

Das reaktive Verhalten von methylsubstituierten Propenoyldiphenylphosphanen und deren Oxide

Ekkehard Lindner* und Efstathios Tamoutsidis

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 29. Dezember 1982

Die Einwirkung von RC(O)Cl (**1a–e**) [$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$ (**a**), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ (**b**), $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$ (**c**), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ (**d**), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CCH}_3$ (**e**)] auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPh}_2$ liefert nur die Propenoyldiphenylphosphane RC(O)PPh_2 **2c–e**, im Falle von **2a, b** tritt sofort Polymerisation bzw. Zersetzung ein. Aus **1b–e** und CH_3OPPh_2 erhält man die reaktiven Phosphanoxide RC(O)P(O)Ph_2 (**3d, e**) und die Ester $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{CHR}^1-\text{CR}^2=\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{OC(O)R}$ (**4bb', cc'**) [$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**b'**); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**c'**)]. Am Beispiel von **1b** wird der Mechanismus der Bildung von **4bb'** bewiesen. Als nachweisbare Zwischenstufe tritt der Enoether $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{CHCH}_3-\text{CH}=\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{OCH}_3$ (**5b'**) auf, der sich mit weiterem **1b** zu **4bb'** umsetzt. Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen werden an Hand ihrer Massen-, IR- und NMR-Spektren diskutiert.

The Reactive Behaviour of Methyl Substituted Propenoyldiphenylphosphanes and their Oxides

The action of RC(O)Cl (**1a–e**) [$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$ (**a**), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ (**b**), $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$ (**c**), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ (**d**), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CCH}_3$ (**e**)] on $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPh}_2$ generates only the propenoyldiphenylphosphanes RC(O)PPh_2 **2c–e**, in the case of **2a, b** polymerization and decomposition, respectively, occurs immediately. The reactive phosphane oxides RC(O)P(O)Ph_2 (**3d, e**) and the esters $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{CHR}^1-\text{CR}^2=\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{OC(O)R}$ (**4bb', cc'**) [$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**b'**); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**c'**)] are obtained from **1b–e** and CH_3OPPh_2 . The mechanism for the formation of **4bb'** is proved for the example of **1b**. As a detectable intermediate the enol ether $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{CHCH}_3-\text{CH}=\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{OCH}_3$ (**5b'**) appears which reacts with additional **1b** to give **4bb'**. The structures of the newly prepared compounds are discussed on the basis of their mass, IR, and NMR spectra.

Im Gegensatz zu reinen und halogenierten Acyldiarylphosphanen^{1–8}) ist über die Darstellung und das chemische Verhalten von entsprechenden Verbindungen mit ungesättigten Acylresten noch nichts bekannt. Die meisten Acyldiphenylphosphane verhalten sich gegenüber rigoros getrocknetem Sauerstoff ambivalent. Die Oxidationen lassen sich so steuern, daß der Sauerstoff entweder am Phosphoratom oder an der Carbonylgruppe angreift. Handelt es sich um Acylreste mit –M-Effekt, so entstehen im ersten Fall die gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyldiphenylphosphanoxide^{6,9–12}). Besitzt der Acylrest einen Substituenten mit +M-Effekt, so ist das resultierende Oxid außerordentlich stabil⁹). Beim Angriff des Sauerstoffs an der Carbonylgruppe erfolgt ein radikalischer Abbau des Molekülgerüsts unter CO_2 -Eliminierung¹⁰). Inzwischen kennt man auch Aroyldiphenylphosphane, welche eine Mittelstel-

lung einnehmen und mit Sauerstoff sowohl an der Carbonylgruppe als auch am Phosphor reagieren¹³. Zwischen Acyldiphenylphosphanoxiden und den dazu isomeren (Acyloxy)diphenylphosphanen existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht¹⁴. Die Isomerisierung wurde an einigen Beispielen mechanistisch untersucht¹⁵.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und dem chemischen Verhalten von Acyldiphenylphosphanen und deren Oxiden, welche über einen ungesättigten Acylrest verfügen. Um den sterischen und elektronischen Einfluß der ungesättigten Reste auf die Reaktivität dieser Spezies zu prüfen, wurden verschieden methylsubstituierte Vinylreste verwendet. Zwar sind einige vergleichbare Acylphosphanoxide mit Dimethoxygruppen am Phosphor bekannt¹⁶⁻¹⁸, über ihr reaktives Verhalten ist jedoch bisher nur wenig berichtet worden.

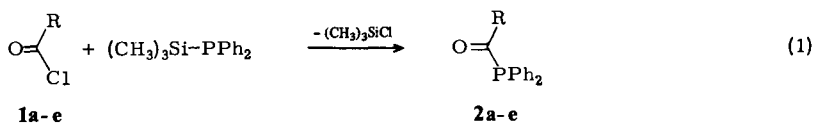
Resultate und Diskussion

Die Einwirkung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PPh}_2$ auf die Säurechloride **1a-e** in Petrolether unterhalb -40°C führt nur für die Reste **c-e** zu den neuartigen ungesättigten Acylphosphanen **2c-e**, welche als gelbe, kristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche und in den üblichen organischen Solventien leicht lösliche Verbindungen anfallen [Gl. (1)]. **2c** löst sich in Diethylether unter Zersetzung. Die Acylphosphane **2a, b** entziehen sich auch bei Variation von Temperatur und Lösungsmittel der Isolierung, da Polymerisation (**2a**) bzw. rasche Zersetzung (**2b**) eintritt⁹. In Abhängigkeit von der Stellung der Methylgruppen im Vinylrest ändern sich Stabilität und Schmelzpunkte von **2c-e**.

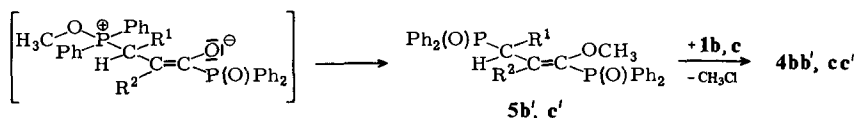
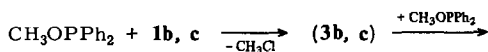
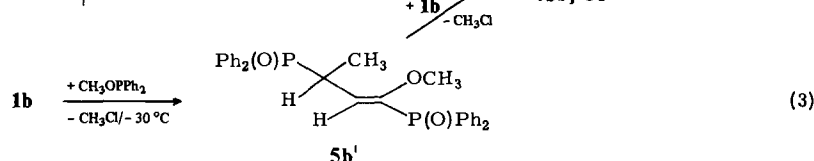
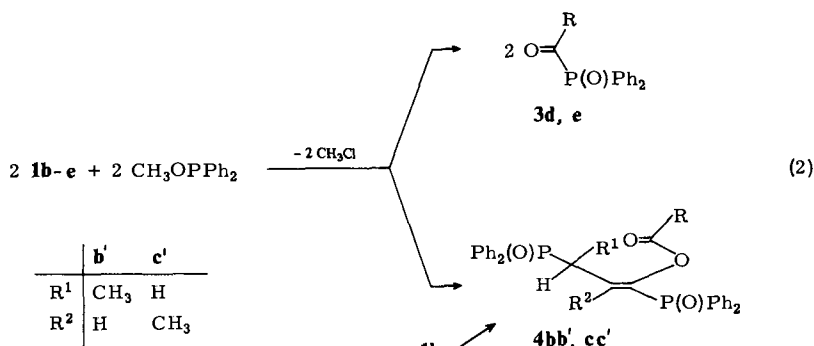
Während die gezielte Oxidation von **2c-e** mit molekularem Sauerstoff unübersichtlich verläuft, erhält man durch Arbusov-Reaktion^{17,19-21} aus **1b-e** und Ph_2POCH_3 , ohne Verwendung eines Lösungsmittels, zwar definierte, aber sehr unterschiedliche Produkte. So setzen sich **1d, e** quantitativ zu den reaktiven, ungesättigten gelben Acylphosphanoxiden **3d, e** um, über deren chemisches Verhalten in der nachfolgenden Arbeit eingehend berichtet wird²².

Nach der Aufarbeitung des sich durch Einwirkung von **1b, c** auf CH_3OPPh_2 ergebenden Rohproduktes erhält man überraschenderweise die bislang unbekanntenen Ester **4bb', cc'**. Eine ähnliche Verbindung wurde kürzlich von Griffiths et al.¹⁸ spektroskopisch nachgewiesen. Für den unerwarteten Reaktionsablauf schlagen wir folgenden Mechanismus vor: Die intermediär auftretenden Acylphosphanoxide **3b, c** reagieren mit CH_3OPPh_2 am β -C-Atom von **3b, c** unter Bildung der instabilen Enoether **5b', c'**. Die weitere Reaktion mit überschüssigem Säurechlorid **1b, c** führt unter Abspaltung von CH_3Cl zu **4bb', cc'**. Zur Stützung des Vorschlages wurde beispielsweise der Enoether **5b'** durch Arbusov-Reaktion aus **1b** und CH_3OPPh_2 in Diethylether bei -30°C gezielt dargestellt [Gl. (3)]. Das instabile, kristalline, farblose Intermediat **5b'** läßt sich in Lösung bei Anwesenheit von **1b** innerhalb kurzer Zeit in **4bb'** überführen.

Im Gegensatz zu **4bb'** erhält man **4cc'** nur in mäßigen Ausbeuten. Insgesamt stellt man eine abnehmende Bildungstendenz der Ester im Rahmen der Arbusov-Reaktion in Abhängigkeit der Reste $\text{R} (\text{b} > \text{c} > \text{e} \approx \text{d})$ fest. Im Falle von **3d, e** konnte das Auftreten der entsprechenden Ester nicht mehr beobachtet werden. Offensichtlich erschwert die Einführung zusätzlicher Methylgruppen am Vinylrest die Addition von CH_3OPPh_2 am β -C-Atom der Oxide **3d, e** durch sterische Hinderung und den +I-Effekt der Methylgruppen, welche den elektrophilen Charakter am β -C-Atom herabsetzen.



R	CH ₂ =CH	CH ₃ CH=CH	CH ₂ =CCH ₃	(CH ₃) ₂ C=CH	CH ₃ CH=CCH ₃
	a	b	c	d	e



Massen-, IR- und NMR-Spektren

Die Massenspektren von **2c–e**, **3d, e**, der Ester **4bb', cc'** und des Enolethers **5b'** zeigen jeweils den für monomere Zusammensetzung erwarteten Molekülpeak. Durch PPh₂-Abspaltung aus **2c–e** entsteht das in den Spektren als Basispeak auftretende Fragment [RCO]⁺, welches man auch bei **3d** beobachtet. Die gegenüber **2d, e** hohe Intensität des Molekülpeaks von **2c** deutet auf dessen besondere Stabilität hin.

Die IR- und Raman-Spektren von **2c–e** zeigen zwischen 1625 und 1660 cm⁻¹ je eine mehr oder weniger intensive Bande, die nur teilweise einer >C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Das gleiche gilt auch für die erwartungsgemäß kurzweilig verschobenen Banden bei **3d, e** und **4bb', cc'** (vgl. Tab. 1). Gleichzeitig treten im Bereich

von 1575–1660 cm^{-1} zusätzliche Banden auf, welche nur bedingt C=C-Charakter aufweisen, da Kopplungen mit den >C=O -Schwingungen zu berücksichtigen sind. Außerdem treten unterhalb 1600 cm^{-1} auch aromatische C=C-Schwingungen auf²³⁾. Eine eindeutige Zuordnung der Banden wird also erschwert, zumal sich auch die Intensitätsverhältnisse umkehren können, wie dies in den IR-Spektren von **3d**, **e** zum Ausdruck kommt. Dagegen sind die IR- und Raman-Banden für $\nu(\text{P=O})$ in den Spektren von **3d**, **e** und **4bb'**, **cc'** und **5b'** leicht aufzufinden.

Tab. 1. >C=O -, C=C- und P=O-Valenzschwingungen in den IR (fest/KBr)- und Raman (Festkörper)-Spektren (cm^{-1})

	$\nu(\text{>C=O})$		$\nu(\text{C=C})$		$\nu(\text{P=O})$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
2c	1635 sst	1631 st	1575 s ^{a)}	1586 sst ^{a)}		
2d ^{b)}	1659 sst	1653 s	1614 st	1610 st		
2e ^{c)}	1648 m	1646 ss	1625 sst	1629 m		
3d ^{b)}	1657 m-st		1600 sst ^{a)}		1204 sst	
3e ^{b)}	1640 m-st		1621 sst		1193 sst	
4bb'	1745 sst	1748 sst	1658 m-st	1657 st	1200 sst	1201 m-st
			1650 m-st	1648 st	1183 st	1184 m-st
4cc'	1737 m	1736 ss	1630 s	1626 m	1190 sst	1187 m
			1594 s ^{a)}	1594 sst ^{a)}		
5b'			1630 s	1637 s	1195 sst	1198 m
					1165 st	1170 m

a) + (C=C)_{aromat.} – b) IR (Film); Raman (in CHCl_3). – c) Raman (in CHCl_3).

Durch Kopplungen der Protonen untereinander und zusätzlicher ^1H - ^{31}P -Wechselwirkung liefern die ^1H -NMR-Spektren von **2c–e**, **3d**, **e**, **4bb'**, **cc'** und **5b'** zum Teil komplexe Multipletts (vgl. Tab. 2). Das Signal des Vinylprotons H^1 von **2c** spaltet durch Kopplung mit den Methylprotonen zunächst in ein Quartett auf, das durch Wechselwirkung mit ^{31}P nochmals in Dubletts zerlegt wird. Nachdem aber die Kopplungskonstanten $^4J_{\text{H}^1\text{P}}$ und $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3}$ vergleichbare Größen aufweisen, überlagern sich die entsprechenden Peaks, so daß ein Pseudoquintett resultiert (vgl. Abb. 1a). Für das Vinylproton H^2 beobachtet man durch Kopplung mit den gleichen Kernen wie bei H^1 durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten tatsächlich ein Dublett von Quartetts. Das Signal der Methylprotonen sollte durch Wechselwirkung mit H^1 und H^2 und ^{31}P eigentlich ein Dublett von Dubletts von Dubletts ergeben. Nachdem $^4J_{\text{H}^3\text{H}^2}$ und $^4J_{\text{H}^3\text{P}}$ ähnlich sind und die Kopplungskonstante $^4J_{\text{H}^3\text{H}^1}$ doppelt so groß ist wie die beiden vorhergenannten, resultiert ein Pseudoquintett mit den Intensitäten 1:2:2:2:1. Die eindeutige Zuordnung von H^1 und H^2 gelingt durch Doppelresonanz-Experimente (vgl. Abb. 1b), da bei Entkopplung der Methylprotonen die Wechselwirkungskonstante des zum Phosphor *trans*-ständigen Vinylprotons größer ist ($^4J_{\text{H}^2\text{P}} = 3.65 \text{ Hz}$) als diejenige von H^1 ($^4J_{\text{H}^1\text{P}} = 1.46 \text{ Hz}$). Die ^1H -NMR-Spektren von **2d**, **e**, **3d** liefern für die Methylprotonen wenig informative Multipletts oder Singulets. Das gleiche gilt für die Vinylprotonen im Falle von **2d** und **3e**, bei **2e**, **3d** befinden sie sich im Gebiet der Phenylprotonen (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3)

Verbindungen	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	
	δ (ppm)		\bar{J} (Hz)	
	1.83 (ddd)	H^3	$^4J_{\text{H}^3\text{H}^1} = 1.46$; $^4J_{\text{H}^3\text{P}} = 0.73$;	
	5.77 (dq)	H^1	$^4J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 0.73$	
	6.30 (dq)	H^2	$^4J_{\text{H}^1\text{P}} = 1.46$; $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3} = 1.46$	
	7.23-7.50 (m)	PPh_2	$^4J_{\text{H}^2\text{P}} = 3.65$; $^4J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 0.73$	
	1.76 (s)	H^2		
	2.14 (s)	H^1		
	6.24 (m)	H^3		
	7.07-7.97 (m)	PPh_2		
	1.79 (m)	$\text{H}^2 + \text{H}^3$		
	7.24-7.74 (m)	$\text{PPh}_2 + \text{H}^1$		
	2.02 (s)	H^2		
	2.24 (s)	H^1		
	7.23-8.14 (m)	$\text{PPh}_2 + \text{H}^3$		
	1.80 (dd)	H^3	$^4J_{\text{H}^3\text{H}^1} = 0.98$; $^4J_{\text{H}^3\text{P}} = 0.98$	
	1.96 (d)	H^2	$^3J_{\text{H}^2\text{H}^1} = 7.32$	
	8.44 (m)	H^1		
	7.24-7.96 (m)	PPh_2		
	1.31 (dd)	H^7	$^3J_{\text{H}^7\text{P}^8} = 15.87$; $^3J_{\text{H}^7\text{H}^6} = 7.08$	
	1.89 (dd)	H^1	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 6.84$; $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3} = 1.71$	
	3.44 (m)	H^6		
	5.79 (dq)	H^3	$^3J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 15.63$; $^4J_{\text{H}^3\text{H}^1} = 1.71$	
	6.38 (ddd)	H^5	$^3J_{\text{H}^5\text{P}^4} = 11.23$; $^3J_{\text{H}^5\text{P}^8} = 8.91$;	
			$^3J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 6.47$	
	6.90 (dq)	H^2	$^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 15.63$; $^3J_{\text{H}^2\text{H}^1} = 6.84$	
	7.21-7.91 (m)	PPh_2		
	1.52 (dd)	H^3	$^4J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 1.54$; $^4J_{\text{H}^3\text{H}^1} = 0.86$	
	2.12 (dd)	H^5	$^4J_{\text{H}^5\text{P}^4} = 2.75$; $^4J_{\text{H}^5\text{P}^8} = 2.75$	
	3.19 (dd)	H^6	$^2J_{\text{H}^6\text{P}^7} = 14.60$; $^4J_{\text{H}^6\text{P}^4} = 1.25$	
	5.28 (m)	H^2		
	5.59 (m)	H^1		
	7.27-7.97 (m)	PPh_2		
	1.38 (dd)	H^5	$^3J_{\text{H}^5\text{P}^6} = 16.89$; $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4} = 7.52$	
	3.47 (s)	H^1		
	3.50 (m)	H^4		
	5.77 (ddd)	H^3	$^3J_{\text{H}^3\text{P}^2} = 11.88$; $^3J_{\text{H}^3\text{P}^6} = 9.74$;	
	7.00-7.98 (m)	PPh_2	$^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 8.33$	

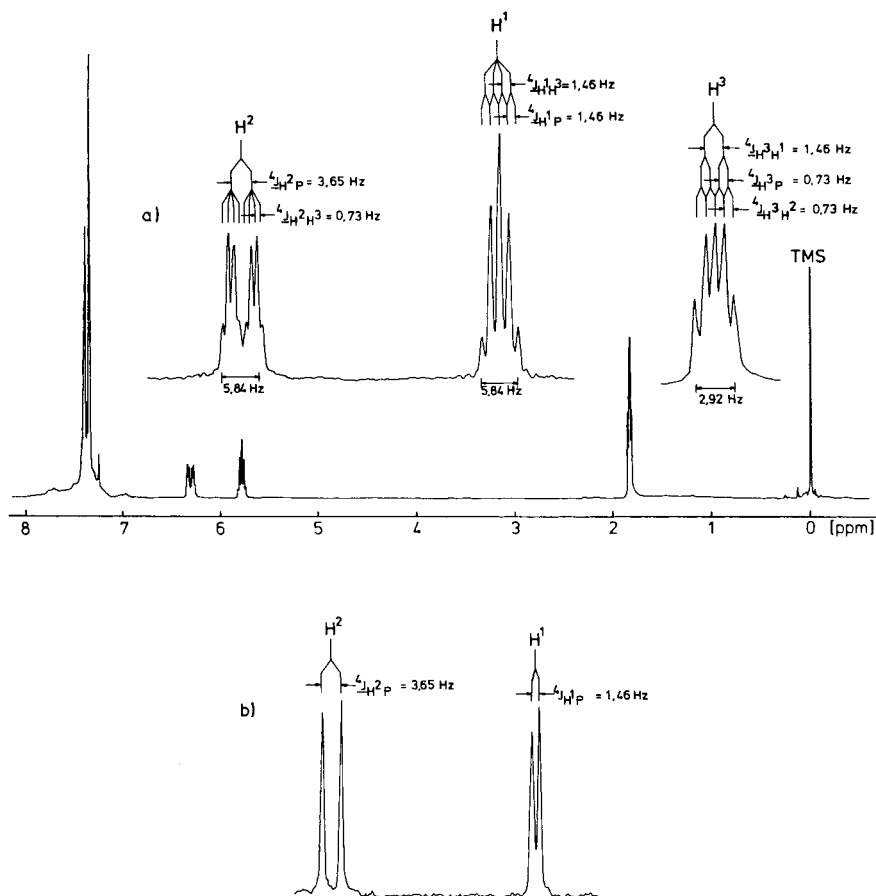


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von **2c** mit a) Kopplungsschema und b) Doppelresonanz-Messung

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4bb'** (vgl. Abb. 2) läßt sich nach erster Ordnung interpretieren. Die als Dublett von Dubletts aufzufassenden Resonanzen der Methylprotonen H^1 und H^7 erscheinen bei $\delta = 1.89$ bzw. 1.31 . Drei weitere Multipletts im Bereich von $\delta = 5.68 - 7.13$ entsprechen den drei olefinischen Protonen. Für die beiden Vinylprotonen H^2 , H^3 erhält man jeweils ein Dublett von Quartetts, da sie miteinander und mit der CH_3 -Gruppe wechselwirken. Das Signal von H^5 spaltet durch Kopplung mit den beiden ^{31}P -Kernen und dem aliphatischen Proton H^6 in ein Dublett von Dubletts auf. H^6 ergibt dagegen ein nichtaufgespaltenes Multiplett bei $\delta = 3.44$ (vgl. Abb. 2 und Tab. 2). Aus der Kopplungskonstante $^3J_{\text{H}^5\text{P}^i}$ ist ersichtlich, daß das P-Atom und das vicinale Proton H^5 *cis*-ständig zueinander angeordnet sind²⁴⁻²⁷.

Ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie **4bb'** weist das ^1H -NMR-Spektrum von **4cc'** auf. **5b'** zeigt das gleiche Signalmuster wie das **b'**-Fragment von **4bb'** und zusätzlich ein Singulett bei $\delta = 3.47$ für die CH_3O -Gruppe.

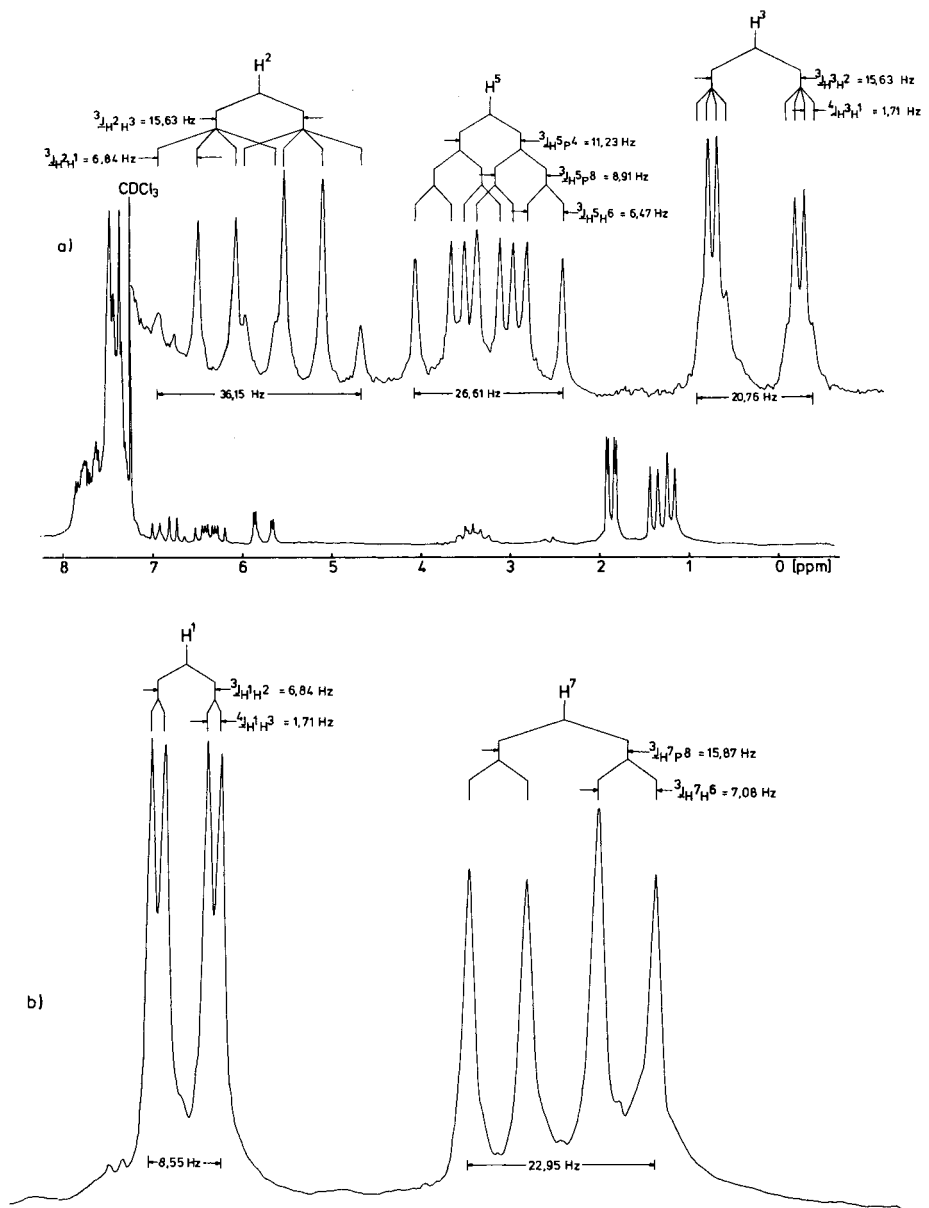


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von **4bb'** mit a) Kopplungsschema der Vinylprotonen-Signale und b) CH_3 -Signale

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4bb'**, **cc'** und **5b'** enthalten zwei Dubletts, welche auf die beiden unterschiedlich gebundenen, jeweils miteinander koppelnden ^{11,13,18} Phosphoratome zurückzuführen sind.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, unterstützt. Außerdem sind wir der *BASF Aktiengesellschaft* für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 114c. – Raman-Spektren: Coderg-PH 1 (Krypton- bzw. Argon-Laser, Erregerlinie 647.1 bzw. 514.5 nm, Energie 400 bzw. 300 mW). – 1H -, ^{31}P -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104.

I. Darstellung der Acylphosphane $RC(O)PPh_2$ (2)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 2c – e: Zu einer Lösung von 10 mmol des in 50 ml Petrolether (Sdb. 30 – 50 °C) gelösten, frisch destillierten Säurechlorids (**1c – e**) tropft man unter Rühren unterhalb – 40 °C innerhalb 1 – 2 h die äquimolare Menge $(CH_3)_3SiPPh_2$ in 20 ml Petrolether. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man die Lösung noch 1 h bei der jeweils angegebenen Temp. rühren. Entsprechend ihrer Löslichkeit werden **2d**, **e** bei – 80 bzw. – 60 °C und **2c** bei 20 °C abfiltriert (D 3). Anschließend wird bei 20 °C i. Hochvak. getrocknet.

1) (2-Methylpropenoyl)diphenylphosphan (**2c**): Reaktionstemp. – 40 °C. Ausb. 2.03 g (80%), Schmp. 68 °C. – MS (70 eV): $m/e = 254$ (58%, M^+); 226 (60, $M - CO$); 185 (42, PPh_2^+); 69 [100, $CH_2 = C(CH_3)CO^+$]; 41 [43, $CH_2 = C(CH_3)^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 11.19$ (s).

$C_{16}H_{15}OP$ (254.3) Ber. C 75.56 H 5.95 P 12.18 Gef. C 75.71 H 5.71 P 11.76

2) (3-Methyl-2-butenoyl)diphenylphosphan (**2d**): Reaktionstemp. – 80 °C. Ausb. 1.97 g (74%), gelbes Öl, Schmp. – 24 °C. – MS (70 eV): $m/e = 268$ (6%, M^+); 240 (3, $M - CO$); 186 (21, $PPh_2 + H$); 83 [100, $(CH_3)_2C = CHCO^+$]; 55 [29, $(CH_3)_2C = CH^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 20.83$ (s).

$C_{17}H_{17}OP$ (268.3) Ber. C 76.11 H 6.39 P 11.54 **2d**: Gef. C 75.32 H 7.19 P 11.03

2e: Gef. C 75.92 H 6.02 P 11.20

3) (2-Methyl-2-butenoyl)diphenylphosphan (**2e**): Reaktionstemp. – 60 °C. Ausb. 2.13 g (80%), Zers.-P. 40 °C (aus Petrolether). – MS (70 eV): $m/e = 268$ (6%, M^+); 240 (2, $M - CO$); 186 (24, $PPh_2 + H$); 83 [100, $CH_3CH = C(CH_3)CO^+$]; 55 [76, $CH_3CH = C(CH_3)^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 8.02$ (s).

II. Darstellung der Acylphosphanoxide **3** und Ester **4**

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 3d, e und 4bb', cc': 10 mmol **1b – e** und die äquimolare Menge Ph_2POCH_3 werden bei – 196 °C ohne Lösungsmittel vereinigt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. läßt man das Gemisch 2 h stehen und entfernt anschließend CH_3Cl i. Hochvak. **3d**, **e** entstehen analyserein. Bei **3e** muß das Säurechlorid im Überschuß (15 mmol) zugegeben werden. Zur Aufarbeitung von **4bb'**, **cc'** gibt man zu den aus **1b**, **c** und Ph_2POCH_3 erhaltenen Rohprodukten 80 ml Diethylether. Unlösliches **4bb'** wird nach 16 h Rühren abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Nach Erwärmen der etherischen Lösung von **4cc'** auf 30 °C wird dekantiert. Bei – 30 °C scheiden sich nach ca. 18 h farblose Kristalle ab, die man bei – 10 °C filtriert (Kühlmantelfritte, D 3) und i. Hochvak. trocknet.

1) (3-Methyl-2-butenoyl)diphenylphosphanoxid (**3d**): Ausb. 2.84 g (100%), gelbes Öl. – MS (70 eV): $m/e = 284$ (10%, M^+); 256 (2, $M - CO$); 202 (21, $Ph_2PO + H$); 201 (13, Ph_2PO^+); 100 [31, $(CH_3)_2C=CHCO + OH$]; 83 [100, $(CH_3)_2C=CHCO^+$]; 55 [45, $(CH_3)_2C=CH^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 17.10$ (s).

$C_{17}H_{17}O_2P$ (284.3) Ber. C 71.82 H 6.03 P 10.90 **3d**: Gef. C 72.49 H 6.78 P 11.32
3e: Gef. C 72.42 H 6.88 P 10.65

2) (2-Methyl-2-butenoyl)diphenylphosphanoxid (**3e**): Ausb. 2.84 g (100%), hellgelbes Öl. – MS (70 eV): $m/e = 284$ (3%, M^+); 256 (3, $M - CO$); 202 (14, $Ph_2PO + H$); 201 (19, Ph_2PO^+); 100 [100, $CH_3CH=C(CH_3)CO + OH$]; 83 [43, $CH_3CH=C(CH_3)CO^+$]; 55 [100, $CH_3CH=C(CH_3)^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 21.80$ (s).

3) [1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-butenyl]-2-butenolat (**4bb'**)

a) Durch Arbusov-Reaktion aus **1b** und CH_3OPPh_2 : Ausb. 1.39 g (52%), Schmp. 163 °C. – MS (70 eV): $m/e = 540$ (1%, M^+); 201 (100, Ph_2PO^+); 86 (75, $CH_3CH=CHCOO + H$); 69 (67, $CH_3CH=CHCO^+$); 41 (83, $CH_3CH=CH^+$). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 22.7$ (d, $^4J_{PP} = 4.6$ Hz; PCO); 32.7 (d, $^4J_{PP} = 4.6$ Hz; PC).

b) Aus **5b'** und **1b**: Bei $-30^\circ C$ werden 2.43 g (5.0 mmol) **5b'** in 150 ml Diethylether unter Rühren mit der äquimolaren Menge (0.52 g, 5.0 mmol) **1b** versetzt. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemp. und 18 h Rühren wird ausgefallenes **4bb'** abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.63 g (60%), Schmp. 164 °C. – IR (KBr): 1745 sst ($>C=O$); 1654 m-st, 1645 m-st ($C=C$); 1199 sst, 1182 cm^{-1} , st ($P=O$).

$C_{32}H_{30}O_4P_2$ (540.5) Ber. C 71.11 H 5.59 P 11.46 a) Gef. C 70.58 H 5.15 P 11.10
 b) Gef. C 70.89 H 5.55 P 11.72

4) [1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-2-methyl-1-propenyl]-2-methylpropenoat (**4cc'**): Ausb. 0.86 g (32%), Schmp. 45–48 °C. – MS (70 eV): $m/e = 540$ (1%, M^+); 201 (100, Ph_2PO^+); 86 [7, $CH_2=C(CH_3)COO + H$]; 69 [3, $CH_2=C(CH_3)CO^+$]; 41 [6, $CH_2=C(CH_3)^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 25.82$ (d, $^4J_{PP} = 6.0$ Hz; PCO); 27.3 (d, $^4J_{PP} = 6.0$ Hz; PC).

$C_{32}H_{30}O_4P_2$ (540.5) Ber. C 71.11 H 5.59 P 11.46 Gef. C 70.38 H 5.49 P 11.13

III. [1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-butenyl]-methyl-ether (**5b'**): Zu einer Lösung von 0.52 g (5.0 mmol) frisch destilliertem **1b** in 100 ml Diethylether tropft man unter Rühren bei $-30^\circ C$ innerhalb 3 h eine solche von 1.08 g (5.0 mmol) CH_3OPPh_2 in 25 ml Diethylether. Farbloses, kristallines **5b'** wird bei $-30^\circ C$ abfiltriert (D 3), mit 10 ml Diethylether gewaschen und bei $-30^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.94 g (39%), Zers.-P. $> 71^\circ C$. – MS (70 eV): $m/e = 486$ (2%, M^+); 418 [2, $Ph_2(O)POP(O)Ph_2^+$]; 285 (4, $M - Ph_2PO$); 262 (12, Ph_3P^+); 219 [36, $Ph_2(O)POH + H$]; 202 (56, $Ph_2PO + H$); 201 (100, Ph_2PO^+); 183 (21, $Ph_2P - 2H$); 77 (31, Ph^+); 69 (18, $M - 2Ph_2PO, -CH_3$). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 22.13$ (d, $^4J_{PP} = 6.42$ Hz; PCO); 43.42 (d, $^4J_{PP} = 6.42$ Hz; PC).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73 Gef. C 71.59 H 6.02 P 12.85

1) E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 733 (1971).

2) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).

3) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).

4) H. J. Becher, D. Fenkse und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).

5) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).

6) E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).

7) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).

- 8) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2478 (1982).
- 9) E. Lindner und D. Hübner, Chem. Ber. **116**, 2574 (1983).
- 10) H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- 11) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- 12) E. Lindner und M. Steinwand, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 407 (1982).
- 13) E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- 14) J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1898.
- 15) E. Lindner und J. C. Wuhrmann, Chem. Ber. **114**, 2272 (1981).
- 16) L. A. R. Hall und W. Stephens, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2565 (1956).
- 17) R. S. Marmor und D. Seyferth, J. Org. Chem. **36**, 128 (1971).
- 18) A. Szpala, J. C. Tebby und D. V. Griffiths, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1981**, 1363.
- 19) A. E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **42**, 395 (1910).
- 20) A. E. Arbusov und K. V. Nikonorov, Zh. Obshch. Khim. **18**, 2008 (1949) [Chem. Abstr. **43**, 3801i (1949)].
- 21) M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Classe Sci. Chim. **1945**, 364 [Chem. Abstr. **40**, 4688⁵ (1946)].
- 22) E. Lindner, E. Tamoutsidis, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. **116**, 3151 (1983), nachstehend.
- 23) D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1959**, 1350.
- 24) G. L. Kenyon und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3557 (1966).
- 25) C. Benzra und G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1825.
- 26) D. Gloyna, H. Köppel und H.-G. Henning, J. Prakt. Chem. **316**, 832 (1974).
- 27) A. A. Petrov, B. I. Ionin und V. M. Ignatyev, Tetrahedron Lett. **24**, 15 (1968).

[387/82]