

Reaktion von 2-Chloroxiranen mit Phosphiten und Phosphanen: Ein neuer Zugang zu β -Carbonylphosphonsäureestern und -phosphoniumsalzen¹⁾

Christian Herzig und Johann Gasteiger*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 12. Mai 1981

Durch Umsetzung alkylsubstituierter 2-Chloroxirane **6** mit Phosphorigsäuretriestern **11** sind β -Carbonylphosphonsäurediester (**12a, b**, **15a, b**, **20a**, **21a**) zugänglich, frei von isomeren Enolphosphaten und α, β -Epoxyphosphonsäureestern. Bei 2-Chlor-2-(chloromethyl)oxiran (**6c**) findet mit **11** eine Arbusov- und anschließend eine Perkow-Reaktion (\rightarrow **18** \rightarrow **17**) statt. Die Grenzen der Methode bei sterisch anspruchsvollen Substituenten in 3-Stellung des Systems **6** werden aufgezeigt. **6b** bildet mit Triphenylphosphan ein β -Ketophosphoniumsalz **23**, aus dem ein Keto-ylid **24** hergestellt wird.

Reaction of 2-Chlorooxiranes with Phosphites and Phosphanes: A New Route to β -Carbonylphosphonic Esters and -phosphonium Salts¹⁾

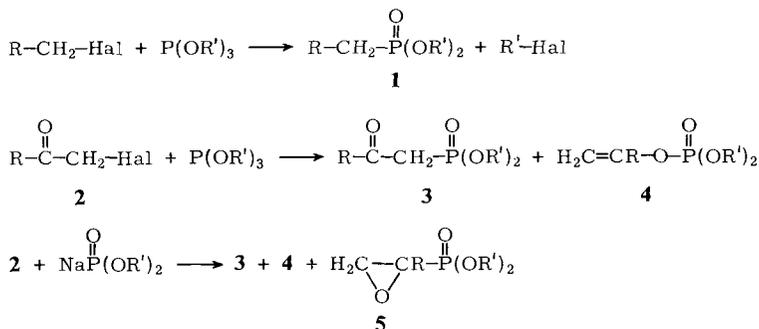
Reaction of alkylsubstituted 2-chlorooxiranes **6** with trialkyl phosphites **11** gives β -carbonylphosphonic diesters (**12a, b**, **15a, b**, **20a**, **21a**), free of isomeric enol phosphates or α, β -epoxyphosphonates. 2-Chloro-2-(chloromethyl)oxirane (**6c**) undergoes with **11** an Arbusov reaction followed by a Perkow reaction (\rightarrow **18** \rightarrow **17**). The limitation of the method is probed with sterically crowded substituents in 3-position of **6**. **6b** yields with triphenylphosphane a β -ketophosphonium salt (**23**), which can be converted to a keto-ylide (**24**).

Alkylhalogenide reagieren mit Phosphorigsäure-trialkylestern nach der Michaelis-Arbusov-Reaktion zu Phosphonsäureestern **1**²⁾. Methylphosphonsäure-dialkylester, deren Methylgruppe durch elektronenziehende Substituenten aktiviert ist, werden in der Horner-Variante der Wittig-Reaktion zur Darstellung von Olefinen eingesetzt^{3–5)}. Diese Phosphonat-Modifikation besitzt gegenüber der normalen Wittig-Reaktion mit Phosphor-Yliden eine Reihe von Vorteilen^{4–6)}, z. B. die praktisch ausschließliche Bildung der *trans*-Olefine⁶⁾. Deswegen wurden Phosphonsäureester bei der Synthese von Naturstoffen herangezogen, so bei β -Carotin⁴⁾ und bei einer Reihe von Prostaglandin-Synthesen^{7,8)}.

β -Ketophosphonsäureester **3** sind zwar prinzipiell analog der obigen Reaktion aus α -Halogenketonen **2** und Phosphorigsäuretriestern bzw. den Alkalisalzen von Phosphorigsäurediestern zugänglich^{9–13)}. Die Ausbeuten sind aber durchwegs nur mäßig. Darüber hinaus ist der Reaktionsverlauf bis auf wenige Ausnahmen^{10,14,15)} nicht eindeutig. Je nach Reaktionsführung und der Art der Edukte erhält man neben den β -Ketophosphonsäurediestern **3** noch Enol-dialkylphosphate **4**, oft sogar als Hauptprodukte

(Perkow-Reaktion)^{13,16}. Bei der Umsetzung von α -Halogenketonen **2** mit Alkalisalzen von Phosphorigsäurediestern entstehen oft auch erhebliche Mengen an α,β -Epoxyphosphonsäure-dialkylestern **5**, in manchen Fällen ausschließlich^{10,17}.

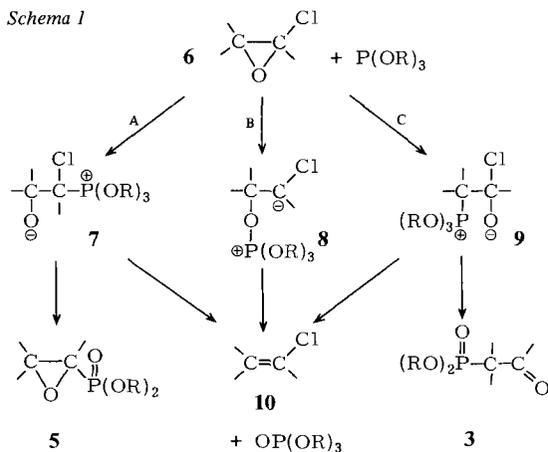
Eine ausführliche Darstellung der Problematik der Reaktion von α -Halogenketonen mit Phosphiten und der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktverhältnisse ist publiziert¹⁸.



Reaktion von Phosphorigsäuretriestern mit 2-Chloroxiranen

Bei der Umsetzung von alkyli substituierten 2-Chloroxiranen¹⁹ **6** mit Nucleophilen entstehen unter milden Bedingungen α -substituierte Carbonylverbindungen frei von Nebenprodukten²⁰. Somit wurde nahegelegt zu untersuchen, ob aus **6** mit Phosphorigsäureestern reine β -Carbonylphosphonsäureester darstellbar sind.

Die Reaktion von Phosphorigsäuretriestern und Triphenylphosphan mit **6** war darüber hinaus von Interesse, um Einblicke in den Ort des Angriffs von dreiwertigen Phosphorverbindungen am 2-Chloroxiransystem zu erhalten. Prinzipiell bietet **6** dreiwertigen Phosphor-Verbindungen drei Angriffsstellen: das Sauerstoffatom (Weg B), das Kohlenstoffatom 2 (Weg A) und das Kohlenstoffatom 3 (Weg C). Den primären Zwi-



schonstufen 7–9 eröffnen sich im Falle der Phosphorigsäureester weitere Reaktionsmöglichkeiten (Schema 1). Für den Weg A läßt sich dabei auch ein direkter Verdrängungsmechanismus (S_N2) formulieren. Alle drei Wege können letztlich zum Chlorolefin führen.

Es ist bekannt, daß Phosphorigsäureester²¹⁾ und Phosphane²²⁾ aus Oxiranen das Sauerstoffatom entfernen können und damit Olefine bilden; die Umsetzung erfordert allerdings ziemlich drastische Bedingungen. Obwohl diese Reaktion über einen primären Angriff auf den Sauerstoff ablaufen könnte, wurde für die Phosphane ein Angriff am Kohlenstoff sichergestellt²²⁾.

2-Chloroxirane werden durch nucleophile Reagentien gewöhnlich am C-Atom 3 angegriffen^{20,23)}. An einer Verbindung **6**, die am C-Atom 3 sterisch stark abgeschirmt ist, 3-*tert*-Butyl-2-chlor-3-phenyloxiran, wurde allerdings mit Lithiumorganylen und Lithiumpiperidid auch bereits eine Substitution von Chlor am C-Atom 2 beobachtet²⁴⁾.

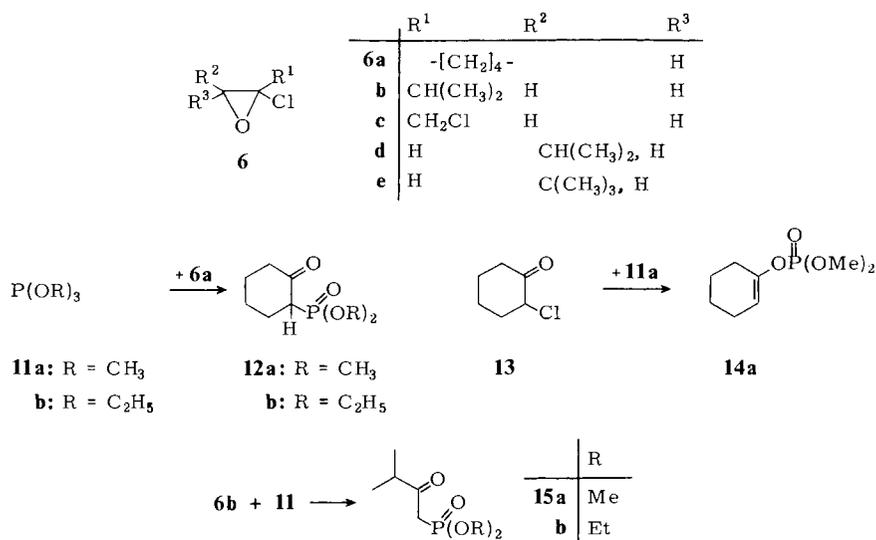
Um den Ort des nucleophilen Angriffes nicht durch den Effekt elektronenziehender Substituenten wie Phenyl, Cyanid oder Carbonester diktiert zu bekommen, setzten wir nur solche 2-Chloroxirane ein, die außer Chlor ausschließlich Alkyl- bzw. Chloralkylgruppen am Oxiransystem tragen.

Über die Darstellung der Verbindungen **6** wurde an anderer Stelle berichtet¹⁹⁾. **6a**²⁵⁾ und **6e**²⁶⁾ waren bereits früher, wenn auch in geringerer Ausbeute, bereitet worden; über die Existenz von **6c** gab es nur Vermutungen²⁷⁾. **6d** lag dabei als 50:50-Gemisch der *cis/trans*-Form vor; in **6e** betrug das *cis/trans*-Verhältnis 12:88.

Reaktion des 2-Chloroxirans **6a** mit Phosphorigsäure-trimethyl- und -triethylester (**11a** bzw. **b**) ergab die entsprechenden β -Ketophosphonsäureester **12a, b** in ausgezeichneten Ausbeuten. Bei Verwendung eines größeren, zurückgewinnbaren Überschusses an Phosphorigsäuretriester entstehen die β -Ketophosphonsäureester frei von isomeren Enolphosphaten oder α, β -Epoxyphosphonsäureestern. Bei Raumtemperatur lassen sich die β -Ketophosphonate nach Reaktionszeiten von drei Tagen mit durchschnittlich 90% Ausbeute rein gewinnen. Ein Überschuß an **11** ist nötig, um die Umlagerung des 2-Chloroxirans zum α -Chlorketon und dessen Reaktion mit **11** zum Enolphosphat zu unterdrücken. So entsteht bei der Reaktion von **6a** mit **11a** in nur 10proz. Überschuß mit 55% Ausbeute ein Gemisch aus 75% β -Ketophosphonat **12a** und 25% Enolphosphat **14a**.

Da in der Literatur^{18,28)} keine befriedigenden Angaben über die Reaktion von 2-Chlorcyclohexanon (**13**) mit **11** enthalten waren, wurde in einem unabhängigen Versuch sichergestellt, daß tatsächlich **13** mit **11a** ausschließlich **14a** bildet. Dies stützt die Interpretation, daß die Bildung von **14a** aus **6a** bei nur geringem Überschuß an **11a** über **13** abgelaufen ist.

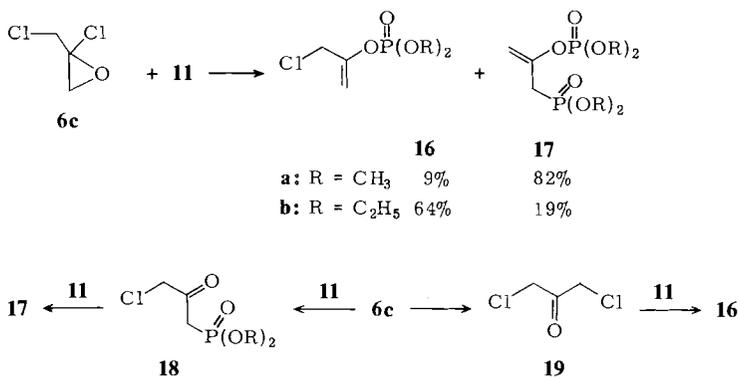
Damit ergibt sich folgendes Bild: Die β -Ketophosphonsäureester **12** entstehen unmittelbar aus der Reaktion von **6a** mit Phosphorigsäuretriester und nicht etwa über intermediäres **13**. Gerade die Zurückdrängung dieser Umlagerung gestattet es, die Verbindungen **12** in so hoher Ausbeute und Reinheit zu isolieren. Weiterhin wurde somit gezeigt, daß auch Phosphorigsäuretriester, wie schon andere Nucleophile²⁰⁾, das 2-Chloroxiran **6a** am C-Atom 3 des Oxiransystems angreifen, also der Weg C von Schema 1 beschritten wird.



Analog liegen die Verhältnisse beim 2-Chloroxiran **6b**; auch hier entstehen die entsprechenden β -Ketophosphonsäureester **15a, b** in ausgezeichneten Ausbeuten.

Mit dem 2-Chloroxiran **6c** sollte untersucht werden, wie sich eine Verbindung mit zwei verschiedenen Typen von Chlorsubstituenten, einem am Oxiranring und einem in einer Alkylgruppe, verhält. Hier entstanden nun, auch bei Verwendung eines zehnfachen Überschusses an **11**, zwei Produkte. Interessanterweise ist das Verhältnis der beiden Produkte von der Art des Alkylrestes im Phosphit abhängig.

Schema 2



Für das Verständnis des Reaktionsablaufes lohnt es sich, zunächst Betrachtungen zum Verhalten des Umlagerungsproduktes von **6c**, 1,3-Dichloraceton (**19**), anzustellen. **19** ergibt mit **11b** das Enolphosphat **16b**²⁹⁻³¹. Dieses setzt sich bei 240 °C im Bombenrohr mit weiterem **11b** zu **17b** (mit 22% Gesamtausbeute) um³⁰. Danach könnte es er-

scheinen, daß in obiger Reaktion von **6c** mit **11** beide Produkte, **16** und **17**, über das Umlagerungsprodukt **19** gebildet worden sind.

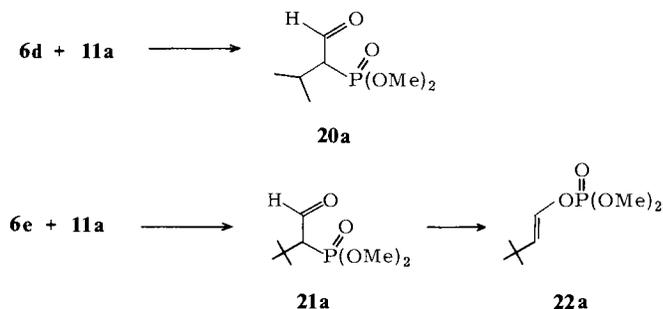
Wir untersuchten deshalb die Reaktion von **19** mit **11b** bei analogen Versuchsbedingungen wie in der Reaktion mit **6c** (22°C; zehnfacher Überschuß an Phosphit). Nach 166 Stunden Reaktionszeit wurde **16b** mit 98% Ausbeute erhalten; es konnte aber nicht einmal eine Spur von **17b** nachgewiesen werden. Die Reaktion von **16b** mit **11** erfordert demnach drastischere Reaktionsbedingungen, als sie bei unserer Methode gegeben sind. Demnach ist **17** aus **6c** direkt entstanden und nicht über **19**. In Analogie zu den Reaktionen von **6a** und **b** darf angenommen werden, daß auch **6c** von **11** am C-Atom 3 des Oxiransystems angegriffen wird unter Bildung von **18**. Dieses ist aber so reaktiv gegenüber **11**, daß es bevorzugt vor allen anderen im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen zu **17** weiterreagiert (Schema 2).

Demnach stellt die Reaktion **6c** + **11** → **18** die übliche Reaktion von 2-Chloroxiranen mit **11** zu β -Carbonylphosphonestern dar, und die Reaktionen **19** + **11** → **16** sowie **18** + **11** → **17** sind Reaktionen von α -Chlorcarbonylverbindungen mit **11** zu Enolphosphaten.

6c bietet also den interessanten Fall, daß nacheinander mit Phosphorigsäureestern erst eine Arbusov- und dann eine Perkow-Reaktion abläuft.

Die unterschiedlichen Produktverhältnisse in den Reaktionen von **6c** mit **11a** bzw. **11b** zeigen, wie empfindlich die Konkurrenz von nucleophilem Angriff durch **11** und die Umlagerung eines 2-Chloroxirans in die α -Chlorcarbonylverbindung auf sterische und elektronische Faktoren anspricht.

Um diesen letzteren Aspekt weiter zu verfolgen, wurden die beiden 2-Chloroxirane **6d** und **e**, die am Ort des Angriffes von **11**, dem C-Atom 3, alkylsubstituiert sind, eingesetzt. Trotz der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppe fand in der Reaktion von **6d** mit **11a** noch der übliche Angriff am C-Atom 3 unter Bildung des β -Carbonylphosphonesters **20a** statt.



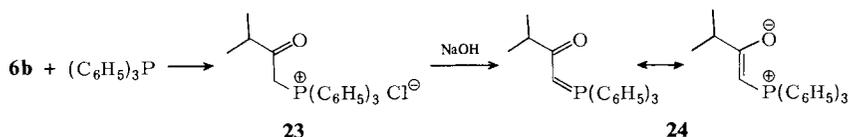
Der Raumbedarf am Angriffszentrum macht sich dadurch bemerkbar, daß bedeutend drastischere Bedingungen nötig sind, um die Reaktion in Gang zu bringen. Dementsprechend ist auch die Ausbeute an **20a** nur mäßig (36%); als Nebenprodukt entstehen höhermolekulare Verbindungen. Immerhin steht mit dieser Reaktion aber ein Zugang zu α -Formylphosphonestern, die für die Wittig-Horner-Reaktion von sterisch einheitlichen Olefinen von Interesse sind – bisher war nur ein Vertreter bekannt³²⁾ –, zur Verfügung.

Auch **6e** verlangt nach diesen drastischen Reaktionsbedingungen. Die α -Formylverbindung **21a** entsteht mit 45% Ausbeute. Bei mehrmonatigem Stehenlassen in CDCl_3 lagert sie sich laut $^1\text{H-NMR}$ in das Enolphosphat **22a** um.

Während also 2-Chloroxirane, die am C-Atom 3 sterisch wenig anspruchsvoll sind (**6a** und **b**), β -Ketophosphonsäureester in ausgezeichneten Ausbeuten ergeben, wird der Angriff von Phosphit an dieser Stelle durch die Isopropyl- und *tert*-Butylgruppe merklich erschwert und läßt die Ausbeuten sinken.

Reaktion von Triphenylphosphan mit 2-Chloroxiranen

Bei der Reaktion von **6b** mit Triphenylphosphan konnte das Phosphoniumsalz **23** zu 75% isoliert werden, daneben entstand zu 15% das Umlagerungsprodukt von **6b**, 1-Chlor-3-methyl-2-butanon. Mit Natronlauge läßt sich **23** zu 94% in das Ylid **24** überführen.



Keto-Enol-Tautomerie der β -Carbonylphosphonsäurediester

β -Carbonylphosphonsäureester haben die Tendenz, zu den entsprechenden Enolen zu tautomerisieren. Zunächst wurde dies bei den 2-Oxocyclohexylphosphonsäureestern **12a** und **b** beobachtet, die in Lösung mit **12a'** bzw. **12b'** im Gleichgewicht stehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind beide Formen nebeneinander gut zu erkennen.



% Carbonyl ^{*)}			R ¹	R ²	R	
in C_6D_6	in CDCl_3					
75	91	12a	$-\text{[CH}_2\text{]}_4-$		Me	12a'
70	87	12b	$-\text{[CH}_2\text{]}_4-$		Et	12b'
78	97	20a	H	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	Me	20a'
94	98	21a	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Me	21a'
>98	>98	15a	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	H	Me	
>98	>98	15b	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	H	Et	

^{*)}Gleichgewichtslagen der Keto-Enol-Tautomerie ($\pm 2\%$, 22 °C)

Ein guter Indikator für die Enolform ist das OH-Signal bei ca. 11.5 ppm, dessen Lage bei tiefem Magnetfeld auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum Phosphonatsauerstoffatom hindeutet. Durch die Kopplung mit dem Phosphoratom wird das Signal mit der recht kleinen Konstante von 1.2 Hz zum Dublett aufgespalten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die beiden tautomeren Formen ebenfalls gut zu unterscheiden, wobei die Ketoform immer um ca. 4 ppm bei höherem Feld erscheint (ca. 10proz. Lösung in C_6D_6 gegen H_3PO_4 ext.):

$$\begin{array}{ll} \delta = 25.1 & \mathbf{12a} & 29.4 & \mathbf{12a'} \\ \delta = 22.6 & \mathbf{12b} & 26.7 & \mathbf{12b'} \end{array}$$

Zugabe von Trialkylphosphit zur Lösung der Gleichgewichtsmischungen in $[\text{D}_6]\text{Benzol}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ läßt nur noch ein gemitteltes Signal beobachten.

In den Reinsubstanzen erfolgt die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam, wie durch Untersuchungen des Protonenaustausches in 1-Stellung bei $\mathbf{12a}$ gezeigt werden konnte. Selbst nach 7 Tagen war in einer Lösung von $\mathbf{12a}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ im ^1H -NMR-Spektrum keine Veränderung feststellbar (Erfassungsgrenze ca. 5%). Die Zugabe eines Tropfens Trialkylphosphit oder Pyridin führt dagegen in 60 Stunden zum vollständigen Austausch.

Bei $\mathbf{15a}$ und \mathbf{b} erfolgt der Wasserstoff-Deuterium-Austausch unter vergleichbaren Bedingungen innerhalb weniger Stunden, obwohl im ^1H - sowie im ^{31}P -NMR-Spektrum auch unter Phosphit- oder Basenkatalyse keine Enolform festgestellt werden konnte (Nachweisgrenze $\leq 1\%$).

Interessant ist, daß bei den α -Formylphosphonsäureestern $\mathbf{20a}$ und $\mathbf{21a}$ noch Tendenz zur Bildung der Enolform besteht. Bei $\mathbf{20a}$ trat der seltene Fall ein, daß das Enol-tautomere $\mathbf{20a'}$ aus dem destillierten Ester innerhalb mehrerer Tage auskristallisierte. Löst man $\mathbf{20a'}$ in Deuteriochloroform, erhält man zunächst das ^1H -NMR-Spektrum der Enolform $\mathbf{20a'}$. Nach ca. 6 Stunden jedoch kann man dann die fast reine Carbonylform $\mathbf{20a}$ beobachten. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigen bezüglich der Lage des Gleichgewichts übereinstimmende Ergebnisse.

Nützliche Hinweise erbrachte auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die Enolform $\mathbf{20a'}$ konnte mit den beiden Dubletts bei 101.49 ppm ($^1J(\text{CP}) = 188.6$ Hz) und 160.83 ppm ($^2J(\text{CCP}) = 5.9$ Hz) für die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome klar charakterisiert werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Fräulein *U. Leibfle* und Herrn *J. Schneider* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Siedepunkte sind unkorrigiert. – IR: Perkin-Elmer Gerät 257. – ^1H -NMR: Varian A 60, Varian EM 360 und Bruker WP 200. – ^{13}C -NMR: Jeol JNM-FX 60. – MS: AEI MS 9 und Varian MAT CH5.

Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und unter N_2 -Schutzgas ausgeführt. Die Reaktionsprodukte sind beständig gegen Wasser und Luftsauerstoff. Der C-Gehalt der Phosphonsäureester wird durchwegs als zu niedrig gefunden, da teilweise Phosphorcarbide bei der Verbrennung gebildet werden. Erhöhung des O_2 -Gehaltes im Trägerhelium verbessert die Resultate, ist aber andererseits nur begrenzt möglich, da sonst die Meßzelle zerstört wird.

2-Chloroxirane **6**: Darstellung analog Lit.¹⁹).

2-Oxocyclohexylphosphonsäure-dimethylester (**12a**)

a) Zu 1.33 g (10.0 mmol) 1-Chlor-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**6a**) in 2 ml CH₂Cl₂ tropft man in 15 min unter Eiskühlung 12.90 g (100 mmol, 12.3 ml) Trimethylphosphit (**11a**) und läßt bei Raumtemp. 117 h rühren. CH₂Cl₂ und überschüssiges **11a** werden bei 40°C/12 Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Die 3.50 g Rohsubstanz ergeben bei der Destillation bei 0.0004 Torr 1.90 g (92%) **12a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 67°C/0.0004 Torr; $n_D^{20} = 1.4718$. – IR (Film): 3470, 2955, 2860, 1705, 1630, 1450, 1368, 1255, 1040 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e (%) = 206 (29, M⁺), 178 (28, M⁺ – C₂H₄), 111 (67, HP(OCH₃)₂OH⁺), 110 (100, HPO(OCH₃)₂⁺), 97 (22), 96 (43).

C₈H₁₅O₄P (206.2) Ber. C 46.60 H 7.33 Gef. C 45.84 H 7.43

b) Zu 1.33 g (10.0 mmol) **6a** in 2 ml CH₂Cl₂ tropft man unter Eiskühlung 1.37 g (11.0 mmol) **11a** in 2 ml CH₂Cl₂. Nach 100 h Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionsmischung bei 14 Torr konzentriert und bei 0.002 Torr destilliert. Der Vorlauf besteht hauptsächlich aus **11a** und **13**. Die Hauptfraktion (63–65°C/0.002 Torr), 1.30 g (63%), ist ein Isomerenmisch folgender Zusammensetzung (¹H-NMR in CDCl₃): **12a** 63%; **12a'** 12%; **14a** 25%.

2-Oxocyclohexylphosphonsäure-diethylester (**12b**): Analog der Darstellung von **12a** erhält man aus **6a** und **11b** 2.04 g (87%) **12b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65.5°C/0.0003 Torr; $n_D^{20} = 1.4625$ (Lit.¹⁴): Sdp. 111–113°C/1 Torr; $n_D^{20} = 1.4660$. – IR (Film): 3480, 2990, 2945, 2875, 1713, 1638, 1456, 1256, 1030 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e (%) = 234 (35, M⁺), 206 (35, M⁺ – C₂H₄), 178 (47, M⁺ – 2 C₂H₄), 150 (30, M⁺ – 3 C₂H₄), 138 (89, M⁺ – C₆H₈O), 139 (61, HP(OC₂H₅)₂OH⁺), 111 (100, HP(OH)₂OC₂H₅⁺), 110 (24), 109 (58), 97 (34).

C₁₀H₁₉O₄P (234.2) Ber. C 51.27 H 8.18 Gef. C 49.60 H 8.21

Reaktion von 2-Chlorcyclohexanon (**13**) mit **11a**: 2.00 g (15 mmol) **13** in 5 ml CH₂Cl₂ werden mit 6.20 g (50 mmol) **11a** in 10 ml CH₂Cl₂ und einem Tropfen Pyridin bei 22°C 66 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes erhält man 3.00 g (97%) (1-Cyclohexen-1-yl)-dimethyl-phosphat (**14a**), Sdp. 61–62°C/0.0007 Torr. Im ³¹P-NMR ist kein Phosphonat **12a** nachweisbar (≤ 1%). – IR (Film): 1685, 1280, 1030 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.2–1.7 (m; 4H, 4-, 5-H), 1.7–2.35 (m; 4H, 3-, 6-H), 3.58 (d, ³J(HCOP) = 11.8 Hz; 6H, OCH₃), 5.52 (m; 1H, 2-H). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = – 5.2.

3-Methyl-2-oxobutylphosphonsäure-dimethylester (**15a**): Analog der Darstellung von **12a** ergeben **6b** und **11a** 89% **15a**, Sdp. 54.0–54.5°C/0.003 Torr; $n_D^{20} = 1.4403$. – IR (Film): 3490, 3430, 2975, 2880, 2860, 1714, 1390, 1265, 1035 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e (%) = 194 (12, M⁺), 179 (1, M⁺ – CH₃), 151 (100, M⁺ – C₃H₇), 124 (40), 109 (70, M⁺ – C₃H₇COCH₂), 94 (35), 79 (23).

C₇H₁₅O₄P (194.2) Ber. C 43.30 H 7.79 Gef. C 41.32 H 8.02

3-Methyl-2-oxobutylphosphonsäure-diethylester (**15b**): Aus **6b** und **11b**; Ausb. 92%, Sdp. 53–54°C/0.002 Torr, $n_D^{20} = 1.4351$. – IR (Film): 3480, 2980, 2940, 2880, 1712, 1395, 1371, 1260, 1030 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e (%) = 222 (23, M⁺), 194 (17, M⁺ – C₂H₄), 179 (87, M⁺ – C₃H₇), 166 (17, M⁺ – 2 C₂H₄), 154 (24, M⁺ – (CH₃)₂C≡C=O), 151 (100, M⁺ – C₃H₇CO), 123 (99, M⁺ – C₃H₇CO – C₂H₄), 71 (18, C₃H₇CO⁺).

C₉H₁₉O₄P (222.2) Ber. C 48.64 H 8.62 Gef. C 48.00 H 8.81

[2-(Dimethoxyphosphinyl)-1-methylenethyl]-dimethyl-phosphat (**17a**) und (2-Chlor-1-methylenethyl)-dimethyl-phosphat (**16a**): Zu 1.91 g (15.0 mmol) **6c** in 5 ml CH₂Cl₂ tropft man bei – 10°C in 15 min 19.4 g (150 mmol) **11a** und läßt anschließend bei Raumtemp. 66 h rühren. CH₂Cl₂ und

überschüssiges Phosphit werden bei 12 Torr in eine Kühlfalle kondensiert, der Rückstand wird bei 0.001 Torr fraktionierend destilliert.

1. Fraktion: 0.27 g **16a** (9%), Sdp. 110–114°C/0.001 Torr. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -5.1$ (s).

2. Fraktion: 3.35 g **17a** (82%), Sdp. 115–116°C/0.0009 Torr. – IR (Film): 3470, 3120, 3000, 2955, 2920, 2855, 1650, 1270, 1030 cm^{-1} . – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 25.0$ (d, $^4J(\text{PCCOP}) = 3$ Hz; Phosphinyl-P (P')), – 5.8 (d, $^4J(\text{POCCP}) = 3$ Hz; Phosphat-P). – MS (70 eV): m/e (%) = 274 (8, M^+), 203 (15), 165 (43, $\text{M}^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$), 148 (100, $\text{M}^+ - \text{HOP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$), 127 (52, $\text{H}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^+$), 109 (72, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^+$). $m^* = 99.36$ ($274 - \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2 = 165$).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7\text{P}_2$ (274.2) Ber. C 30.67 H 5.88 Gef. C 28.92 H 6.06

[2-(Diethoxyphosphinyl)-1-methylenethyl]-diethyl-phosphat (17b) und (2-Chlor-1-methylenethyl)-diethyl-phosphat (16b): Wie in der Vorschrift für **16a** und **17a** werden 1.91 g (15 mmol) **6c** mit 26.1 ml Triethylphosphit umgesetzt. Bei der fraktionierenden Destillation i. Hochvak. erhält man:

1. Fraktion: 2.17 g **16b** (64%); Sdp. 57°C/0.0008 Torr (Lit.^{29,30} 134°C/11).

2. Fraktion: 0.92 g **17b** (19%); Sdp. 116–117°C/ $3 \cdot 10^{-3}$ Torr.

16b: IR (Film): 3600–3400, 2995, 2940, 2920, 1658, 1285, 1025, 930 cm^{-1} . – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.2$ (s). – MS (70 eV): m/e (%) = 193 (45, $\text{M} - \text{Cl}$), 165 (55, $\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4$), 137 (100, $\text{M} - \text{Cl} - 2 \text{C}_2\text{H}_4$), 109 (15), 99 (72). $m^* = 163.37$ ($228 - \text{Cl} = 193$), $m^* = 141.06$ ($193 - \text{C}_2\text{H}_4 = 165$), $m^* = 113.75$ ($165 - \text{C}_2\text{H}_4 = 137$).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClO}_4\text{P}$ (228.6) Ber. C 36.77 H 6.17 Gef. C 36.95 H 6.64

17b: IR (Film): 3480, 3220, 3120, 2980, 2930, 2910, 2870, 1650, 1270, 1030 cm^{-1} . – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 22.4$ (d, $^4J(\text{PCCOP}) = 3$ Hz; Phosphinyl-P (P')), – 7.8 (d, $^4J(\text{POCCP}) = 3$ Hz; Phosphat-P). – MS (70 eV): m/e (%) = 330 (3, M^+), 204 (18), 193 (100, $\text{M} - \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), 155 (78, $\text{P}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+$), 148 (49), 137 (39, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+$), 127 (84, $\text{P}(\text{OH})_3\text{OC}_2\text{H}_5^+$), 120 (28), 109 (26, $\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)^+$), 99 (98).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{P}_2$ (330.3) Ber. C 40.00 H 7.32 Gef. C 38.12 H 7.34

(2-Chlor-1-methylenethyl)-diethyl-phosphat (16b): Zu 1.28 g (10.0 mmol) 1,3-Dichloraceton (**19**) in 3 ml CH_2Cl_2 werden bei –20°C 17.4 g (100 mmol) **11b** getropft, und die Mischung wird 166 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und von überschüssigem **11b** ergibt die Destillation bei 66–68°C/0.002 Torr 2.24 g (98%) **16b**.

1-Formyl-2-methylpropylphosphonsäure-dimethylester (20a): 2.42 g (20 mmol) **6d** und 24.8 g (200 mmol) **11a** werden 14 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen von überschüssigem **11a** können aus dem Gemisch aus **20a** und höheren Polymeren 1.40 g (36%) **20a** herausdestilliert werden; Sdp. 37°C/0.008 Torr. Aus dem Destillat kristallisiert nach mehreren Tagen die Enolform **20a'** aus, die sich durch vorsichtiges und schnelles Waschen mit Pentan in reiner Form isolieren läßt. Beim Auflösen der Kristalle stellt sich das Gleichgewicht mit **20a** wieder ein; Schmp. (**20a'**): 61°C.

20a: IR (Film): 3700–2900, 2750, 2700, 1635, 1230, 1190, 1040, 830 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e (%) = 194 (30, M^+), 165 (100, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 109 (23, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{CHCHO}$), 87 (21), 77 (11).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ (194.2) Ber. C 43.30 H 7.79 Gef. C 43.37 H 8.03

1-Formyl-2,2-dimethylpropylphosphonsäure-dimethylester (21a): Analog der Darstellung von **20a** aus **6e** und **11a** nach 45 h bei 105°C, Abziehen von **11a** und Destillation des Rohproduktes über eine kurze Kolonne; Ausb. 1.87 g (45%), Sdp. 63–70°C/0.05 Torr. – IR (Film): 3700–2800, 2950, 2900, 2865, 2730, 1715, 1660, 1390, 1365, 1260, 1180, 1040 cm^{-1} . – MS

(70 eV): m/e (%) = 208 (1, M^+), 193 (4, $M^+ - CH_3$), 177 (3, $M^+ - OCH_3$), 165 (28, $M - C_3H_7$), 124 (60), 109 (17), 94 (22), 79 (19), 58 (77). $m^* = 71.258$ (124 - 30 = 94).

$C_8H_{17}O_4P$ (208.2) Ber. C 46.15 H 8.23 Gef. C 45.00 H 8.63

(3-Methyl-2-oxobutyl)triphenylphosphonium-chlorid (**23**): Zu 1.83 g (15.0 mmol) **6b** tropft man eine Lösung von 8.0 g (30 mmol) Triphenylphosphan in 25 ml Ether. Nach Bildung eines farblosen Niederschlags kocht man 45 h unter Rückfluß. Das Salz wird abfiltriert, mit Ether gewaschen, und aus dem klaren Filtrat werden durch Verdünnung mit Ether weitere Mengen an **23** ausgefällt. Das Phosphoniumsalz wäscht man gut mit Ether aus. Ausb. 4.37 g (75%), Schmp. 214 °C (Zers.). - IR (KBr): 3055, 2970, 2930, 2800, 1690, 1585, 1485, 1465, 1440, 1385, 1360 cm^{-1} . - ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 20.9$ (s). - 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.07$ (d, $^3J(HCCH) = 7$ Hz; 6H, $CH(CH_3)_2$), 3.00 (d sept, $^3J(HCCH) = 7$, $^4J(HCCCP) = 1.5$ Hz; 1H, $CHMe_2$), 6.13 (d, $^2J(HCP) = 12.2$ Hz; 2H, CH_2P), 7.4-8.2 (m, 15H, arom.). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 17.79$ (s, C-4), 38.08 (d, $^1J(CP) = 57.6$ Hz, C-1), 42.14 (d, $^3J(CCCP) = 5.9$ Hz, C-3), 118.79 (d, $^1J(CP) = 88.9$ Hz, *ipso*-C), 130.06 (d, $^2J(CCP) = 13.7$ Hz, *m*-C), 133.72 (d, $^3J(CCCP) = 10.7$ Hz, *o*-C), 134.63 (d, $^4J(CCCCP) = 2.9$ Hz, *p*-C), 206.70 (d, $^2J(CCP) = 6.8$ Hz, C-2). - MS (70 eV): m/e (%) = 346 (1, $M^+ - HCl$), 303 (48, $Ph_3P = CHC = O^+$), 277 (2, $Ph_3PCH_3^+$), 262 (19, Ph_3P^+), 91 (4, $C_7H_7^+$), 77 (8, $C_6H_5^+$).

$C_{23}H_{24}ClOP$ (382.9) Ber. C 72.15 H 6.32 Gef. C 72.03 H 6.24

(3-Methyl-2-oxobutyliden)triphenylphosphoran (**24**): Die Lösung von 2.00 g **23** in 3 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 5 ml konz. Natronlauge versetzt. Das so gefällte farblose Phos-

Tab. 1. 1H - und ^{13}C -NMR-Daten der β -Ketophosphonsäureester (Keto- und Enolformen) (δ -Werte; 1H -NMR in C_6D_6 ; ^{13}C -NMR in $CDCl_3$)

$R^1R^2CH-C(=O)-CH(R^3)-P(O)(OCH_2R^4)_2 \rightleftharpoons R^1R^2CH-C(OH)=CR^3-P(O)(OCH_2R^4)_2$								
1H -NMR	R^1, R^2	3-H	R^3	1-H	OCH_2R^4	R^4	OH	
12a	1.2-3.0 m			3.00 dt	3.58 d		-	
12a'	1.2-3.0 m			-	3.50 d		11.23 d	
12b	1.2-3.0 m			2.90 dt	4.10 dq	1.11 t	-	
12b'	1.2-3.0 m			-	4.02 dq	1.11 t	11.46 d	
15a	1.04 d	2.78 sept	3.14 d		3.63 d		-	
15b	1.04 d	2.82 sept	3.10 d		4.12 dq	1.18 dt	-	
^{13}C -NMR	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH_2	OCH_2CH_3
12a	49.87 d	205.86 d	41.72 d	26.56 s	22.95 d	27.95 d	52.95 d 53.08 d	-
12a'	86.71 d	170.83 d		21.5-23.0		28.99 d	52.11 d	-
12b	50.32 d	206.02 d	41.69 d	26.69 s	22.73 d	28.02 d	62.37 d	16.39 d
12b'	88.40 d	169.79 d		21.5-23.5		28.96 d	61.55 d	16.39 d
15a	39.02 d	205.66 d	41.82 d	17.92 s	-	-	52.95 d	-
15a'	40.13 d	205.79 d	41.69 d	17.92 s	-	-	62.43 d	16.33 d

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Enolphosphate $\text{X}-\overset{\overset{^1\text{CH}_2}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OCH}_2\text{R}^1)_2$ (δ -Werte; ^1H -NMR in C_6D_6 ; ^{13}C -NMR in CDCl_3)

^1H -NMR	1-H	3-H	OCH_2R^1	R^1	OCH_2R^2	R^2
16a	X = Cl 4.71 dd, 5.13 dd	3.88 s	3.57 d	—	—	—
16b	X = Cl 4.74 dd, 5.17 dd	3.94 s	4.05 dq	1.09 dt	—	—
17a	X = P(O)(OCH ₂ R ²) ₂ 4.85 m, 5.07 m	2.93 d	3.78 d	—	3.70 d	—
17b	X = P(O)(OCH ₂ R ²) ₂ 4.79 m, 5.12 m	2.85 d	4.12 dq	1.18 dt	4.06 dq	1.18 dt

^{13}C -NMR	C-1	C-2	C-3	OCH_2R^1	R^1	OCH_2R^2	R^2
16b	X = Cl 101.22 d	150.25 d	44.02 d	64.70 d	16.07 d	—	—
17a	X = P(O)(OCH ₂ R ²) ₂ 101.26 dd	146.29 dd	32.04 dd	54.87 d	—	52.89 d	—
17b	X = P(O)(OCH ₂ R ²) ₂ 100.97 dd	146.51 dd	32.98 dd	64.54 d	16.39 d	62.30 d	16.00 d

 Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten der Enolphosphate $\text{X}-\overset{\overset{^1\text{CH}_2}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OCH}_2\text{R}^1)_2$ (in C_6D_6 ; δ -Werte rel. H_3PO_4 ext.; J in Hz, aus ^{13}C -NMR-Spektren entnommen)

	δ	$^1J(\text{P}^1\text{C}^3)$	$^2J(\text{P}^1\text{C}^2)$	$^2J(\text{P}^1\text{C}^3)$	$^2J(\text{POCH}_2\text{R}^1)$	$^2J(\text{P}^1\text{OCH}_2\text{R}^2)$
16a	X = Cl -4.5	—	—	—	—	—
16b	X = Cl -7.2	—	—	—	7.8	6.8
17a	X = P(O)(OCH ₂ R ²) ₂ -5.8, 25.0	141.6	10.7	7.8	7.8	5.9
17b	X = P(O)(OCH ₂ R ²) ₂ -7.8, 22.4	140.6	10.7	7.8	7.8	5.9

	$^3J(\text{POCC}^3)$	$^3J(\text{POCH}_2\text{CH}_3)$	$^3J(\text{P}^1\text{C}^1\text{C}^1)$	$^3J(\text{P}^1\text{OCH}_2\text{CH}_3)$	$^3J(\text{POCC}^1)$
16a	—	—	—	—	—
16b	5.9	6.8	—	—	3.9
17a	6.8	—	10.7	—	3.9
17b	5.9	6.8	9.8	6.8	3.9

Tab. 4. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der α-Formylphosphonsäureester (Carbonyl- und Enolformen) (CDCl₃, δ-Werte)
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^1-\text{H}-\text{P}(\text{OMe})_2 \\ | \\ \text{C}^2\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ | \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}^1-\text{P}(\text{OMe})_2 \\ | \\ \text{C}^2\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 \end{array}$$

¹ H-NMR	R ¹	R ²	R ³	2-H	OMe	1-H	OH
20a	1.09 d	1.16 d	2.4 dsept	2.74 dd	3.78 d	9.60 d	—
20a'		1.14 d	2.73 dsept	—	3.67 d	7.25 dd	10.40 dd
21a		1.16 s		2.78 dd	3.59 dd	9.66 d	—

¹³ C-NMR	R ¹	R ²	R ³	C-1	C-2	C-3	OCH ₃
20a	21.13 d	21.75 d	—	196.64 d	58.89 d	26.23 d	52.82 d
20a'		23.31 d	—	160.83 d	101.49 d	27.72 d	52.11 d
21a		29.54		196.95	62.10	31.19	52.52

Tab. 5. ³¹P-NMR-Daten der β-Ketophosphonsäureester (in C₆D₆; δ-Werte rel. H₃PO₄ ext.; J(PH) in Hz, aus ¹H-NMR-Spektren entnommen)

	δ	² J(PCH)	³ J(POCH)	⁴ J(POCCH)	⁴ J(PC=COH)
12a	25.1	22.5	10.8	—	—
12a'	29.4	—	11.2	—	1.2
12b	22.6	23.0	8.5	0	—
12b'	26.7	—	8.5	0	1.2
15a	22.5	21.9	11.0	—	—
15b	19.5	22.5	8.5	0.4	—
20a	23.6	24.0	12.0	—	—
20a'	29.9	—	12.0	—	4.0
21a	23.2	22.0	11.6	—	—
21a'	29.6	—	—	—	—

Tab. 6. Kopplungskonstanten J(CP) der β-Ketophosphonsäureester (in Hz, aus ¹³C-NMR-Spektren entnommen)

	¹ J(CP)	² J(CCP)	² J(CCP)	³ J(CCCP)	³ J(CCCP)	² J(COP)	³ J(CCOP)
12a	134.8	4.8 (C-2)	4.9 (C-6)	2.9 (C-3)	6.8 (C-5)	6.8	—
12a'	178.7	5.9 (C-2)	14.6 (C-6)			4.9	—
12b	132.8	3.9 (C-2)	4.9 (C-6)	2.0 (C-3)	5.9 (C-5)	8.8	6.8
12b'	169.2	5.9 (C-2)	14.7 (C-6)			4.9	6.8
15a	130.9	6.8 (C-2)	—	2.0 (C-3)	—	6.8	—
15b	128.9	6.8 (C-2)	—	2.0 (C-3)	—	6.8	6.8
20a	130.0	4.9 (C-1)	3.9 (C-3)			6.8	—
20a'	188.6	5.9 (C-1)	7.8 (C-3)	3.9 (C-4)	—	4.9	—
21a	126.0	2.9 (C-1)	4.9 (C-3)			6.8	—

phoran wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.90 g Rohsubstanz, die aus Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 1.70 g (94%), Schmp. 177–178 °C. – IR (KBr): 3075, 3050, 2965, 2925, 2865, 1535 (C=O), 1400, 1390, 1375 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (d, $^3J(\text{HCCCH})$ = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.51 (d sept, $^3J(\text{HCCCH})$ = 6.7, $^4J(\text{HCCCCP})$ = 2.0 Hz, 1H, CHMe_2), 3.65 (d, $^2J(\text{HC}=\text{P})$ = 23 Hz, 1H, $\text{HC}=\text{P}$), 7.2–7.9 (m, 15H, arom.). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.91 (s, C-4), 39.31 (d, $^3J(\text{CCCCP})$ = 14.6 Hz, C-3), 48.28 (d, $^1J(\text{CP})$ = 108.4 Hz, C-1), 127.58 (d, $^1J(\text{CP})$ = 89.8 Hz, *ipso*-C), 130.74 (d, $^3J(\text{CCCCP})$ = 75.2 Hz, *m*-C), 130.84 (d, $^2J(\text{CCP})$ = 52.7 Hz, *o*-C), 131.71 (d, $^4J(\text{CCCCP})$ = 2.9 Hz, *p*-C), 198.43 (s, C-2). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ = 15.2 (s). – MS (70 eV): m/e (%) = 303 (3, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}=\text{O}^+$), 277 (2, $\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+$), 262 (2, Ph_3P^+), 91 (12, C_7H_7^+), 77 (6, C_6H_5^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{OP}$ (346.4) Ber. C 79.75 H 6.69 Gef. C 79.88 H 6.84

- 1) Vorläufige Mittel.: *J. Gasteiger* und *C. Herzig*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2687.
- 2) Übersichtsartikel: *G. M. Kosolapoff*, *Org. React.* **6**, 276 (1951); *L. D. Treedman* und *G. O. Doak*, *Chem. Rev.* **57**, 479 (1957).
- 3) *L. Horner*, *H. Hoffmann* und *H. G. Wippel*, *Chem. Ber.* **91**, 61 (1958); *L. Horner*, *H. Hoffmann*, *W. Klink*, *H. Ertel* und *V. G. Toscana*, ebenda **95**, 581 (1962).
- 4) *H. Pommer*, *Angew. Chem.* **72**, 911 (1960).
- 5) *W. S. Wadsworth jr.* und *W. D. Emmons*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1733 (1961).
- 6) *D. H. Wadsworth*, *O. E. Schupp*, *E. J. Seus* und *J. A. Ford*, *J. Org. Chem.* **30**, 680 (1965).
- 7) *E. J. Corey*, *I. Vlattas*, *N. H. Andersen* und *K. Harding*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3247 (1968).
- 8) Vgl. z. B. *E. J. Corey*, *S. M. Albonico*, *U. Koelliker*, *T. K. Schaaf* und *R. K. Varma*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1991 (1971); *E. J. Corey* und *P. A. Grieco*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 107; *P. Crabbé*, *A. Cervantes* und *A. Guzmán*, ebenda **1972**, 1123.
- 9) *B. A. Arbusov*, *B. P. Lugovkin* und *N. P. Bogonostseva*, *Zh. Obshch. Khim.* **20**, 1468 (1950) [*Chem. Abstr.* **45**, 1506f (1951)]; *B. A. Arbusov* und *V. S. Vinogradova*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Khim. **106**, 263 (1956) [*Chem. Abstr.* **50**, 13787e (1956)]; *B. A. Arbusov*, *V. S. Vinogradova* und *N. A. Polezhaeva*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Khim. **128**, 81 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 1348a (1960)].
- 10) *G. Sturtz*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2333; **1964**, 2340.
- 11) *E. M. Gaydou*, *R. Freze* und *G. Buono*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2279; **1973**, 2284; *E. M. Gaydou*, *Can. J. Chem.* **51**, 3412 (1973).
- 12) *B. A. Arbusov* und *V. S. Vinogradova*, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Khim. **1957**, 54 [*Chem. Abstr.* **51**, 10365a (1957)].
- 13) *F. W. Lichtenhaler*, *Chem. Rev.* **61**, 607 (1961).
- 14) *B. A. Arbusov*, *V. S. Vinogradova* und *N. A. Polezhaeva*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Khim. **137**, 855 (1961) [*Chem. Abstr.* **56**, 3507c (1962)].
- 15) *G. Sturtz*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2349.
- 16) *W. Perkow*, *K. Ullerich* und *F. Meyer*, *Naturwissenschaften* **39**, 353 (1952).
- 17) *B. Springs* und *P. Haake*, *J. Org. Chem.* **41**, 1169 (1976).
- 18) *P. A. Chopard*, *V. M. Clark*, *R. F. Hudson* und *A. J. Kirby*, *Tetrahedron* **21**, 1961 (1965).
- 19) *J. Gasteiger* und *C. Herzig*, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 113; (M) **1981**, 1101.
- 20) *J. Gasteiger* und *C. Herzig*, *Angew. Chem.* **93**, 933 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 868 (1981).
- 21) *C. B. Scott*, *J. Org. Chem.* **22**, 1118 (1957).
- 22) *D. E. Bissing* und *A. J. Speciale*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2683 (1965).
- 23) *A. Kirrmann*, *P. Duhamel* und *R. Nouri-Bimorghi*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 3264; *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 33 (1966); *A. Kirrmann* und *R. Nouri-Bimorghi*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3213; *L. Duhamel*, *P. Duhamel* und *R. Nouri-Bimorghi*, ebenda **1967**, 1186; *R. Nouri-Bimorghi*, ebenda **1969**, 2812.
- 24) *G. Köbrich*, *W. Werner* und *J. Grosser*, *Chem. Ber.* **106**, 2620 (1973); *G. Köbrich* und *W. Werner*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2181.

- ²⁵⁾ *M. Mousseron, F. Winternitz und R. Jacquier*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1948**, 260; *M. Mousseron und R. Jacquier*, ebenda **1950**, 698.
- ²⁶⁾ *J. Gralak und J. Y. Valnot*, Org. Prep. Proced. **11**, 107 (1979).
- ²⁷⁾ *G. A. Razuvaev, V. S. Etlis und N. N. Trofimov*, Zh. Org. Chem. **1**, 2128 (1965) [Chem. Abstr. **64**, 11145e (1966)].
- ²⁸⁾ *E. M. Gaydou, R. Fréze und G. Buono*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2279.
- ²⁹⁾ *A. N. Pudovik*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **105**, 735 (1955) [Chem. Abstr. **50**, 11230f (1956)].
- ³⁰⁾ *A. N. Pudovik und L. G. Salekhova*, Zh. Obshch. Khim. **26**, 1431 (1956) [Chem. Abstr. **50**, 14513c (1956)].
- ³¹⁾ *G. Aksnes und I. Songstad*, Acta Chem. Scand. **18**, 655 (1964).
- ³²⁾ *B. A. Arbuzov und B. P. Lugookin*, Zh. Obshch. Khim. **22**, 1193 (1952) [Chem. Abstr. **47**, 4871c (1953)].

[192/81]