

## Phosphorylierte Enole, Lactone und Alkohole als Reaktionsprodukte bifunktionaler Acylphosphane und deren Oxide

Ekkehard Lindner\* und Herbert Kern

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

Eingegangen am 30. März 1983

Bifunktionelle Acylphosphane des Typs  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{O})-[\text{CR}_2]_n-\text{C}(\text{O})-\text{PPh}_2$  (**2a-i**) erhält man aus den Säurechloriden  $\text{ClC}(\text{O})-[\text{CR}_2]_n-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  (**1a-i**) und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PPh}_2$ . **2d** ( $n = 2$ ) und **1c, e-i** ( $n = 1, 3-6$ ) lassen sich mit molekularem Sauerstoff oder durch Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{OPPh}_2$  zu den Phosphanoxiden  $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{O})-[\text{CR}_2]_n-\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**3c-i**) überführen, **3a, b** sind nicht zugänglich. Bei einer mittleren Kettenlänge bevorzugen die instabilen Phosphanoxide, wie am Beispiel von **3f** gezeigt, intramolekulare Cyclisierung, wobei intermediär gebildetes **4f** unter Abspaltung von  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$  in das ungesättigte Lacton **5f** übergeht. Bei einer Kettenlänge von  $n = 4-6$  erhält man die bifunktionalen tetraphosphorylierten Alkohole **6g-i** entweder durch Oxidation von **2g, h** bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$  oder durch Reaktion von **3h, i** mit  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ . In Lösung zerfallen **6g-i** in die Oxide **3g-i** und  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ , abhängig von elektronischen und sterischen Faktoren. Dies konnte am Beispiel des mono- und bifunktionalen Alkohols **9** und **7i** bewiesen werden. Die Hydrolyse von **3c** liefert das Enol **11c**.

### Phosphorylated Enols, Lactones, and Alcohols as Reaction Products of Bifunctional Acylphosphanes and their Oxides

Bifunctional acylphosphanes of the type  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{O})-[\text{CR}_2]_n-\text{C}(\text{O})-\text{PPh}_2$  (**2a-i**) are obtained from the acid chlorides  $\text{ClC}(\text{O})-[\text{CR}_2]_n-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  (**1a-i**) and  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PPh}_2$ . **2d** ( $n = 2$ ) and **1c, e-i** ( $n = 1, 3-6$ ) can be transformed with molecular oxygen and by reaction with  $\text{CH}_3\text{OPPh}_2$ , respectively to the phosphane oxides  $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{O})-[\text{CR}_2]_n-\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**3c-i**), **3a, b** are not accessible. With a medium chain length the unstable phosphane oxides prefer, as it could be shown with the example of **3f**, intramolecular cyclization, in the course of which intermediary formed **4f** is changed into the unsaturated lactone **5f** under separation of  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ . With a chain length of  $n = 4-6$  one obtains the bifunctional tetraphosphorylated alcohols **6g-i** either by oxidation of **2g, h** in the simultaneous presence of  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$  or by reaction of **3h, i** with  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ . In solution results decomposition of **6g-i** to give the oxides **3g-i** and  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ , which is dependent of electronic and steric factors. This could be proved with the example of the mono- and bifunctional alcohols **9** and **7i**, respectively. The hydrolysis of **3c** yields the enol **11c**.

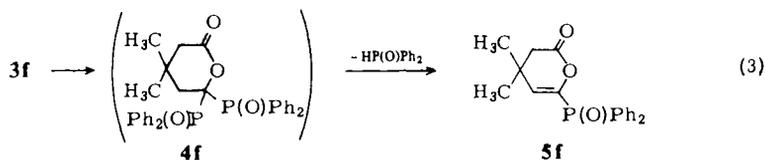
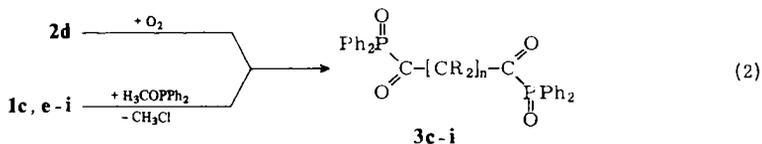
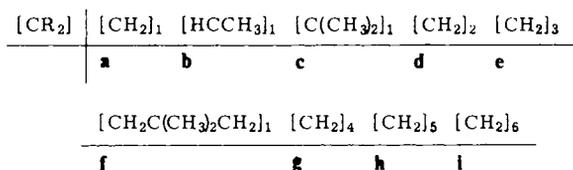
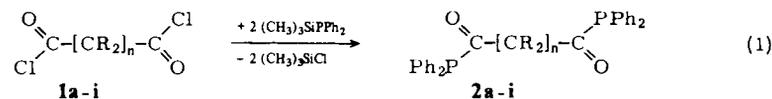
Das chemische Verhalten monofunktionaler Acyl- und Aroyldiorganylphosphane und deren Oxide wurde in den letzten Jahren ausführlich untersucht<sup>1-14</sup>. Von besonderem Interesse haben sich Acylphosphanoxide erwiesen, da sie in Abhängigkeit elektronischer und sterischer Effekte entweder in die isomeren Acyloxyphosphane übergehen<sup>4,10,13,15</sup> oder einer Dimerisierung unterliegen<sup>3,16</sup>. Mit protischen Solventien oder

sekundären Phosphanoxiden bilden sie phosphorylierte Alkohole<sup>2-6,13,14</sup>, die sich in die isomeren Phosphinate umlagern können<sup>2-6,13</sup>. Eine weitere Variante bieten Phosphane mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Acylresten, da sie mit dem  $\beta$ -C-Atom der Acylgruppe Nucleophilen ein weiteres reaktives Zentrum anbieten. Auf diese Weise sind erstmals diphosphorylierte, stabile Enole zugänglich<sup>17,18</sup>.

Die Untersuchungen wurden nun auf bifunktionelle Acylphosphane und Acylphosphanoxide ausgedehnt. Über den Abbau von Oxalylbis(diphenylphosphan), dem Anfangsglied der bifunktionellen Acylphosphane, mit molekularem Sauerstoff wurde kürzlich berichtet<sup>19</sup>.

## Resultate und Diskussion

Die neuen, bifunktionellen, farblosen bis gelben Acylphosphane **2a-i** erhält man aus den Säurechloriden **1a-i** und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPh}_2$  [Gl. (1)]<sup>9,20,21</sup>. Während **2a, c-e, g, i** bei  $-50^\circ\text{C}$  aus der Reaktionslösung kristallisieren, sind **2b, f, h** nicht destillierbare, analysenreine Flüssigkeiten von öligler Konsistenz. In Benzol und Toluol sowie in allen polaren organischen Solventien sind **2a-i** leicht löslich und hydrolysieren an feuchter Luft, sind aber in Stickstoffatmosphäre unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  lagerstabil. Nach den IR- und NMR-Spektren liegt bei **2a** ein tautomeres Keto-Enol-Gleichgewicht vor. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) spricht für einen Enolisierungsgrad von ca. 90%. Im Gegensatz dazu bevorzugt **2b** ausschließlich die Keto-Form.



Acylphosphanoxide sind meist durch direkte Oxidation der entsprechenden Acylphosphane mit getrocknetem Sauerstoff<sup>2-6,14,22</sup> oder durch Arbusov-Reaktion<sup>23-25</sup> zugänglich. **3a, b** lassen sich nach keinem dieser Verfahren gewinnen, was vermutlich

auf die Acidität der Methylenprotonen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich bilden sich zunächst die erwarteten Oxide **3a**, **b**, die aber mit den aciden Protonen sofort Folgereaktionen eingehen<sup>3,10</sup>. Aus den Massenspektren sind jeweils größere Fragmente als die der erwarteten Massenzahl erkenntlich. **3c**, **h**, **i** erhält man durch Arbusov-Reaktion aus **1c**, **h**, **i** und  $\text{CH}_3\text{OPPh}_2$  ohne Lösungsmittel als farbloses Festprodukt (**3c**) bzw. farblose, viskose Öle (**3g**, **i**) [Gl. (2)]. Auf Grund des IR-Spektrums ist **3h** durch isomeres Acyloxydiphenylphosphan<sup>10,15,26</sup> verunreinigt. **3c**, **h**, **i** sind äußerst hydrolyseempfindlich und lösen sich in polaren organischen Solventien, außerdem in Benzol und Toluol.

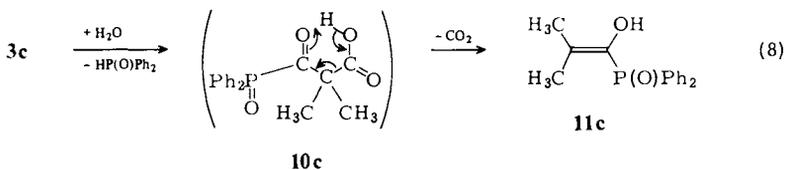
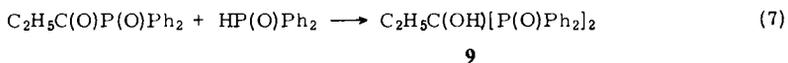
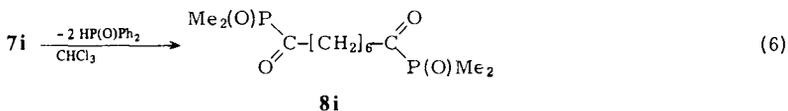
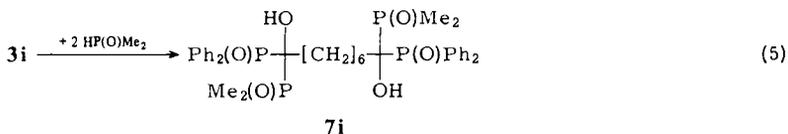
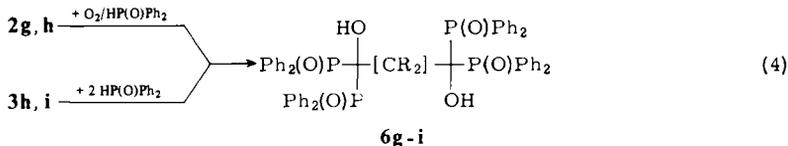
Auch **1f** reagiert mit  $\text{CH}_3\text{OPPh}_2$ , allerdings nicht zu **3f**, sondern zum farblosen, relativ hydrolysebeständigen, in polaren Solventien sowie Benzol und Toluol leichtlöslichen,  $\gamma$ -ungesättigten Lacton **5f**. Dessen Entstehung läßt sich durch intramolekulare Cyclisierung von vorübergehend auftretendem **3f** nach einem der Dimerisierung von Acylphosphanoxiden analogen Mechanismus<sup>16</sup> erklären, die zunächst zum instabilen, gesättigten, diphosphorylierten Lacton **4f** führt [Gl. (3)]. Dieses geht unter Eliminierung von  $\text{HP(O)Ph}_2$  schließlich in **5f** über. Auf die vorübergehende Existenz von **4f** deutet das Felddesorptions-Massenspektrum des Rohprodukts der Umsetzung von **1f** mit  $\text{CH}_3\text{OPPh}_2$  hin, dessen intensivster Peak bei  $m/e = 528$  der Molmasse von **4f** entspricht.

Wahrscheinlich reagieren die aus **2d** durch Oxidation mit Sauerstoff oder aus **1e**, **g** und  $\text{CH}_3\text{OPPh}_2$  intermediär auftretenden Oxide **3d**, **e**, **g** ebenfalls unter intramolekularer Cyclisierung. Einen Hinweis darauf geben vor allem die Massen- und IR-Spektren, welche stets Peaks der gesuchten Molmassen [ $m/e = 486$  ( $\text{M}^+$ ),  $500$  ( $\text{M}^+$ ),  $515$  ( $\text{M} + \text{H}$ )] bzw. je eine  $>\text{C}=\text{O}$ -Bande [ $1802$ ,  $1763$ ,  $1770 \text{ cm}^{-1}$  (KBr)] im für Lactone charakteristischen Gebiet<sup>27</sup> zeigen. Infolge von unvermeidbaren Nebenreaktionen fallen jedoch keine analysereinen Produkte an.

Verlängert man die C-Kette, so ist die Cyclisierung weniger begünstigt, so daß sich **3g**, **h** unter Bildung der farblosen, bifunktionellen Alkohole **6g**, **h** abfangen lassen, wenn man **2g**, **h** in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von  $\text{HP(O)Ph}_2$  mit Sauerstoff behandelt [Gl. (4)]. **6h** wird auch direkt durch Einwirkung von  $\text{HP(O)Ph}_2$  auf **3h** erhalten, für **6i** erweist sich die Synthese aus  $\text{HP(O)Ph}_2$  und **3i** als die günstigste Methode. Die Alkohole **6g**–**i** zersetzen sich bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, in Lösung stehen sie im Gleichgewicht mit **3g**–**i** und  $\text{HP(O)Ph}_2$ . Solche Gleichgewichte wurden bereits bei monofunktionellen, phosphorylierten Alkoholen nachgewiesen<sup>10,13,14</sup>. Nach IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen liegt dieses Gleichgewicht in Choroform bei Raumtemperatur völlig auf der Seite der Edukte. In Benzol und Toluol findet man dagegen auch die Produkte **6g**–**i**, wie sich u. a. aus den Felddesorptions-Massenspektren ergibt. Die Tendenz der Rückreaktion diphosphorylierter Alkohole in Acyl- und sekundäre Phosphanoxide dürfte sterische und elektronische Ursachen haben. Um dies zu belegen, wurde **3i** auch mit  $\text{HP(O)Me}_2$  zum farblosen, kristallisierten Alkohol **7i** umgesetzt [Gl. (5)]. Tatsächlich hat sich gezeigt, daß der Zerfall von **7i** im Gegensatz zu **6i** in  $\text{CHCl}_3$  erst nach einigen Minuten einsetzt. Für den sterischen Effekt spricht zusätzlich der Befund, daß **7i** unter Abspaltung von  $\text{HP(O)Ph}_2$  in **8i** übergeht [Gl. (6)].

Den Einfluß elektronischer Faktoren erkennt man, wenn man **9** [Gl. (7)] mit entsprechenden perfluorierten<sup>4</sup>) oder teilweise chlorierten<sup>14</sup>) Alkoholen vergleicht. Während

sich **9** in  $\text{CHCl}_3$  wie **6g-i** verhält, ist der Zerfall bei den chlorierten Spezies weniger ausgeprägt<sup>14)</sup>, im Falle der perfluorierten Alkohole liegt das Gleichgewicht sogar ganz auf der Seite dieser Spezies, welche sich in die isomeren Phosphinate umlagern<sup>4)</sup>.



Versuche, **6a-f** nach bekannten Methoden<sup>2,3,6,14,28)</sup> zu gewinnen, scheitern. Nur bei Umsetzung von **3c** mit stöchiometrischen Mengen Wasser fällt aus der etherischen Lösung eine farblose, kristalline Verbindung an, bei der es sich um das phosphorylierte Enol **11c** handelt. **3c** wird durch Wasser zunächst unter  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ -Eliminierung einseitig hydrolysiert, wobei die instabile, phosphorylierte  $\beta$ -Ketocarbonsäure **10c** als Zwischenprodukt auftritt [Gl. (8)]. Diese spaltet  $\text{CO}_2$  ab und liefert dabei stabiles<sup>17,18)</sup> **11c**. Die tautomere Ketoform wird nicht beobachtet, mit  $\text{FeCl}_3$  zeigt **11c** eine tiefblaue, für Enole charakteristische<sup>29)</sup> Farbreaktion.

In Abhängigkeit von der Kettenlänge stellt man bei bifunktionellen Acylphosphanen bzw. Acylphosphanoxiden insgesamt vier verschiedene Reaktionsweisen fest. Liegen wie im Falle des Oxalylbis(diphenylphosphans) geminale Carbonylgruppen vor, so erfolgt bei der Oxidation ein vollständiger Abbau des Molekülgerüsts nach einem radikalischen und/oder ionischen Mechanismus<sup>19)</sup>. Verlängert man die Kohlenstoffkette auf drei C-Atome, so ist das Oxid **3c** zugänglich. Eine Weiterreaktion zu entsprechenden Alkoholen findet nicht statt. Vielmehr führt die gezielte Hydrolyse von **3c** unter  $\text{CO}_2$ -Eliminierung zum phosphorylierten Enol **11c**. Die Oxide **3d, e, f** mit 4-5 C-Atomen bevorzugen intramolekulare Cyclisierung, da hier die Ausbildung fünf- und sechs-

gliedriger Lactone begünstigt wird. **3g** mit sechs C-Atomen stellt das Bindeglied zum vierten Reaktionstyp dar. Bietet man dem Phosphanoxid **3g** keinen geeigneten Reaktionspartner an, so erfolgt wahrscheinlich ebenfalls Cyclisierung. Das entsprechende lactonische Siebenringsystem wird aber nicht mehr ausschließlich favorisiert, so daß sich **3g** mit  $\text{HP(O)Ph}_2$  in Form des tetraphosphorylierten Dialkohols **6g** abfangen läßt. Beim Übergang zu den Systemen mit sieben und acht C-Atomen, entsprechend **3h, i**, beobachtet man ein den monofunktionellen Acylphosphanoxiden vergleichbares Verhalten. Die Oxide **3h, i** können isoliert und mit  $\text{HP(O)Ph}_2$  ohne Schwierigkeiten in die Alkohole **6h, i** übergeführt werden.

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

Während bei den Acylphosphanen **2c – e**, dem Oxid **3c** und Enol **11c** im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum ein Molekülpeak mit nur geringer Intensität auftritt, bringt für **2a, b, g, 3h, i, 5f, 6g – i** und **9** erst die schonendere Felddesorptionsmethode den gewünschten Erfolg. Dagegen zersetzen sich **2f, h, i** unter den bei der Aufnahme der Massenspektren erforderlichen Meßbedingungen oder gehen Folgereaktionen ein, so daß man nur schwer interpretier- und reproduzierbare Spektren erhält.

Das IR-Spektrum von **2a** weist eine charakteristische, intensive Bande bei  $1549\text{ cm}^{-1}$  auf, die dem gekoppelten System von  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{>C}=\text{O})$  der enolisierten Spezies zuzuordnen ist. Die Carbonylgruppen von **2b – i** und **3c, h, i** absorbieren im Bereich bekannter monofunktionaler Acylphosphane und -phosphanoxide<sup>4,13,14)</sup> (vgl. Tab. 1). **3c, h, i** sind außerdem durch eine intensive  $\text{P}=\text{O}$ -Bande gekennzeichnet. In den IR- und Raman-Spektren der Alkohole **6g – i, 7i** und **9** sind die Banden für die  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungen gegenüber den Oxiden **3g – i** und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C(O)P(O)Ph}_2$  [ $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206\text{ cm}^{-1}$  (Film)] infolge der Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen langwellig verschoben. Wie für  $\gamma$ -ungesättigte Lactone zu erwarten<sup>27)</sup>, beobachtet man im Falle von **5f**  $\nu(\text{>C}=\text{O})$  erheblich kurzellig verschoben bei ca.  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung absorbiert bei ca.  $1642\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe bei  $1197\text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum von **11c** erscheint  $\nu(\text{C}=\text{C})$  bei ca.  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Außerdem lassen sich erheblich langwellig verschobene OH- und  $\text{P}=\text{O}$ -Banden zuordnen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen.

Bedingt durch die Keto-Enol-Tautomerie treten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** zwei Singulets auf (vgl. Tab. 1), deren Zuordnung sich aus den unterschiedlichen Intensitäten durch Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergibt, aus dem die Lage des Gleichgewichts hervorgeht. Entsprechend den zwei bzw. vier äquivalenten Phosphoratomen findet man in den Spektren der Acylphosphane **2b – i** und Oxide **3c, h, i**, sowie der tetraphosphorylierten Alkohole **6g – i** nur Singulets, die sich in Bereichen bekannter monofunktionaler Spezies befinden<sup>4,8,13,30)</sup>. Dagegen beobachtet man bei **7i** infolge verschiedener P-Atome zwei durch  $\text{P} - \text{P}$ -Kopplung in Dubletts aufgespaltene Signale. Dasjenige bei höherem Feld wird wegen der den Alkoholen **6g – i** vergleichbaren chemischen Verschiebung den phenylsubstituierten P-Atomen zugeschrieben. **5f, 9** und **11c** sind erwartungsgemäß ebenfalls durch je ein  $^{31}\text{P}$ -Singulett gekennzeichnet.

Die Keto-Enol-Tautomerie der  $\text{OCCH}_2\text{CO}$ -Gruppe in **2a** führt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in bekannter Weise zu drei Signalgruppen bei  $\delta = 15.7$  (H-Brücke, Enolform),  $\delta =$

Tab. 1. Charakteristische IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm, Lsg.  $\text{CHCl}_3$ ) der Phosphane **2a-i**, der Phosphanoxide **3c, h, i**, des Lactons **5f**, der Alkohole **6g-i, 7i, 9** und des Enols **11c**

|                          | <b>2a</b>        | <b>2b</b>                                 | <b>2c</b>              | <b>2d</b>              | <b>2e</b> | <b>2f</b>              | <b>2g</b>           | <b>2h</b>                            | <b>2i</b>  |
|--------------------------|------------------|---|------------------------|------------------------|-----------|------------------------|---------------------|--------------------------------------|------------|
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ | IR <sup>a)</sup> | 1549 sst <sup>b)</sup>                    | 1686 st <sup>c)</sup>  | 1662 sst               | 1675 sst  | 1676 sst <sup>c)</sup> | 1662 sst            | 1670 sst <sup>c)</sup>               | 1670 sst   |
| $^{31}\text{P}$          |                  | 21.88 <sup>d)</sup><br>2.04 <sup>e)</sup> | 20.42                  | 12.44                  | 16.73     | 20.45                  | 16.80               | 16.69                                | 16.66      |
|                          | <b>3c</b>        | <b>3h</b>                                 | <b>3i</b>              | <b>5f</b>              | <b>6g</b> | <b>6h</b>              | <b>6i</b>           | <b>7i</b>                            | <b>9</b>   |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ | IR <sup>a)</sup> | 1677 sst                                  | 1695 st <sup>c)</sup>  | 1695 sst <sup>c)</sup> | 1777 sst  |                        |                     |                                      |            |
| $\nu(\text{O}-\text{H})$ | IR <sup>a)</sup> |   | 1727 m <sup>f)</sup>   |                        |           |                        | 3160 st, b          | 3150 m, b                            | 3170 m, b  |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$ | IR <sup>a)</sup> |   |                        |                        |           |                        |                     |                                      | 3022 st, b |
| Raman <sup>g)</sup>      |                  |   |                        | 1646 ss                |           |                        |                     |                                      | 2721 s, b  |
| $\nu(\text{P}=\text{O})$ | IR <sup>a)</sup> | 1201 sst                                  | 1206 sst <sup>c)</sup> | 1204 sst <sup>c)</sup> | 1197 st   |                        | 1196 sst            | 1186 sst                             | 1635 m     |
| Raman <sup>g)</sup>      |                  |   |                        | 1642 s-m               |           |                        | 1196 sst            | 1186 sst                             | 1634 m     |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        | 1178 sst            | 1176 sst                             | 1172 st    |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        | 1162 sst            | 1166 sst                             | 1149 sst   |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        | 1197 s-m            | 1189 s                               | 1124 st    |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        | 1167 ss             | 1161 s                               | 1194 s     |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        | 31.00 <sup>h)</sup> | 29.89 <sup>i)</sup>                  | 1170 m     |
| $^{31}\text{P}$          |                  | 17.40                                     | 16.56                  | 16.35                  | 16.80     | 32.30 <sup>j)</sup>    | 29.89 <sup>i)</sup> | 26.48 (d)                            | 1149 s-m   |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        |                     | 52.11 (d)                            | 27.94      |
|                          |                  |   |                        |                        |           |                        |                     | $^2J_{\text{PP}} = 30.81 \text{ Hz}$ |            |

a) In KBr. — b) +  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . — c) Film. — d) Keto-Form. — e) Enol-Form. — f) Isomere Acyloxyverbindung. — g) Festsubstanz. — h) In Toluol. — i)  $t = -30^\circ\text{C}$ .

5.68 ( $\text{>C-H}$ , Enolform) und  $\delta = 3.68$  ( $\text{>CH}_2$ , Ketoform). Die beiden zuletzt genannten Signale sind durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung in Triplets aufgespalten, wobei  $^3J_{\text{HP}}$  bei der Enolform mit 0.57 Hz gegenüber der Ketoform, deren Kopplungskonstante mit 3.29 Hz mit entsprechenden Werten der Phosphane **2e-i** verglichen werden kann, deutlich verringert ist. Ein Dublett bei  $\delta = 1.03$  und ein wegen der entschirmenden Wirkung der beiden benachbarten Carbonylgruppen tieffeldverschobenes Multiplett bei  $\delta = 4.37$  erkennt man für die  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{>C-H}$ -Gruppe in **2b**. Nahezu lagekonstant tritt das für die Methylgruppen in **2c** und **3c** jeweils erwartete Singulett bei  $\delta = 1.24$  bzw.  $\delta = 1.26$  auf.

In **2d** liegt ein  $[(\text{AA}')\text{X}]_2$ -Spinsystem vor<sup>31,32</sup>; das für die Protonen demnach zu erwartende Signal erscheint in Form eines Pseudo-Triplets bei  $\delta = 2.76$ .

Wegen der ähnlichen chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen und der Kopplung der Protonen untereinander sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2e-i** und **3b, i** teilweise aus komplizierten Multiplets zusammengesetzt, deren Lage und Flächenintegrale die für diese Verbindungen angemessene Konstitution stützen.

Schon bei Raumtemperatur eintretende Zerfallsreaktionen und die geringe Löslichkeit unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  erschweren die Aufnahme und Interpretation der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Alkohole **6g-i** und **9**. Für die Methylprotonen in den Phosphorylresten von **7i** ergeben sich durch Kopplung mit dem Phosphor zwei Dubletts. Dies weist auf eine durch sterische Effekte verursachte Nichtäquivalenz der Methylgruppen hin.

Da eine Kopplung untereinander oder zum Phosphor nicht festgestellt wird, findet man für die Protonen der beiden Methylgruppen in **11c** jeweils nur ein Singulett.

Die für **5f** angenommene Konstitution wird durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt. Auffallend ist die große Kopplungskonstante  $^1J_{\text{CP}} = 132$  Hz; zusammen mit der Lage des Signals stimmt dieser Befund mit Angaben überein, die für andere Verbindungen mit gleichem oder ähnlichem Strukturelement gefunden wurden<sup>33</sup>.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Ferner danken wir dem *Consortium für elektrochemische Industrie GmbH*, München, und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten (Natrium,  $\text{LiAlH}_4$ , Molekularsieb) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 114 c. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Krypton- bzw. Argon-Laser, Erregerlinie 647.1 bzw. 514.5 nm, Energie 400 bzw. 300 mW). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -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/ $\text{D}_2\text{O}$ ). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2400; Detektor WLD.

### I. Darstellung der Acylphosphane **2**

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 2a-i aus 1a-i und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPH}_2$* : Zu einer Lösung von 10 mmol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPH}_2$  in 30 ml Ether tropft man innerhalb 1 h 5 mmol **1** in 20 ml

Ether. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei der jeweils angegebenen Temp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach zwei Methoden. A) Die Reaktionslösung wird auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt, dabei fallen **2a**, **c-e**, **g**, **i** als Festprodukte an, die bei  $-50^{\circ}\text{C}$  abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden. B) Beim Entfernen des Lösungsmittels und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  i. Vak. erhält man **2b**, **f**, **h** als gelbe bzw. farblose Öle; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich.

1) *1,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-propandion (2a)*: Reaktionstemp.  $0^{\circ}\text{C}$ . Gelbe Kristalle, Ausb. 1.58 g (71.7%), Schmp.  $73^{\circ}\text{C}$ . – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 440$  ( $\text{M}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.7$  (s, OH, Enolform); 7.32–7.41 (m, Ph); 3.68 (t,  $^3J_{\text{HP}} = 3.29$  Hz;  $\text{CH}_2$ , Ketoform) 5.68 (t,  $^3J_{\text{HP}} = 0.57$  Hz; CH, Enolform).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2$  (440.4) Ber. C 73.63 H 5.03 P 14.07 Gef. C 74.25 H 4.79 P 14.53

2) *1,3-Bis(diphenylphosphino)-2-methyl-1,3-propandion (2b)*: Reaktionstemp.  $0^{\circ}\text{C}$ . Gelbes Öl, Ausb. 2.27 g (100%). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 454$  ( $\text{M}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.24$ – $7.60$  (m, Ph); 4.37 (m, CH); 1.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$  Hz;  $\text{HCCCH}_3$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$  (454.5) Ber. C 74.00 H 5.32 P 13.63 Gef. C 73.55 H 4.61 P 13.31

3) *1,3-Bis(diphenylphosphino)-2,2-dimethyl-1,3-propandion (2c)*: Reaktionstemp.  $25^{\circ}\text{C}$ . Gelblich-beige Kristalle, Ausb. 2.30 g (98.2%), Schmp.  $75^{\circ}\text{C}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 468$  (1%,  $\text{M}^+$ ); 453 (1, M –  $\text{CH}_3$ ); 440 (2, M – CO); 370 (80,  $\text{Ph}_2\text{PPPh}_2$ ); 185 (100,  $\text{PPh}_2$ ); 183 (88,  $\text{PPh}_2$  – 2H); 108 (37,  $\text{PPh}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35$ – $7.45$  (m, Ph); 1.24 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2$  (468.5) Ber. C 74.35 H 5.59 P 13.22 Gef. C 74.05 H 5.97 P 13.01

4) *1,4-Bis(diphenylphosphino)-1,4-butandion (2d)*: Reaktionstemp.  $10^{\circ}\text{C}$ . Farblose Kristalle, Ausb. 1.33 g (58.5%), Schmp.  $70^{\circ}\text{C}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 454$  (7%,  $\text{M}^+$ ); 370 (7,  $\text{Ph}_2\text{PPPh}_2$ ); 269 (100, M –  $\text{PPh}_2$ ); 227 [54,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ ]; 185 (56,  $\text{PPh}_2$ ); 183 (94,  $\text{PPh}_2$  – 2H); 108 (49,  $\text{PPh}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34$ – $7.62$  (m, Ph); 2.74–2.77 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$  (454.5) Ber. C 74.00 H 5.32 P 13.63 Gef. C 73.86 H 5.22 P 13.12

5) *1,5-Bis(diphenylphosphino)-1,5-pentandion (2e)*: Reaktionstemp.  $-30^{\circ}\text{C}$ . Farblose Kristalle, Ausb. 1.89 g (80.7%), Schmp.  $82^{\circ}\text{C}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 468$  (1%,  $\text{M}^+$ ); 370 (9,  $\text{Ph}_2\text{PPPh}_2$ ); 283 (100, M –  $\text{PPh}_2$ ); 185 (66,  $\text{PPh}_2$ ); 183 (84,  $\text{PPh}_2$  – 2H); 108 (69,  $\text{PPh}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31$ – $7.60$  (m, Ph); 2.46 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz;  $^3J_{\text{HP}} = 3.5$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{P}$ ); 1.82 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2$  (468.5) Ber. C 74.35 H 5.59 P 13.22 Gef. C 74.61 H 6.07 P 13.58

6) *1,5-Bis(diphenylphosphino)-3,3-dimethyl-1,5-pentandion (2f)*: Reaktionstemp.  $-20^{\circ}\text{C}$ . Farbloses Öl, Ausb. 2.48 g (99.9%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38$ – $7.84$  (m, Ph); 2.73 [d,  $^3J_{\text{HP}} = 4.88$  Hz;  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{P}$ ]; 0.93 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$  (496.5) Ber. C 74.99 H 6.09 P 12.48 Gef. C 75.63 H 6.30 P 12.18

7) *1,6-Bis(diphenylphosphino)-1,6-hexandion (2g)*: Reaktionstemp.  $-35^{\circ}\text{C}$ . Farblose Kristalle, Ausb. 1.50 g (62.2%), Schmp.  $82^{\circ}\text{C}$ . – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 482$  ( $\text{M}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26$ – $7.58$  (m, Ph); 2.30–2.55 [m,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{P}$ ], 1.30–1.55 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); Doppelresonanz:  $\delta = 2.45$  [d,  $^3J_{\text{HP}} = 3.41$  Hz;  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{P}$ ].

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$  (482.5) Ber. C 74.68 H 5.85 P 12.84 Gef. C 75.14 H 6.40 P 12.41

8) *1,7-Bis(diphenylphosphino)-1,7-heptandion (2h)*: Reaktionstemp.  $-25^{\circ}\text{C}$ . Farbloses Öl, Ausb. 2.46 g (99.1%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 7.19$ – $7.66$  (m, Ph); 2.31–2.59 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2$ ); 0.81–1.69 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$  (496.5) Ber. C 74.99 H 6.09 P 12.48 Gef. C 75.42 H 6.37 P 13.11

9) *1,8-Bis(diphenylphosphino)-1,8-octandion (2i)*: Reaktionstemp.  $-35^{\circ}\text{C}$ . Farblose Kristalle, Ausb. 2.15 g (84.2%), Schmp.  $55^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31-7.58$  (m, Ph); 2.46 [d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz;  $^3J_{\text{HP}} = 3.7$  Hz;  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2$ ]; 0.91–1.69 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2$  (510.6) Ber. C 75.27 H 6.33 P 12.13 Gef. C 75.43 H 6.21 P 13.01

## II. Darstellung der Acylphosphanoxide 3

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3c, h, i aus 1c, h, i und  $\text{Ph}_2\text{POCH}_3$* : 10 mmol  $\text{Ph}_2\text{POCH}_3$  werden mit 5 mmol **1c, h, i** bei  $-196^{\circ}\text{C}$  ohne Lösungsmittel vereinigt. Man erwärmt auf  $40^{\circ}\text{C}$ , rührt während der Reaktion kräftig und zieht gebildetes  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i. Vak. ab. Die Aufarbeitung erfolgt nach zwei Methoden. A) **3c** bleibt als analysenreines, farbloses Festprodukt zurück. B) Das Reaktionsgemisch wird in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. wieder entfernt. **3h, i** erhält man als farblose Öle.

1) *1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2-dimethyl-1,3-propandion (3c)*: Ausb. 2.50 g (99.9%), Schmp.  $46^{\circ}\text{C}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 500$  (1%,  $\text{M}^+$ ); 299 (6, M –  $\text{OPPh}_2$ ); 287 (5, M –  $\text{OCPPH}_2$ ); 272 (12, M –  $\text{OCPPH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ); 244 [18,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ]; 202 [100,  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ]; 201 (100,  $\text{OPPh}_2$ ); 185 (8,  $\text{PPh}_2$ ); 77 (23, Ph). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40-8.03$  (m, Ph); 1.26 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2$  (500.5) Ber. C 69.60 H 5.24 P 12.38 Gef. C 69.83 H 5.39 P 11.87

2) *1,7-Bis(diphenylphosphoryl)-1,7-heptandion (3h)*: Ausb. 1.85 g (69.2%). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 529$  (M + H). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22-7.90$  (m, Ph); 2.90–3.30 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2$ ); 1.10–1.85 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2$  (528.5) Ber. C 70.45 H 5.72 P 11.72 Gef. C 70.25 H 5.53 P 12.26

3) *1,8-Bis(diphenylphosphoryl)-1,8-octandion (3i)*: Ausb. 1.60 g (59.0%). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 543$  (M + H). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.19-7.91$  (m, Ph); 2.91–3.28 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2$ ); 1.03–1.84 (m,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2$  (542.6) Ber. C 70.84 H 5.94 P 11.42 Gef. C 70.50 H 6.23 P 10.98

**III. 6-Diphenylphosphoryl-3,4-dihydro-4,4-dimethyl-2H-pyran-2-on (5f)**: 2.16 g (10.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{POCH}_3$  und 0.98 g (5.0 mmol) **1f** werden ohne Lösungsmittel entspr. der Darstellung von **3c, h, i** umgesetzt. Das entstehende Öl wird in 3 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (l = 3 cm,  $\varnothing$  25 mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen wobei man ein farbloses Öl erhält, aus welchem **5f** nach einigen d auskristallisiert. Durch Digerieren mit Ether wird **5f** von Verunreinigungen befreit und anschließend i. Hochvak. getrocknet. – Ausb. 0.22 g (13.4%), Schmp.  $138^{\circ}\text{C}$ . – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 326$  ( $\text{M}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.65-8.44$  (m, Ph); 6.55 (dt,  $^3J_{\text{HP}} = 8.2$  Hz;  $^4J_{\text{HH}} = 0.73$  Hz;  $\text{PCCCHCCH}_2$ ); 2.50 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 0.73$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CCH}$ ); 1.22 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 169.0$  [d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz;  $\text{C}(\text{O})\text{OCP}$ ]; 145.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 132$  Hz; CP) 128.3–134.5 (m, Ph); 125.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.56$  Hz; CHCP); 42.26 (s,  $\text{CH}_2$ ); 32.46 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.12$  Hz; CCHCP); 27.30 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (326.3) Ber. C 69.93 H 5.87 P 9.49 Gef. C 69.21 H 5.24 P 9.98

## IV. Darstellung der phosphorylierten Alkohole 6, 7, 9, 11

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 6g, h durch Oxidation von 2g, h mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$* : In eine Lösung von 1 mmol **2g, h** und 2 mmol  $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$  in 50 ml THF leitet man 3 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  einen schwachen Sauerstoffstrom. Bei  $-35^{\circ}\text{C}$  erhält man **6g, h** nach einigen d als farblose Kristalle, die abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden.

1) *1,1,6,6-Tetrakis(diphenylphosphoryl)-1,6-hexandiol (6g)*: Ausb. 0.35 g (38.1%), Schmp. 116°C. – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 919$  (M + H). – Nachweis der Zerfallsprodukte **3g** und  $\text{HP(O)Ph}_2$ : IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1695  $\text{cm}^{-1}$  [(CO), **3g**]; 2330  $\text{cm}^{-1}$  [(PH),  $\text{HP(O)Ph}_2$ ] (Lit.<sup>34</sup> 2320).

$\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{P}_4$  (918.9) Ber. C 70.59 H 5.48 P 13.48 Gef. C 70.28 H 5.38 P 13.21

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 6h, i aus 3h, i und HP(O)Ph<sub>2</sub>*: 2 mmol **3h**, **i** und 4 mmol  $\text{HP(O)Ph}_2$  werden in 50 ml THF gelöst und 30 min gerührt. **6i** fällt sofort aus, **6h** erhält man bei –35°C nach einigen d als farblose Kristalle. Nach Filtrieren (D3) wird i. Hochvak. getrocknet.

2) *1,1,7,7-Tetrakis(diphenylphosphoryl)-1,7-heptandiol (6h)*: a) aus **3h** und  $\text{HP(O)Ph}_2$ : Ausb. 0.46 g (24.7%), Schmp. 69°C. – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 933$  (M + H). – Nachweis der Zerfallsprodukte **3h** und  $\text{HP(O)Ph}_2$ : IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1696  $\text{cm}^{-1}$  [(CO), **3h**]; 2330  $\text{cm}^{-1}$  [(PH),  $\text{HP(O)Ph}_2$ ] (Lit.<sup>34</sup> 2320).

$\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{P}_4$  (932.9) Ber. C 70.81 H 5.62 P 13.28 a) Gef. C 70.53 H 5.45 P 13.69

b) Gef. C 70.96 H 5.81 P 13.47

b) durch Oxidation von **2** in Anwesenheit von  $\text{HP(O)Ph}_2$ : Ausb. 0.22 g (23.6%), Schmp. 67°C.

3) *1,1,8,8-Tetrakis(diphenylphosphoryl)-1,8-octandiol (6i)*: Ausb. 1.53 g (80.8%), Schmp. 111–114°C (Zers.). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 947$  (M + H). – Nachweis der Zerfallsprodukte **3i** und  $\text{HP(O)Ph}_2$ : IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1695  $\text{cm}^{-1}$  [(CO), **3i**]; 2330  $\text{cm}^{-1}$  [(PH),  $\text{HP(O)Ph}_2$ ] (Lit.<sup>34</sup> 2320).

$\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{P}_4$  (946.9) Ber. C 71.03 H 5.75 P 13.08 Gef. C 70.86 H 5.61 P 12.74

4) *1,7-Bis(dimethylphosphoryl)-1,7-bis(diphenylphosphoryl)-1,8-octandiol (7i)*: 1.09 g (2.0 mmol) **3i** und 0.31 g (4.0 mmol)  $\text{HP(O)Me}_2$  werden in 50 ml THF gelöst und 1 h gerührt. Ausgefallenes **7i** wird abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.32 g (22.9%), Schmp. 128°C. – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 699$  (M + H). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.27–8.35 (m, Ph); 0.68–2.31 (m,  $[\text{CH}_2]_6$ ); 1.66 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{HP}} = 13.93$  Hz;  $\text{H}_3\text{CP}$ ); 1.01 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{HP}} = 12.68$  Hz;  $\text{H}_3\text{CP}$ ). – Nachweis der Zerfallsprodukte **8i** und  $\text{HP(O)Ph}_2$ : <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 34.56$  (s, **8i**); 21.32 [s,  $\text{HP(O)Ph}_2$ ] (Lit.<sup>14</sup>) 21.6).

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{P}_4$  (698.7) Ber. C 61.89 H 6.64 P 17.73 Gef. C 61.73 H 6.51 P 17.41

5) *1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-1-propanol (9)*: 0.46 g (5.0 mmol) Propionylchlorid und 1.08 g (5.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{POCH}_3$  werden ohne Lösungsmittel entspr. der Darstellung von **3c**, **h**, **i** umgesetzt. Das Rohprodukt wird in 50 ml THF gelöst, mit 1.01 g (5.0 mmol)  $\text{HP(O)Ph}_2$  versetzt und das Gemisch 1 h gerührt. Aus der Lösung fällt **9** bei –30°C innerhalb von 2 d in farblosen Kristallen an, die abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.54 g (23.45%), Schmp. 110°C (Zers.). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 461$  (M + H). – Nachweis der Zerfallsprodukte  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C(O)P(O)Ph}_2$  und  $\text{HP(O)Ph}_2$ : IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1699  $\text{cm}^{-1}$  [(CO),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C(O)P(O)Ph}_2$ ]; 2330  $\text{cm}^{-1}$  [(PH),  $\text{HP(O)Ph}_2$ ] (Lit.<sup>34</sup> 2320).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{P}_2$  (460.5) Ber. C 70.43 H 5.69 P 13.45 Gef. C 70.22 H 5.60 P 13.76

6) *1-Diphenylphosphoryl-2-methyl-1-propen-1-ol (11c)*: 2.50 g (5.0 mmol) **3c** werden in 100 ml Ether gelöst, die Lösung filtriert (D4) und in ein mit einer Siliconmembran und einem Überdruckventil versehenes Reaktionsgefäß gebracht. Nach Zugabe von 90 mg (5.0 mmol)  $\text{H}_2\text{O}$  wird **3** h gerührt, ausgefallenes **11c** abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.16 g (11.8%), Schmp. 118°C. – MS (70 eV):  $m/e = 272$  (4%,  $\text{M}^+$ ); 244 (9, M – CO); 201 (100,  $\text{OPPh}_2$ ); 183 (15,  $\text{PPh}_2 - 2\text{H}$ ); 77 (27, Ph). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34 - 7.86$  (m, Ph); 1.26 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1.20 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$  (272.3) Ber. C 70.58 H 6.29 P 11.38 Gef. C 70.44 H 6.40 P 11.60

*Headspace-GC-Nachweis von CO<sub>2</sub>*: Vor dem Aufarbeiten werden mit einer gasdichten Spritze Proben aus dem Gasraum über der Lösung entnommen und CO<sub>2</sub> gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. – Säule 1.8 m, Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh), Trägergas He (25 ml/min), Temperaturen: Säule 25 °C, Einspritzblock 50 °C, Detektor 100 °C. Retentionszeit für CO<sub>2</sub> 1,75 min.

- 1) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).
- 2) H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- 3) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- 4) E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).
- 5) E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- 6) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- 7) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 8) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 3268 (1980).
- 9) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- 10) J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1898.
- 11) P. Sartori, R. H. Hochleitner und G. Hägele, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 76 (1976).
- 12) D. J. H. Smith und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1975**, 963.
- 13) E. Lindner und D. Hübner, Chem. Ber. **116**, 2574 (1983).
- 14) E. Lindner und M. Steinwand, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 407 (1982).
- 15) E. Lindner und J. C. Wuhrmann, Chem. Ber. **114**, 2272 (1981).
- 16) E. Lindner und H. Lesiecki, Chem. Ber. **112**, 773 (1977).
- 17) E. Lindner und E. Tamoutsidis, Chem. Ber. **116**, 3141 (1983).
- 18) E. Lindner, E. Tamoutsidis, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. **116**, 3151 (1983).
- 19) E. Lindner und H. Kern, Z. Naturforsch., Teil B, **38**, 790 (1983).
- 20) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- 21) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2181 (1982).
- 22) E. Lindner und G. Frey, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1150 (1980).
- 23) A. E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **42**, 395 (1910).
- 24) A. E. Arbusov und K. V. Nikonorov, Zh. Obshch. Khim. **18**, 2008 (1948) [Chem. Abstr. **43**, 3803i (1949)].
- 25) M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Bull. Acad. Sci. USSR, Classe Sci. Chim. **1945**, 364 [Chem. Abstr. **40**, 4688<sup>5</sup> (1946)].
- 26) B. Ackerman, T. A. Jordan, C. R. Eddy und D. Swern, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4444 (1956).
- 27) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. I 135, Springer, Berlin, Heidelberg 1976.
- 28) A. N. Pudovik, G. V. Romanov und V. M. Pozhidaev, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **1979**, 419.
- 29) W. Disteldorf und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 546 (1976).
- 30) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Angew. Chem. **94**, 395 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 355 (1982).
- 31) B. L. Shapiro, W. A. Thomas, J. L. McClanahan und M. D. Johnston, J. Magn. Reson. **11**, 355 (1973).
- 32) A. J. Carty und R. K. Harris, Chem. Commun. **1967**, 234.
- 33) A. Szpala, J. C. Tebby und D. V. Griffiths, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1981**, 1363.
- 34) B. B. Hunt und B. C. Saunders, J. Chem. Soc. **1957**, 2413.

[118/83]