:1) chromatographiert. **2c** kristallisiert aus wenig Aceton, Schmp. 195–196 °C, Ausb. 72%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.9–6.7 (18H, m); 7.1 (2H,  $^3J_{P-H}$  = 31 Hz); 6.5–5.9 (1H, m, –CH=); 5.6–5.1 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.3 (2H, s, CH<sub>2</sub>); 2.8 (2H, d,  $^3J_{H-H}$  = 7 Hz); 2.1 (3H, s). – IR (KBr): 1175 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  = 254 nm ( $\epsilon$  = 21800). – MS:  $m/e$  = 531 (23%, M<sup>+</sup>), 490 (100).

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>P (531.6) Ber. C 76.75 H 5.69 N 2.63 Gef. C 76.94 H 5.60 N 2.87

**4-Allyl-1,4-dihydro-1-methyl-2,6-diphenyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]phosphorin-1-oxid (2d):** Aus 0.74 mmol **1d** nach 3stdg. Sieden in Toluol und Chromatographie mit Chloroform/Petrolether (60–70°C)/Aceton/Benzol (3:2:1:1), Schmp. 166–167°C, Ausb. 23%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.0–7.2 (14H, m); 6.5 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 29 Hz); 6.15–5.5 (1H, m, –CH=); 3.1 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, CH<sub>2</sub> an C-4); 1.4 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13 Hz). – IR (KBr): 1330 (C–F), 1170 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 312 nm (Schulter), 246 (ε = 19300). – MS: m/e = 464 (53%, M<sup>+</sup>), 105 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>OP (464.5) Ber. C 72.40 H 5.20 Gef. C 72.60 H 5.27

**6-Methyl-5,7-diphenyl-3-[4-(trifluormethyl)phenyl]-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (4d):** Analog **4a** aus **2a** erhalten. Farblose Kristalle (aus Aceton), Schmp. 237–238°C, Ausb. 25%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.1–7.1 (15H, m); 4.6–4.0 (1H, m, 4-H); 3.35–1.2 (5H, m); 1.0 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13 Hz). – IR (KBr): 1330 (C–F), 1170 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 269 nm (ε = 26900). – MS: m/e = 464 (14%, M<sup>+</sup>), 166 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>OP (464.5) Ber. C 72.40 H 5.20 Gef. C 72.47 H 5.35

**2-Allyl-1,2-dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-2,6-diphenylphosphorin-1-oxid (3e):** Aus 2.6 mmol **1e** nach 3stdg. Sieden in Toluol, Chromatographie mit Essigsäure/Chloroform/Aceton (3:3:1). Farblose Kristalle aus Aceton/Petrolether (60–70°C), Schmp. 123–124°C, Ausb. 56%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.8–6.7 (15H, m); 6.5 (1H, q, J<sub>P-H</sub> = 21 Hz, J<sub>H-H</sub> = 2 Hz); 6.0–5.3 (1H, m, –CH=); 5.3–4.8 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.8 (3H, s); 3.5–2.8 (2H, m, CH<sub>2</sub>); 1.1 (3H, d, J<sub>P-H</sub> = 14 Hz). – IR (KBr): 1200 (P=O), 1260 cm<sup>-1</sup> (C–O–C). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 292 (Schulter), 237 nm (ε = 20800). – MS: m/e = 426 (72%, M<sup>+</sup>), 385 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>P (426.5) Ber. C 78.85 H 6.38 Gef. C 78.91 H 6.33

**3-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-5,7-diphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (4e):** Aus 2.58 mmol **1e** nach 3.5stdg. Sieden in Toluol, chromatographiert analog **4a**, Schmp. 198–199°C, Ausb. 15%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.9–6.9 (15H, m); 4.45–4.2 (1H, m); 3.8 (3H, s); 3.55–1.3 (5H, m); 1.0 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 14 Hz). – IR (KBr): 1180 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 266 nm (ε = 18600). – MS: m/e = 426 (22%, M<sup>+</sup>), 260 (100).

**4-Allyl-1,4-dihydro-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (2f):** 1.74 mmol **1f** werden 2 h unter Lichtausschluß und N<sub>2</sub> in Toluol unter Rückfluß gekocht. Durch Dünnschichtchromatographie mit Petrolether (60–70°C)/Aceton/Benzol (2:1:1) erfolgt Trennung von **2f** und **3f**. Farblose Kristalle (aus Aceton), Schmp. 163–164°C, Ausb. 40%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.4–7.4 (18H, m); 7.2 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 28 Hz); 6.7–5.8 (1H, m, –CH=); 5.6–5.1 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 3.2 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, CH<sub>2</sub> an C-4); 2.5 (3H, s). – IR (KBr): 1180 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 254 nm (ε = 27300). – MS: m/e = 517 (42%, M<sup>+</sup>), 105 (100).

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub>P (517.6) Ber. C 76.58 H 5.45 N 2.71 Gef. C 76.55 H 5.26 N 2.90

**2-Allyl-1,2-dihydro-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (3f):** Aus vorstehendem Ansatz blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 161–162°C, Ausb. 35%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.3–7.4 (19H, m); 6.7 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2 Hz); 6.4–5.7 (1H, m, –CH=); 5.6–5.1 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 4.1–3.2 (2H, m, CH<sub>2</sub> an C-2); 2.1 (3H, s). – IR (KBr): 1200 cm<sup>-1</sup> (P=O). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> = 331 (Schulter), 244 nm (ε = 11570). – MS: m/e = 517 (11%, M<sup>+</sup>), 105 (100).

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub>P (517.6) Ber. C 76.58 H 5.45 N 2.71 Gef. C 76.78 H 5.70 N 2.93

**6-(2-Methyl-4-nitrophenyl)-3,5,7-triphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (4f):** 0.6 mmol **1f** werden 3 h in Xylol unter N<sub>2</sub> im Dunkeln auf 136°C erhitzt, dann wie bei **2f** chromatographiert, wobei die unterste Zone **4f** vor **2f** und **3f** abgetrennt wird. Schmp. 197–198°C (aus

Aceton/Petrolether (60–70°C), Ausb. 26%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.8\text{--}6.6$  (19H, m); 3.5–0.8 (6H, m); 1.8 (3H, s). – IR (KBr):  $1180\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 264\text{ nm}$  ( $\epsilon = 15200$ ). – MS:  $m/e = 517$  (13%,  $\text{M}^+$ ), 166 (100).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$  (517.6) Ber. C 76.58 H 5.45 N 2.71 Gef. C 76.30 H 5.80 N 2.84

**4-Allyl-4-tert-butyl-1,4-dihydro-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,6-diphenylphosphorin-1-oxid (2g)**: Aus 0.3 mmol **1g** durch 2.5stdg. Rückflußkochen in Toluol unter  $\text{N}_2$  und Lichtausschluß. Nach Chromatographie farblose Kristalle, Schmp. 146°C, Ausb. 35%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.0\text{--}7.15$  (13H, m); 6.9 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 30\text{ Hz}$ ); 6.15–5.7 (1H, m, –CH=); 5.3–4.9 (2H, m, =CH<sub>2</sub>); 2.6 (2H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8\text{ Hz}$ ); 2.35 (3H, s); 1.2 (9H, s). – IR (KBr):  $1180\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$  ( $\epsilon = 21000$ ). – MS:  $m/e = 497$  (40%,  $\text{M}^+$ ), 456 (100).

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$  (497.6) Ber. C 74.83 H 6.48 N 2.81 Gef. C 74.93 H 5.74 N 3.04

**4-(2-Butenyl)-4-(4-fluorphenyl)-1,4-dihydro-1-methyl-2,6-diphenylphosphorin-1-oxid (6b)**: Aus 0.58 mmol **5b** durch 1.5stdg. Rückflußkochen in Toluol und Chromatographie, Schmp. 154–155°C, Ausb. 62%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.1\text{--}7.0$  (14H, m); 6.6 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 31\text{ Hz}$ ); 5.6 (2H, m); 2.9 (2H, m, CH<sub>2</sub> an C-4); 1.7 (3H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6\text{ Hz}$ ); 1.4 (3H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14\text{ Hz}$ ). – IR (KBr):  $1175\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ nm}$  ( $\epsilon = 14600$ ). – MS:  $m/e = 428.3$  (29%,  $\text{M}^+$ ), 105.1 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FOP}$  (428.5) Ber. C 78.48 H 6.11 Gef. C 78.2 H 6.19

**3-(4-Fluorphenyl)-6,8-dimethyl-5,7-diphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (8b)**: 0.2 mmol **5b** in Toluol werden im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 6 h auf 140°C erhitzt und anschließend chromatographiert: farblose Kristalle, Schmp. 196–197°C, Ausb. 70%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.9\text{--}6.8$  (15H, m); 4.6–3.8 (1H, m); 3.5–1.3 (4H, m); 1.1 (3H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 12\text{ Hz}$ ); 0.9 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 12\text{ Hz}$ ). – IR (KBr):  $1170\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 261\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13600$ ). – MS:  $m/e = 428$  (15%,  $\text{M}^+$ ), 180 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FOP}$  (428.5) Ber. C 78.48 H 6.11 Gef. C 78.60 H 6.31

**2-(2-Butenyl)-1,2-dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (11a)**: Aus **9a** durch 90 min Rückflußkochen in Toluol, nach Chromatographie Kristalle vom Schmp. 153–157°C, Ausb. 17%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.1\text{--}7.3$  (16H, m); 6.7 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 21\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H-H}} = 2\text{ Hz}$ ); 5.8–5.2 (2H, m); 3.4–3.0 (2H, m); 1.5 (3H, d,  $J_{\text{H-H}} = 6\text{ Hz}$ ); 1.05 (3H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14\text{ Hz}$ ). – IR (KBr):  $1180\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 325\text{ nm}$  ( $\epsilon = 7000$ ), 233 nm (20900). – MS:  $m/e = 410$  (62%,  $\text{M}^+$ ), 361 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{OP}$  (410.5) Ber. C 81.92 H 6.63 Gef. C 81.36 H 6.51

**6,9-Dimethyl-3,5,7-triphenyl-6-phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en-6-oxid (12a)**: Aus vorstehendem Ansatz, Schmp. 201–202°C, Ausb. 8%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.0\text{--}6.8$  (16H, m); 4.5–3.9 (1H, m); 3.6–2.1 (4H, m); 0.9 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 15\text{ Hz}$ ); 0.7 (3H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6\text{ Hz}$ ). – IR (KBr): 1180, 1200  $\text{cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 258\text{ nm}$  ( $\epsilon = 12300$ ). – MS:  $m/e = 410$  (27%,  $\text{M}^+$ ), 166 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{OP}$  (410.5) Ber. C 81.92 H 6.63 Gef. C 82.05 H 6.78

**4-Allyl-1,4-dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenylphosphorin-1-oxid (14a)**: 2.2 mmol **13a** werden 2.5 h in 50 ml trockenem Xylol unter Rückfluß gekocht und dann chromatographiert. Die unterhalb des Ausgangsproduktes laufende farblose Zone (Chloroform/Petrolether (60–70°C)/Aceton/Benzol = 3:2:1:1) wird in Benzol aufgenommen und durch Cyclohexan-Zugabe kristallisiert. Schmp. 133–136°C, Ausb. 65%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8\text{--}7.2$  (15H, m); 6.6 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 29\text{ Hz}$ ); 5.6 (1H, t,  $^4J_{\text{H-H}} = 7\text{ Hz}$ ); 5.0 (2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 7\text{ Hz}$ ); 1.5 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 13\text{ Hz}$ ).

– IR (KBr): 1950 (Allenbande),  $1180\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 256\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13380$ ). – MS:  $m/e = 394$  (100%,  $M^+$ ).

$C_{27}H_{23}OP$  (394.5) Ber. C 82.21 H 5.88 Gef. C 81.91 H 5.69

4-Allenyl-4-(4-fluorphenyl)-1,4-dihydro-1-methyl-2,6-diphenylphosphorin-1-oxid (**14b**): Aus 2.2 mmol **13b** durch 2stdg. Kochen in Xylol wie vorstehend: Schmp.  $168 - 169^\circ\text{C}$ , Ausb. 58%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = 7.3 - 6.0$  (14H, m); 5.7 (2H,  $^3J_{\text{P-H}} = 28\text{ Hz}$ ); 4.6 (1H, t,  $^4J_{\text{H-H}} = 7\text{ Hz}$ , –CH=); 3.9 (2H, d,  $^4J_{\text{H-H}} = 7\text{ Hz}$ ); 0.6 (3H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 14\text{ Hz}$ ). – IR (KBr): 1950 (Allenbande), 1180,  $1160\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 242\text{ nm}$  ( $\epsilon = 17300$ ). – MS:  $m/e = 412.3$  (100%,  $M^+$ ).

$C_{27}H_{22}FOP$  (412.3) Ber. C 78.62 H 5.38 Gef. C 78.3 H 5.29

1,2-Dihydro-1-methyl-2,4,6-triphenyl-2-(3-phenylpropargyl)phosphorin-1-oxid (**15c**): 1.7 mmol **13c** werden 2 h in Xylol unter Rückfluß gekocht. Es entstehen mehrere Nebenprodukte, die dünn-schichtchromatographisch abgetrennt werden. Hauptfraktion: Schmp.  $156 - 158^\circ\text{C}$  (aus Aceton), Ausb. 31%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.1 - 7.2$  (20H, m); 7.15 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 21\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2\text{ Hz}$ ); 6.95 (1H, dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 21\text{ Hz}$ ,  $^6J_{\text{H-H}} = 2\text{ Hz}$ ); 3.8 (2H, d,  $^3J_{\text{P-H}} = 8\text{ Hz}$ ); 1.3 (3H, d,  $^2J_{\text{P-H}} = 13\text{ Hz}$ ). – IR (KBr): 1180,  $1160\text{ cm}^{-1}$  (P=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 243\text{ nm}$  ( $\epsilon = 8100$ ). – MS:  $m/e = 470$  (55%,  $M^+$ ), 355 (100); hochaufgelöst  $C_{33}H_{27}OP$ .

$C_{33}H_{27}OP$  (470.5) Ber. C 84.23 H 5.78 Gef. C 84.05 H 5.94

- 1) G. Weiershäuser, Dissertation, Univ. Marburg 1977.
- 2) O. Schaffer und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **87**, 136 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 112 (1975).
- 3) H. J. Hansen und H. Schmid, *Chimica* **24**, 89 (1970); *Chem. Br.* **5**, 111 (1969); G. B. Bennett, *Synthesis* **1977**, 589.
- 4) M. Constenla und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **107**, 3501 (1974).
- 5) W. J. Seifert, O. Schaffer und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **88**, 229 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 238 (1976).
- 6) Ch. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965).
- 7) S. Julia, M. Julia und P. Griffin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 3218; G. Saucy und R. Marbet, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1158 (1967); I. Iwai und J. Ide, *Chem. Pharm. Bull.* **10**, 926 (1962); **11**, 1042 (1963); B. S. Thyagarajan, K. K. Balusubromanian und R. Bhima Rao, *Tetrahedron* **23**, 1893 (1967); siehe auch Lit.<sup>3)</sup>
- 8) R. B. Bates, D. W. Gosslink und J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 199; R. Hoffmann und R. O. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 943 (1966); A. Brickstock und J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 901 (1954); W. Schäfer, A. Schweig und H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4410 (1976).
- 9) G. Märkl, F. Lieb und H. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 475 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 458 (1967).
- 10) Ch. Reichardt und R. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1937.
- 11) P. Kieselack, C. Helland und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **108**, 3656 (1975).
- 12) O. Schaffer und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **108**, 3271 (1975).

[312/80]