

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 49<sup>1)</sup>

## Synthese und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (3-Acylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)phosphonsäureestern

Elisabeth Öhler, Ernst Haslinger und Erich Zbiral\*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien,  
Währinger Str. 38, A-1090 Wien 9

Eingegangen am 13. Juli 1981

Aus den (*E*)-(β-Acylvinyl)phosphonaten **1** werden mit Cyclopentadien die isomeren Norbornylphosphonate **2** (*endo*-Acyl, *exo*-P) und **3** (*exo*-Acyl, *endo*-P) im Verhältnis 7 : 3 erhalten. Mit 1,3-Cyclohexadien liefert **1a** die entsprechenden Bicyclooctenyl-Derivate **7** und **8**. Aus dem (*Z*)-Phosphinylacrylsäureester **4** entstehen mit Cyclopentadien die Isomeren **5** (*exo*-CO<sub>2</sub>Me, *exo*-P) und **6** (*endo*-CO<sub>2</sub>Me, *endo*-P) in annähernd gleichen Mengen. Die Konfiguration der Cycloaddukte folgt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

### Reactions with Organophosphorus Compounds, 49<sup>1)</sup>

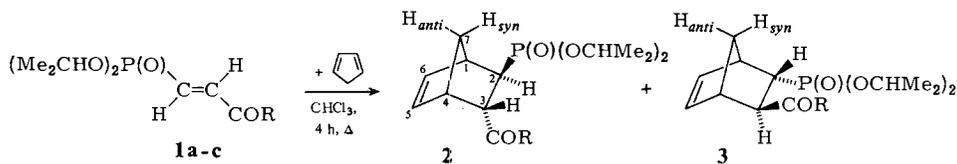
#### Synthesis and <sup>1</sup>H NMR Spectra of (3-Acylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)phosphonates

Reaction of the (*E*)-(β-acylvinyl)phosphonates **1** with cyclopentadiene yields the isomeric norbornylphosphonates **2** (*endo*-acyl, *exo*-P) and **3** (*exo*-acyl, *endo*-P) in a 7 : 3 ratio. With 1,3-cyclohexadiene the corresponding bicyclooctenyl derivatives **7** and **8** are obtained from **1a**. The (*Z*)-phosphinylacrylate **4** gives with cyclopentadiene the isomers **5** (*exo*-CO<sub>2</sub>Me, *exo*-P) and **6** (*endo*-CO<sub>2</sub>Me, *endo*-P) in nearly equal amounts. The configuration of the cycloadducts has been proved by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

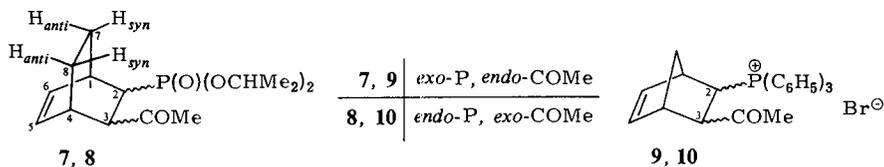
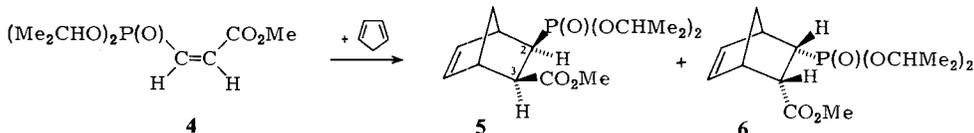
Der Verlauf der *Michaelis-Arbusow*-Reaktion von (β-Chlorvinyl)ketonen mit verschiedenen Trialkylphosphiten ist vor kurzem eingehend untersucht<sup>2)</sup> und damit eine Möglichkeit zur Synthese der vorher nur an wenigen Beispielen beschriebenen<sup>3-7)</sup> (β-Acylvinyl)phosphonate aufgezeigt worden. Diese verdienen besonders im Hinblick auf den Zugang zu biologisch relevanten Strukturen erhöhte Aufmerksamkeit. Unter anderem interessierte uns ihr Verhalten gegenüber Dienen. Vor allem sollte geklärt werden, welche sekundären Orbitalwechselwirkungen bei der Adduktbildung zum Tragen kommen. So ist bei der kinetisch kontrollierten Cycloaddition eines (*E*)-(β-Acylvinyl)phosphonats mit einem cyclischen Dien dann ein Addukt mit *endo*-Acylrest und *exo*-Phosphonatgruppe zu erwarten, wenn die RCO-CH=CH-Anordnung elektronisch dominiert. Im umgekehrten Fall sollte demnach bevorzugt ein bicyclisches Phosphonat mit *endo*-P- und *exo*-Acyl-Orientierung gebildet werden.

Über die Verwendung von einfachen Vinylphosphonsäureestern bei *Diels-Alder*-Reaktionen ist mehrfach berichtet worden<sup>8-11)</sup>. Die Konfiguration der aus Vinylphosphonsäure-dimethylester mit verschiedenen Cyclopentadien-Derivaten erhaltenen (Bicyclo[2.2.1]heptenyl)phosphonate wurde mit Hilfe der Protonenresonanzspektren ermittelt<sup>11)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Reaktion der (β-Acylvinyl)phosphonate **1a-c** und **4** mit Cyclopentadien bzw. 1,3-Cyclohexadien sowie über den sterischen Verlauf dieser Umsetzungen berichtet.



1, 2, 3	a	b	c
R	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



Die ( $\beta$ -Acylvinyl)phosphonate **1a** und **1c** mit *E*-Konfiguration wurden durch Umsetzung der entsprechenden ( $\beta$ -Chlorvinyl)ketone mit Triisopropylphosphit<sup>2)</sup>, der *E*-Phosphinylacrylsäureester **1b**, in Analogie zum bekannten Phosphonsäure-diethylester<sup>12)</sup>, aus (*E*)-3-Bromacrylsäuremethylester und Triisopropylphosphit hergestellt. Das entsprechende Acrylsäure-Derivat mit *Z*-Konfiguration (**4**) entstand neben dem *E*-Isomeren **1b** (**1b**:**4** = 5:1) bei der Reaktion von 2-Bromacrylsäuremethylester mit Phosphit und wurde aus dem Gemisch durch SC an Kieselgel abgetrennt<sup>13,14)</sup>.

Während die Addition unsubstituierter Vinylphosphonsäureester an Cyclopentadien forcierte Reaktionsbedingungen erfordert<sup>11)</sup> (18 h bei 160–170°C), reagieren die doppelt aktivierten Verbindungen **1a–c** und **4** schon in siedendem Chloroform rasch und in ausgezeichneten Gesamtausbeuten zu den Bicycloheptenyl-Derivaten **2** und **3** bzw. **5** und **6**. Mit 1,3-Cyclohexadien hingegen setzt sich **1a** erst bei 160°C (Einschlußrohr, Toluol, 72 h) zu den (Bicyclo[2.2.2]octenyl)phosphonaten **7** und **8** um.

Die Phosphonate **1a**, **1b** und **1c** mit *E*-Konfiguration liefern mit Cyclopentadien jeweils 2 Isomere annähernd im Verhältnis 7:3. Eine ähnliche Isomerenverteilung wurde auch bei den Bicyclooctenyl-Derivaten **7** und **8** sowie bei der Umsetzung von ( $\beta$ -Acetylvinyl)triphenylphosphonium-bromid<sup>15)</sup> zum Isomerenpaar **9** und **10** registriert. Der Acrylsäureester **4** mit *Z*-Konfiguration liefert dagegen die Isomeren **5** und **6** in nahezu gleichen Mengen (Tab. 1).

Die isomeren Phosphonate wurden durch Chromatographie an Stufensäulen (Kieselgel, Dichlormethan/Essigester 1:1) getrennt. Ihre  $R_F$ -Werte sind ebenfalls in Tab. 1 zusammengefaßt: Das Isomere mit der Phosphonatgruppe in *exo*-Position besitzt jeweils einen etwas größeren  $R_F$ -Wert.

Tab. 1. Isomerenverteilung und  $R_F$ -Werte der Cycloaddukte

Dienophil	Cycloaddukte ( $R_F$ -Werte <sup>a)</sup> )	Isomerenverhältnis <sup>b)</sup>
<b>1a</b>	<b>2a</b> (0.25) : <b>3a</b> (0.21)	75 : 25
<b>1b</b>	<b>2b</b> (0.38) : <b>3b</b> (0.32)	70 : 30
<b>1c</b>	<b>2c</b> (0.40) : <b>3c</b> (0.31)	70 : 30
<b>4</b>	<b>5</b> (0.27) : <b>6</b> (0.21)	55 : 45
<b>1a</b>	<b>7</b> (0.30) : <b>8</b> (0.25)	75 : 25
<sup>c)</sup>	<b>9</b> — : <b>10</b> —	65 : 35

a) Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester 1:1. — b) Registriert aus den NMR-Spektren der rohen Reaktionsgemische. — c) Dienophil = (3-Oxo-1-butenyl)triphenylphosphonium-bromid<sup>15)</sup>.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen der Dien-Addukte ( $\delta$ -Werte,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS)

H	2a	2b	2c	3a	3b	3c	5	6	7	8	9 <sup>a)</sup>
1	3.18	3.20	3.27	3.10	3.17	3.26	3.17	3.15	2.98	2.95	3.34
2	2.36	2.31	2.65	—	2.93	3.43	1.90	2.60	2.76	2.87	≈ 3.6
3	3.34	3.40	4.30	—	2.73	3.76	2.42	3.04	2.98	2.79	4.29
4	3.08	3.20	3.14	2.86	2.93	2.82	2.92	2.95	2.61	2.57	3.68
5	5.80	5.89	5.58	6.10	6.02	6.20	5.82	6.49	5.78	6.21	6.06
6	6.15	6.13	6.16	6.25	6.30	6.45	5.95	6.31	6.21	6.32	6.68
<i>syn</i> -7	2.12	2.10	2.39	—	1.61	1.70	2.52	≈ 1.2	2.36	1.50	1.22
<i>anti</i> -7	1.36	1.34	1.42	—	1.30	1.35	1.40	0.85	≈ 1.0	1.11	0.68
<i>syn</i> -8	—	—	—	—	—	—	—	—	1.73	1.37	—
<i>anti</i> -8	—	—	—	—	—	—	—	—	≈ 1.2	0.92	—
$\text{CH}_3\text{CO}$	1.90	—	—	2.02	—	—	—	—	1.83	1.94	2.37
$\text{CH}_3\text{O}$	—	3.35	—	—	3.40	—	3.60	3.49	—	—	—

a) Gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Tab. 3. Kopplungskonstanten (in Hz)

$J_{\text{H,H}}$	2a	2b	2c	3a	3b <sup>a)</sup>	3c	5	6	7 <sup>b)</sup>	8 <sup>c)</sup>	9
1,2	—	—	—	—	3.0	—	—	3.5	6.7	—	—
1,6	—	2.8	3.3	3.0	3.0	2.8	3.1	3.3	8.0	7.3	3.0
2,3	5.1	5.3	6.0	—	6.0	5.6	9.7	11.0	—	—	5.8
2, <i>anti</i> -7	1.9	1.9	2.3	—	—	—	1.2	—	—	—	—
3,4	—	≈ 4	3.7	—	—	—	—	3.3	1.9	—	3.6
3, <i>anti</i> -7	—	—	—	—	0.3	—	1.9	—	—	—	—
4,5	—	2.8	3.0	3.2	3.5	3.2	3.1	2.5	7.3	7.3	2.6
5,6	5.6	6.1	6.7	5.0	5.1	5.8	4.9	5.0	7.3	7.3	5.6
<i>syn</i> -7, <i>anti</i> -7	8.6	8.8	9.3	—	8.1	8.2	8.5	9.5	12.0	10.3	10.0
$J_{\text{P,H}}$											
P,1	ca. 6	5.3	6.0	0	—	0	—	0	—	—	6
P,2	16.0	15.4	21.0	—	14.9	15.0	18.7	17.5	20.0	—	—
P,3	18.5	19.4	20.3	—	17.0	16.0	10.3	11.3	19.4	—	18.0

a) Für **3b** wurde zusätzlich registriert:  $J_{\text{P,anti-7}} = 7.0$  Hz. — b) Für **7** wurde zusätzlich registriert:  $J_{1,\text{syn-7}} = 3.1$ ,  $J_{4,\text{syn-8}} = 2.7$ ,  $J_{4,\text{anti-8}} = 3.3$ ,  $J_{\text{syn-7,syn-8}} = 9.3$ ,  $J_{\text{syn-7,anti-8}} = 3.1$ ,  $J_{\text{anti-7,syn-8}} = 4.3$ ,  $J_{\text{anti-7,anti-8}} = 12.5$ ,  $J_{\text{syn-8,anti-8}} = 12.0$ ,  $J_{\text{P,6}} = 3$  Hz. — c) Für **8** wurde zusätzlich registriert:  $J_{\text{syn-7,syn-8}} = 11.4$ ,  $J_{\text{syn-7,anti-8}} = 3.0$ ,  $J_{\text{anti-7,anti-8}} \approx 12$ ,  $J_{\text{syn-8,anti-8}} = 11.9$  Hz.

Die stereochemische Zuordnung der Isomeren gelingt durch die Analyse der Protonenresonanzspektren (vgl. auch Tab. 2 und 3): Die Konfiguration am Phosphor-tragenden C-2 kann aus der winkelabhängigen vicinalen Kopplung ( $^3J_{P,1}$ ) zum Brückenkopf-H in Position 1 bestimmt werden. Diese nimmt maximale Werte bei einem Torsionswinkel  $\Phi$  von  $0^\circ$  und  $180^\circ$  an und erreicht ein Minimum bei einem Winkel von  $90^\circ$ . In Norbornylsystemen mit Phosphor als *exo*-Substituenten ist demnach bei  $\Phi = \text{ca. } 120^\circ$  eine Kopplung von 6–9 Hz zu erwarten, im anderen Fall (*endo*-P,  $\Phi = \text{ca. } 90^\circ$ ) ist  $^3J_{P,1} < 0.5 \text{ Hz}$ <sup>11,16,17</sup>).

Verbindung **2c** weist eine Kopplung von  $^3J_{P,1} = 6.0 \text{ Hz}$  auf. Dies beweist, daß der Phosphor *exo*-Stellung einnimmt. Die große vicinale Kopplung zu 3-H von  $^3J_{P,exo-3} = 20.3 \text{ Hz}$  kann nur durch eine *cis*-Anordnung von 3-H und P mit einem Torsionswinkel von nahezu  $0^\circ$  erklärt werden. Dieser Befund wird durch eine Kopplung der beiden Protonen an C-2 und C-3 von  $J_{2,3} = 6.0 \text{ Hz}$  unterstützt, die typisch ist für *exo,endo*-ständige Protonen an einem Norbornansystem<sup>11</sup>). Für **2c** ist demnach die Konfiguration *exo*-2-P(O)(OiPr)<sub>2</sub>, *endo*-3-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bewiesen.

Beim Isomeren **3c** kann keine Kopplung von 1-H mit dem Phosphorkern gefunden werden; letzterer muß sich demnach in *endo*-Position befinden. Eine große vicinale Kopplung des Phosphors mit dem 3-H von  $^3J_{P,3} = 16.0 \text{ Hz}$  und eine vicinale H-H-Kopplung von  $^3J_{2,3} = 5.6 \text{ Hz}$  beweisen für **3c** die Konfiguration *endo*-2-P(O)(OiPr)<sub>2</sub>, *exo*-3-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Analog erfolgte die Konfigurationszuordnung bei den Isomerenpaaren **2a/3a**, **2b/3b** und beim Phosphoniumsalz **9**, das aus dem Gemisch mit **10** durch wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril rein erhalten wurde. Die zur Ermittlung der Geometrie bei den isomeren Bicyclooctenyl-Derivaten **7** und **8** erforderlichen Kopplungskonstanten  $J_{P,1}$  und  $J_{2,3}$  waren nicht meßbar. In diesem Fall wurde zunächst aus dem analogen chromatographischen Verhalten und dem ähnlichen Isomerenverhältnis auf die angegebenen Konfigurationen geschlossen. Durch zusätzliche Informationen aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfuhr diese Zuordnung eine weitere Bestätigung<sup>18</sup>).

In allen Fällen bleibt demnach bei der Cycloaddition die ursprüngliche *trans*-Anordnung der Substituenten im Dienophil auch in den bicyclischen Systemen erhalten, wobei das Isomere mit dem P-Substituenten in *exo*-Stellung stets im Überschuß gebildet wird (*exo*-P : *endo*-P = ca. 7 : 3).

Durch Umsetzung des *cis*-Acrylsäureesters **4** wurden auch die beiden zu **2b** und **3b** isomeren *cis*-disubstituierten Norbornylphosphonate **5** und **6** erhalten und ihre Konfiguration NMR-spektroskopisch ermittelt:

Verbindung **6** zeigte keine meßbare Kopplung des Phosphors mit dem 1-H. Daraus folgt die *endo*-Stellung der Phosphonatgruppe. Die große Kopplung von 2-H zu 3-H ( $^3J_{exo-2,exo-3} = 11.0 \text{ Hz}$ ) beweist deren *cis*-Stellung. Darüber hinaus spricht auch die kleinere vicinale Kopplung des Phosphors mit dem 3-H ( $^3J_{P,exo-3} = 11.3 \text{ Hz}$  gegenüber dem Wert von  $^3J_{P,endo-3} = 17.0 \text{ Hz}$  für das andere *endo*-P-Isomere **3b**) für die *cis*-Stellung der Substituenten an C-2 und C-3. Für **6** ergibt sich daraus die *endo*-Orientierung der beiden Substituenten.

Beim Isomeren **5** müssen sich demnach beide Substituenten in *exo*-Position befinden, was auch durch die große Kopplung der *cis*-stehenden *endo*-Protonen an C-2 und C-3

( $J_{endo-2,endo-3} = 9.7$  Hz) und den relativ kleinen Wert der vicinalen P-3-H-Kopplung ( ${}^3J_{P,endo-3} = 10.3$  Hz) untermauert wird.

Im Gegensatz zu der schon erwähnten bevorzugten Bildung der Addukte mit *endo*-orientiertem Acylrest aus den *E*-( $\beta$ -Acylvinyl)phosphonaten **1a**–**c** entstehen die *cis*-Isomeren **5** und **6** in annähernd gleichen Mengen (Tab. 1). Dies zeigt, daß die Orbitalwechselwirkung der RCO–CH=CH-Anordnung, die etwa bei der *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid fast ausschließlich und bei den *E*-( $\beta$ -Acylvinyl)phosphonaten bevorzugt zum *endo*-Acyladdukt führt, durch eine auf der gleichen Molekülseite liegende Phosphonatgruppe beeinträchtigt wird.

## Experimenteller Teil

DC: Fertigplatten (Merck), Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.25 mm. – SC: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0.063–0.2 mm. – Siedepunkte: Wenn nicht anders angegeben, Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation. – Schmelzpunkte: Heizmikroskop nach Kofler, unkorrigiert. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM-360, XL-100 und Bruker WM 250 (innerer Standard TMS). – MS: Varian CH-7.

**1a** und **1c** wurden durch *Michaelis-Arbusow*-Reaktion aus den entsprechenden ( $\beta$ -Chlorvinyl)ketonen mit Triisopropylphosphit hergestellt<sup>2)</sup>.

(*E*)-3-[Bis(isopropoxy)phosphinyl]-2-propensäure-methylester (**1b**): 8.25 g (50 mmol) (*E*)-3-Bromacrylsäure-methylester [aus (*E*)-3-Bromacrylsäure<sup>19)</sup> durch Veresterung mit Diazomethan hergestellt<sup>12)</sup>] und 10.40 g (50 mmol) Triisopropylphosphit<sup>20)</sup> wurden in einer Destillationsapparatur mit kurzer Vigreux-Kolonne langsam erhitzt. Bei einer Badtemp. von 100°C setzte die Reaktion ein, und Isopropylbromid destillierte ab. Die Badtemp. wurde im Laufe von 60 min auf 150°C gesteigert. Danach wurde bei 10 Torr bis zu einer Siedetemp. von 70°C abdestilliert. Destillation des Rückstands bei 0.01 Torr lieferte 5.50 g (44%) **1b** vom Sdp. 73°C. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.36$  und  $1.39$  [2d; 12H, 2 OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.84 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.74 (d sept; 2H, 2 OCH), 6.58 (2-H) und 6.78 (3-H) (AB-Teil eines ABX-Systems,  $J_{2,3} = 17.3$ ,  $J_{P,2} = 20.3$ ,  $J_{P,3} = 18.0$  Hz).

(*E* + *Z*)-3-[Bis(isopropoxy)phosphinyl]-2-propensäure-methylester (**1b** + **4**): 105.4 g (630 mmol) 2-Bromacrylsäure-methylester<sup>21)</sup> und 132.0 g (634 mmol) Triisopropylphosphit<sup>20)</sup> wurden in Analogie zur Synthese des entsprechenden Phosphonsäure-diethylesters<sup>22)</sup> umgesetzt. Destillation an der Ölpumpe lieferte 60.0 g (38%) eines Gemisches von **1b** und **4**.

1.5 g des Isomerengemisches wurden an einer Stufensäule an 150 g Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) und lieferten 1.15 g **1b** ( $R_F = 0.54$ ) und 240 mg **4** ( $R_F = 0.33$ ).

**4** (*Z*-Isomeres): <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$  und  $1.39$  [2d; 12H, 2 OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.82 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.82 (d sept.; 2H, 2 OCH), 6.16 (3-H) und 6.53 (2-H) (AB-Teil eines ABX-Systems,  $J_{2,3} = 13.5$ ,  $J_{P,2} = 45.5$ ,  $J_{P,3} = 14.5$  Hz).

*Synthese der (3-Acylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)phosphonsäure-diisopropylester 2/3 bzw. 5/6: Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung von 5.0 mmol **1** bzw. **4** und 660 mg (10.0 mmol) Cyclopentadien in 30 ml wasserfreiem Chloroform wurde 4 h zum Sieden erhitzt. Dann wurden Lösungsmittel und überschüssiges Cyclopentadien i. Vak. entfernt. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des rohen Reaktionsgemisches in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> diente zur Ermittlung der Isomerenverteilung (vgl. Tab. 1). Die Trennung der Isomeren erfolgte durch SC an 300 g Kieselgel (Stufensäulen, Dichlormethan/Essigester 1:1). Die einheitlichen Isomeren wurden dann entweder an der Ölpumpe aus einem Kugelrohr destilliert oder mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht.

(3-Acetylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)phosphonsäure-diisopropylester (**2a** + **3a**): Aus **1a**<sup>2</sup>) und Cyclopentadien; Gesamtausb. 100%; **2a**:**3a** = 3:1; Sdp. 110–120°C/0.01 Torr.

$C_{15}H_{25}O_4P$  (300.4) Ber. C 59.97 H 8.41 Gef. C 60.15 H 8.53

**2a** (*endo*-Acetyl, *exo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.25$ .

**3a** (*exo*-Acetyl, *endo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.21$ .

2-[Bis(isopropoxy)phosphinyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carbonsäure-methylester (**2b** + **3b**): Aus **1b** und Cyclopentadien; Gesamtausb. 95%; **2b**:**3b** = 7:3; Sdp. 130°C/0.01 Torr.

$C_{15}H_{25}O_5P$  (316.4) Ber. C 56.94 H 7.98 Gef. C 57.12 H 8.08

**2b** (*endo*-Methoxycarbonyl, *exo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.38$ .

**3b** (*exo*-Methoxycarbonyl, *endo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.32$ .

(3-Benzoylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)phosphonsäure-diisopropylester (**2c** + **3c**): Aus **1c**<sup>2</sup>) und Cyclopentadien; Gesamtausb. 97%; **2c**:**3c** = 7:3.

$C_{20}H_{27}O_4P$  (362.5) Ber. C 66.21 H 7.52 Gef. C 66.04 H 7.48

**2c** (*endo*-Benzoyl, *exo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.40$ ; Schmp. 68°C (aus Petrolether); Molmasse 362 (MS).

**3c** (*exo*-Benzoyl, *endo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.31$ ; Schmp. 55°C (aus Petrolether bei –20°C); Molmasse 362 (MS).

2-[Bis(isopropoxy)phosphinyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carbonsäure-methylester (**5** + **6**): Aus **4** und Cyclopentadien; Gesamtausb. 98%; **5**:**6** = 55:45.

$C_{15}H_{25}O_5P$  (316.4) Ber. C 56.94 H 7.98 Gef. C 56.70 H 7.85

**5** (*exo*-Methoxycarbonyl, *exo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.27$ ; Sdp. 130°C/0.01 Torr.

**6** (*endo*-Methoxycarbonyl, *endo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.21$ ; Schmp. 25°C (aus Petrolether bei –20°C).

(3-Acetylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)phosphonsäure-diisopropylester (**7** + **8**): Eine Lösung von 2.34 g (10.0 mmol) **1a**<sup>2</sup>) und 1.70 g (21.2 mmol) 1,3-Cyclohexadien in 50 ml wasserfreiem Toluol wurde nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon in einem Bombenrohr 72 h auf 160°C erwärmt, dann i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und aus einem Kugelrohr (Badtemp. 120°C bei 0.01 Torr) destilliert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts (2.7 g, 86%) in  $C_6D_6$  zeigte ein Isomerenverhältnis von **7**:**8** = 3:1. Die Trennung erfolgte analog zu den Isomeren **2/3** bzw. **4/5**.  
**7** (*endo*-Acetyl, *exo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.30$ ; Schmp. 55–57°C (aus Petrolether).

$C_{16}H_{27}O_4P$  (314.4) Ber. C 61.11 H 8.67 Gef. C 61.28 H 8.65

**8** (*exo*-Acetyl, *endo*-P-Isomeres):  $R_F = 0.25$ ; Molmasse 314 (MS).

(3-Acetylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)triphenylphosphonium-bromid<sup>15</sup>) (**9** + **10**): Eine Lösung von 4.11 g (10.0 mmol) (3-Oxo-1-butenyl)triphenylphosphonium-bromid<sup>15</sup>) und 2.0 g (30.3 mmol) Cyclopentadien in 20 ml wasserfreiem Chloroform wurde 4 h zum Sieden erhitzt, dann i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei 0.01 Torr getrocknet. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts (4.8 g, 100%) in  $CDCl_3$  zeigte das Vorliegen der Isomeren **9** und **10** im Verhältnis 65:35. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril wurde das *endo*-Acetyl-*exo*-triphenylphosphonio-Isomere **9** rein erhalten. Zers.-P. 240°C.

- 1) 48. Mitteil.: *F. Hammerschmidt* und *E. Zbiral*, Monatsh. Chem. **111**, 1015 (1980).
- 2) *F. Hammerschmidt* und *E. Zbiral*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 492.
- 3) *N. Kreuzkamp* und *H. Schindler*, Chem. Ber. **92**, 1695 (1959).
- 4) *N. Kreuzkamp* und *W. Mengel*, Liebigs Ann. Chem. **657**, 19 (1962).
- 5) *G. Pfeiffer*, *A. Guillemonat* und *G. Buono*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 946.
- 6) *A. J. Rudinkas* und *T. L. Hullar*, J. Org. Chem. **41**, 2411 (1976).
- 7) *G. Just*, *P. Potvin* und *G. H. Hakimelahi*, Can. J. Chem. **58**, 2780 (1980).
- 8) *W. M. Daniewski* und *C. E. Griffin*, J. Org. Chem. **31**, 3236 (1966), und dort zitierte Lit.
- 9) Lit.<sup>6)</sup> und dort zitierte Lit.
- 10) *V. V. Kormachev* und *Yu. N. Mitrasov*, Zh. Obshch. Khim. **45**, 1270 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 147547f (1975)].
- 11) *H. J. Callot* und *C. Benezra*, Can. J. Chem. **48**, 3382 (1970).
- 12) *G. Pattenden* und *B. J. Walker*, J. Chem. Soc. C **1969**, 531.
- 13) *J. P. J. van der Holst*, *C. van Hoodonk* und *H. Kienhuis*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 40 (1974).
- 14) *F. H. Meppelder* und *H. C. Beck*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **94**, 149 (1975).
- 15) *E. Zbiral* und *E. Werner*, Liebigs Ann. Chem. **707**, 130 (1967).
- 16) *C. Benezra*, Tetrahedron Lett. **1969**, 4471.
- 17) *C. Benezra*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6890 (1973), und dort zitierte Lit.
- 18) Eine eingehende Darstellung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wird demnächst veröffentlicht: *E. Haslinger*, *E. Öhler* und *W. Robien*, Org. Magn. Reson.
- 19) *G. Just* und *R. Ouellet*, Can. J. Chem. **54**, 2925 (1976).
- 20) *A. H. Ford-Moore* und *J. H. Williams*, J. Chem. Soc. C **1947**, 1465.
- 21) *C. S. Marvel* und *J. C. Cowan*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3156 (1939).
- 22) *H. W. Coover jr.*, *M. A. Mc Call* und *J. B. Dickey*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 1963 (1957).

[257/81]