

Synthese, Struktur und Isomerie stabiler diphosphorylierter Enole

*Ekkehard Lindner**, *Efstathios Tamoutsidis*, *Wolfgang Hiller*
und *Riad Fawzi*

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

Eingegangen am 19. Januar 1983

Die Hydrolyse der ungesättigten Acyldiphenylphosphanoxide $R^1R^2C=CR^3C(O)P(O)Ph_2$ (**1a–c**) liefert unter Addition von intermediär entstehendem $HP(O)Ph_2$ an die Doppelbindung von **1a–c** die *E*-isomeren phosphorylierten Enole $Ph_2(O)P-CR^1R^2-CR^3=C(OH)P(O)Ph_2$ ((*E*)-**3a–c**). Daneben kann das *Z*-Isomere **3c**, und unter Addition von $HP(O)Ph_2$ an die Carbonylgruppe von **1b** auch das Phosphinat **4b** isoliert werden. **3b, c** erhält man auch aus **1b, c** und $HP(O)Ph_2$ oder aus dem Acylphosphan $R^1R^2C=CR^3C(O)PPh_2$ (**2c**) und $HP(O)Ph_2$ unter oxidierenden Bedingungen. Der Ablauf der Reaktion wird am Beispiel von **1b** unter Verwendung von D_2O bzw. $DP(O)Ph_2$ geprüft, die zum deuterierten Enol $Ph_2(O)P-CR^1R^2-CR^3=C(OD)P(O)Ph_2$ ((*E*)-**5b**) führt. Bei der Einwirkung des Säurechlorids $CH_3CH=CHC(O)Cl$ auf CH_3OPPh_2 entsteht über den Enolether $Ph_2(O)P-CHCH_3-CH=C(OCH_3)P(O)Ph_2$ (**6d**) und nachfolgende Umsetzung mit $HP(O)Ph_2$ das phosphorylierte Enol $Ph_2(O)P-CHCH_3-CH=C(OH)P(O)Ph_2$ ((*E*)-**7d**). Auf Grund von Röntgenstrukturanalysen kristallisieren die konstitutionsisomeren Verbindungen (*E*)-**3b** und **4b** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$.

Synthesis, Structure, and Isomerism of Stable Diphosphorylated Enols

Under addition of the intermediary formed $HP(O)Ph_2$ to the double bond of **1a–c** the hydrolysis of the unsaturated acyldiphenylphosphane oxides $R^1R^2C=CR^3C(O)P(O)Ph_2$ (**1a–c**) yields the *E*-isomeric phosphorylated enols $Ph_2(O)P-CR^1R^2-CR^3=C(OH)P(O)Ph_2$ ((*E*)-**3a–c**). At the same time the *Z*-isomer **3c** and, under addition of $HP(O)Ph_2$ to the carbonyl group of **1b**, also the phosphinate **4b** can be isolated. **3b, c** is also obtained from **1b, c** and $HP(O)Ph_2$ or from the acylphosphane $R^1R^2C=CR^3C(O)PPh_2$ (**2c**) and $HP(O)Ph_2$ under oxidative conditions. The course of the reaction is proved for the example of **1b** using D_2O and $DP(O)Ph_2$, respectively which results in the formation of the deuterated enol $Ph_2(O)P-CR^1R^2-CR^3=C(OD)P(O)Ph_2$ ((*E*)-**5b**). The action of the acid chloride $CH_3CH=CHC(O)Cl$ on CH_3OPPh_2 generates via the enol ether $Ph_2(O)P-CHCH_3-CH=C(OCH_3)P(O)Ph_2$ (**6d**) and the following reaction with $HP(O)Ph_2$, the phosphorylated enol $Ph_2(O)P-CHCH_3-CH=C(OH)P(O)Ph_2$ ((*E*)-**7d**). On the basis of X-ray crystallographic investigations the constitutional isomers (*E*)-**3b** and **4b** crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $Z = 4$.

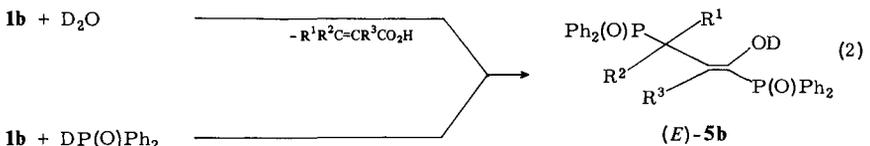
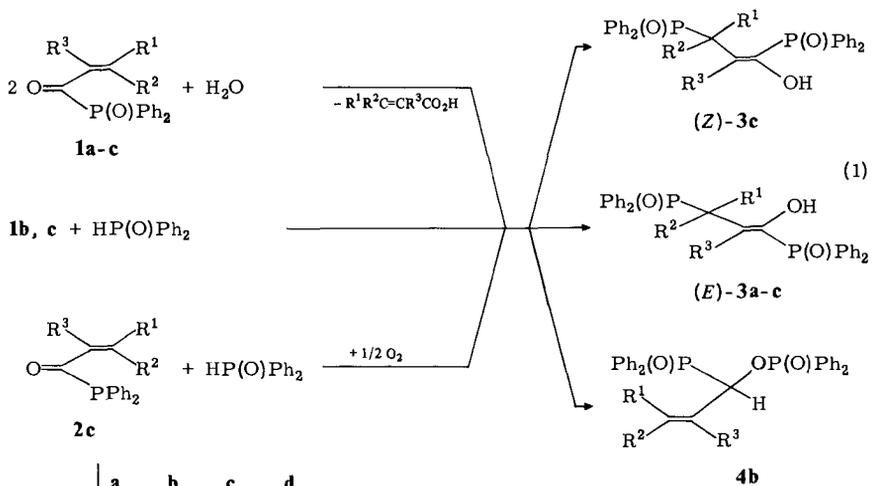
In früheren Arbeiten wurde die ausgeprägte Reaktivität von Acyl- und Aroyl(diaryl)-phosphanoxiden gegenüber Nucleophilen ausführlich beschrieben. Sie zeigt sich nicht nur in ihrem Dimerisierungsbestreben^{1,2)}, sondern in noch erheblicherem Ausmaß in der hohen Affinität gegenüber Wasser^{3–14)} oder anderen, ein acides Proton enthal-

den Reagenzien^{7,9,12,15-18}. Mit der Einführung einer Doppelbindung im Acylrest¹⁹ konnte eine weitere interessante Variante in der Chemie von Acyl(diaryl)phosphanoxiden gefunden werden. So greifen Nucleophile in diesem Falle nicht nur an der Carboxylgruppe, sondern auch an der Doppelbindung des Acylrestes an.

Im Rahmen dieser Arbeit dehnten wir unsere Untersuchungen jetzt auch auf das Verhalten von Acyldiphenylphosphanoxiden mit methylsubstituierten ungesättigten Acylresten gegenüber Wasser bzw. HP(O)Ph_2 aus. Die dabei zu erwartenden diphosphorylierten Enole, Alkohole oder Phosphinate besitzen ebenfalls potentiell biologisches Interesse²⁰⁻²². Ein diphosphoryliertes Enol ist kürzlich von *Griffiths et al.*²³ spektroskopisch untersucht worden, konnte aber nicht isoliert werden.

Resultate und Diskussion

Unter Hydrolyse der P-C-Bindung reagieren die kürzlich erstmals beschriebenen ungesättigten Acyldiphenylphosphanoxide **1b, c**¹⁹ mit stöchiometrischen Mengen Wasser zu 3-Methyl- bzw. 2-Methyl-2-butensäure und HP(O)Ph_2 . Letzteres greift noch unverändertes **1b, c** vorzugsweise am β -C-Atom unter Bildung des (*E*)- bzw. (*Z*)-Enols **3b** bzw. **3c** an. Daneben bildet sich in vier- bis fünfmal geringerer Ausbeute auch das zu (*E*)-**3b** konstitutionsisomere Phosphinat **4b**. Offensichtlich erschweren die beiden



Bei der entsprechenden Reaktion des bei der Arbusov-Reaktion aus Butensäurechlorid und CH_3OPPh_2 nur intermediär auftretenden instabilen Oxids RC(O)P(O)Ph_2 [$\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$] mit Wasser entsteht neben dem Enol (*E*)-**7d** hauptsächlich der Ester¹⁹⁾ **8**.

Ohne Nebenprodukte ist (*E*)-**7d** zugänglich, wenn man Butensäurechlorid mit CH_3OPPh_2 in Ether bei -30°C umsetzt. Die vorübergehend auftretende Zwischenverbindung **6d** liefert mit HP(O)Ph_2 beim Erwärmen auf 20°C unter Abspaltung von $\text{CH}_3\text{P(O)Ph}_2$ (*E*)-**7d** [Gl. (3)].

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ist folgender Reaktionsablauf anzunehmen: Zunächst greift HP(O)Ph_2 am β -C-Atom von **1a–c** an, wodurch eine Delokalisierung der negativen Ladung gemäß **A** und **B** ermöglicht wird. Durch Addition des PH-Protons an das Carbonyl-O-Atom (1,4-Addition) werden durch Isomerisierung der nicht faßbaren Zwischenstufe **C** die stabilen Enole **3a–c** gebildet. Bei **1b** konnte auch das 1,2-Additionsprodukt $\text{Ph}_2(\text{O})\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C(O)P(O)Ph}_2$ IR-spektroskopisch [$\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705 \text{ cm}^{-1}$] festgestellt werden. Im Falle von **1b** wurde gezeigt, daß das Proton der OH-Gruppe in den Enolen **3a–c** aus dem Wasser bzw. HP(O)Ph_2 stammt. Die Umsetzung mit D_2O bzw. DP(O)Ph_2 führt direkt zum deuterierten Enol (*E*)-**5b** [Gl. (2)]. Wie eine Röntgenstrukturanalyse am Beispiel (*E*)-**3b** zeigt (vgl. Abb. 1), ist die besondere Stabilität von (*E*)-**3a–c** und (*E*)-**7d** auch auf die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen der OH- mit dem O-Atom der Phosphorylgruppe am C-Atom 3 zurückzuführen.

Massen-, IR-, Raman- und NMR-Spektren

Der Aufbau der Enole (*E*)-**3b, c**, (*Z*)-**3c**, (*E*)-**5b** und (*E*)-**7d** ergibt sich aus den Feld-desorptions-Massenspektren. In den elektronenstoßinduzierten Massenspektren von (*E*)-**3a** und **4b** tritt $[\text{OPPh}_2]^+$ als Fragment mit der höchsten Intensität auf, dessen weiterer Abbau nach bekanntem Schema^{25–28)} erfolgt.

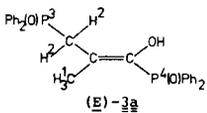
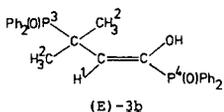
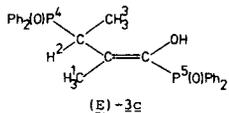
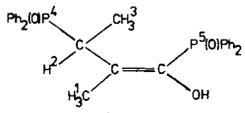
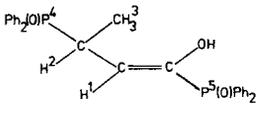
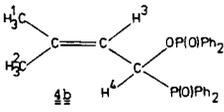
Neben den $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen sind die IR-Spektren (vgl. Tab. 1) der Enole (*E*)-**3a–c** und (*E*)-**7d** vor allem durch eine sehr breite, langwellig verschobe-

Tab. 1. OH-, OD-, C=C- und P=O-Valenzschwingungen in den IR- (fest/KBr) und Raman- (Festkörper)-Spektren (cm^{-1}) von (*E*)-**3a–c**, (*Z*)-**3c**, (*E*)-**5b** und (*E*)-**7d**

	$\nu(\text{OH})$ bzw. $\nu(\text{OD})$ IR	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\nu(\text{P}=\text{O})$	
		IR	Raman	IR	Raman
(<i>E</i>)- 3a	2600–2790 s, b	1625 s	1620 st	1177 sst 1160 st	1176 m-st 1164 st
(<i>E</i>)- 3b	2300–2700 m, b	1617 m-st	1624 st	1193 st 1144 sst	1195 m 1133 st
(<i>E</i>)- 5b	1900–2050 m, b	1615 m	1617 m-st	1194 st 1140 sst	1187 s 1136 m
(<i>E</i>)- 3c	2450–2750 m, b	1624 m	1623 st	1186 sst 1153 sst	1188 m-st 1152 m
(<i>Z</i>)- 3c	2800–3200 m, b	1621 s	1621 st	1179 sst	1186 m-st 1175 m-st
(<i>E</i>)- 7d	2600–2700 s, b	1627 s-m	1629 s-m	1196 st 1154 st	1198 m 1166 m

ne OH-Absorption zwischen 2740 und 2500 cm^{-1} gekennzeichnet, die sich im Gebiet bekannter monophosphorylierter Enole^{29,30} befindet und auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit dem O-Atom der Phosphorylgruppe hinweist. Diese Wasserstoffbrückenbindung macht sich auch in der unterschiedlichen Lage der beiden $\nu(\text{P}=\text{O})$ in den IR- und Raman-Spektren von (*E*)-**3a-c**, (*E*)-**5b** und (*E*)-**7d** bemerkbar. Während die höherfrequente Bande knapp unterhalb 1200 cm^{-1} auftritt, läßt sich jeweils eine zweite zwischen 1164 und 1133 cm^{-1} zuordnen^{29,30}, die derjenigen Phosphorylgruppe entspricht, welche an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Im

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) von (*E*)-**3a-c**, (*Z*)-**3c**^{a)}, (*E*)-**7d** und **4b**

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
 (<i>E</i>)- 3a	1.84 (dd)	H ¹	⁴ $J_{\text{H}^1\text{P}^4} = 2.91$ ⁴ $J_{\text{H}^1\text{P}^3} = 2.91$
	3.31 (dd)	H ²	² $J_{\text{H}^2\text{P}^3} = 14.10$ ⁴ $J_{\text{H}^2\text{P}^4} = 1.00$
	7.26–7.97 (m)	PPh ₂	
 (<i>E</i>)- 3b	1.45 (d)	H ²	³ $J_{\text{H}^2\text{P}^3} = 15.37$
	5.77 (dd)	H ¹	³ $J_{\text{H}^1\text{P}^4} = 10.98$ ³ $J_{\text{H}^1\text{P}^3} = 10.49$
	7.26–8.27 (m)	PPh ₂	
 (<i>E</i>)- 3c	1.46 (dd)	H ³	³ $J_{\text{H}^3\text{P}^4} = 16.00$ ³ $J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 7.44$
	1.81 (dd)	H ¹	⁴ $J_{\text{H}^1\text{P}^5} = 2.44$ ⁴ $J_{\text{H}^1\text{P}^4} = 2.44$
	3.28 (dq)	H ²	² $J_{\text{H}^2\text{P}^4} = 9.90$ ³ $J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 7.44$
	7.26–7.97 (m)	PPh ₂	
 (<i>Z</i>)- 3c	1.34 (dd)	H ³	³ $J_{\text{H}^3\text{P}^4} = 15.85$ ³ $J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 7.11$
	1.97 (dd)	H ¹	⁴ $J_{\text{H}^1\text{P}^4} = 2.37$ ⁴ $J_{\text{H}^1\text{P}^5} = 2.37$
	5.81 (dq)	H ²	² $J_{\text{H}^2\text{P}^4} = 7.17$ ³ $J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 7.17$
	7.15–8.17 (m)	PPh ₂	
 (<i>E</i>)- 7d	1.39 (dd)	H ³	³ $J_{\text{H}^3\text{P}^4} = 16.40$ ³ $J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 7.60$
	3.45 (m)	H ²	
	5.83 (m)	H ¹	
	7.26–7.92 (m)	PPh ₂	
 4b	1.37 (m)	H ¹ + H ²	
	5.22 (m)	H ⁴	
	5.95 (m)	H ³	
	7.26–8.15 (m)	PPh ₂	

^{a)} In CD₃OD.

Gegensatz zu (*E*)-**3c** erscheint $\nu(\text{OH})$ im IR-Spektrum von (*Z*)-**3c** um ca. 400 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen. Wegen des Fehlens von Wasserstoffbrückenbindungen in (*Z*)-**3c** wird die Frequenzdifferenz der beiden $\text{P}=\text{O}$ -Banden im IR-Spektrum von (*Z*)-**3c** so gering, daß sie, im Gegensatz zum Raman-Spektrum, nicht mehr aufgelöst sind. Durch die Einführung von Deuterium in (*E*)-**5b** wird die OD-Schwingung infolge des Isotopeneffektes gegenüber der OH-Absorption im IR-Spektrum des Enols (*E*)-**3b** um etwa 600 cm^{-1} langwellig verschoben. Neben anderen ist das IR-Spektrum von **4b** vor allem durch die Absorption für die antisymmetrische $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -Valenzschwingung charakterisiert.

Die Lage und die Kopplungskonstanten der Resonanzsignale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sichern die Konstitution der Enole (*E*)-**3a-c**, (*Z*)-**3c**, (*E*)-**7d** und des Phosphinats **4b** (vgl. Tab. 2). Die Wechselwirkungskonstante $^3J_{\text{H}^1\text{P}^4}$ von (*E*)-**3b** zeigt, daß das P-Atom und das vicinale Proton H^1 *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Dieser Befund steht im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 1) und den Ergebnissen anderer Autoren³¹⁻³⁴. Für die Methylprotonen in (*E*)-**7d** erhält man ein Dublett von Dubletts infolge Wechselwirkung mit H^2 und dem benachbarten ^{31}P -Atom. Das Vierlinienmuster geht bei (*E*)-**3a** in ein Pseudotriplett über, da die beiden auf die unterschiedlichen P-Atome zurückzuführenden Kopplungskonstanten $^4J_{\text{H}^1\text{P}^4}$ und $^4J_{\text{H}^1\text{P}^3}$ gleich groß sind. Bei (*E*)-**3c** und (*Z*)-**3c** treten beide oben beschriebenen Fälle auf. Die OH-Signale verschwinden durch Deuteriumaustausch mit dem Lösungsmittel. Anzeichen für ein Keto-Enol-Gleichgewicht sind nicht vorhanden.

Wegen der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden P-Atome in den Enolen (*E*)-**3a-c**, (*Z*)-**3c**, (*E*)-**7d** und dem Phosphinat **4b** resultieren in den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwei Dubletts. Die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplung der Enole ist um ca. 2 Hz größer als bei den Estern¹⁹. Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{PP}}$ des Phosphinats **4b** liegt im Bereich des schon bekannten (Diphenylphosphoryl)methyl-diphenylphosphinats¹.

Diskussion der Strukturen von (*E*)-**3b** und **4b**

Die Röntgenstrukturanalysen bestätigen, daß es sich bei dem Enol (*E*)-**3b** und dem Phosphinat **4b** um Konstitutionsisomere handelt (vgl. Abb. 1). Die $\text{P1}-\text{O1}$ - und $\text{P2}-\text{O2}$ -Reste sind entgegengesetzt orientiert und befinden sich jeweils in einer Ebene. Da in **4b** eine zentrosymmetrische Raumgruppe vorliegt, enthält die Elementarzelle beide Enantiomere. Die Distanzen zwischen den P- und endständigen O-Atomen in **4b** sind innerhalb der Fehlergrenzen etwa gleich und entsprechen dem Erwartungswert für eine $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung³⁵⁻³⁷ (vgl. Tab. 3). Demgegenüber ist der $\text{P2}-\text{O3}$ -Abstand entsprechend einer Einfachbindung mit 160 pm deutlich länger^{35,36}. In (*E*)-**3b** findet man wegen der (unsymmetrischen) Wasserstoffbrückenbindung (vgl. Abb. 2) zwischen O2 und O3 , welche 256 pm voneinander entfernt sind³⁸, unterschiedliche $\text{P}=\text{O}$ -Abstände. Während sich $\text{P1}-\text{O1}$ mit den entsprechenden Bindungslängen von **4b** vergleichen läßt, ist die $\text{P2}-\text{O2}$ -Bindung mit 150 pm merklich aufgeweitet. Bestätigt wird dieser Befund auch in den IR- und Raman-Spektren von (*E*)-**3b** bezüglich der unterschiedlichen Lage von $\nu(\text{P}=\text{O})$. Die Wasserstoffbrückenbindung zwingt die $\text{P2}-\text{O2}$ - und $\text{C1}-\text{O3}$ -Gruppen in eine Ebene, weil dadurch die kürzeste Entfernung zwischen beiden Sauerstoffatomen erreicht wird. Das Proton ist von O2 ca. 160 und von O3 etwa

96 pm entfernt. Alle übrigen Bindungslängen in (*E*)-**3b** und **4b** befinden sich in den üblichen Erwartungsbereichen^{35,39,40}.

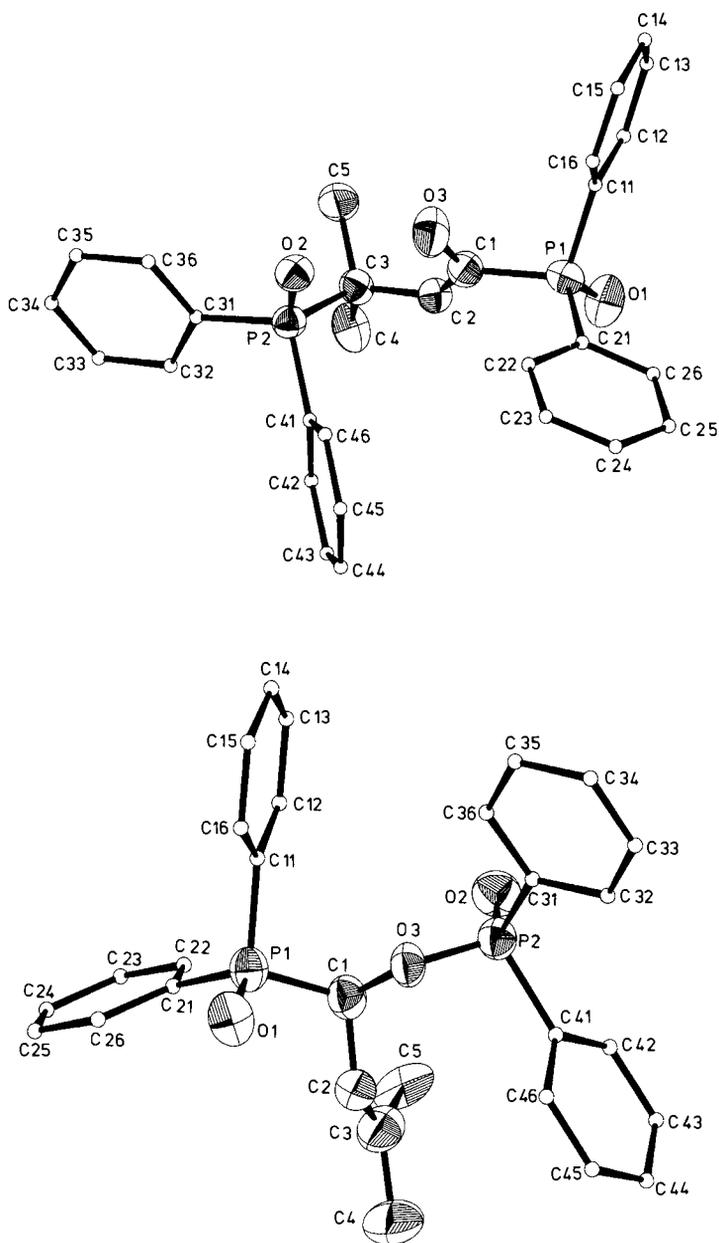
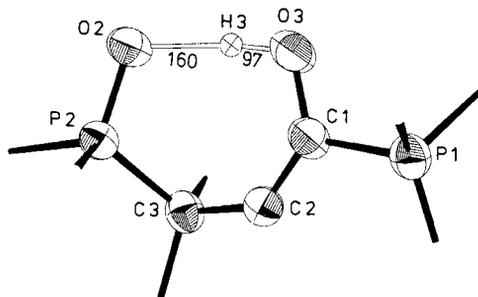


Abb. 1. ORTEP-Bilder von (*E*)-**3b** (oben) und **4b** (unten). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 3. Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in (*E*)-**3b**, **4b** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	(<i>E</i>)- 3b	4b		(<i>E</i>)- 3b	4b
P1-O1	147.6(2)	147.8(3)	C2-C3	151.8(5)	132.0(7)
P2-O2	150.3(2)	146.1(3)	C3-C4	153.1(5)	151.2(8)
P2-O3		160.1(3)	C3-C5	154.2(5)	149.4(11)
P1-C1	181.2(4)	182.1(4)	P1-C11	180.7(3)	180.6(4)
P2-C3	184.7(3)		P1-C21	180.6(4)	179.6(4)
C1-O3	136.0(4)	146.1(5)	P2-C31	180.4(3)	179.3(4)
C1-C2	132.0(5)	149.3(6)	P2-C41	180.5(3)	179.9(4)

Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	(<i>E</i>)- 3b	4b		(<i>E</i>)- 3b	4b
O1-P1-C1	112.8(1)	112.8(2)	C3-P2-C41	109.9(1)	
O1-P1-C11	112.3(1)	113.5(2)	C31-P2-C41	108.9(2)	107.9(2)
O1-P1-C21	111.9(1)	111.9(2)	P2-O3-C1		119.6(2)
C1-P1-C11	104.9(1)	104.2(2)	P1-C1-O3	112.9(4)	103.9(3)
C1-P1-C21	107.7(1)	105.5(2)	P1-C1-C2	118.9(4)	112.1(3)
C11-P1-C21	106.7(1)	108.3(2)	O3-C1-C2	128.2(3)	111.3(3)
O2-P2-O3		114.5(2)	C1-C2-C3	130.5(3)	126.8(4)
O2-P2-C3	109.2(1)		P2-C3-C2	108.9(2)	
O2-P2-C31	110.2(1)	115.2(2)	P2-C3-C4	113.7(3)	
O2-P2-C41	109.6(1)	112.8(2)	P2-C3-C5	105.9(2)	
O3-P2-C31		99.6(2)	C2-C3-C4	109.5(3)	119.5(6)
O3-P2-C41		105.5(2)	C2-C3-C5	109.8(3)	124.4(5)
C3-P2-C31	109.1(1)		C4-C3-C5	109.0(3)	115.9(6)

Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von (*E*)-**3b** zur Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung. Die Ortsparameter von H3 sind $x = 0.490(3)$, $y = 0.779(5)$ und $z = 0.386(3)$

Die Phenylgruppen an den P1- und P2-Atomen in (*E*)-**3b** und **4b** sind mit Winkeln zwischen $58-85^\circ$ zum Teil stark verdrillt [$C11(\text{Ph})-P1-C21(\text{Ph}) = 85^\circ$ ((*E*)-**3b**) bzw. 67° (**4b**); $C31(\text{Ph})-P2-C41(\text{Ph}) = 58^\circ$ ((*E*)-**3b**) bzw. 77° (**4b**)]. Mit Ausnahme von P2 in **4b** sind die Koordinationstetraeder an den P-Atomen von (*E*)-**3b** und **4b** nur unwesentlich verzerrt. Infolge der trigonal-planaren Umgebung von C1 in (*E*)-**3b** und C3 in **4b** befinden sich P1, C1-C3, O3 bzw. C1-C5 in einer Ebene, wobei der für sp^2 -Hybridisierung zu erwartende Winkel an C1 und C3 zum Teil erheblich deformiert ist.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem sind wir der *BASF Aktiengesellschaft* für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Schließlich danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. – 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 (Argon-Laser, Erregerlinie 514.5 nm, Energie 200 mW). – 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 20.12, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. – Einkristallstrukturen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo- K_α -Strahlung).

Darstellung der Enole 3, 5, 7 und des Phosphinats 4b

a) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (E)-3a, b, (Z)-3c, (E)-5b und 4b aus 1a – c durch Hydrolyse:* 10 mmol **1a – c** werden in 150 ml Ether gelöst und mit 5 mmol H_2O bzw. D_2O versetzt. Unter kräftigem Rühren fallen (*E*)-**3a** nach ca. 5 min und (*E*)-**3b**, (*E*)-**5b**, (*Z*)-**3c** nach ca. 30 h kristallin an. Nach Abfiltrieren (D 3) werden die Verbindungen i. Hochvak. getrocknet. Aus dem Filtrat von (*E*)-**3b** kristallisiert **4b** bei 20 °C nach einer Woche. Die Lösung wird dekantiert und das Phosphinat i. Vak. getrocknet.

b) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (E)-3b, c, (Z)-3c, (E)-5b und 4b aus 1b, c und HP(O)Ph₂ bzw. DP(O)Ph₂:* Zu 10 mmol **1b, c** wird die äquimolare Menge an $HP(O)Ph_2$ bzw. $DP(O)Ph_2$ in 200 ml Ether gegeben. Nach 28 h Rühren bei 20 °C werden die ausgefallenen Produkte (*E*)-**3b**, (*E*)-**5b** und (*Z*)-**3c** abfiltriert (D 3) und i. Vak. getrocknet. Aus dem Filtrat von (*E*)-**3b** kristallisiert **4b** nach einer Woche. (*E*)-**3c** erhält man nach Einengen des Filtrats von (*Z*)-**3c** i. Vak. bis zur beginnenden Trübung. Die Kristalle werden nach Dekantieren der überstehenden Lösung i. Hochvak. getrocknet.

c) *Darstellung von (Z)-3c aus 2c durch Oxidation in Gegenwart von HP(O)Ph₂:* In die Lösung von 10 mmol **2c** und der äquimolaren Menge $HP(O)Ph_2$ in 100 ml Ether leitet man bei 20 °C getrockneten Sauerstoff bis zur Entfärbung. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. (*Z*)-**3c** wird abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet.

1) (*E*)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-2-methyl-1-propen-1-ol ((*E*)-**3a**): a) *Aus 1a und H₂O:* Ausb. 2.23 g (94.5%), Zers.-P. >156 °C. – MS (70 eV): $m/e = 472$ (1%, M^+); 271 (9, $M - OPPh_2$); 202 (47, $OPPh_2 + H$); 201 (100, $OPPh_2^+$); 124 (19, $PhPO^+$); 77 (22, Ph^+). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 25.60$ (d, $^4J_{PP} = 8.25$ Hz; PCO); 38.44 (d, $^4J_{PP} = 8.25$ Hz; PC).

$C_{28}H_{26}O_3P_2$ (472.5) Ber. C 71.18 H 5.55 P 13.11 Gef. C 70.99 H 5.97 P 12.86

2) (*E*)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-3-methyl-1-buten-1-ol ((*E*)-**3b**): a) *Aus 1b und H₂O:* Ausb. 0.86 g (35.4%), Zers.-P. >129 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 486$ (M^+). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 21.24$ (d, $^4J_{PP} = 6.42$ Hz; PCO); 48.27 (d, $^4J_{PP} = 6.42$ Hz; PC).

b) *Aus 1b und HP(O)Ph₂:* Ausb. 2.46 g (50.6%), Zers.-P. >127 °C. – IR (KBr): 2300–2700 m, b (OH); 1616 m-st (C=C); 1195 st, 1144 cm^{-1} , sst (P=O). – Molmasse 471 (osmometr. in $CHCl_3$).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73 a) Gef. C 70.86 H 5.54 P 12.38

b) Gef. C 71.54 H 6.21 P 12.55

3) (*E*)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-3-methyl-1-buten-1-[D]ol ((*E*)-**5b**): a) *Aus 1b und D₂O:* Ausb. 0.88 g (36.1%), Zers.-P. >135 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 487$ (M^+).

b) *Aus 1b und DP(O)Ph₂*: Ausb. 1.88 g (38.6%), Zers.-P. > 139°C. – IR (KBr): 1900–2050 m, b (OH); 1616 m-st (C=C): 1196 st, 1141 cm⁻¹, sst (P=O). – Molmasse 460 (osmometr. in CHCl₃).

C₂₉H₂₇DO₃P₂ (487.5) Ber. C 71.45 H + D 5.99 P 12.71

a) Gef. C 71.27 H + D 5.91 P 12.53

b) Gef. C 71.53 H + D 6.08 P 12.45

4) (*E*)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-2-methyl-1-buten-1-ol ((*E*)-3c): b) *Aus 1c und HP(O)Ph₂*: Ausb. 1.14 g (23.5%), Zers.-P. > 124°C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 486 (M⁺). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 25.84 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PCO); 40.52 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PC).

C₂₉H₂₈O₃P₂ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73 Gef. C 71.89 H 6.15 P 12.30

5) (*Z*)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-2-methyl-1-buten-1-ol ((*Z*)-3c): a) *Aus 1c und H₂O*: Ausb. 1.63 g (67%), Zers.-P. > 123°C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 486 (M⁺). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CH₂OH): δ = 27.40 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PCO); 35.97 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PC).

b) *Aus 1c und HP(O)Ph₂*: Ausb. 1.96 g (40.3%), Zers.-P. > 125°C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 486 (M⁺). – IR (KBr): 2800–3200 m, b (OH); 1620 s-m (C=C); 1180 cm⁻¹, sst (P=O). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CH₂OH): δ = 27.40 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PCO); 35.97 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PC). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = 11.53 (d, ²J_{CP} = 4.0 Hz; CH₃-C-P); 17.56 (t, ³J_{CP} = 4.5 Hz; CH₃-C=C); 39.72 (dd, ¹J_{CP} = 77.24 Hz, ³J_{CP} = 10.3; P-C-C=C); 129.24–133.66 (m, C-Ph + C=C).

c) *Aus 2c durch Oxidation in Gegenwart von HP(O)Ph₂*: Ausb. 1.93 g (39.7%), Zers.-P. > 124°C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 486 (M⁺). – IR (KBr): 2800–3200 m, b (OH); 1619 s-m (C=C); 1178 cm⁻¹, sst (P=O).

C₂₉H₂₈O₃P₂ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73 a) Gef. C 72.30 H 6.26 P 12.30

b) Gef. C 71.24 H 5.13 P 12.92

c) Gef. C 71.30 H 6.42 P 12.43

6) (*E*)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((*E*)-7d): Zu einer Lösung von 0.52 g (5 mmol) des in 100 ml Ether gelösten, frisch destillierten Säurechlorids CH₃CH=CHC(O)Cl tropft man unter Rühren bei -30°C innerhalb 1 h die äquimolare Menge (1.07 g, 5 mmol) CH₃OPPh₂ in 20 ml Ether. Nach 2 h werden 1.00 g (5 mmol) HP(O)Ph₂ in 100 ml Ether zur Reaktionslösung gegeben. Nach weiteren 2 h Rühren bei -30°C wird das Gemisch langsam auf 20°C erwärmt. Das ausgefallene, farblose, kristalline Enol (*E*)-7d wird abfiltriert (D 3), mit 10 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.54 g (22%), Zers.-P. > 132°C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 472 (M⁺). ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 22.09 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PCO); 43.77 (d, ⁴J_{PP} = 6.42 Hz; PC).

C₂₈H₂₆O₃P₂ (472.5) Ber. C 71.18 H 5.55 P 13.11 Gef. C 70.93 H 5.60 P 12.79

7) (1-Diphenylphosphoryl-3-methyl-2-butenyl)-diphenylphosphinat (4b): a) *Aus 1b und H₂O*: Ausb. 0.40 g (16.5%), Schmp. 152–153°C (aus Ether). – MS (70 eV): *m/e* = 486 (8%, M⁺); 285 (28, M – OPPH₂); 217 [31, Ph₂(O)PO⁺]; 202 (46, Ph₂PO + H); 201 (100, Ph₂PO⁺); 124 (13, PhPO⁺); 77 (47, Ph⁺); 55 [3, (CH₃)₂C=CH⁺]. – IR (KBr): 2931 m (C_{aliph.}-H); 1664 m (C=C); 1221 sst, 1206 sst (P=O); 965 cm⁻¹, sst (P-O-C). – Raman (Festkörper): 2936 st (C_{aliph.}-H); 1669 st (C=C); 1225 m, 1210 m (P=O); 968 cm⁻¹, s (P-O-C). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 29.71 (d, ³J_{PP} = 27.19 Hz; PCOP); 33.20 (d, ³J_{PP} = 27.19 Hz; POCP).

b) *Aus 1b und HP(O)Ph₂*: Ausb. 0.26 g (10.7%), Schmp. 151–152°C (aus Ether). – IR (KBr): 2930 m (C_{aliph.}-H); 1666 m (C=C); 1222 sst, 1206 sst (P=O); 964 cm⁻¹, sst (P-O-C). – Molmasse 478 (osmometr. in CHCl₃).

C₂₉H₂₈O₃P₂ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73 a) Gef. C 71.78 H 6.08 P 12.55

b) Gef. C 71.76 H 6.10 P 12.95

Kristallstrukturen von (E)-3b, 4b*

Farblose, quaderförmige Einkristalle von (E)-3b erhält man aus Ether. Abmessungen des untersuchten Einkristalls: $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer, sie wurden anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert. Aus den gefundenen Auslöschungen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 1601.9(4)$, $b = 948.8(3)$, $c = 1704.0(4) \text{ pm}$, $\beta = 99.08(5)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.263 \text{ g/cm}^3$, $V = 2557.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Intensitäten wurden im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3 - 22^\circ$ mit ω/Θ -Scan vermessen. Von 6494 erfaßten Reflexen verblieben nach der Mittelung 2969 Intensitäten mit $I \geq 1 \sigma(I)$. Die Lösung der Struktur gelang mit den direkten Methoden⁴¹⁾. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 0.125. Bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.078. In diesem Stadium wurden die H-Atome der Phenylgruppen berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Die anschließende Differenzfouriersynthese zeigte dann die Lagen der noch fehlenden H-Atome, deren Einschluß in die Berechnung schließlich zum endgültigen R -Wert von 0.048 führte.

4b bildet aus Ether ebenfalls quaderförmige, farblose Einkristalle. Abmessungen des untersuchten Einkristalls: $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$. Aus Bürger-Präzessionsaufnahmen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 992.3(3)$, $b = 844.7(4)$, $c = 3055.9(9) \text{ pm}$, $\beta = 91.09(6)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.262 \text{ g/cm}^3$, $V = 2561.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 24 koinzidenzfreien Linien einer Guinieraufnahme verfeinert. Die Registrierung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3 - 21^\circ$ mit ω/Θ -Scan. Nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters ergaben sich 2424 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 1 \sigma(I)$. Die Lösung der Struktur erfolgte mit den direkten Methoden⁴¹⁾. Mit isotropen Temperaturfaktoren für alle Atome konvergierte der R -Wert zu 0.11. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern führte auf einen Güte-

Tab. 4. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Atome von (E)-3b und 4b (Standardabweichungen in Klammern). Temperaturfaktoren U_{ij} sind als 10fache Werte in pm^2 angegeben und beziehen sich auf den Ansatz $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Verbindung (E)-3b									
P1	0.4752(1)	0.6485(1)	0.1933(1)	46.2(5)	46.5(6)	49.4(5)	-6.0(4)	12.3(4)	4.5(4)
P2	0.3485(1)	0.8056(1)	0.4320(0)	34.2(5)	35.5(5)	42.5(5)	-0.8(4)	6.1(4)	-1.2(4)
O1	0.4084(2)	0.6521(3)	0.1230(1)	72(2)	65(2)	53(2)	19(1)	-1(1)	-7(1)
O2	0.4423(1)	0.8076(2)	0.4598(1)	34(1)	51(1)	54(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
O3	0.5120(1)	0.7637(3)	0.3366(2)	34(1)	105(2)	63(2)	-3(1)	9(1)	-30(2)
C1	0.4454(2)	0.7403(4)	0.2780(2)	37(2)	48(2)	50(2)	-2(2)	9(2)	-5(2)
C2	0.3662(2)	0.7810(3)	0.2751(2)	39(2)	40(2)	41(2)	0(2)	6(2)	0(2)
C3	0.3260(2)	0.8766(3)	0.3300(2)	41(2)	38(2)	45(2)	5(2)	12(2)	1(2)
C4	0.2315(2)	0.8924(5)	0.2984(3)	48(2)	71(3)	49(3)	19(2)	10(2)	7(2)
C5	0.3679(3)	1.0232(4)	0.3335(3)	82(3)	38(2)	66(3)	-3(2)	27(3)	3(2)
C11	0.5712(3)	0.7340(4)	0.1753(2)	72(3)	49(2)	73(3)	-0(2)	43(2)	-14(2)
C12	0.5631(4)	0.8361(5)	0.1167(4)	120(5)	81(4)	178(6)	34(3)	101(4)	40(4)
C13	0.6344(6)	0.9361(6)	0.1009(5)	224(9)	74(4)	249(10)	-2(5)	194(9)	23(5)
C14	0.7129(5)	0.8731(9)	0.1388(6)	176(8)	147(8)	217(10)	-94(7)	162(8)	-103(7)
C15	0.7199(4)	0.7729(8)	0.1952(4)	77(4)	217(8)	104(4)	-69(5)	49(3)	-85(5)
C16	0.6497(3)	0.7016(6)	0.2141(3)	66(3)	124(4)	68(3)	-28(3)	26(2)	-29(3)
C21	0.5035(2)	0.4704(4)	0.2240(2)	37(2)	49(2)	63(2)	2(2)	12(2)	0(2)
C22	0.5215(3)	0.4268(5)	0.3023(3)	99(3)	65(3)	66(3)	10(3)	10(2)	5(2)
C23	0.5402(3)	0.2870(6)	0.3202(3)	122(4)	83(4)	88(4)	16(3)	8(3)	31(3)
C24	0.5412(3)	0.1913(5)	0.2614(4)	81(3)	58(3)	132(5)	9(3)	25(3)	27(3)
C25	0.5230(3)	0.2325(5)	0.1837(3)	75(3)	51(3)	117(4)	1(2)	31(3)	-15(3)

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50342, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Tab. 4 (Fortsetzung)

C26	0.5034 (2)	0.3727 (4)	0.1641 (2)	60 (2)	52 (3)	74 (3)	2 (2)	22 (2)	-3 (2)
C31	0.2954 (2)	0.9126 (3)	0.4965 (2)	42 (2)	37 (2)	39 (2)	-0 (2)	9 (2)	4 (2)
C32	0.2084 (2)	0.9135 (4)	0.4941 (2)	44 (2)	59 (2)	46 (2)	-5 (2)	10 (2)	-9 (2)
C33	0.1722 (2)	0.9989 (4)	0.5446 (2)	46 (2)	70 (3)	53 (2)	4 (2)	17 (2)	-3 (2)
C34	0.2222 (2)	1.0834 (4)	0.5986 (2)	64 (3)	61 (3)	50 (2)	6 (2)	17 (2)	-10 (2)
C35	0.3085 (2)	1.0833 (4)	0.6014 (2)	61 (3)	60 (3)	58 (2)	-7 (2)	9 (2)	-20 (2)
C36	0.3452 (2)	0.9998 (4)	0.5505 (2)	43 (2)	46 (2)	52 (2)	-5 (2)	6 (2)	-7 (2)
C41	0.3099 (2)	0.6270 (3)	0.4337 (2)	46 (2)	37 (2)	40 (2)	-3 (2)	8 (2)	-2 (2)
C42	0.2263 (2)	0.5860 (4)	0.4106 (2)	51 (2)	46 (2)	63 (2)	-7 (2)	10 (2)	-6 (2)
C43	0.2036 (3)	0.4450 (4)	0.4155 (2)	66 (3)	57 (3)	66 (3)	-23 (2)	19 (2)	-17 (2)
C44	0.2628 (3)	0.3460 (4)	0.4431 (3)	105 (4)	42 (3)	71 (3)	-18 (3)	17 (3)	-2 (2)
C45	0.3451 (3)	0.3847 (4)	0.4651 (3)	102 (4)	41 (3)	99 (4)	7 (3)	-10 (3)	13 (2)
C46	0.3696 (3)	0.5253 (4)	0.4606 (2)	63 (3)	45 (2)	76 (3)	1 (2)	-6 (2)	7 (2)
Verbindung μ									
P1	0.0964 (1)	0.9075 (1)	0.3771 (0)	45.2 (8)	37.7 (6)	54.0 (6)	2.6 (5)	0.2 (5)	-1.0 (5)
P2	0.4681 (1)	0.7047 (1)	0.3908 (0)	45.7 (8)	44.7 (6)	47.1 (6)	4.0 (5)	-0.8 (5)	-1.8 (5)
O1	0.0071 (3)	0.8013 (3)	0.3513 (1)	58 (2)	43 (2)	79 (2)	-5 (2)	-11 (2)	-8 (2)
O2	0.5336 (3)	0.8342 (3)	0.4147 (1)	68 (2)	56 (2)	58 (2)	-3 (2)	-6 (2)	-7 (2)
O3	0.3135 (3)	0.7364 (3)	0.3778 (1)	40 (2)	43 (2)	54 (2)	9 (1)	3 (1)	7 (1)
C1	0.2724 (4)	0.8924 (5)	0.3618 (1)	49 (3)	44 (3)	53 (3)	6 (2)	-1 (2)	1 (2)
C2	0.2895 (5)	0.9060 (6)	0.3135 (1)	57 (3)	61 (3)	46 (3)	12 (3)	2 (2)	3 (2)
C3	0.3783 (6)	0.9945 (6)	0.2931 (1)	94 (4)	64 (3)	59 (3)	25 (3)	25 (2)	22 (3)
C4	0.3896 (10)	0.9824 (12)	0.2440 (2)	130 (8)	137 (7)	55 (4)	31 (6)	27 (4)	27 (4)
C5	0.4770 (11)	1.1021 (10)	0.3156 (3)	137 (7)	86 (5)	109 (6)	-47 (5)	39 (5)	2 (4)
C11	0.0985 (4)	0.8650 (4)	0.4350 (1)	43 (3)	39 (2)	59 (3)	8 (2)	14 (2)	7 (2)
C12	0.1832 (4)	0.9459 (5)	0.4641 (1)	62 (3)	66 (3)	53 (3)	-2 (2)	2 (2)	9 (2)
C13	0.1842 (5)	0.9098 (6)	0.5080 (1)	80 (4)	76 (3)	55 (3)	18 (3)	2 (3)	5 (3)
C14	0.1013 (6)	0.7949 (7)	0.5233 (2)	101 (5)	84 (4)	57 (3)	33 (4)	30 (3)	17 (3)
C15	0.0152 (6)	0.7162 (6)	0.4954 (2)	85 (4)	71 (3)	81 (4)	7 (3)	42 (3)	25 (3)
C16	0.0133 (5)	0.7513 (5)	0.4508 (2)	65 (4)	55 (3)	81 (3)	2 (2)	19 (3)	6 (3)
C21	0.0521 (4)	1.1120 (4)	0.3696 (1)	39 (3)	40 (2)	41 (2)	2 (2)	4 (2)	1 (2)
C22	0.1355 (4)	1.2375 (5)	0.3810 (1)	45 (3)	46 (3)	55 (3)	2 (2)	-3 (2)	-0 (2)
C23	0.0904 (5)	1.3909 (5)	0.3759 (1)	63 (4)	42 (3)	60 (3)	-1 (2)	-6 (3)	-2 (2)
C24	-0.0369 (5)	1.4199 (5)	0.3592 (1)	70 (4)	43 (3)	53 (3)	8 (2)	-1 (2)	2 (2)
C25	-0.1205 (5)	1.2974 (5)	0.3480 (1)	53 (3)	56 (3)	65 (3)	15 (2)	-11 (2)	2 (2)
C26	-0.0766 (4)	1.1430 (5)	0.3529 (1)	47 (3)	47 (3)	53 (3)	1 (2)	-3 (2)	-3 (2)
C31	0.4502 (4)	0.5243 (5)	0.4211 (1)	45 (3)	54 (3)	49 (3)	3 (2)	-8 (2)	1 (2)
C32	0.5254 (5)	0.3910 (5)	0.4116 (1)	74 (4)	63 (3)	59 (3)	20 (3)	-3 (2)	2 (2)
C33	0.5150 (6)	0.2575 (6)	0.4376 (2)	105 (5)	53 (3)	87 (4)	19 (3)	-33 (4)	5 (3)
C34	0.4345 (6)	0.2570 (7)	0.4727 (2)	94 (5)	75 (4)	80 (4)	-26 (3)	-37 (3)	28 (3)
C35	0.3579 (5)	0.3876 (7)	0.4823 (2)	62 (4)	92 (4)	64 (3)	-23 (3)	-12 (3)	23 (3)
C36	0.3651 (4)	0.5201 (5)	0.4564 (1)	44 (3)	69 (3)	59 (3)	-4 (2)	-0 (2)	8 (2)
C41	0.5497 (4)	0.6583 (4)	0.3404 (1)	40 (3)	42 (2)	52 (3)	5 (2)	1 (2)	-0 (2)
C42	0.6786 (4)	0.7146 (5)	0.3339 (1)	44 (3)	57 (3)	55 (3)	-1 (2)	-3 (2)	4 (2)
C43	0.7442 (5)	0.6808 (6)	0.2952 (1)	48 (3)	80 (3)	65 (3)	3 (3)	9 (3)	14 (3)
C44	0.6796 (5)	0.5939 (6)	0.2634 (1)	66 (4)	94 (4)	52 (3)	18 (3)	11 (3)	6 (3)
C45	0.5505 (6)	0.5384 (6)	0.2695 (1)	78 (4)	86 (4)	52 (3)	8 (3)	-4 (3)	-18 (3)
C46	0.4851 (4)	0.5710 (5)	0.3078 (1)	51 (3)	61 (3)	56 (3)	-1 (2)	0 (2)	-9 (2)

faktor von 0.078. Die H-Atome der Phenylgruppen wurden berechnet, die anderen H-Atome aus einer Differenzfouriersynthese entnommen und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Hierbei resultierte ein endgültiger *R*-Wert von 0.049. Die Ortskoordinaten und anisotropen Temperaturparameter von (*E*)-**3b** und **4b** sind in Tab. 4 aufgeführt.

¹⁾ G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).

²⁾ E. Lindner und H. Lesiecki, Chem. Ber. **112**, 773 (1979).

³⁾ J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1898.

⁴⁾ E. Lindner und D. Hübner, Chem. Ber. **116**, 2574 (1983).

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⁾ H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).

- 8) E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- 9) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 10) P. Sartori, R. H. Hochleitner und G. Hägele, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 76 (1976).
- 11) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).
- 12) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 3268 (1980).
- 13) E. Lindner und G. Frey, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1150 (1980).
- 14) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- 15) D. J. H. Smith und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 963.
- 16) A. N. Pudovik und T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **190**, 1121 (1970) [Chem. Abstr. **72**, 132877n (1970)].
- 17) N. J. De'ath, S. T. McNeilly und J. A. Miller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 741.
- 18) E. Lindner und M. Steinwand, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 407 (1982).
- 19) E. Lindner und E. Tamoutsidis, Chem. Ber. **116**, 3141 (1983), vorstehend.
- 20) G. Schrader, Angew. Chem. **62**, 471 (1950).
- 21) G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- 22) K. H. Büchel, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1977.
- 23) A. Szpala, J. C. Tebby und D. V. Griffiths, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1981**, 1363.
- 24) A. N. Pudovik, G. V. Romanov und V. M. Pozhidaev, Izv. Acad. Nauk USSR, Ser. Khim. **1979**, 452 [Chem. Abstr. **90**, 187057x (1979)].
- 25) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden Day, San Francisco 1967.
- 26) D. H. Williams, R. S. Ward und R. C. Cooks, J. Am. Chem. Soc. **90**, 966 (1968).
- 27) R. G. Kostyanovsky, V. G. Plekhanov, K. Khafizov, L. M. Zagurskaya, G. K. Kardorkina und Y. I. Elnatanov, Org. Mass Spectrom. **7**, 1113 (1973).
- 28) H. Schwarz, G. Zon und F.-P. Zsui, Org. Mass Spectrom. **10**, 1160 (1975).
- 29) L. Larsson und L.-E. Tammelin, Acta Chem. Scand. **15**, 349 (1961).
- 30) W. Disteldorf und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 546 (1976).
- 31) G. L. Kenyon und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3557 (1966).
- 32) C. Benzra und G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1825.
- 33) A. A. Petrov, B. I. Ionin und V. M. Ignatyev, Tetrahedron Lett. **24**, 15 (1968).
- 34) D. Gloyna, H. Köppel und H.-G. Henning, J. Prakt. Chem. **316**, 832 (1974).
- 35) S. Hoehne, H. Lesiecki, H.-D. Ebert, E. Lindner und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 707 (1977).
- 36) D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. **17**, 677 (1964).
- 37) K. Olie, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1459 (1971).
- 38) E. O. Schlemper, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 1619 (1982).
- 39) D. Semmingsen, Acta Chem. Scand., Ser. B **28**, 141 (1974).
- 40) G. Lundgren und B. Aurivillius, Acta Chem. Scand. **18**, 1642 (1964).
- 41) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.

[13/83]