

Erzeugung und Reaktivität von 1-Phosphoryl-1-(phosphoryloxy)-allyl-Anionen und verwandten Verbindungen

Hubertus Ahlbrecht*, Winfried Farnung¹⁾ und Herbert Simon²⁾

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 17. Oktober 1983

Die Bildung von in 1-Stellung heterosubstituierten 1-Phosphoryl-allyl-Anionen vom Typ **1A** aus den entsprechenden Vinyl- oder Allylphosphonaten wird beschrieben und ihre Reaktivität gegenüber Alkylhalogeniden und Carbonylverbindungen untersucht. Weder das Schwefel-Derivat **11A** noch die Sauerstoff-Derivate **16A**, **19A**, **23A** und **29A** besitzen für präparative Nutzung hinreichend hohe Reaktivität und Selektivität. Nur das in 3-Stellung silylierte Derivat **25A** reagiert mit Carbonylverbindungen regioselektiv unter Wittig-Horner-Olefinierung in befriedigenden Ausbeuten zu den funktionalisierten Dienen **26**. Aus diesen läßt sich selektiv die Phosphoryl-, die Silyl- oder Phosphoryloxygruppe abspalten. Die Reaktivität der Diene **26** in Diels-Alder-Reaktionen ist gering.

Formation and Reactivity of 1-Phosphoryl-1-(phosphoryloxy)allyl Anions and Related Compounds

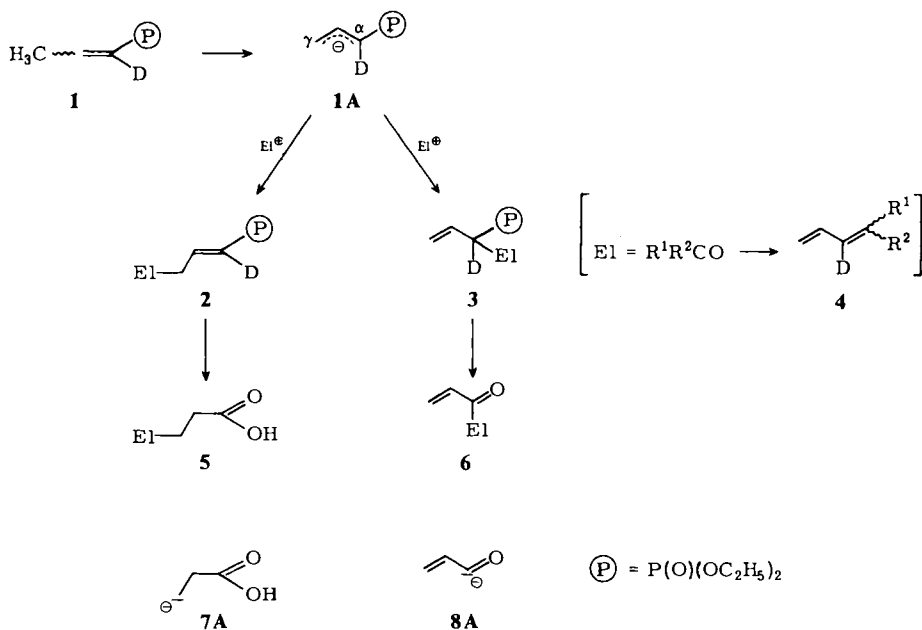
The formation of 1-heterosubstituted 1-phosphorylallyl anions of type **1A** from the corresponding vinyl or allyl phosphonates is described. The reactivity in reactions with alkyl halides and carbonyl compounds is investigated. For preparative purposes neither the sulfur derivative **11A** nor the oxygen derivatives **16A**, **19A**, **23A**, and **29A** show sufficiently high reactivity and selectivity. Only the 3-silylated derivative **25A** reacts regioselectively with carbonyl compounds via Wittig-Horner olefination to give functionalized dienes **26** in moderate yields. From those it is possible to remove the phosphoryl, silyl or phosphoryloxy group selectively. Reactivity of dienes **26** in Diels-Alder reactions is poor.

Kürzlich³⁾ haben wir mitgeteilt, daß 1-Phosphoryl-enamine **1** ($D = N(CH_3)_2$) zu den substituierten Allyl-Anionen **1A** deprotoniert werden können. Die ambidente Zwischenstufe **1A** ließ sich mit hoher γ -Selektivität alkylieren und war daher als Äquivalent für Homoenolate von Carbonsäuren (**7A**) verwendbar. Gelänge es, den elektrophilen Angriff ebenso selektiv in die α -Stellung zu lenken, wären aus **1A** auch α,β -ungesättigte Ketone **6** zugänglich. Damit wäre **1A** ein Äquivalent des direkt nicht darstellbaren, α,β -ungesättigten Acyl-Anions **8A**.

Besonders attraktiv unter diesem Aspekt ist die Umsetzung mit Carbonylverbindungen, da sich unter Verlust der Phosphonatgruppe 2-donorsubstituierte Butadiene **4** gewinnen ließen.

Die hohe γ -Selektivität der deprotonierten 1-Phosphoryl-enamine ist vermutlich auf sterische Abschirmung der α -Stellung durch die Aminogruppe zurückzuführen. Diese

sollte vermindert werden, wenn man vom trivalenten Stickstoff zum divalenten Sauerstoff oder Schwefel übergeht.

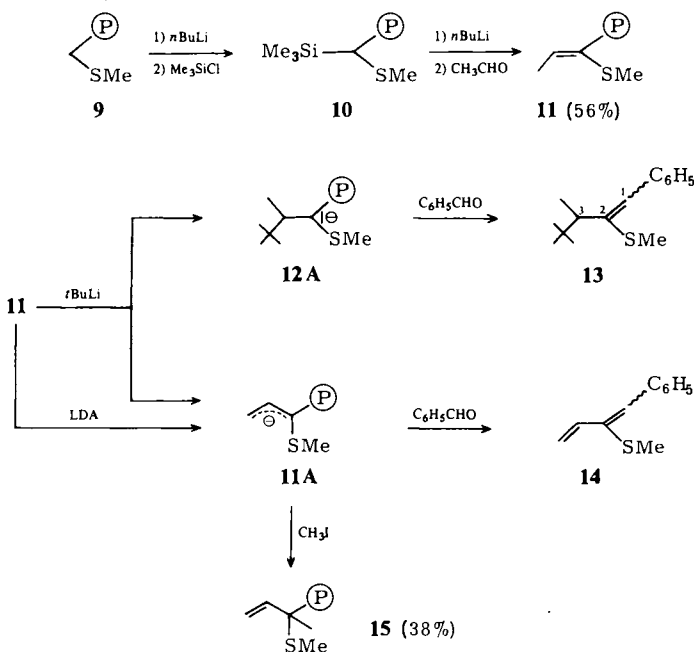


Wir haben daher Verbindungen vom Typ **1** mit $\text{D} = \text{SCH}_3$, OC_2H_5 , $\text{O}-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ hergestellt und ihre Deprotonierung sowie die Regioselektivität und Reaktivität der entstehenden Anionen vom Typ **1A** untersucht. Arbeiten mit ähnlicher Zielsetzung sind inzwischen auch von anderer Seite publiziert worden^{4,5}. Ein Teil unserer Ergebnisse ist in einer vorläufigen Mitteilung enthalten⁶.

1-Phosphoryl-thioenolether

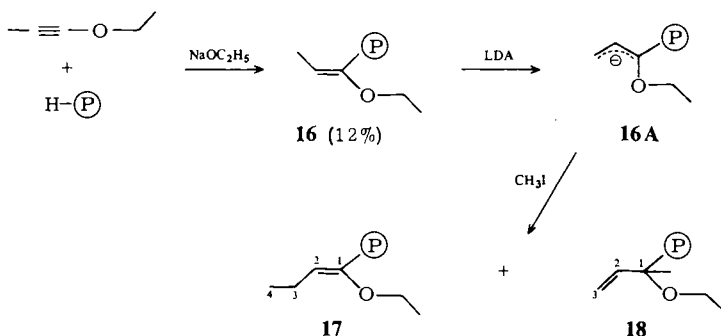
Die Deprotonierung von (Alkylthio)methyl-phosphonaten ist schon länger bekannt⁷, während sie an vinylogenen Systemen bisher noch nicht untersucht wurde. Der 1-Phosphoryl-thioenolether **11** ist im Eintopfverfahren aus dem [(Methylthio)methyl]phosphonat **9** über Deprotonierung/Silylierung (**10**) und anschließende Peterson-Olefinierung mit Acetaldehyd zugänglich. Dabei fällt **11** ausschließlich in der *Z*-Konfiguration an, was ¹³C-NMR-spektroskopisch durch die Kopplung des Phosphors zu C-3 bewiesen wird (³J_{PC} = 13.4 Hz)⁸. Die Deprotonierung von **11** bereitet Schwierigkeiten, die durch die Elektrophilie der Doppelbindung verursacht werden. So beobachtet man bei der Einwirkung von *tert*-Butyllithium neben der Deprotonierung auch Addition an die Doppelbindung, bei nachfolgender Einwirkung von Benzaldehyd entstehen als Folgeprodukte die Thioenolether **13** und **14**. Solche nucleophilen Additionen an 1-Phosphoryl-thioenolether sind kürzlich beschrieben worden^{9,10}. Mit Lithium-diisopropylamid (LDA) wird die Addition zwar nicht mehr beobachtet, aber die Ausbeute an **11A**

ist dennoch niedrig, wie die Alkylierung mit Iodmethan zu **15** (38%) zeigt. Verursacht wird dies durch Polymerisation von **11**. Obwohl **11A** die gewünschte α -Selektivität aufweist, ist es aus „chemischen“ Gründen für den angestrebten Zweck ungeeignet.



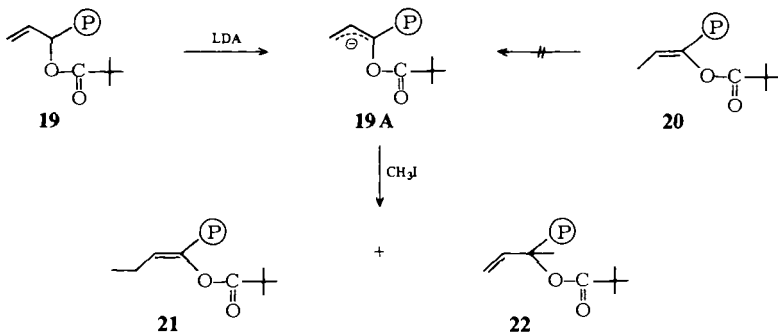
1-Phosphoryl-enolether und -enolacetat

Der 1-Phosphoryl-enolether **16** wurde in schlechter Ausbeute (12%) aus Ethylpropinylether und Diethylphosphit hergestellt¹¹⁾. Die *Z*-Konfiguration von **16** wird durch die Kopplungskonstante des Phosphors zu C-3 bewiesen ($^3J_{\text{PC}} = 3.2 \text{ Hz}$)⁸⁾. Die Deprotonierung von **16** mit LDA ist bei 0°C problemlos möglich, wie die anschließende Alkylierung mit Iodmethan zeigt. Allerdings reagiert **16A** unselektiv (**17/18** = 56:44).



Bemerkenswert ist die Tatsache, daß **17** ausschließlich in der *E*-Konfiguration (Kopplung des Phosphors zu C-3: $^3J_{PC} = 13.3 \text{ Hz}$)⁸⁾ anfällt, obwohl **16** als *Z*-Isomeres eingesetzt wurde. Dieser Befund unterstützt den schon bei den 1-Phosphoryl-enaminen beobachteten Mechanismus, bei dem die Deprotonierung in *cis*-Stellung zum Phosphor abläuft, das Anion sich anschließend in die thermodynamisch stabilere *E*-Form umlagert und schließlich mit Elektrophilen in der γ -Position zu den *E*-konfigurierten Produkten reagiert³⁾. – Benzaldehyd liefert mit **16A** ebenfalls ein Gemisch der Produkte des α - und γ -Angriffs, die nicht getrennt werden konnten.

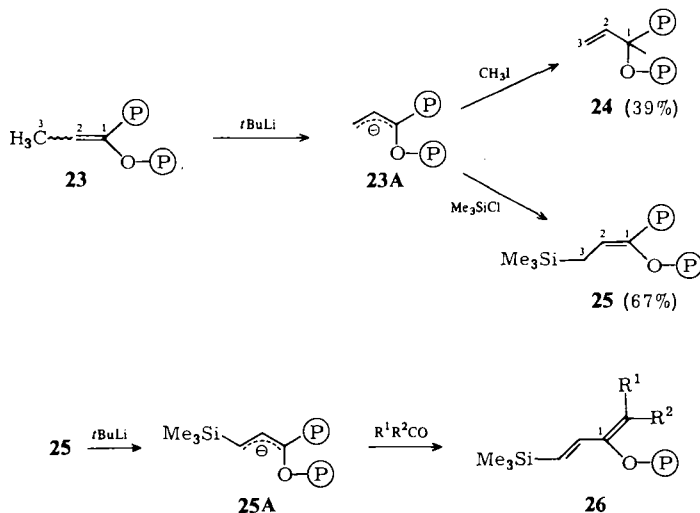
Obwohl **16A** relativ gut zugänglich ist, ist es aufgrund mangelnder Regioselektivität für weitere Umsetzungen offenbar ungeeignet. Gleiches gilt für das aus dem acylierten Hydroxyallylphosphonat **19** mit LDA bei -78°C erhältliche **19A**, das mit Iodmethan ebenfalls zu einem Isomergemisch reagiert ($21/22 = 60:40$).



Die Deprotonierung von **20** gelang weder mit LDA, *tert*-Butyllithium, noch mit *tert*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylat.

1-Phosphoryl-enolphosphate⁶⁾

1-Phosphoryl-enolphosphate können leicht aus 2-Halogenacylhalogeniden und Trialkylphosphiten hergestellt werden¹²⁾. Bei unseren Untersuchungen zeigte sich, daß **23** mit *tert*-Butyllithium in THF bei -78°C glatt zu **23A** deprotonierbar ist. **23A** reagiert je nach der Art des eingesetzten Elektrophils regiochemisch verschieden, aber selektiv: Iodmethan bildet unter reinem α -Angriff **24**, während mit Chlortrimethylsilan unter reinem γ -Angriff **25** entsteht. **25** fällt dabei ausschließlich als *E*-Isomeres an (Kopplung des Phosphors zu C-3: $^3J_{PC} = 11.2 \text{ Hz}$)⁸⁾, obwohl **23** als *E/Z*-Gemisch ($E/Z = 84:16$) eingesetzt wurde. Erwartungsgemäß³⁾ liegt **23A** in der *E*-Konfiguration vor. Leider lieferte weder die Umsetzung mit Benzaldehyd, Propionaldehyd noch mit Isobutyraldehyd einheitliche Produkte. Günstiger sind die Verhältnisse bei der Umsetzung von **25A**, das unter den gleichen Bedingungen wie **23A** aus **25** hergestellt werden kann. Mit Carbonylverbindungen entstehen unter Wittig-Horner-Olefinierung die Diene **26** (Tab. 1).

Tab. 1. Ergebnisse der Olefinierung von **25 A**

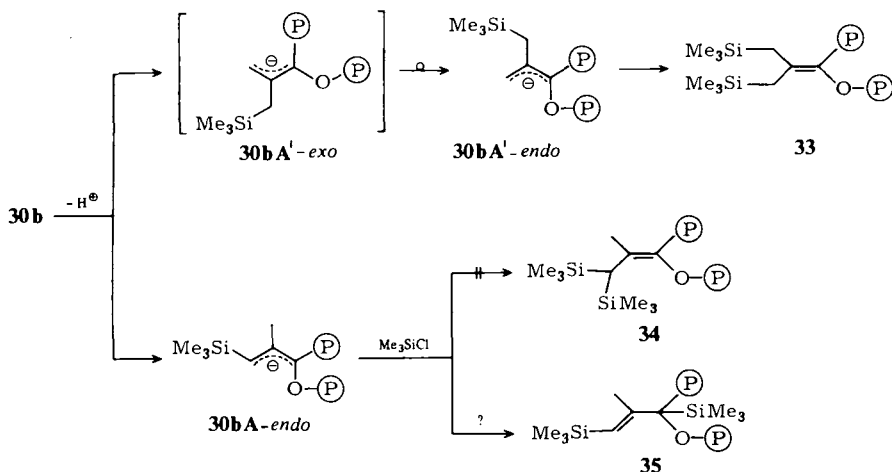
Nr.	R^1	R^2	y/o Ausb. ^{a)}	LIS [Hz/mol] ^{b)}	
				H_{cis} ^{c)}	H_{trans} ^{c)}
26 a	H	H	21	728	193
b	CH_3	H	54	791	
c	C_2H_5	H	61	348	
d	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	56		
e	C_6H_5	H	47		
f	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$	45		
g	C_6H_5	C_6H_5	26		

a) Ausbeute bezogen auf destillierte Produkte. – b) LIS gibt die induzierte Verschiebung der Signale der Protonen an der Enolphosphat-Doppelbindung bei äquimolarer Menge an $\text{Eu}(\text{fod})_3$ an. – c) *cis* und *trans* beziehen sich auf die Phosphatgruppe.

Die Reaktion ist stereoselektiv, beide Doppelbindungen haben *E*-Konfiguration. Eine Ausnahme bildet das Kondensationsprodukt mit einem unsymmetrischen Keton (**26 f**). Die Konfiguration an der Vinylsilan-Gruppe ergibt sich eindeutig aus der Kopplungskonstanten der beiden Protonen ($^3J_{\text{HH}} = 19 \text{ Hz}$). Da die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung in Enolphosphaten nicht zur Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindung geeignet ist ¹³⁾, wurde an **26 b** und **c** die Konfiguration mittels des Verschiebungsreagenzes $\text{Eu}(\text{fod})_3$ bestimmt. Der Vergleich mit den Lanthaniden-induzierten Verschiebungen (LIS) der geminalen Protonen an **26 a** und mit aus der Literatur ¹⁴⁾ bekannten Werten beweist die *E*-Konfiguration (Tab. 1).

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Carbonylverbindungen ist die Alkylierung von **25 A** völlig unselektiv. Iodmethan, Iodethan und 3-Brom-1-propen liefern jeweils 1:1-Gemische der Regioisomeren **27** und **28**. Einzig mit Chlortrimethylsilan entsteht allein die bissilylierte Verbindung **27 d** (Tab. 2).

wieder der α -Angriff bevorzugt (Tab. 3). Das Dien **32** ist allerdings mit Nebenprodukten verunreinigt, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte, zudem ist die Ausbeute ($< 32\%$) niedrig. Die erneute Deprotonierung von **30b** und Umsetzung des entstehenden Anions mit Chlortrimethylsilan liefert wie bei den 1-Phosphoryl-enaminen³⁾ das 3,3'-bissilylierte Produkt **33** und nicht das **27d** entsprechende 3,3-bissilylierte Produkt **34**. Es ist anzunehmen, daß auch hier der für die 1-Phosphoryl-enamine bewiesene³⁾ Mechanismus abläuft: aufgrund der aktivierenden Ankerwirkung der Phosphorylgruppe deprotoniert *tert*-Butyllithium die *Z*-Methylgruppe. **33** entsteht durch Silylierung des Anions **30bA'**-endo, das erst durch Isomerisierung aus dem primär anfallenden Anion **30bA'**-exo¹⁵⁾ hervorgeht. Im Gegensatz zu den 1-Phosphoryl-enaminen kann bei **30b** eine Deprotonierung der thermodynamisch acideren Methylengruppe zum Anion **30bA**-endo nicht vollständig ausgeschlossen werden: Neben **33** fällt in untergeordneter Menge eine zweite Substanz an, deren erkennbare Signale im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta = 0.3$ (s), 25.0 (s), 78.3 (dd, $J = 165/7$ Hz), 130.4 (d, $J = 9.5$ Hz; d im „off-resonance“-Spektrum) und 145.8 (d, $J \approx 3 - 4$ Hz)) auf eine Struktur **35** hindeuten könnten. Trotz intensiven Bemühens konnte aber die Substanz nicht eindeutig charakterisiert werden. Die Umsetzung von deprotoniertem **30b** mit Benzaldehyd, Propionaldehyd und Isobutyraldehyd führt zu Produktgemischen.



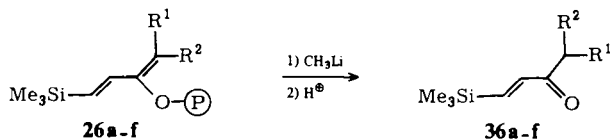
Umsetzungen der 3-Phosphoryl-dienylsilane **26**

Die Diene **26** enthalten mit der Vinylsilan-, der Enolphosphat- sowie der Dieneinheit drei reaktive Gruppen. Diese Häufung eröffnet eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten. Einige von ihnen haben wir untersucht.

Spaltung der Enolphosphat-Gruppe

Die saure Hydrolyse zu Carbonylverbindungen ist eine typische Reaktion der Enolphosphat-Gruppe^{12,16)}. Unter den üblichen Bedingungen (HCl, HCl/Ethanol bei Raumtemperatur bzw. unter Rückfluß) erfolgte überraschenderweise aus **26** keine hydrolytische Abspaltung der Phosphat-Gruppe.

Um dennoch zu den nahezu unbekannt^{17,18)} und synthetisch interessant¹⁸⁾ β -Silyl- α -enonen **36** zu gelangen, haben wir die basische Spaltung mit Methyllithium¹⁹⁾ durchgeführt. Unter den angegebenen Bedingungen entstehen die Enone **36** in befriedigenden Ausbeuten.

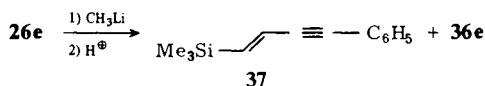


Tab. 4. Ergebnisse der Umsetzung von **26** mit Methyllithium

Edukt	Enon	R ¹	R ²	% Ausb. a)
26a	36a	H	H	69
b	b	CH ₃	H	42
c	c	C ₂ H ₅	H	64
d	d	CH(CH ₃) ₂	H	71
e	e	C ₆ H ₅	H	17 – 33 b)
f	f	C ₆ H ₅	CH ₃	49

a) Nach säulenchromatographischer Reinigung. – b) Bezüglich der schwankenden Ausbeute siehe Text.

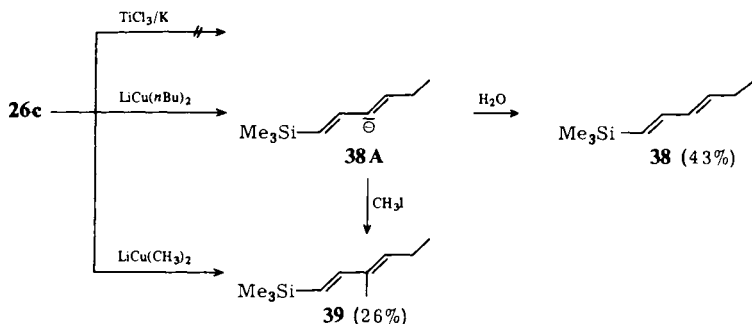
Die wechselnden und niedrigen Ausbeuten bei **36e** sind auf eine Nebenreaktion zurückzuführen: Methyllithium induziert eine Eliminierung der Phosphat-Gruppe unter Bildung des Acetylens **37**.



Eine chromatographische Trennung von **36e** und **37** ist möglich. Eine Reaktion von Methyllithium mit der Trimethylsilylgruppe wird nicht beobachtet.

Reduktion und reduktive Alkylierung

Aliphatische Ketone können über Enolphosphate mit metallischem Titan²⁰⁾ zu Alkenen deoxygeniert werden.

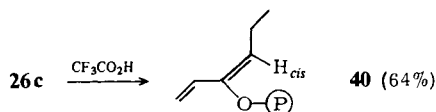


Die Einwirkung von in situ erzeugtem Titan auf **26c** unter den üblichen Bedingungen²¹⁾ führte nicht zur Abspaltung der Phosphat-Gruppe. Man erhält **26c** unverändert zurück. Dagegen liefert die Einwirkung von Lithium-di-*n*-butylcuprat das gewünschte **38** in mäßiger Ausbeute. **38** hat laut ¹H-NMR-Spektrum zwei *trans*-konfigurierte Doppelbindungen. Aufgrund der Konfiguration in **26c** muß eine Doppelbindungsisomerisierung stattgefunden haben.

Läßt man unter den gleichen Bedingungen Lithiumdimethylcuprat einwirken, so erhält man unter Substitution der Phosphat-Gruppe **39**. Dieses läßt sich auch gewinnen, wenn man das bei der Spaltung mit Lithium-di-*n*-butylcuprat zuerst anfallende Vinyl-Anion **38A** mit Iodmethan umsetzt.

Desilylierung

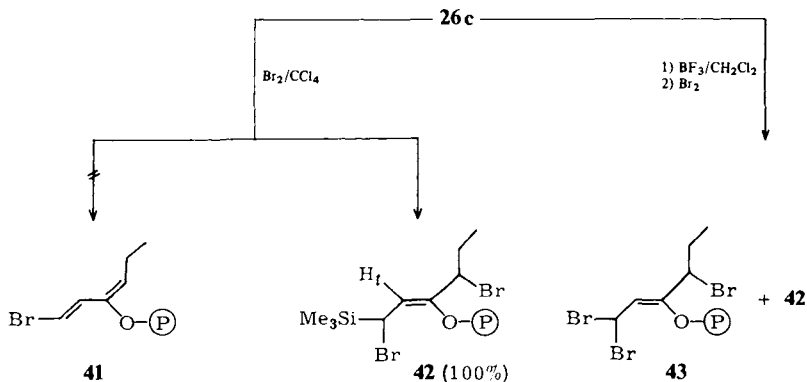
Die Desilylierung von Alkenylsilanen gelingt normalerweise mit Iodwasserstoffsäure in Methylenchlorid²¹⁾. Unter diesen milden Bedingungen reagiert **26c** nicht. Erst die Einwirkung von Trifluoressigsäure führt zur Bildung des desilylierten Diens **40**.



Die Konfiguration an der Enolphosphat-Doppelbindung ändert sich nicht, wie durch den mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ hervorgerufenen LIS von 304 Hz/mol für H_{cis} deutlich wird.

Bromierung

Vinylsilane können durch Einwirkung von Brom unter Erhaltung der Konfiguration in Vinylbromide übergeführt werden²¹⁾. Die Umsetzung von **26c** mit Brom lieferte jedoch nicht wie erwartet das 1,3-Dienylbromid **41**, sondern ausschließlich und quantitativ die 1,4-Dibromverbindung **42**. Ein analoges Verhalten zeigt das Enolphosphat des Methylvinylketons²²⁾.

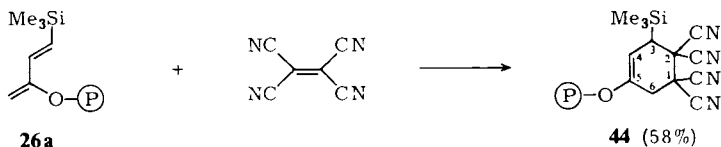


42 fällt als Diastereomergemisch (76: 24) an, die Doppelbindung ist *Z*-konfiguriert (LIS mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ für H_f ; 188 Hz/mol).

Da Verminderung der Elektronendichte im Diensystem den 1,4-Angriff des Broms zurückdrängen sollte, wurde **26c** bei -78°C in Methylenechlorid zuerst mit gasförmigem Bortrifluorid und dann mit Brom umgesetzt. Neben dem 1,4-Dibromaddukt **42** entstand nur noch das Tribromaddukt **43**, nicht jedoch **41**.

Cycloadditionen

Die Verbindungen **26** sind als funktionalisierte Diene interessante Partner für Cycloadditionen. An vergleichbaren Dienen wurden bereits 2-Dialkylphosphoryloxy-²²⁾, 1-Trimethylsilyl-^{23,24)} und 1-Trimethylsilyl-3-acetoxy-1,3-butadien²⁵⁾ mit einer großen Zahl von Dienophilen umgesetzt. Im Gegensatz dazu erweist sich **26a** als recht unreaktiv. Mit Maleinsäureanhydrid war bei 50°C in Toluol selbst nach 240 h noch keine Umsetzung eingetreten. Auch 1,4-Naphthochinon und Acetylendicarbonsäure-dimethylester ergaben keinerlei Cycloadditionsprodukte. Lediglich die Umsetzung mit Tetracyanethylen führte in 16 h bei 0°C in THF zum gewünschten Addukt **44**. Dieses ist thermisch instabil und zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur merklich.



Orientierende Versuche mit den homologen Dienen **26b** – **e** zeigten bei der Umsetzung mit Tetracyanethylen noch geringere Reaktivität. So ist **26b** erst nach 376 h in Toluol bei 50°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Unter gleichen Bedingungen benötigt man für **26c** sogar 1072 h, **26d** und **e** reagieren überhaupt nicht mehr. Die Cycloadditionsprodukte von **26b** und **c** sind noch instabiler und wurden nicht isoliert.

Abschließend kann festgestellt werden, daß in **26** die spezifischen Reaktivitäten der Enolphosphat- und Vinylsilan-Funktion erhalten bleiben. Allerdings ist bei beiden Funktionen die Reaktivität vermindert. Deswegen sind für Umsetzungen schärfere Reaktionsbedingungen als üblich erforderlich.

Wir danken Fräulein *U. Hoß* und Herrn *N. Müller* für die geschickte Mithilfe bei der Durchführung der Reaktionen. Den Herren Dr. *H. O. Kalinowski*, *W. Kreiling* und *R. Meurer* danken wir für die Aufnahme von NMR-, Frau *E. Sauerwein* für die Aufnahme von IR-Spektren. Ferner danken wir Frau *M. Kronenberger* und Herrn *A. Schönke* für die Ausführung der gaschromatographischen Trennungen und der Mikroanalysen, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Spektrophotometer IR 4250, Perkin-Elmer 225 Infrarot-Gitterspektrophotometer. – Elementaranalysen: Heraeus-Micro-U-Elementaranalysator oder Carlo-Erba-Elementaranalysator 1104. – Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 2900, 10-m-Kapillarsäule OV 101 mit Spectra Physics System I Digitalintegrator, Varian Aerograph 2700, 200 × 1 cm-Glassäule, 3% Silicon OV 101 auf Chromosorb G NAW oder G AWMCS, jeweils 80–100 mesh. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T-60-, Varian A-60-, Varian XL-100- und Jeol JNM-MH-100-Spektrometer, TMS interner Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20- oder Varian XL-100-Spektrometer, TMS intern, Protonen-Breitbandenkoppelt. Die Signale können durch Kopplungen zu ³¹P-Kernen aufgespalten sein. Die Zuordnung der Signale wurde in manchen Fällen aufgrund von „Protonen-off-resonance-Entkopplung“ vorgenommen. Die Multiplizitäten, die sich durch die reduzierten Kopplungskonstanten ¹J^R ergeben, sind direkt vor der Bezeichnung der entsprechenden ¹³C-Kerne und hinter eventuell vorhandenen J_{31P13C}-Kopplungskonstanten angegeben. – Siedepunkte: unkorrigiert. Thermisch empfindliche Substanzen wurden mit einem Glasrohrföfen GKR-50 der Fa. Büchi destilliert. In diesen Fällen können nur die Ofentemperaturen angegeben werden, die ca. 20 °C über den Siedepunkten liegen.

Alle Arbeiten, die den Ausschluß von Luft und Wasser erfordern, wurden unter Argon durchgeführt, das durch ein Glasrohr (1 m) mit einer CaCl₂/P₂O₅-Füllung geleitet wurde. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden 12 h über Kaliumhydroxid gekocht, destilliert, mit Kalium/Benzophenon bis zur Blaufärbung erneut gekocht und dann unter Argon-Atmosphäre destilliert. Zeitweise wurde die Trocknung nach der KOH-Behandlung in einer Chromatographiesäule (150 × 5 cm) mit einer 3 Å-Molekularsiebfüllung (Riedel-De Haen) vorgenommen.

Der Gehalt an *n*-Butyllithium in Hexan und an *tert*-Butyllithium in Pentan wurde durch doppelte Titration nach Gilman²⁶ bestimmt. Diisopropylamin wurde über CaH₂ gekocht und dann destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1) für Deprotonierungen mit Alkylolithiumbasen: 10 mmol Substrat werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Schwanz- und Dreiwegehahn unter Argon in 15 ml THF gelöst. Unter Rühren wird bei –78 °C *t*BuLi in Pentan oder *n*BuLi in Hexan (11 mmol, ≈ 7 ml) zuge tropft und die angegebene Zeit bei dieser Temp. gerührt. Dann werden 11 mmol des entsprechenden Elektrophils in 4 ml THF zuge tropft. Man rührt noch 0.5 h bei –78 °C und läßt über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen. Die Lösung wird mit 10 ml Wasser versetzt und dann dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Solvens anfallende Rohprodukt wird fraktioniert destilliert. Auf die so erhaltenen Produkte sind die Ausbeuten bezogen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2) für Deprotonierungen mit Lithium-diisopropylamid (LDA): 1.1 g (11 mmol) Diisopropylamin werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Schwanz- und Dreiwegehahn unter Argon in 15 ml THF gelöst. Unter Rühren werden bei –78 °C 11 mmol (≈ 7 ml) *n*BuLi in Hexan zuge tropft, dann wird noch 30 min bei dieser Temp. weitergerührt. Nun tropft man bei der angegebenen Temp. 10 mmol des Substrats in 5 ml THF zu und rührt die angegebene Zeit bei dieser Temperatur. Dann tropft man 11 mmol des entsprechenden Elektrophils zu, rührt noch 2 h bei jeweiliger Temp. und läßt über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter AAV 1.

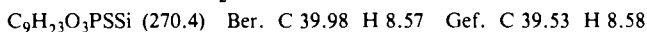
Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3) für Deprotonierungen von 1-Phosphoryl-enolphosphaten mit tert-Butyllithium⁶: 20 mmol des jeweiligen 1-Phosphoryl-enolphosphats werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Schwanz- und Dreiwegehahn unter Argon in 20 ml THF gelöst. Bei –78 °C tropft man 22 mmol (≈ 14 ml) *t*BuLi in Pentan zu und rührt 4 h bei dieser Temperatur. Nun werden 22 mmol des jeweiligen Elektrophils zuge tropft. Man rührt noch 3 h bei –78 °C,

dann 1 h bei Raumtemp., versetzt mit 100 ml Toluol, wäscht zweimal mit je 40 ml Wasser und extrahiert die vereinigten wäßrigen Phasen mit 100 ml Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Solvens wird im Glasrohrföfen destilliert.

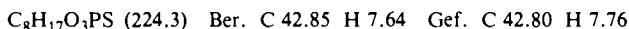
Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4) zur Darstellung der β -(Trimethylsilyl)- α -enone 36 aus den Verbindungen 26: 30 mmol des entsprechenden Diens **26** werden in einem 250-ml-Dreihalskolben mit Schwanzzahn, Dreiweghahn und Rückflußkühler unter Argon in 75 ml THF gelöst. Man tropft 40 mmol (\approx 28 ml) Methylolithium in Ether zu und erhitzt unter leichtem Argonstrom unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 150 ml 1 N HCl, extrahiert mit Ether (6×150 ml), wäscht die vereinigten Extrakte mit 150 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und trocknet über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels (im Rotationsverdampfer bei 25°C, \approx 300 Torr) wird das Rohprodukt in einer Chromatographiesäule 60×2.5 cm an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit CCl_4 chromatographiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen, in manchen Fällen werden die Produkte zur Entfernung von Lösungsmittelresten destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5) für die Umsetzung von 26c mit Cupraten: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Schwanz- und Dreiweghahn werden unter Argon 2.86 g (15 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml THF suspendiert. Dann tropft man bei -50 bis -45°C während 45 min 30 mmol des jeweiligen Lithiumorganyls im entsprechenden Lösungsmittel zu, und rührt 1 h bei dieser Temp., tropft 1.53 g (5.0 mmol) **26c** in 10 ml THF langsam bei -50 bis -45°C zu und rührt die angegebene Zeit bei dieser Temp. weiter. Dann läßt man auf 0°C aufwärmen, tropft 2 ml Methanol hinzu und versetzt mit 150 ml 2 N NH_3 , in dem 5 g NH_4Cl gelöst sind. Man extrahiert mit Pentan (5×100 ml) und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer (Badtemp. 20°C , \approx 300 Torr) weitgehend abgezogen.

(Methylthio)(trimethylsilyl)methylphosphonsäure-diethylester (10): Darstellung aus 5.94 g (30 mmol) **9** gemäß AAV 1, Base *n*BuLi, Metallierungsdauer 3 h, Elektrophil Chlortrimethylsilylan. Ausb. 3.5 g (43%), bei der wäßrigen Aufarbeitung wird ein Anteil an **10** wieder desilyliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $68-70^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.18$ (s; 9H, SiCH_3), 1.31 (t, $J = 6.9$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.82 (d, $J = 14.5$ Hz; 1H, SCHP), 2.31 (d, $J = 1.2$ Hz; 3H, SCH_3), 3.9–4.4 (m; 4H, OCH_2).



(Z)-1-(Methylthio)-1-propenylphosphonsäure-diethylester (11): Darstellung aus 3.96 g (20 mmol) **9** durch Deprotonierung mit *n*BuLi (2 h)/Silylierung mit Chlortrimethylsilylan/Deprotonierung mit *n*BuLi (2 h)/Olefinierung mit Acetaldehyd, Bedingungen analog AAV 1. Ausb. 2.5 g (56%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $76-80^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1598 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.02 (dd, $J = 7.0/3.0$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2.37 (s; 3H, SCH_3), 4.12 (dq, $J = 8.1/7.1$ Hz; 4H, OCH_2), 7.05 (dq, $J = 18.7/7.0$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{C}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.9$ (d, $J = 13.4$ Hz; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$), 16.4 (d, $J = 6.2$ Hz; OCH_2CH_3), 17.2 (s; SCH_3), 62.1 (d, $J = 5.7$ Hz; OCH_2), 126.9 (d, $J = 188.5$ Hz; $\text{PC}=\text{C}$), 148.0 (d, $J = 14.7$ Hz; $\text{CH}=\text{C}$).



Deprotonierungsversuch an 11 mit tert-Butyllithium: 2.24 g (10 mmol) **11**, Base *t*BuLi, Metallierungsdauer 4 h, Elektrophil Benzaldehyd, Bedingungen gemäß AAV 1. Die destillative oder gaschromatographische Trennung der Produkte gelingt nur unvollständig. Die gaschromatographische Analyse ergibt ein Produktverhältnis von **13/14** = 4:1. Durch Destillation (70 bis $87^\circ\text{C}/0.005$ Torr) werden insgesamt 1.4 g Gemisch erhalten.

3,4,4-Trimethyl-2-(methylthio)-1-phenyl-1-penten (13): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.00$ (s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (d, $J = 7.5$ Hz; 3H, 3- CH_3), 1.93 (s; 3H, SCH_3), 2.35 (q, $J = 7.5$ Hz; 1H, 3-H), 6.51 (s; 1H, 1-H), 7.0–7.8 (m; 5H, Aromaten-H).

2-(Methylthio)-1-phenyl-1,3-butadien (14): Darstellung aus **11** gemäß AAV 2, Metallierungsdauer 9.5 h bei -78°C , Elektrophil Benzaldehyd. Die Hauptfraktion des Destillation (0.20 g, $65-73^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr) enthält nach gaschromatographischer Analyse 80% **14**. Eine gaschromatographische Reinigung gelang jedoch nicht. **14** liegt als *E,Z*-Gemisch ($\approx 1:1$) vor. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.10, 2.27$ (je s; 3H, SCH_3), 5.1–7.8 (mehrere m; 9H, olefinische und Aromaten-H).

1-Methyl-1-(methylthio)-2-propenylphosphonsäure-diethylester (15): Darstellung aus **11** gemäß AAV 2, Metallierungsdauer 6 h bei -78°C , Elektrophil Iodmethan. Ausb. 0.90 g (38%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $64-66^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1628 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (t, $J = 6.9$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.37 (t, $J = 6.8$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.57 (d, $J = 11.4$ Hz; 3H, PCCH_3), 2.18 (s; 3H, SCH_3), 4.0–4.5 (m; 4H, OCH_2), 5.2–5.5 (m; 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 6.00 (ddd, erscheint als dt, $J = 10.1/10.1/17.6$ Hz, $\text{CH}=\text{C}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.6$ (d, $J = 1.3$ Hz; PCCH_3), 16.5 (d, $J = 5.3$ Hz; OCH_2CH_3), 20.2 (d, $J = 1.2$ Hz; SCH_3), 46.3 (d, $J = 149.6$ Hz; PC), 63.1 (d, $J = 5.1$ Hz; OCH_2), 63.4 (d, $J = 5.5$ Hz; OCH_2), 116.6 (d, $J = 9.9$ Hz; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 136.0 (d, $J = 3.6$ Hz; $\text{CH}=\text{C}$).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PS}$ (238.3) Ber. C 45.37 H 8.04 Gef. C 45.21 H 8.15

(Z)-1-Ethoxy-1-propenylphosphonsäure-diethylester (16): Man gibt zu 11.0 g (79.4 mmol) Diethylphosphit und 6.72 g (80 mmol) Ethylpropinylether einige Tropfen einer gesättigten Natriumethanolat/Ethanol-Lösung und erhitzt 2 h auf 110°C . Das Reaktionsgemisch wird destilliert. Ausb. 2.2 g (12%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $74^{\circ}\text{C}/0.4$ Torr. – IR (flüssig): 1632 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.29$ (t, $J = 7.5$ Hz; 3H, COCH_2CH_3), 1.33 (t, $J = 7.4$ Hz; 6H, POCH_2CH_3), 1.94 (dd, $J = 7.6/3.2$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$), 3.75 (q, $J = 7.5$ Hz; 2H, COCH_2), 4.08 (dq, $J = 8.0/7.1$ Hz; 4H, POCH_2), 5.50 (dq, $J = 40.0/7.5$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{C}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.0$ (d, $J = 3.2$ Hz; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$), 14.6 (s; COCH_2CH_3), 16.3 (d, $J = 6.1$ Hz; POCH_2CH_3), 62.3 (d, $J = 5.5$ Hz; POCH_2), 64.2 (d, $J = 8.1$ Hz; COCH_2), 113.8 (d, $J = 28.0$ Hz; $\text{CH}=\text{C}$), 147.1 (d, $J = 220.6$ Hz; PC=).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (222.2) Ber. C 48.65 H 8.62 Gef. C 48.22 H 8.70

Deprotonierung von 16 und Methylierung des Anions 16A: Umsetzung von 1.42 g (6.4 mmol) **16** mit LDA bei 0°C gemäß AAV 2, Metallierungsdauer 5.5 h, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 1.0 g (66%) Regioisomerenmischung **17/18** (56:44), farblose Flüssigkeit, Sdp. $63-67^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr. **17** und **18** lassen sich gaschromatographisch trennen.

(E)-1-Ethoxy-1-butenylphosphonsäure-diethylester (17): IR (flüssig): 1642 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04$ (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, 4-H), 1.28 (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, COCH_2CH_3), 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, POCH_2CH_3), 2.1–2.5 (m; 2H, 3-H), 3.94 (dq, $J = 1/7.0$ Hz; 2H, COCH_2), 4.15 (dq, $J = 8/7$ Hz; 4H, POCH_2), 6.03 (dt, $J = 10.5/7.5$ Hz; 1H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.4$ (s; C-4), 15.5 (s; COCH_2CH_3), 16.3 (d, $J = 6.1$ Hz; POCH_2CH_3), 19.1 (d, $J = 13.3$ Hz; C-3), 62.0 (d, $J = 5.9$ Hz; POCH_2), 68.3 (d, $J = 2.0$ Hz; COCH_2), 134.8 (d, $J = 32.8$ Hz; C-2), 144.7 (d, $J = 213.6$ Hz; C-1).

1-Ethoxy-1-methyl-2-propenylphosphonsäure-diethylester (18): IR (flüssig): 1635 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.21$ (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, COCH_2CH_3), 1.34 (t, $J = 7.5$ Hz; 6H, POCH_2CH_3), 1.55 (d, $J = 15.8$ Hz; 3H, 1- CH_3), 3.57 (dq, $J = 1.9/7$ Hz; 2H, COCH_2), 4.0–4.4 (m; 4H, POCH_2), 5.2–5.6 (m; 2H, 3-H), 6.03 (ddd, $J = 17.3/10.5/4.9$ Hz; 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.8$ (s; COCH_2CH_3), 16.4 (d, $J = 5.0$ Hz; POCH_2CH_3), 18.2 (s; 1- CH_3), 58.6 (d, $J = 10.8$ Hz; COCH_2), 62.7, 62.9, 63.0, 63.2 (POCH_2 , nicht eindeutig zuzuordnen), 77.8 (d, $J = 168.8$ Hz; C-1), 117.6 (d, $J = 10.6$ Hz; C-3), 136.9 (d, $J = 2.5$ Hz; C-2).

Elementaranalyse (**17/18**):

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (236.3) Ber. C 50.84 H 8.96 Gef. C 50.97 H 9.12

Trimethylsigsäure-[1-(diethoxyphosphoryl)-2-propenylester] (19): 10.0 g (51.8 mmol) 1-(Diethoxyphosphoryl)-2-propen-1-ol (dargestellt aus Diethylphosphit und Acrolein²⁷⁾ werden mit 6.27 g (52 mmol) Pivaloylchlorid versetzt. Es wird 6 h auf 100°C erhitzt und anschließend destilliert. Ausb. 5.8 g (40%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 74–78°C/0.005 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.31, 1.33 (je t, J = 7.0 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 3.9–4.3 (m; 4H, OCH₂), 5.1–6.2 (m; 4H, H₂C=CH–CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.5 (d, J = 5.2 Hz; OCH₂CH₃), 27.1 (s; C(CH₃)₃), 39.0 (s; C(CH₃)₃), 63.0 (d, J = 6.3 Hz; OCH₂), 63.2 (d, J = 6.5 Hz; OCH₂), 68.9 (d, J = 168.0 Hz; PC), 118.4 (d, J = 11.6 Hz; H₂C=), 129.8 (d, J = 4.1 Hz; CH=), 176.4 (s, C=O).

C₁₂H₂₃O₅P (278.3) Ber. C 51.79 H 8.33 Gef. C 51.71 H 8.36

Deprotonierung von 19 und Methylierung des Anions 19A: Umsetzung mit LDA von 2.4 g (8.6 mmol) **19** bei –78°C gemäß AAV 2, Metallierungsdauer 4.5 h, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 0.90 g (36%) Regioisomergemisch **21/22** (60:40), farblose Flüssigkeit, Sdp. 70–75°C/0.005 Torr. **21** läßt sich gaschromatographisch abtrennen, **22** auf diesem Weg nur anreichern.

(E)-Trimethylsigsäure-[1-(diethoxyphosphoryl)-1-butenylester] (21): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CCH₂CH₃), 1.30 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.32 (t, J = 7.4 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.9–2.3 (m; 2H, CH₂C=), 4.15 (dq, J = 8.0/7.4 Hz; 4H, OCH₂), 6.54 (dt, J = 1.3/7.5 Hz; 1H, CH=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.5 (s; CCH₂CH₃), 10.5 (d, J = 7.4 Hz; OCH₂CH₃), 19.7 (d, J = 12.3 Hz; CH₂C=), 27.1 (s; C(CH₃)₃), 39.1 (s; C(CH₃)₃), 62.4 (d, J = 4.9 Hz; OCH₂), 138.8 (d, J = 198.4 Hz; PC=), 140.2 (d, J = 25.6 Hz; CH=), 174.9 (s; C=O).

C₁₃H₂₅O₅P (292.3) Ber. C 53.42 H 8.62 Gef. C 53.66 H 8.68

Trimethylsigsäure-[1-(diethoxyphosphoryl)-1-methyl-2-propenylester] (22): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (t, J = 7.5 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.82 (d, J = 16.0 Hz; 3H, PCCH₃), 3.9–4.4 (m; 4H, OCH₂), 5.1–5.5 (m; 2H, H₂C=), 6.1 (ddd, J = 18.0/10.5/4.9 Hz; 1H, CH=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.5 (d, J = 6.1 Hz; OCH₂CH₃), 19.0 (s; PCCH₃), 27.1 (s; C(CH₃)₃), 39.3 (s; C(CH₃)₃), 63.4 (d, J = 7.2 Hz; OCH₂), 80.1 (d, J = 171.0 Hz; PC), 116.5 (d, J = 9.9 Hz; H₂C=), 135.8 (d, J = 5.7 Hz; CH=), 175.7 (s; C=O).

C₁₃H₂₅O₅P (292.3) Ber. C 53.42 H 8.62 Gef. C 52.94 H 8.72

(E)-Trimethylsigsäure-[1-(diethoxyphosphoryl)-1-propenylester] (20): Darstellung aus 11.64 g (60 mmol) Diethyl-propionylphosphonat analog AAV 2. Metallierungsdauer 3.75 h bei –78°C, Elektrophil Pivaloylchlorid. Ausb. 11.4 g (68%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 68–70°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1659 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (s und t, J = 7.3 Hz; 15H, OCH₂CH₃ und C(CH₃)₃), 1.65 (dd, J = 7.5/3.0 Hz; 3H, CH₃CH=), 3.9–4.3 (m; 4H, OCH₂), 6.55 (dq, J = 10.8/7.2 Hz; 1H, CH=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.6 (d, J = 12.4 Hz; CH₃CH=), 16.3 (d, J = 6.6 Hz; OCH₂CH₃), 27.1 (s; C(CH₃)₃), 39.1 (s; C(CH₃)₃), 62.3 (d, J = 4.8 Hz; OCH₂), 133.2 (d, J = 27.1 Hz; CH=), 139.6 (d, J = 228.5 Hz; PC=), 174.8 (s; C=O).

C₁₂H₂₃O₅P (278.3) Ber. C 51.79 H 8.33 Gef. C 51.97 H 8.53

*(E) + (Z)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-1-propenylphosphonsäure-diethylester (23)*¹²⁾: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (t, breit, J = 7.0 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.39 (dt, J = 1.2/7.0 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.89 (ddd, J = 7.2/2.5–3.0/2.5–3.0 Hz; 3-H, E), 2.05 (ddd, J = 7.6/2.5–3.0/2.5–3.0 Hz; 3-H, Z), 4.0–4.3 (m; 8H, OCH₂), 6.32 (ddq, J = 2.2/9.8/7.2 Hz; 2-H, E), 6.68 (ddq, J = 2.2/37.0/7.6 Hz; 2-H, Z). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.9 (d, J = 12.3 Hz; C-3, E), 12.2 (s; C-3, Z), 16.3 (d, J = 1.8 Hz, OCH₂CH₃), 16.3 (d, J = 6.3 Hz; OCH₂CH₃), 62.6 (d, J = 4.9 Hz; OCH₂), 64.4 (d, J = 6.4 Hz; OCH₂), 130.8 (dd, J = 27.3/4.7 Hz; C-2, Z), 131.3 (dd, J = 28.7/5.3 Hz; C-2, E), 139.1 (dd, J = 225.6/10.8 Hz; C-1, Z), 139.7 (dd, J = 230.2/9.8 Hz; C-1, E).

1-(Diethoxyphosphoryloxy)-1-methyl-2-propenylphosphonsäure-diethylester (24)⁶⁾: Darstellung aus **23** gemäß AAV 3, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 2.7 g (39%), farblose Flüssigkeit, Ofentemperatur 145°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (t, breit, *J* = 7.0 Hz; 12H, OCH₂CH₃), 1.77 (d, *J* = 15 Hz; 3H, 1-CH₃), 3.8–4.5 (m; 8H, OCH₂), 5.2–6.5 (m; 3H, CH=CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.1 (d, *J* = 7.3 Hz; q, OCH₂CH₃), 16.5 (d, *J* = 6.4 Hz; q, OCH₂CH₃), 20.2 (s; q, 1-CH₃), 62.4, 62.7, 63.5, 63.6, 63.8, 64.2, 65.5 (je s, Signale nicht eindeutig zuzuordnen, t, OCH₂), 81.9 (dd, *J* = 174.5/8.1 Hz; s, C-1), 118.0 (d, *J* = 9.4 Hz; d, C-2), 135.8 (d, *J* = 1.7 Hz; t, C-3).

C₁₂H₂₆O₇P₂ (344.3) Ber. C 41.86 H 7.61 Gef. C 41.81 H 7.64

(E)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-3-(trimethylsilyl)-1-propenylphosphonsäure-diethylester (25)⁶⁾: Darstellung aus **23** gemäß AAV 3, Elektrophil Chlortrimethylsilan. Ausb. 5.4 g (67%), gelbe Flüssigkeit, Ofentemperatur 145°C/0.001 Torr. – IR (flüssig): 1645 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 (s; 9H, SiCH₃), 1.34 (t, breit, *J* = 7.5 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.36 (dt, *J* = 1.5/7.5 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.89 (ddd, erscheint als dt, *J* = 9.0/2.2/2.2 Hz; 2H, 3-H), 4.18, 4.25 (je dq, erscheint als sext, *J* = 7.5/7.5 Hz; 8H, OCH₂), 6.44 (ddt, erscheint als dq, *J* = 2.0/9.3/9.3 Hz; 1H, 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.6 (s; SiCH₃), 16.1 (d, *J* = 6.8 Hz; OCH₂CH₃), 16.3 (d, *J* = 6.2 Hz; OCH₂CH₃), 18.5 (d, *J* = 11.2 Hz; C-3), 62.2 (d, *J* = 4.5 Hz; OCH₂), 64.2 (d, *J* = 5.9 Hz; OCH₂), 134.8 (dd, *J* = 29.1/5.0 Hz; C-2), 136.4 (dd, *J* = 230.8/9.5 Hz; C-1).

C₁₄H₃₀O₇P₂Si (402.4) Ber. C 41.78 H 8.02 Gef. C 41.99 H 8.02

(E)-Diethyl-[1-methylen-3-(trimethylsilyl)-2-propenyl]-phosphat (26a): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, das Elektrophil Formaldehyd wird einkondensiert. Ausb. 1.15 g (21%), farblose Flüssigkeit, Ofentemp. 120°C/0.001 Torr. – IR (flüssig): 1630, 1585 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 (s; 9H, SiCH₃), 1.34 (dt, *J* = 1.2/7.0 Hz; 6H, CH₃), 4.19 (dq, *J* = 8.3/7.0 Hz; 4H, OCH₂), 4.81, 5.14 (je dd, erscheint als t, *J* = 1.8/1.8 Hz; 2H, H₂C=), 6.31, 6.40 (je d, *J* = 19.0 Hz; CH=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.4 (s; q, SiCH₃), 16.1 (d, *J* = 6.6 Hz; q, CH₃), 64.3 (d, *J* = 5.9 Hz; t, OCH₂), 101.4 (d, *J* = 3.4 Hz; t, H₂C=), 131.7, 137.9 (s bzw. d, *J* = 6.9 Hz; je d, CH=CH), 152.0 (d, *J* = 7.7 Hz; s, OC=).

C₁₁H₂₃O₄PSi (278.4) Ber. C 47.46 H 8.33 Gef. C 47.18 H 8.47

(E,E)-Diethyl-[1-ethyliden-3-(trimethylsilyl)-2-propenyl]-phosphat (26b): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Acetaldehyd. Ausb. 3.15 g (54%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 95°C/0.001 Torr. – IR (flüssig): 1645, 1585 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15 (s; 9H, SiCH₃), 1.37 (dt, *J* = 1.1/7.4 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.80 (dd, *J* = 7.8/2.5 Hz; 3H, CH₃CH=), 4.23 (dq, *J* = 8.3/7.4 Hz; 4H, OCH₂), 5.68 (dq, *J* = 2.3/7.8 Hz; 1H, =CHCH₃), 6.39 (d, *J* = 19.0 Hz; 1H, SiCH=), 6.73 (dd, *J* = 19.0/1.8 Hz; 1H, SiCH=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.3 (s; SiCH₃), 11.5 (s; CH₃CH=), 16.2 (d, *J* = 6.4 Hz; OCH₂CH₃), 64.1 (d, *J* = 5.9 Hz; OCH₂), 112.8 (d, *J* = 4.0 Hz; =CHCH₃), 131.0, 132.5 (s bzw. d, *J* = 5.0 Hz; CH=CH), 146.0 (d, *J* = 8.5 Hz; OC=).

C₁₂H₂₅O₄PSi (292.4) Ber. C 49.29 H 8.62 Gef. C 48.87 H 8.63

(E,E)-Diethyl-[1-[2-(trimethylsilyl)ethenyl]-1-butenyl]-phosphat (26c): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Propionaldehyd. Ausb. 3.5 g (61%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 95°C/0.001 Torr. – IR (flüssig): 1640, 1580 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 (s; 9H, SiCH₃), 1.06 (t, *J* = 7.5 Hz; 3H, =CHCH₂CH₃), 1.36 (dt, *J* = 1.2/7.2 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 2.23 (ddq, erscheint als d quint, *J* = 1.8/7.5/7.5 Hz; 2H, =CHCH₂), 4.20 (dq, *J* = 8.3/7.2 Hz; 4H, OCH₂), 5.58 (dt, *J* = 2.3/7.5 Hz; 1H, =CHCH₂), 6.28 (d, *J* = 19.0 Hz; 1H, SiCH=), 6.64 (dd, *J* = 19.0/1.8 Hz; 1H, SiCH=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.3 (s; SiCH₃), 14.3 (s; =CHCH₂CH₃), 16.2 (d, *J* = 6.5 Hz; OCH₂CH₃), 19.7 (s; =CHCH₂), 64.1 (d,

$J = 5.9$ Hz; OCH_2), 120.0 (d, $J = 4.2$ Hz; $=\text{CHCH}_2$), 131.2, 132.6 (s bzw. d, $J = 5.4$ Hz; $\text{CH}=\text{CH}$), 145.1 (d, $J = 8.3$ Hz; $\text{OC}=\text{}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PSi}$ (306.4) Ber. C 50.96 H 8.88 Gef. C 51.31 H 8.73

(*E,E*)-Diethyl-[3-methyl-1-[2-(trimethylsilyl)ethenyl]-1-butenyl]-phosphat (**26d**): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Isobutyraldehyd. Ausb. 3.6 g (56%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemperatur $95^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – IR (flüssig): 1640, 1580 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (s; 9H, SiCH_3), 1.07 (d, $J = 6.3$ Hz; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (t, $J = 1.2/7.2$ Hz; 6H, CH_3), 2.70 (d sept, $J = 10.0/6.3$ Hz; 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.19 (dq, $J = 8.2/7.2$ Hz; 4H, OCH_2), 5.43 (dd, $J = 10.0/2.5$ Hz; 1H, $=\text{CHCH}$), 6.32 (d, $J = 19.0$ Hz; 1H, SiCH), 6.68 (dd, $J = 19.0/2.0$ Hz; 1H, $\text{SiCH}=\text{CH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.3$ (s; q, SiCH_3), 16.2 (d, $J = 6.8$ Hz; q, CH_3), 23.3 (s; q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (s; d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 64.1 (d, $J = 6.2$ Hz; t, OCH_2), 125.6 (d, $J = 4.1$ Hz; d, $=\text{CHCH}$), 131.2, 132.8 (s bzw. d, $J = 5.2$ Hz; je d, $\text{SiCH}=\text{CH}$), 144.0 (d, $J = 8.7$ Hz; s, $\text{OC}=\text{}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PSi}$ (320.4) Ber. C 52.48 H 9.12 Gef. C 52.50 H 9.08

(*E,E*)-Diethyl-[1-(phenylmethyl)-3-(trimethylsilyl)-2-propenyl]-phosphat (**26e**): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Benzaldehyd. Ausb. 3.3 g (47%), gelbe Flüssigkeit, Ofentemp. $150^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s; 9H, SiCH_3), 1.37 (dt, $J = 1.1/7.0$ Hz; 6H, CH_3), 4.24 (dq, $J = 8.5/7.0$ Hz; 4H, OCH_2), 6.52 (d, $J = 19.0$ Hz; 1H, $\text{SiCH}=\text{}$), 6.73 (d, $J = 2.5$ Hz; 1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 6.86 (dd, $J = 19.0/2.3$ Hz; 1H, $\text{SiCH}=\text{CH}$), 7.33 (mc; 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.4$ (s; SiCH_3), 16.2 (d, $J = 6.2$ Hz; OCH_2CH_3), 64.4 (d, $J = 5.9$ Hz; OCH_2), 118.3 (d, $J = 3.7$ Hz; $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 127.4, 128.4, 129.4 (je s; $\text{C}_{o,m,p}$), 133.6, 134.1, 134.3, 134.5, 134.6 (je s; $\text{SiCH}=\text{CH}$ und C_i , nicht eindeutig zuzuordnen), 146.7 (d, $J = 8.6$ Hz; $\text{OC}=\text{}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PSi}$ (354.5) Ber. C 57.61 H 7.68 Gef. C 57.41 H 7.68

Diethyl-[2-phenyl-1-[2-(trimethylsilyl)ethenyl]-1-propenyl]-phosphat (**26f**): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Acetophenon. Ausb. 3.3 g (45%), orangefarbene Flüssigkeit, Ofentemp. $170^\circ\text{C}/0.001$ Torr. **26f** fällt als (1-*E*, 1'-*E*)/(1-*Z*, 1'-*E*)-Isomerenmischung ($\approx 80:20$) an. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s; SiCH_3 , 1-*E*), 0.27 (s; SiCH_3 , 1-*Z*), 1.22 (dt, $J = 1.2/6.9$ Hz; OCH_2CH_3 , 1-*Z*), 1.46 (dt, $J = 1.2/6.9$ Hz; OCH_2CH_3 , 1-*E*), 2.27 (d, $J = 3.5$ Hz; $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$, 1-*Z*), 2.33 (d, $J = 2.6$ Hz; $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$, 1-*E*), 3.80 (dq, $J = 8/7$ Hz; OCH_2 , 1-*Z*), 4.35 (dq, $J = 8/7$ Hz; OCH_2 , 1-*E*), 6.41, 6.61 (je d, $J = 19.0$ Hz; $\text{SiCH}=\text{CH}$, 1-*E*), 6.61, 7.01 (je d, $J = 19.0$ Hz; $\text{SiCH}=\text{CH}$, 1-*Z*), 7.2–7.7 (m; 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.4$ (s; SiCH_3), 16.2 (d, $J = 6.8$ Hz; OCH_2CH_3), 19.7 (s; $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 63.4 (d, $J = 5.9$ Hz; OCH_2 , 1-*Z*), 64.2 (d, $J = 5.8$ Hz; OCH_2 , 1-*E*), 114.6 (s; $=\text{CCH}_3$), 127.0, 127.4, 128.0, 128.1, 128.4, 128.8, 128.9 (je s; Aromaten-C, nicht eindeutig zuzuordnen), 135.7, 140.5 (s bzw. d, $J = 1.6$ Hz; $\text{SiCH}=\text{CH}$), 143.8 (d, $J = 9.7$ Hz; $\text{OC}=\text{}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PSi}$ (368.5) Ber. C 58.67 H 7.93 Gef. C 59.32 H 8.08

(*E*)-Diethyl-[1-(diphenylmethyl)-3-(trimethylsilyl)-2-propenyl]-phosphat (**26g**): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Benzophenon in 10 ml THF. Ausb. 2.25 g (26%), rote Flüssigkeit, Ofentemp. $230^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.03$ (s; 9H, SiCH_3), 1.14 (dt, $J = 1.2/7.2$ Hz; 6H, CH_3), 3.6–4.0 (m; 4H, OCH_2), 6.59, 6.67 (je d, $J = 19.0$ Hz; je 1H, $\text{SiCH}=\text{CH}$), 7.33 (mc, 10H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.4$ (s; q, SiCH_3), 16.0 (d, $J = 7.3$ Hz; q, OCH_2CH_3), 63.7 (d, $J = 5.8$ Hz; t, OCH_2), 127.3, 127.8, 128.0, 130.5, 130.7, 130.8 (je s; Aromaten-C), 133.0, 136.5 (s bzw. d, $J = 1.5$ Hz; je d, $\text{SiCH}=\text{CH}$), 139.6 (d, $J = 1.6$ Hz; s, $=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 144.0 (d, $J = 9.7$ Hz; s, $\text{OC}=\text{}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PSi}$ (430.6) Ber. C 64.16 H 7.26 Gef. C 64.69 H 7.08

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-3-(trimethylsilyl)-1-butenylphosphonsäure-diethylester (**27a**) und (*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-1-methyl-3-(trimethylsilyl)-2-propenylphosphonsäure-diethylester (**28a**) entstehen als Regioisomerengemisch (50:50) bei der Umsetzung von **25A** mit Iodmethan, Bedingungen gemäß AAV 3. Ausb. 4.5 g (54%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 140°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05, 0.11 (je s; SiCH₃), 1.13 (d, *J* = 7.2 Hz; SiCHCH₃), 1.35 (t, breit, *J* = 7.5 Hz; OCH₂CH₃), 1.84 (d, *J* = 15.8 Hz; PCCH₃), 2.2–2.6 (m; SiCHCH₃), 3.9–4.4 (m; OCH₂), 6.20, 6.36 (je dd, *J* = 19.0/2.8 bzw. 19.0/2.6 Hz; SiCH=CH), 6.24 (ddd, *J* = 11.8/9.8/1.8 Hz; PC=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –3.3, –1.5 (je s, SiCH₃), 14.1 (s; SiCHCH₃), 16.2 (d, *J* = 7.5 Hz; OCH₂CH₃), 16.5 (d, *J* = 6.0 Hz; OCH₂CH₃), 20.4 (s; PCCH₃), 22.5 (d, *J* = 10.5 Hz; SiCHCH₃), 62.1 (d, *J* = 4.9 Hz; OCH₂), 62.4 (d, *J* = 4.6 Hz; OCH₂), 63.5 (d, *J* = 7.6 Hz; OCH₂), 64.1 (d, *J* = 6.2 Hz; OCH₂), 82.9 (dd, *J* = 171.5/8.5 Hz; PCCH₃), 123.7 (dd, *J* = 233.3/10.0 Hz; PC=), 133.5 (d, *J* = 8.7 Hz; SiCH=CH), 141.1 (dd, *J* = 27.5/5.1 Hz; PC=CH), 142.4 (s; SiCH=CH).

C₁₅H₃₄O₇P₂Si (416.5) Ber. C 43.26 H 8.23 Gef. C 43.76 H 8.26

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-3-(trimethylsilyl)-1-pentenylphosphonsäure-diethylester (**27b**) und (*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-1-[2-(trimethylsilyl)ethenyl]propylphosphonsäure-diethylester (**28b**) entstehen als Regioisomerengemisch (50:50) bei der Umsetzung von **25A** mit Iodethan, Bedingungen gemäß AAV 3. Ausb. 3.75 g (44%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 145°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06, 0.12 (je s; SiCH₃), 0.8–2.6 (mehrere m; CH₂CH₃, OCH₂CH₃, SiCH), 3.8–4.4 (m; OCH₂), 5.9–6.5 (mehrere m; SiCH=CH, P–C=CH).

C₁₆H₃₆O₇P₂Si (430.5) Ber. C 44.64 H 8.43 Gef. C 44.75 H 8.43

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-3-(trimethylsilyl)-1,5-hexadienylphosphonsäure-diethylester (**27c**) und (*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-1-[2-(trimethylsilyl)ethenyl]-3-butenylphosphonsäure-diethylester (**28c**) entstehen als Regioisomerengemisch (50:50) bei der Umsetzung von **25A** mit 3-Brom-1-propen, Bedingungen gemäß AAV 3. Ausb. 5.4 g (61%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 150°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06, 0.10 (je s; SiCH₃), 1.33 (t, breit, *J* = 7 Hz; OCH₂CH₃), 1.6–3.2 (mehrere m; SiCH, CH₂CH=), 3.9–4.4 (m; OCH₂), 4.8–6.6 (mehrere m; SiCH=CH, CH=CH₂).

C₁₇H₃₆O₇P₂Si (442.5) Ber. C 46.14 H 8.20 Gef. C 46.23 H 8.17

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1-propenylphosphonsäure-diethylester (**27d**): Darstellung aus **25** gemäß AAV 3, Elektrophil Trimethylchlorsilan. Ausb. 6.5 g (69%), gelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 180°C/0.001 Torr. – IR (zäh): 1625 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 (s; 18H, SiCH₃), 1.35 (t, breit, *J* = 7.5 Hz; 6H, CH₃), 1.37 (dt, *J* = 1.5/7.5 Hz; 6H, CH₃), 2.04 (d, *J* = 14.5 Hz; 1H, SiCH), 4.15, 4.22 (je dq, erscheint als sext, *J* = 7.5/7.5 Hz; 8H, OCH₂), 6.32 (ddd, *J* = 13.8/9.0/1.3 Hz; 1H, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0.2 (s; SiCH₃), 16.1 (d, *J* = 6.8 Hz; OCH₂CH₃), 16.3 (d, *J* = 6.6 Hz; OCH₂CH₃), 21.9 (d, *J* = 9.1 Hz; SiCH), 62.2 (d, *J* = 4.4 Hz; OCH₂), 64.2 (d, *J* = 6.0 Hz; OCH₂), 135.0 (dd, *J* = 230.3/10.0 Hz; PC=), 137.9 (dd, *J* = 29.2/5.1 Hz; CH=).

C₁₇H₄₀O₇P₂Si₂ (474.6) Ber. C 43.02 H 8.50 Gef. C 43.06 H 8.50

1-(Diethoxyphosphoryloxy)-2-methyl-1-propenylphosphonsäure-diethylester (**29**)¹²: Dargestellt durch Zutropfen von 57.5 g (250 mmol) 2-Bromisobutyrylbromid zu 83.1 g (500 mmol) Triethylphosphit bei 0°C, Erhitzen auf 120°C (3.5 h) und anschließende Destillation. Ausb. 82.8 g (96%), hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 165°C/0.01 Torr. – IR (flüssig): 1643 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42, 1.43 (je dt, *J* = 1/7.2 Hz; 12H, CH₃), 2.02 (dd, erscheint als t, *J* = 3.2/3.2 Hz; 3H, CH₃C=), 2.15 (dd, erscheint als t, *J* = 2.5/2.5 Hz; 3H, CH₃C=), 4.28, 4.36 (je

dq, $J = 8/7.2$ Hz; 8H, OCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.1$ (d, $J = 7.0$ Hz; CH₃), 16.3 (d, $J = 6.1$ Hz; CH₃), 19.8, 19.9, 20.5 (je s, =C(CH₃)₂, Signale nicht eindeutig zuzuordnen), 62.2 (d, $J = 5.0$ Hz; OCH₂), 64.2 (d, $J = 6.2$ Hz; OCH₂), 133.9 (dd, $J = 231.2/9.7$ Hz; PC=), 142.4 (dd, $J = 29.3/5.6$ Hz; CH₃C=).

C₁₂H₂₆O₇P₂ (344.3) Ber. C 41.86 H 7.61 Gef. C 41.58 H 7.58

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-2-methyl-1-butenylphosphonsäure-diethylester (30a) und 1-Diethoxyphosphoryloxy-1-methyl-2-methylenpropylphosphonsäure-diethylester (31a) entstehen als Regioisomerenmischung (27:73) bei der Umsetzung von 29A mit Iodmethan, Bedingungen gemäß AAV 3. Ausb. 4.3 g (60%), orangefarbene Flüssigkeit, Ofentemp. 140°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.10$ (t, 7.5 Hz; =CCH₂CH₃), 1.37 (t, breit, $J = 7.3$ Hz; OCH₂CH₃), 1.94 (d, breit, $J = 13.2$ Hz; PCCH₃), 2.02 (mc, verdeckt; CH₃C=), 2.34 (q, breit, $J = 7.5$ Hz; CH₂C=), 4.0–4.5 (m; OCH₂), 5.1–5.3 (m; H₂C=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.6$ (s; q, =CCH₂CH₃), 16.0, 16.1, 16.3, 16.6 (je s; q, OCH₂CH₃, Signale nicht eindeutig zuzuordnen), 20.4, 20.9 (je s; q, CH₃C= und PCCH₃), 26.4 (d, $J = 10.5$ Hz; t, CH₂C=), 62.1, 62.3, 63.4, 63.5, 63.8 (je s; t, OCH₂, Signale nicht eindeutig zuzuordnen), 84.2 (dd, $J = 171.7/7.9$ Hz; s, PC), 115.5 (d, $J = 9.4$ Hz; t, H₂C=), 133.4 (dd, $J = 232/9.3$ Hz; s, PC=), 143.1, (d, $J = 2.6$ Hz; s, C=CH₂), 146.9 (dd, $J = 27.3/5.9$ Hz; s, PC=C).

C₁₃H₂₈O₇P₂ (358.3) Ber. C 43.58 H 7.88 Gef. C 43.70 H 7.91

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1-propenylphosphonsäure-diethylester (30b): Darstellung aus 29 gemäß AAV 3, Elektrophil Trimethylchlorosilan. Ausb. 6.55 g (79%), farblose Flüssigkeit, Ofentemp. 160°C/0.01 Torr. – IR (flüssig): 1626 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.10$ (s; 9H, SiCH₃), 1.35, 1.36 (je dt, $J = 1/6.9$ Hz; 12H, CH₃), 1.99 (dd, erscheint als t, $J = 1.4/1.4$ Hz; 2H, CH₂C=), 2.06 (dd, erscheint als t, $J = 3.0/3.0$ Hz; 3H, CH₃C=), 4.14, 4.20 (dq, $J = 8/7$ Hz; 8H, OCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.7$ (s; q, SiCH₃), 16.2 (d, $J = 7.0$ Hz; q, OCH₂CH₃), 16.3 (d, $J = 6.6$ Hz; q, OCH₂CH₃), 20.2 (s; q, CH₃C=), 26.4 (d, $J = 10.5$ Hz; t, CH₂C=), 61.9 (d, $J = 4.7$ Hz; t, OCH₂), 64.0 (d, $J = 5.9$ Hz; t, OCH₂), 131.3 (dd, $J = 232.7/9.4$ Hz; s, PC=), 145.3 (dd, $J = 29.7/5.5$ Hz; s, PC=C).

C₁₅H₃₄O₇P₂Si (416.5) Ber. C 43.26 H 8.23 Gef. C 43.30 H 8.19

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryloxy)-2-methyl-[3-D]-1-propenylphosphonsäure-diethylester (30c) und 1-(Diethoxyphosphoryloxy)-2-methylen[1-D]propylphosphonsäure-diethylester (31c) entstehen als Regioisomerenmischung (12:88) bei der Umsetzung von 29A mit D₂O (gelöst in 6 ml THF), Bedingungen gemäß AAV 3. Ausb. 4.7 g (68%), farblose Flüssigkeit, Ofentemp. 130°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35, 1.37$ (je t, breit, $J = 7$ Hz; OCH₂CH₃), 1.8–2.0 (m; CH₃C=CH₂), 2.10 (dd, erscheint als t, $J = 3.0/3.0$ Hz; CH₂DC=), 3.9–4.4 (m; OCH₂), 5.1–5.3 (m; H₂C=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.1$ (d, $J = 7.0$ Hz; q, OCH₂CH₃), 16.5 (d, $J = 6.3$ Hz; q, OCH₂CH₃), 19.2 (s; q, CH₃C=CH₂), 24.6 (d, $J = 1.8$ Hz; q, PC=CCH₃), 62.9, 63.1, 63.3, 63.4, 63.8, 63.9, 64.1, 64.2 (je s; t, OCH₂, Signale nicht eindeutig zuzuordnen), 116.2 (d, $J = 11.0$ Hz; t, H₂C=), 139.0 (d, $J = 2.6$ Hz; s; C=CH₂).

C₁₂H₂₅DO₇P₂ (345.3) Ber. C 41.74 H 7.61 Gef. C 41.71 H 7.62

(*E*)-Diethyl-(1-isopropenyl-1-butenyl)-phosphat (32): Darstellung aus 29 gemäß AAV 3, Elektrophil Propionaldehyd. Ausb. 1.6 g (32%) verunreinigt, hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 110°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.04$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H, CH₃-4), 1.39 (dt, $J = 1.1/7.2$ Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.92 (mc; 3H, CH₃C=), 2.20 (ddq, $J = 2/7/7$ Hz; 2H, CH₂C=), 4.0–4.4 (m; 4H, OCH₂), 5.1–5.3 (m; 2H, H₂C=), 5.55 (dt, $J = 2.2/7$ Hz; 1H, CH=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.8$ (s; q, C-4), 16.2 (d, $J = 6.6$ Hz; q, OCH₂CH₃), 20.7 (s; q, CH₃C=), 21.0 (s; t, CH₂C=), 63.4, 63.7, 63.9, 64.3 (je s; t, OCH₂, Signale nicht eindeutig zuzuordnen), 117.8 (s; t, H₂C=), 118.2 (d, $J = 4.9$ Hz; d, CH=), 137.8 (d, $J = 4.1$ Hz; s, CH₃C=), 147.7 (d,

$J = 8.7$ Hz; s, OC=), zahlreiche kleinere Signale stammen von nicht identifizierten Nebenprodukten.

1-(Diethoxyphosphoryloxy)-3-(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)methyl]-1-propenylphosphonsäure-diethylester (33): Darstellung aus 4.45 g (10.7 mmol) **30b**, Elektrophil Trimethylchlorosilan, Bedingungen analog AAV 3. Ausb. 3.9 g (75%) farblose Flüssigkeit, Ofentemp. 150 °C/0.001 Torr. – IR (flüssig): 1603 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.11, 0.14$ (je s; 18H, SiCH_3), 1.37 (t, breit, $J = 7.5$ Hz; 12H, CH_3), 1.8–2.1 (m; 2H, SiCH_2), 2.1–2.3 (m; 2H, SiCH_2), 4.0–4.4 (m; 8H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.3$ (s; q, SiCH_3), 16.5 (d, $J = 6.8$ Hz; q, OCH_2CH_3), 16.7 (d, $J = 6.0$ Hz; q, OCH_2CH_3), 24.8 (d, $J = 6.8$ Hz; t, SiCH_2), 26.8 (d, $J = 10.6$ Hz; t, SiCH_2), 62.1 (d, $J = 5.3$ Hz; t, OCH_2), 64.2 (d, $J = 6.0$ Hz; t, OCH_2), 128.2 (dd, $J = 239.6/9.4$ Hz; s, PC=), 150.8 (dd, $J = 31.2/5.4$ Hz; s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{P}_2\text{Si}_2$ (488.7) Ber. C 44.24 H 8.66 Gef. C 44.15 H 8.62

(E)-4-(Trimethylsilyl)-3-buten-2-on (36a): Darstellung gemäß AAV 4 aus 5.57 g (20 mmol) **26a**. Ausb. 1.96 g (69%), farblose Flüssigkeit. – IR (flüssig): 1700, 1680 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.20$ ppm (s; 9H, SiCH_3), 2.20 (s; 3H, CH_3), 6.40, 6.94 (je d, $J = 19.0$ Hz; 2H, CH=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.8$ (q, SiCH_3), 26.1 (q, CH_3), 143.2, 146.8 (je d, CH=CH), 197.5 (s, C=O).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OSi}$ (142.3) Ber. C 59.10 H 9.92 Gef. C 59.30 H 9.94

(E)-1-(Trimethylsilyl)-1-penten-3-on (36b): Darstellung gemäß AAV 4 aus 5.85 g (20 mmol) **26b**. Ausb. 1.32 g (42%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 75 °C/15 Torr. – IR (flüssig): 1696, 1680 (C=O), 1587 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (s; 9H, SiCH_3), 1.07 (t, $J = 7.4$ Hz; 3H, CH_3), 2.62 (q, $J = 7.4$ Hz; 2H, CH_2), 6.57, 7.08 (je d, $J = 19.2$ Hz; 2H, CH=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.8$ (SiCH_3), 8.0 (CH_3), 32.6 (CH_2), 142.3, 145.5 (CH=CH), 199.8 (C=O).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OSi}$ (156.3) Ber. C 61.48 H 10.32 Gef. C 60.91 H 10.19

(E)-1-(Trimethylsilyl)-1-hexen-3-on (36c): Darstellung gemäß AAV 4 aus **26c**. Ausb. 3.3 g (64%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 91–94 °C/16 Torr. – IR (flüssig): 1696, 1680 (C=O), 1592 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.13$ (s; 9H, SiCH_3), 0.90 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.60 (tq, erscheint als sext, $J = 7/7$ Hz; 2H, 5-H), 2.54 (t, $J = 7$ Hz; 2H, 4-H), 6.48, 7.04 (je d, $J = 19$ Hz; 2H, CH=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.8$ (q, SiCH_3), 13.8 (q, CH_3), 17.6 (t, C-5), 41.4 (t, C-4), 142.5, 145.8 (d, CH=CH), 199.9 (s, C=O).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OSi}$ (170.3) Ber. C 63.46 H 10.65 Gef. C 63.29 H 10.66

(E)-5-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1-hexen-3-on (36d): Darstellung gemäß AAV 4 aus **26d**. Ausb. 3.95 g (71%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 95–98 °C/16 Torr. – IR (flüssig): 1693, 1675 (C=O), 1592 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (s; 9H, SiCH_3), 0.92 (d, $J = 7$ Hz; 6H, CH_3), 2.18 (t sept, erscheint als sept, $J = 7/7$ Hz; 1H, 5-H), 2.45 (d, $J = 7$ Hz; 2H, 4-H), 6.52, 7.08 (je d, $J = 19$ Hz; 2H, CH=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.8$ (q, SiCH_3), 22.7 (q, CH_3), 24.8 (d, C-5), 48.4 (t, C-4), 142.9, 145.4 (d, CH=CH), 198.9 (s, C=O).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (184.4) Ber. C 65.15 H 10.93 Gef. C 65.05 H 10.91

(E)-1-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-3-buten-2-on (36e): Darstellung aus **26e** gemäß AAV 4, Ausb. 1.1–2.2 g (17–33%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 163 °C/18 Torr. – IR (flüssig): 1690, 1670 (C=O), 1585 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s; 9H, SiCH_3), 3.94 (s; 2H, 1-H), 6.58, 7.19 (je d, $J = 19$ Hz; 2H, CH=CH), 6.9–7.6 (m; 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.9$ (SiCH_3), 46.7 (C-1), 126.8, 128.6, 129.5, 134.4 (Ph), 141.5, 147.6 (CH=CH), 196.9 (C=O).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (218.4) Ber. C 71.50 H 8.31 Gef. C 71.82 H 8.20

(*E*)-4-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-1-penten-3-on (**36f**): Darstellung aus **26f** gemäß AAV 4. Ausb. 3.4 g (49%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 148°C/16 Torr. – IR (flüssig): 1692, 1672 (C=O), 1584 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05 (s; 9H, SiCH₃), 1.36 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH₃), 3.89 (q, *J* = 7 Hz; 1H, 4-H), 6.36, 6.98 (je d, *J* = 19 Hz; 2H, CH=CH), 6.9–7.3 (m; 5H, Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.9 (q, SiCH₃), 17.9 (q, CH₃), 50.3 (d, C-4), 128.8, 129.8, 130.6 (d, C_o, C_m, C_p), 132.9 (s, C_i), 140.6, 146.5 (d, CH=CH), 198.6 (s, C=O).

C₁₄H₂₀OSi (232.4) Ber. C 72.36 H 8.67 Gef. C 73.03 H 8.70

(*E*)-4-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-1-buten-3-in (**37**) entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von **36e** aus **26e** gemäß AAV 4. Ausb. 1.6–2.6 g (27–43%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 140°C/15 Torr. – IR (flüssig): 2190 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 (s; 9H, SiCH₃), 6.22, 6.58 (je d, *J* = 19 Hz; 2H, CH=CH), 7.2–7.7 (m; 5H, Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.6 (SiCH₃), 88.9, 89.1 (C≡C), 123.1 (CH=), 128.1 (C_o, C_m, C_p), 131.4 (C_i), 145.6 (CH=). C₁₃H₁₆Si (200.4) Ber. C 77.93 H 8.05 Gef. C 77.28 H 7.98

(1*E*,3*E*)-1-(Trimethylsilyl)-1,3-hexadien (**38**): Darstellung gemäß AAV 5, Lithiumorganyl: *n*-Butyllithium in Hexan. Die Ausb. wurde gaschromatographisch mit *n*-Undecan als internem Standard bestimmt: Ausb. 43% bei 2.35 g Rohprodukt. Die Reinigung erfolgte über präparative GC. – IR (flüssig): 1648, 1581 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.16 (s; 9H, SiCH₃), 1.09 (t, *J* = 7.2 Hz; 3H, CH₃), 2.15 (dq, *J* = 6/7 Hz; 2H, CH₂), 5.70 (d, *J* = 19 Hz; 1H, 1-H), 5.75 (dt, *J* = 16/6 Hz; 1H, 4-H), 6.04 (dd, *J* = 16/9 Hz; 1H, 3-H), 6.51 (dd, *J* = 19/9 Hz; 1H, 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.2 (q, SiCH₃), 13.4 (q, CH₃), 25.5 (t, CH₂), 130.9, 132.6, 137.0, 144.6 (d, CH=).

C₉H₁₈Si (154.3) Ber. C 70.04 H 11.76 Gef. C 69.95 H 11.72

(1*E*,3*E*)-3-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien (**39**): Darstellung gemäß AAV 5, Lithiumorganyl: Methyllithium in Ether. Da Lösungsmittelreste destillativ nicht vollständig zu entfernen sind, wurde die Ausb. gaschromatographisch mit *n*-Nonan als innerem Standard bestimmt: Ausb. 26% bei 1.5 g Rohprodukt. Die Reinigung erfolgte über präparative GC. – IR (flüssig): 1632, 1582 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.08 (s; 9H, SiCH₃), 1.01 (t, *J* = 7.6 Hz; 3H, CH₃), 1.69 (s; 3H, 3-CH₃), 2.14 (dq, erscheint als quint, *J* = 7.6/7.6 Hz; 2H, CH₂), 5.49 (t, breit, *J* = 7.6 Hz; 1H, 4-H), 5.63, 6.43 (je d, *J* = 19.2 Hz; 2H, SiCH=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.7 (SiCH₃), 11.1 (CH₃), 13.4 (3-CH₃), 21.2 (CH₂), 124.0 (CH=), 134.6 (C-3), 134.8 (CH=), 148.6 (CH=).

C₁₀H₂₀Si (168.4) Ber. C 71.34 H 11.97 Gef. C 70.75 H 11.93

(*E*)-Diethyl-1-ethenyl-1-butenyl-phosphat (**40**): 1.53 g (5.0 mmol) **26c** werden mit 2 ml Trifluoressigsäure versetzt und 3.25 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gibt man 20 ml KOH-Lösung (10 Gew.-%) zu und extrahiert mit Ether (4 × 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml KOH-Lösung, dann mit 20 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Glasrohrföfen destilliert. Ausb. 0.75 g (64%), hellgelbe Flüssigkeit, Ofentemp. 80°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1601, 1591 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (t, *J* = 7.3 Hz; 3H, CHCH₂CH₃), 1.40 (dt, *J* = 1/6.8 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 2.16 (ddq, erscheint als dq, *J* = 1.5–2/7/7 Hz; 2H, CH₂C=), 4.16 (dq, *J* = 8.5/7.3 Hz; 4H, OCH₂), 5.17 (ddd, erscheint als dt, *J* = 11/1.5/1.5 Hz; 1H, H₂C=, H_E), 5.50 (ddt, *J* = 1.5/2.0/7.0 Hz; 1H, CH₂CH=), 5.53 (dd, *J* = 17.0/1.5 Hz; 1H, H₂C=, H_Z), 6.47 (ddd, *J* = 17.0/11.0/2.0 Hz; 1H, CH=CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.3 (s; q, CHCH₂CH₃), 16.2 (d, *J* = 6.7 Hz; q, OCH₂CH₃), 19.7 (s; t, CH₂C=), 64.2 (d, *J* = 6.0 Hz; t, OCH₂), 115.4 (s; t, H₂C=), 119.9 (d, *J* = 3.9 Hz; d, CH=), 126.8 (d, *J* = 5.2 Hz; d, CH=), 144.6 (d, *J* = 8.1 Hz; s, OC=).

C₁₀H₁₉O₄P (234.2) Ber. C 51.28 H 8.18 Gef. C 50.79 H 8.36

(*Z*)-[2-Brom-1-[2-brom-2-(trimethylsilyl)ethyliden]butyl]-diethyl-phosphat (**42**): Zu 1.53 g (5.0 mmol) **26c** in 10 ml CCl_4 wird bei 0°C die Lösung von 0.8 g (5 mmol) Brom in 10 ml CCl_4 getropft. Man rührt noch 1.5 h und zieht dann das Lösungsmittel zuerst im Rotationsverdampfer, dann im Ölpumpenvakuum (≈ 0.01 Torr) ab. Die Umsetzung erfolgt quantitativ. **42** fällt als Diastereomergemisch (76: 24) an, hellgelbe Flüssigkeit. – IR (flüssig): 1656 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.18$ (s; 9H, SiCH_3), 1.01, 1.04 (je t, $J = 7.5$ Hz; 3H, CHCH_2CH_3), 1.34 (dt, $J = 0.9/7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.99 (ddq, $J = \approx 2/7/\approx 7.5$ Hz; 2H, CCH_2), 4.0–4.4 (m; 4H, OCH_2), 4.30 (d, $J = 12.2$ Hz; 1H, SiCH), 4.56 (t, breit, $J = 7.0$ Hz; 1H, CHCH_2), 5.45 (dd, $J = 12.2/1.3$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{)$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.1$ (s; q, SiCH_3), 12.3 (s; q, CHCH_2CH_3), 16.2 (d, $J = 6.5$ Hz; q, OCH_2CH_3), 29.2, 29.7 (je s; t, CCH_2), 33.6, 34.1 (je s; d, CH_2CHC), 53.2, 53.6 (je s; d, CHSi), 64.8 (d, $J = 5.8$ Hz; t, OCH_2), 116.8 (d, $J = 6.3$ Hz; d, $\text{CH}=\text{)$, 117.2 (d, $J = 7.3$ Hz; d, $\text{CH}=\text{)$, 147.3 (d, $J = 8.6$ Hz; s, $\text{OC}=\text{)$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_4\text{PSi}$ (466.2) Ber. C 33.49 H 5.84 Gef. C 33.32 H 5.75

Umsetzungen von **26c** mit BF_3/Br_2 : In die Lösung von 3.06 g (10 mmol) **26c** in 40 ml CH_2Cl_2 leitet man bei -78°C 0.5 h einen kräftigen BF_3 -Gasstrom. Nun tropft man in 0.5 h die Lösung von 1.6 g (10 mmol) Brom in 20 ml CH_2Cl_2 zu, rührt noch 3 min und versetzt mit 60 ml schwefliger Säure. Man extrahiert mit CH_2Cl_2 (2×100 ml), wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (2×60 ml) und trocknet über Na_2SO_4 . Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt enthält stets 12–30 mol-% **42** neben **43**. Eine grobe Trennung gelingt durch Säulenchromatographie (60×2.5 cm, Kieselgel 60–200 μm , Ether/Pentan 1: 1). Die vollständige Trennung wird mittels präparativer HPLC (29×1.5 cm, Kieselgel 7 μm , CH_2Cl_2 /Ether 97: 3) erreicht.

(*Z*)-[2-Brom-1-(2,2-dibromethyliden)butyl]-diethyl-phosphat (**43**): Die maximale Ausbeute beträgt 1.75 g (37%), hellgelbe Flüssigkeit. – IR (flüssig): 1658 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H, CHCH_2CH_3), 1.42 (dt, $J = 1.4/7.2$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.8–2.2 (m; 2H, CCH_2), 4.0–4.4 (m; 4H, OCH_2), 4.64 (t, breit, $J = 7.3$ Hz; 1H, CHCH_2), 6.02 (dd, $J = 10.0/1.5$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{)$, 6.62 (d, $J = 10.0$ Hz; 1H, Br_2CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.1$ (s; q, CHCH_2CH_3), 16.1 (d, $J = 6.7$ Hz; q, OCH_2CH_3), 29.1 (s; t, CCH_2), 32.0 (d, $J = 1.5$ Hz; d, CH_2CH), 51.5 (s; d, Br_2CH), 65.3 (d, $J = 6.0$ Hz; t, OCH_2), 119.5 (d, $J = 6.4$ Hz; d, $\text{CH}=\text{)$, 145.6 (d, $J = 8.0$ Hz; s, $\text{OC}=\text{)$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{O}_4\text{P}$ (472.9) Ber. C 25.40 H 3.84 Gef. C 25.32 H 3.55

5-(Diethoxyphosphoryloxy)-3-(trimethylsilyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (**44**): In einem 100-ml-Kolben mit Schwanz- und Dreiwegehahn tropft man bei 0°C unter Argon zu 0.64 g (5.0 mmol) Tetracyanethylen in 5 ml THF die Lösung von 1.39 g (5.0 mmol) **26a** in 5 ml THF. Man rührt 16 h bei 0°C , entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak., nimmt mit 50 ml CCl_4 auf, wäscht mit 25 ml Wasser und extrahiert dieses mit 25 ml CCl_4 . Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels (Badtemp. 0°C , Ölpumpenvakuum ≈ 0.01 Torr) bleiben 1.25 g (58%) **43** zurück, das spektroskopisch rein ist. **43** ist thermisch sehr empfindlich. Eine befriedigende CH-Analyse konnte nicht erhalten werden. – IR (flüssig): 2350 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1678 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.38$ (s; 9H, SiCH_3), 1.36 (t, $J = 7$ Hz; 6H, CH_3), 2.60 (mc; 1H, 3-H), 3.26 (mc; 2H, 6-H), 4.16 (mc; 4H, OCH_2), 5.66 (mc; 1H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.5$ (s; q, SiCH_3), 16.1 (d, $J = 6.4$ Hz; q, CH_3), 30.6 (s; d, C-3), 33.6 (d; $J = 3.7$ Hz; C-6), 40.3, 40.4 (je s; s, C-1, -2), 65.1 (d, $J = 6.0$ Hz; t, OCH_2), 109.0, 110.3, 110.9, 111.9 (je s; s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 138.6 (d, $J = 8.3$ Hz; s, $\text{OC}=\text{)$.

- 1) *W. Farnung*, Dissertation, Univ. Gießen 1979.
- 2) *H. Simon*, Dissertation, Univ. Gießen 1982.
- 3) *H. Ahlbrecht* und *W. Farnung*, Chem. Ber. **117**, 1 (1984).
- 4) *D. A. Evans*, *J. M. Takacs* und *K. M. Hurst*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 371 (1979).
- 5) *T. Hata*, *M. Nakajima* und *M. Sekine*, Tetrahedron Lett. **1979**, 2047; *M. Sekine*, *M. Nakajima*, *A. Kume*, *A. Hashizume* und *T. Hata*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 224 (1982).
- 6) *H. Ahlbrecht*, *B. König* und *H. Simon*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1191.
- 7) *E. J. Corey* und *J. I. Shulman*, J. Org. Chem. **35**, 777 (1970); *M. Green*, J. Chem. Soc. **1963**, 1324; *P. Coutrot*, *C. Laurencu*, *J. Petrova* und *P. Savignac*, Synthesis **1976**, 107; *M. Mikolajczyk*, *S. Grzejszczak*, *W. Midura* und *A. Zatorski*, ebenda **1975**, 278.
- 8) Die $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung in homologen Vinylphosphonaten ist bei *trans*-Anordnung von Phosphor und Kohlenstoff mit $\approx 10-15$ Hz deutlich größer als bei *cis*-Anordnung mit $\approx 0-4$ Hz, s. auch Lit.³⁾
- 9) *M. Mikolajczyk*, *S. Grzejszczak* und *K. Korbacz*, Tetrahedron Lett. **22**, 3097 (1981).
- 10) *S. F. Martin* und *P. J. Garrison*, Synthesis **1982**, 394.
- 11) *M. L. Petrov* und *A. A. Petrov*, Zh. Obshch. Khim. **42**, 1863 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 29931a (1973)].
- 12) *F. W. Lichtenthaler*, Chem. Rev. **61**, 607 (1961).
- 13) *C. B. C. Boyce*, *S. B. Webb*, *L. Phillins* und *P. A. Worthington*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2881.
- 14) *I. J. Borowitz*, *K. C. Yee* und *R. K. Crouch*, J. Org. Chem. **38**, 1713 (1973).
- 15) Die Bezeichnungen „*exo*“ und „*endo*“ beziehen sich auf die Phosphatgruppe.
- 16) *S. Y. Attia*, *J. P. Berry*, *K. M. Koshy*, *Y. K. Leung*, *E. P. Lyznicki jr.*, *V. J. Nowlan*, *K. Oyana* und *T. T. Tidwell*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3401 (1977).
- 17) *J. P. Pillot*, *S. Dunogues* und *R. Calas*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2143.
- 18) *I. Fleming* und *D. A. Perry*, Tetrahedron **37**, 4027 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 19) *I. J. Borowitz*, *E. W. R. Casper*, *R. K. Crouch* und *K. C. Yee*, J. Org. Chem. **37**, 3873 (1972).
- 20) *S. C. Welch* und *M. E. Walters*, J. Org. Chem. **43**, 2715 und 4797 (1978).
- 21) *T. H. Chan* und *I. Fleming*, Synthesis **1979**, 761.
- 22) *F. Kienzle* und *P. Rosen*, Helv. Chim. Acta **62**, 442 (1979).
- 23) *I. Fleming* und *A. Percival*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 681.
- 24) *M. E. Jung* und *B. Gaede*, Tetrahedron **35**, 621 (1979).
- 25) *R. B. Garland*, *J. R. Palmer*, *J. A. Schultz*, *P. B. Sollinan* und *R. Pappo*, Tetrahedron Lett. **1978**, 3669.
- 26) *U. Schöllkopf* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XIII/1, S. 22, Thieme, Stuttgart 1970.
- 27) *K. Sasse* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XII/1, S. 476, Thieme, Stuttgart 1963.

[337/83]