

## Valenzisomerie von 2,4-Dienonen und 2*H*-Pyranen mit Dialkoxyphosphinyl-Substituenten. – Erste Synthese von 2*H*-Pyran-4-ylphosphonsäure-dialkylestern

Elisabeth Öhler und Erich Zbiral\*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien,  
Währingerstr. 38, A-1090 Wien, Österreich

Eingegangen am 9. August 1984

(1-Oxo-2-alkenyl)phosphonsäureester **1** reagieren mit (2-Oxoalkyliden)triphenylphosphoranen **2** stereoselektiv zu den 2-(*E*)-Dienonen **3** mit *cis*-Anordnung von CO und  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung. In Abhängigkeit von den Substituenten werden dabei meist die valenzisomeren 2*H*-Pyran-4-ylphosphonate **4** isoliert, die in einigen Fällen von den isomeren Dienonen **5** mit isolierter Carbonylgruppe begleitet werden. Die Strukturklärung der Verbindungen **3**, **4** und **5** erfolgte an Hand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

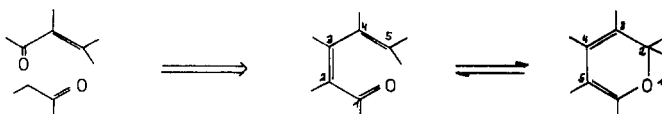
### Valence Isomerism between 2,4-Dienones and 2*H*-Pyrans with Dialkoxyphosphinyl Substituents. – First Synthesis of Dialkyl 2*H*-Pyran-4-ylphosphonates

Dialkyl (1-oxo-2-alkenyl)phosphonates **1** react with (2-oxoalkylidene)triphenylphosphoranes **2** to yield stereoselectively the 2-(*E*)-dienones **3** with *cis*-arrangement of CO and  $\gamma,\delta$ -double bond. Depending on steric and electronic interactions of the substituents, usually the valence isomeric dialkyl 2*H*-pyran-4-ylphosphonates **4** are isolated, occasionally together with the non-conjugated isomeric dienones **5**. The structures of compounds **3**, **4** and **5** are assigned from their  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

Die Valenzisomerie zwischen 2*H*-Pyranen und konjugierten Dienonen mit *cis*-Anordnung von Carbonyl und  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung ist ein altbekanntes Phänomen. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die Lage des jeweiligen Gleichgewichts weitgehend von sterischen und elektronischen Einflüssen der Substituenten abhängt<sup>1)</sup>.

Besonders leicht erfolgt die Cyclisierung zum 2*H*-Pyran, wenn dabei ein kondensiertes Ringsystem entsteht<sup>1,2)</sup>. Ferner verschieben sterisch anspruchsvolle Substituenten, die eine koplanare Konformation des Dienonsystems verhindern, das Gleichgewicht zugunsten des 2*H*-Pyrans<sup>1)</sup>. Auch elektronenanziehende, konjugationsfähige Reste am C-5 und/oder am C-3 des Pyrans stabilisieren die cyclische Form, während durch analoge Substituenten an den Positionen 1 und /oder 5 des Dienons das verlängerte konjugierte  $\pi$ -System des ring-offenen Valenzisomeren begünstigt wird<sup>1)</sup>.

Schema 1



Nur Dienone mit *cis*-Anordnung von Carbonylgruppe und  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung sind zu einer thermischen Valenzisomerisierung zum 2*H*-Pyran befähigt. Das muß beim Aufbau des

Dienonsystems durch C—C-Verknüpfung zwischen C-2 und C-3, wie er in Schema 1 angedeutet ist, berücksichtigt werden, wenn ein Ringschluß zu 2*H*-Pyranen angestrebt wird. Häufig wurde dies durch Kondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen bzw. Derivaten davon erreicht<sup>3)</sup>. Dann trägt das C-2 des Dienons eine zweite Carbonylgruppe, so daß in jedem Fall eine Cyclisierung zum Pyran eintreten kann. Ansonsten sind diese sterischen Anforderungen gar nicht so leicht zu verwirklichen.

In der vorliegenden Arbeit soll über den stereoselektiven Aufbau von bisher unbekanntem Dienonsystemen **3** mit einem Dialkoxyphosphinyl-Substituenten am C-3 berichtet werden. Die 2-(*E*)-Konfiguration in diesen Verbindungen bedingt automatisch die *cis*-Anordnung von Carbonyl und der zweiten Doppelbindung im Molekül. Daher ermöglichen Verbindungen des Typs **3** das Studium der Valenzisomerisierung zu den ebenfalls noch nicht beschriebenen 2*H*-Pyranen **4** unter dem Einfluß eines Phosphonatrestes.

Die Synthese der 2-(*E*)-Dienone **3** wurde, wie dem nachfolgenden Schema 2 zu entnehmen ist, durch Wittig-Reaktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Acylphosphonate **1** mit (2-Oxoalkylden)triphenylphosphoranen **2** erreicht.

Acylphosphonate sind in jüngster Zeit mehrfach zur Synthese von Vinylphosphonsäureestern herangezogen worden<sup>4–6)</sup>. Dabei wurde beobachtet, daß die Olefinierung mit Phosphor-Yliden mit hoher Stereoselektivität zu (*E*)-Vinylphosphonaten mit *trans*-Stellung von Phosphonatrest und dem Substituenten an C-2 führt<sup>5,6)</sup>, während bei Anwendung der Wittig-Horner-Variante, also mit Alkali-Salzen entsprechender Phosphonsäureester, bevorzugt die *Z*-Isomeren gebildet werden<sup>5)</sup>.

So erhält man bei der Umsetzung von Acylphosphonaten mit (2-Oxoalkylden)triphenylphosphoranen **2** ausschließlich  $\alpha$ -substituierte [(*E*)-3-Oxo-1-alkenyl]-phosphonsäureester<sup>6)</sup>, die wertvolle Synthone zum Aufbau heterocyclischer Systeme mit<sup>7–9)</sup> oder ohne<sup>10,11)</sup> Phosphonatrest darstellen.

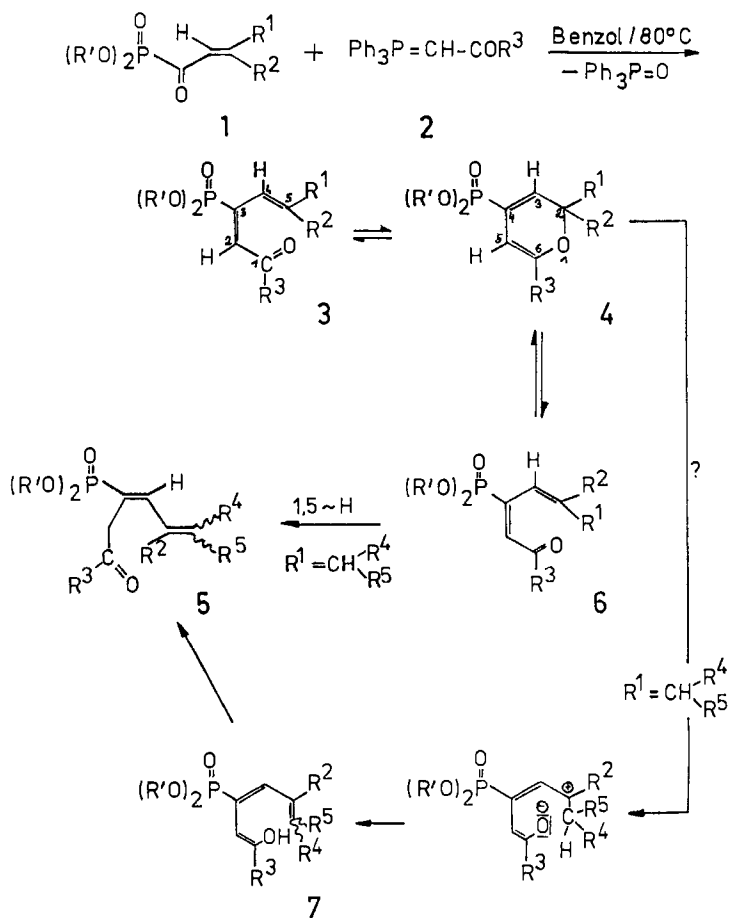
Auch wenn man zur Wittig-Olefinierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Acylphosphonate **1** einsetzt, wird die Carbonylgruppe der Verbindungen **2** ausschließlich in *trans*-Stellung zum Phosphonatrest dirigiert. Aus diesen Umsetzungen resultieren jedoch, wie aus Schema 2 und Tab. 1 hervorgeht, in Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten anstelle der primär gebildeten Dienone **3** meist die valenzisomeren 2*H*-Pyran-4-ylphosphonsäureester **4**, die in einigen Fällen von den nicht konjugierten 3,5-Hexadienonen **5** begleitet sind.

Bisher sind unseres Wissens noch keine 2*H*-Pyran-ylphosphonate in der Literatur beschrieben worden. Jedoch sind verschiedentlich 4*H*-Pyran-4-ylphosphonsäureester<sup>12)</sup> oder analoge kondensierte Heterocyclensysteme<sup>13,14)</sup> durch Umsetzung von Pyryliumsalzen mit Trialkylphosphit/NaI oder mit Natrium-dialkylphosphit hergestellt worden.

Die bisher erzielten Resultate bzw. die Verteilung der aus Schema 2 ersichtlichen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von den Substituenten ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei Verwendung des Phosphonats **1d** ( $R^1 = \text{Ph}$ ) liegt das Gleichgewicht infolge der erweiterten Konjugation erwartungsgemäß<sup>1,15)</sup> völlig auf Seiten der ringoffenen Valenzisomeren **3f** ( $R^3 = \text{Me}$ ) bzw. **3g** ( $R^3 = \text{Ph}$ ). Bei allen anderen

Schema 2



1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>'</sup>	2	R <sup>3</sup>	3,4	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>'</sup>	5	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>'</sup>
a	Me	H	Et	a	Me	a	Me	H	Me	Et	a	H	Me	H	H	Et
b	Me	Me	Et	b	Et	b	Me	H	Et	Et	b	H	Et	H	H	Et
c	iPr	H	iPr	c	Ph	c	Me	H	Ph	Et	e	H	Me	Me	Me	iPr
d	Ph	H	Et			d	Me	Me	Me	Et						
						e	iPr	H	Me	iPr						
						f	Ph	H	Me	Et						
						g	Ph	H	Ph	Et						

Umsetzungen konnten keine Dienone 3 nachgewiesen werden. Unter dem sterischen und möglicherweise auch elektronischen Einfluß der Phosphonatgruppierung wird das Gleichgewicht offenbar völlig zugunsten der 2H-Pyranen 4 verschoben. Neben diesen wurden in einigen Fällen jedoch auch die isomeren 3,5-Hexadienone 5 mit isolierter Carbonylgruppe erhalten.

Das Auftreten von nicht konjugierten Systemen wurde auch bei der thermischen Isomerisierung von 2,4,6-Triaryl-2-benzyl-2*H*-pyranen registriert<sup>16,17</sup>). Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch [(*E*)-3-Oxo-1-alkenyl]phosphonsäureester (RO)<sub>2</sub>P(O)–C(CHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)=CH–COR<sup>3</sup>, die stets von mehr oder weniger großen Anteilen der Isomeren mit R<sup>3</sup>CO–CH<sub>2</sub>-Gruppierung begleitet werden<sup>6</sup>).

Die Bildung der Verbindungen **5** kann nur bei Verwendung von Phosphonaten **1** eintreten, die über einen geeigneten Wasserstoff an R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> verfügen (R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> = CHR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>). Sie läßt sich entweder über eine heterolytische Spaltung

Tab. 1. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von (1-Oxo-2-alkenyl)phosphonaten **1** mit (2-Oxoalkylyden)triphenylphosphoranen **2** (Benzol, 80°C)

<b>1</b>	<b>2</b>	Reak.- Zeit (h)	Ph <sub>3</sub> P=O (%)	<b>3</b> (%)	<b>4</b> (%)	<b>5</b> (%)
<b>a</b>	<b>a</b>	20	80	<b>a</b> —	<b>a</b> 47	<b>a</b> 29
<b>a</b>	<b>b</b>	6	94	<b>b</b> —	<b>b</b> 55	<b>b</b> 22
<b>a</b>	<b>c</b>	13	86	<b>c</b> —	<b>c</b> 79	<b>c</b> —
<b>b</b>	<b>a</b>	11	83	<b>d</b> —	<b>d</b> 75	<b>d</b> —
<b>c</b>	<b>a</b>	20	70	<b>e</b> —	<b>e</b> —	<b>e</b> 46
<b>d</b>	<b>a</b>	5.5	85	<b>f</b> 81	<b>f</b> —	<b>f</b> —
<b>d</b>	<b>c</b>	11	85	<b>g</b> 76	<b>g</b> —	<b>g</b> —

der Etherbindung im Pyran **4** mit nachfolgender Ausbildung der Enolform **7** oder aber über eine 1,5-sigmatrope H-Verschiebung erklären<sup>16</sup>). Letztere könnte jedoch, wie aus Schema 2 hervorgeht, bei den bisher gefundenen Vertretern **5a**, **5b** und **5e** nur über die Dienone **6** mit *Z*-Geometrie an der  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung erfolgen, während für die Olefinierung die ungesättigten Acylphosphonate **1a** bzw. **1c** mit *E*-Konfiguration eingesetzt wurden. Eine dazu erforderliche Isomerisierung an der  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung in **3**, die auf der Möglichkeit zur Bildung des valenzisomeren 2*H*-Pyrans **4** und dessen Öffnung zum isomeren Dienon **6** beruht, ist bei ähnlichen Systemen schon öfters beobachtet worden<sup>17</sup>).

Bei Umsetzung des Isopropylacrylsäure-Derivats **1c** (R<sup>1</sup> = *i*Pr) mit **2a** wurde ausschließlich das aus der eben erwähnten H-Verschiebung resultierende Dienon **5e** isoliert. Bei Verwendung des Dimethylacrylsäuresystems **1b** (R<sup>1</sup> = Me) oder bei der Olefinierung von **1a** mit (Benzoylmethylen)triphenylphosphoran (**2c**) wurden hingegen nur die 2*H*-Pyrane **4d** bzw. **4c** gebildet, während bei der Reaktion von **1a** mit **2a** bzw. **2b** neben den Cyclisierungsprodukten **4a** bzw. **4b** auch die ringoffenen Umlagerungsprodukte **5a** und **5b** isoliert wurden.

**<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen 3, 4 und 5**

Die Struktur der Verbindungen 3–5 wurde in erster Linie aus den kernresonanzspektroskopischen Daten abgeleitet, die im folgenden abgehandelt und in Tab. 2–7 zusammengefaßt werden. (Die Bezeichnung der C-Atome für die Verbindungen 3 und 5 wurde in den Tabellen im Interesse der größeren Übersichtlichkeit auf das jeweilige Dienon-System bezogen und stimmt nicht mit der im experimentellen Teil verwendeten korrekten Nomenklatur überein.)

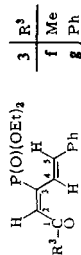
**Dienone 3f und 3g:** Die Struktur von 3f und 3g läßt sich aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ableiten: Bei beiden Verbindungen findet man CO-Signale als Dubletts bei 198.20 (3f) bzw. 190.92 ppm (3g) mit einem <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> von ca. 21 Hz. Mit der Präsenz der CO-Signale kann die Pyranstruktur 4, aus der Größe der PC-Kopplung das Vorliegen von Verbindungen des Typs 5 mit isoliertem Carbonyl ausgeschlossen werden. Aus der Größe der vicinalen PC-Kopplung ergibt sich auch die *trans*-Anordnung von Phosphor und Acylrest<sup>18)</sup> und somit die Geometrie der neu geknüpften Doppelbindung. (Bei [(*E*)-1-Methyl-3-oxo-1-butenyl]-phosphonsäure-diethylester erscheint das CO-Signal vergleichsweise bei  $\delta = 198.40$  mit <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 24.0 Hz<sup>6)</sup>). Die relative Anordnung von Phosphonatrest und Carbonyl ergibt sich bei 3f auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Das 2-H erscheint als Dublett bei  $\delta = 7.02$  mit <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 22.9 Hz, woraus seine *cis*-Anordnung zum Phosphor abgeleitet werden kann<sup>19)</sup>. Die *trans*-Konfiguration an der  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung von 3f zeigt sich an den Signalen der beiden übrigen Vinylprotonen (4-H, dd bei  $\delta = 8.10$ , 5-H, d bei  $\delta = 7.44$ , <sup>3</sup>J<sub>4,P</sub> = 33.2, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 16.6 Hz). Im übrigen zeigen auch die IR-Spektren von 3f und 3g (3f: C=O bei 1690, C=C bei 1615, 1580 und 1560 cm<sup>-1</sup>, 3g: C=O bei 1685, C=C bei 1610, 1575 und 1560 cm<sup>-1</sup>) gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten von (3*Z*,5*E*)-6-Phenyl-3,5-hexadien-2-on<sup>15)</sup> (C=O bei 1685, C=C bei 1615, 1581 und 1568 cm<sup>-1</sup>) und sprechen für die im Schema 2 angegebene Konfiguration der Dienone 3.

**2H-Pyran-4-ylphosphonsäure-dialkylester 4:** Die 2H-Pyranstruktur ist leicht aus den in Tab. 5 zusammengefaßten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erkennen: Man findet kein CO-Signal mehr, während das aus dem Carbonyl hervorgegangene C-6 der Verbindungen 4 um etwa 40 ppm zu höherem Feld verschoben bei  $\delta = 153$ –159 erscheint, mit einem deutlich kleineren <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> von ca. 12 Hz (gegenüber <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>  $\approx$  21 Hz bei den Dienonsystemen 3f und 3g).

Ebenso leicht zu erkennen ist das sp<sup>3</sup>-hybridisierte C-2 bei  $\delta = 71$ –76 mit <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 15–16 Hz. Das den Phosphonatrest tragende C-4-Signal, erkennbar an der großen PC-Kopplung von ca. 190 Hz, ist gegenüber den Dienonsystemen 3f und 3g um ca. 15 ppm zu höherem Feld verschoben. Sehr gute Übereinstimmung registriert man auch bei den durch den Phosphonatrest entschirmten C-3-Signalen ( $\delta = 129$ –133, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>  $\approx$  7 Hz) und der Verschiebung der C-5-Signale ( $\delta \approx 95$ , <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>  $\approx$  10 Hz).

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 2H-Pyrane 4a–c mit R<sup>2</sup> = H erscheint das 2-H als markantes 9-Liniensignal ( $\delta = 4.82$ –4.99, Linienabstand ca. 3 Hz), resultierend aus der Kopplung mit der geminalen Methylgruppe (*J*  $\approx$  7 Hz) einerseits, sowie mit dem 3-H und dem Phosphor (<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub>  $\approx$  <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>  $\approx$  3 Hz) andererseits. Das 3-H erscheint bei diesen Verbindungen als Dublett eines Dubletts bei  $\delta \approx 6$  (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 17.5–19.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 2.8–3.5 Hz). Das 5-H hingegen wird als Dublett bei 5.17–6.03 mit einer deutlich geringeren vicinalen Kopplung von nur ca. 8 Hz registriert.

**3,5-Hexadienonsysteme 5:** Die Verbindungen dieses Typs besitzen im IR-Spektrum die Bande eines isolierten Carbonyls bei 1725–1730 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum registriert man das CO-Signal bei ca. 203 ppm, erwartungsgemäß mit einer nur sehr kleinen (**5a**, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.5 Hz) oder gar keiner PC-Kopplung (**5e**) mehr. Das Vorliegen der dem Carbonyl benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe ergibt sich aus <sup>1</sup>H-NMR- (Dublett bei  $\delta = 3.37$ –3.52, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17.2–18.0 Hz) bzw. aus den *J*-modulierten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ( $\delta = 40$ –42, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>  $\approx$  10

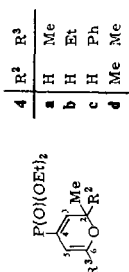
Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 2,4-Pentadienone **3f, g** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

3	R <sup>3</sup>	<sup>4</sup> J <sub>FC</sub>	CO	<sup>3</sup> J <sub>FC</sub>	C-2	<sup>2</sup> J <sub>FC</sub>	C-3	<sup>1</sup> J <sub>FC</sub>	C-4	<sup>2</sup> J <sub>FC</sub>	C-5	<sup>3</sup> J <sub>FC</sub>
<b>f</b>	32.15	2.1	198.20	21.3	134.91	7.4	139.36	163.8	121.92	6.3	140.53	4.4
<b>g</b>	—	—	190.92	21.0	134.12	8.2	140.39	165.5	122.27	7.2	139.87	4.4

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3f<sup>a)</sup>** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

CH <sub>3</sub>	2-H	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub>	4-H	<sup>3</sup> J <sub>4,5</sub>	<sup>3</sup> J <sub>4,P</sub>	5-H
2.37	7.02, d	22.9	8.10, dd	16.6	33.2	7.44, d

a) Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3g** sind die Signale der Vinylprotonen und der Aromatenwasserstoffe überlagert.

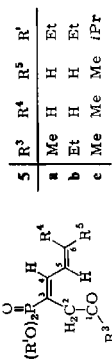
Tab. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 2H-Pyran-4-ylphosphonsäureester **4a-d** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

4	Me	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub>	R <sup>2</sup>	<sup>3</sup> J <sub>2,3</sub>	<sup>4</sup> J <sub>H,P</sub>	3-H	<sup>3</sup> J <sub>3,P</sub>	5-H	<sup>3</sup> J <sub>5,P</sub>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	1.43 d	6.6	4.83 m	3.3	3.3	5.97 dd	19.0	5.17 br.d	7.7	1.86 s
<b>b</b>	1.42 d	7.0	4.82 m	2.8	2.8	6.00 dd	17.5	5.20 br.d	7.8	1.09 t; 2.13 q
<b>c</b>	1.53 d	7.0	4.99 m	3.5	3.5	6.21 dd	18.5	6.03 d	8.2	7.37 (3H); 7.67 (2H)
<b>d</b>	1.38 s	—	1.38 s	—	—	5.91 d	19.5	5.12 br.d	7.9	1.82 s

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 2H-Pyran-4-ylphosphonsäureester **4a-d** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

4	C-2	$^3J_{\text{PC}}$	C-3	$^2J_{\text{PC}}$	C-4	$^1J_{\text{PC}}$	C-5	$^2J_{\text{PC}}$	C-6	$^3J_{\text{PC}}$	2-Me	$R^3$
<b>a</b>	71.41	15.7	128.85	7.3	125.43	189.5	96.15	9.5	154.69	12.6	19.57 s	19.57 s
<b>b</b>	71.32	15.7	129.45	7.1	125.06	189.2	94.56	9.8	159.63	11.8	19.34 s	11.15 (Me); 26.78 ( $\text{CH}_2$ )
<b>c</b>	71.72	15.4	131.10	6.9	125.82	189.3	97.89	10.0	153.32	12.3	19.20 s	a)
<b>d</b>	76.14	15.7	132.80	6.7	123.61	188.8	94.61	9.2	153.39	12.6	26.54 s	20.02 s

a) 125.30 (m-C), 128.35 (o-C), 129.28 (p-C), 133.93 (quartäres Aromaten-C).

 Tab. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 3,5-Hexadienone **5** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)


5	$\text{CH}_2$	$^3J_{\text{PH}}$	4-H	$^3J_{\text{PH}}$	$^3J_{4,5}$	5-H	$R^3$	$^3J_{5,6}$	$R^4$	$R^5$	$^3J_{5,6'}$
<b>a</b>	3.44 d	18.0	7.18 dd	23.1	11.5	6.50 m	2.23 s	18.2	5.66 br. d	5.55 br. d	10.4
<b>b</b>	3.52 d	17.2	7.18 dd	22.0	11.3	6.50 m	1.06 t; 2.55 q	17.3	5.63 br. d	5.55 br. d	9.3
<b>c</b>	3.37 d	17.3	7.41 dd	23.6	12.0	5.98 br. d	2.19 s	—	1.86 br. s	1.91 br. s	—

 Tab. 7.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 3,5-Hexadienone **5** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

5	CO	$^3J_{\text{PC}}$	C-2	$^2J_{\text{PC}}$	C-3	$^1J_{\text{PC}}$	C-4	$^2J_{\text{PC}}$	C-5	$^3J_{\text{PC}}$	C-6
<b>a</b>	202.81	2.5	42.08	9.5	123.75	183.7	145.25	10.5	131.77	22.2	125.21
<b>b</b>	a)	—	40.96	9.8	122.92	185.5	145.55	10.5	131.30	22.1	125.60
<b>c</b>	203.71 s	—	42.26	9.8	120.56	189.5	140.40	11.5	120.49	21.9	145.26

a) Das CO-Signal war unter den Aufnahmebedingungen nicht lokalisierbar.

H<sub>z</sub>). Das in *cis*-Anordnung zum Phosphor befindliche 4-H ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als dublettisiertes Dublett ( $\delta = 7.18-7.41$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 22.0-23.6$  Hz,  $^3J_{4,5} = 11.3-12.0$  Hz) zu erkennen, während die Vinylprotonen am C-5 bei den Verbindungen **5a** und **5b** erwartungsgemäß als komplexe Multipletts bei  $\delta = 6.5$  erscheinen.

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren registriert man ferner das Signal des in *trans*-Stellung zum Phosphonatrest befindlichen C-5 bei  $\delta = 120$  (**5e**) bzw. 131 (**5a** und **5b**) mit dem für eine vicinale *trans*-PC-Kopplung erwarteten großen Wert von  $^3J_{\text{PC}} \approx 22$  Hz<sup>18)</sup>. Die C-3-Signale, erkennbar an der großen PC-Kopplung von 184–189 Hz, findet man bei  $\delta = 120-124$ , während die C-4-Signale übereinstimmend bei  $\delta = 140-145$  ( $^2J_{\text{PC}} = 10.5-11.5$  Hz) erscheinen. Die Signale für das C-6 bei 125 (**5a** und **5b**) bzw. 145 ppm (**5e**, durch die beiden geminalen Methylgruppen nach tieferem Feld verschoben) weisen keine Kopplung mit dem Phosphor mehr auf.

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich ermöglichte diese Arbeit im Rahmen des Projekts Nr. 4009. — Wir danken Herrn Dr. W. Silhan für die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Robien für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und Fräulein S. Kotzinger für die experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

DC: Fertiglplatten (Merck), Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.25 mm. — SC: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0.063–0.2 mm. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 377. — <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WM 250, <sup>13</sup>C-Aufnahmen *J*-moduliert, Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben, CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS.

Die ungesättigten Acylphosphonsäureester **1** wurden durch *Arbusow*-Reaktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Säurechloride mit Trialkylphosphiten nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt (**1a** und **1b** nach Lit.<sup>20)</sup> in Analogie zu den dort beschriebenen Dimethylestern, **1c** nach Lit.<sup>21)</sup> und **1d** nach Lit.<sup>22)</sup>). Die (2-Oxoalkylden)triphenylphosphorane **2a** und **2c** wurden nach Lit.<sup>23)</sup>, **2b** nach Lit.<sup>24)</sup> gewonnen.

*Umsetzung der (1-Oxo-2-alkenyl)phosphonate 1 mit den Phosphoranen 2. — Darstellung der Verbindungen 3, 4 und 5*

*Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung von je 10.0 mmol **1** und **2** in 50 ml wasserfreiem Benzol wurde zum Sieden erhitzt, bis laut DC (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1, Detektion der Substanzen unter einer UV-Lampe und in einer Iodkammer) kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen war. Dann wurde i. Vak. eingedampft, Triphenylphosphanoxid mit Ether/Petrolether (40°C) weitgehend zur Kristallisation gebracht und abgetrennt. Der aus dem Filtrat verbleibende Rückstand wurde über zwei Stufensäulen mit je 150 g Kieselgel chromatographiert. Nach der SC-Trennung wurden die durchwegs als Öle anfallenden Verbindungen **3–5** 20–30 min bei 0.01 Torr und 30°C getrocknet und nach nochmaliger DC-Überprüfung unverzüglich spektroskopisch untersucht. Laufmittel für SC, *R<sub>F</sub>*-Werte und IR-Spektren sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren siehe Tab. 3–7. Die Verbrennungsanalysen der Verbindungen **3–5** ergaben übereinstimmend um 1.3–1.5% zu niedrige C-Werte, die auf eine deutliche Gewichtszunahme (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>?) während der Einwaage zurückzuführen sind. Auf die Wiedergabe der Analysen wurde daher verzichtet.

*Umsetzung von 1a mit 2a*

Nach 20 h wurde aufgearbeitet, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben. SC über 2 Stufensäulen mit je 150 g Kieselgel (Laufmittel Benzol/Aceton 2:1) lieferte nacheinander 1.15 g (47%) **4a** (*R<sub>F</sub>* = 0.54) und 710 mg (29%) **5a** (*R<sub>F</sub>* = 0.44).



(2,6-Dimethyl-2H-pyran-4-yl)phosphonsäure-diethylester (**4a**): IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1650 und 1595 (C=C), 1250 cm<sup>-1</sup> (P=O), kein CO. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P (246.3) Molmasse 246 (MS).

[(E)-1-(2-Oxopropyl)-1,3-butadienyl]phosphonsäure-diethylester (**5a**): IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1730 (C=O), 1635 und 1590 (C=C), 1250 cm<sup>-1</sup> (P=O).

#### Umsetzung von **1a** mit **2b**

Aufarbeitung nach 6 h, wie oben angegeben, lieferte bei der SC nacheinander 1.42 g (55%) **4b** ( $R_F = 0.56$ ) und 580 mg (22%) **5b** ( $R_F = 0.48$ ).

(6-Ethyl-2-methyl-2H-pyran-4-yl)phosphonsäure-diethylester (**4b**): IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1650 und 1590 (C=C), 1245 cm<sup>-1</sup> (P=O), kein CO.

[(E)-1-(2-Oxobutyl)-1,3-butadienyl]phosphonsäure-diethylester (**5b**): IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1725 (C=O), 1650 und 1595 (C=C), 1245 cm<sup>-1</sup> (P=O).

Umsetzung von **1a** mit **2c**: Darstellung von (2-Methyl-6-phenyl-2H-pyran-4-yl)phosphonsäure-diethylester (**4c**): Nach 13 h wurde aufgearbeitet, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben. Abschließende SC an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) lieferte 2.42 g (79%) **4c** ( $R_F = 0.57$ ). — IR: 1560 und 1495 (C=C), 1245 cm<sup>-1</sup> (P=O), kein CO.

Umsetzung von **1b** mit **2a**: Darstellung von (2,2,6-Trimethyl-2H-pyran-4-yl)phosphonsäure-diethylester (**4d**): Nach 11 h wurde nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Abschließende SC an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) lieferte 1.95 g (75%) **4d** ( $R_F = 0.59$ ). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1650 und 1590 (C=C), 1240 cm<sup>-1</sup> (P=O), kein CO.

Umsetzung von **1c** mit **2a**: Darstellung von [(E)-4-Methyl-1-(2-oxopropyl)-1,3-pentadienyl]phosphonsäure-diisopropylester (**5e**): Nach einer Reaktionszeit von 20 h wurde nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Abschließende SC an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) lieferte 1.39 g (46%) **5e** ( $R_F = 0.39$ ). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1720 und 1730 (C=O), 1640 und 1595 (C=C), 1245 cm<sup>-1</sup> (P=O).

Umsetzung von **1d** mit **2a**: {3-Oxo-1-[(E)-2-phenylethenyl]-(E)-1-butenyl}phosphonsäure-diethylester (**3f**): Nach 5.5 h wurde nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Abschließende SC an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) lieferte 2.48 g (81%) **3f** ( $R_F = 0.56$ ). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1690 (C=O), 1615, 1580 und 1560 (C=C), 1250 cm<sup>-1</sup> (P=O).

Umsetzung von **1d** mit **2c**: Darstellung von {3-Oxo-3-phenyl-1-[(E)-2-phenylethenyl]-(E)-1-propenyl}phosphonsäure-diethylester (**3g**): Nach 11 h wurde nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Abschließende SC an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) lieferte 2.80 g (76%) **3g** ( $R_F = 0.73$ ).

<sup>1)</sup> J. Kuthan, Adv. Heterocycl. Chem. **34**, 179, 249 (1983).

<sup>2)</sup> Ae. de Groot und B. J. M. Jansen, Tetrahedron Lett. **1975**, 3407.

<sup>3)</sup> Lit.<sup>1)</sup>, S. 182, und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> M. Kojima, M. Yamashita, H. Yoshida und T. Ogata, Synthesis **1979**, 141. — <sup>4b)</sup> M. Yamashita, M. Kojima, H. Yoshida, T. Ogata und S. Inokawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1625 (1980).

<sup>5)</sup> R. L. N. Harris und H. G. McFadden, Aust. J. Chem. **37**, 417 (1984).

<sup>6)</sup> E. Öhler, M. El-Badawi und E. Zbiral, Monatsh. Chem. **116**, 77 (1985).

<sup>7)</sup> E. Öhler, M. El-Badawi und E. Zbiral, Chem. Ber. **117**, 3034 (1984), und dort zitierte Literatur.

<sup>8)</sup> G. Penz und E. Zbiral, Monatsh. Chem. **113**, 1169 (1982).

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> G. Penz und E. Zbiral, Chem. Ber., im Druck. — <sup>9b)</sup> G. Penz und E. Zbiral, Monatsh. Chem., im Druck.

- 10) E. Öhler, M. El-Badawi und E. Zbiral, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5599 (1983).
- 11) E. Öhler, M. El-Badawi und E. Zbiral, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 12) *Lit.*<sup>1)</sup>, S. 202, und dort zitierte Literatur.
- 13) G. Doddi, S. Fornarini, G. Illuminati und F. Stegel, *J. Org. Chem.* **44**, 4496 (1979).
- 14) K. Ishikawa, K. Akiba und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2684 (1978).
- 15) A. F. Kluge und C. P. Lillya, *J. Org. Chem.* **36**, 1977 (1971).
- 16) <sup>16a)</sup> N. K. Cuong, F. Fournier und J.-J. Basselier, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1974**, 2117. —  
<sup>16b)</sup> F. Fournier, J. Berthelot, N. K. Cuong und J.-J. Basselier, *Tetrahedron* **35**, 2629 (1979).
- 17) P. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2365 (1972), und dort zitierte Literatur.
- 18) E. Öhler und E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **115**, 493 (1984).
- 19) G. Mavel in *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Bd. **5B**, S. 49 (E. F. Mooney, ed.), Academic Press, London 1973.
- 20) R. S. Marmor und D. Seyferth, *J. Org. Chem.* **36**, 128 (1971).
- 21) E. Öhler und E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **115**, 629 (1984).
- 22) W. Welter, A. Hartmann und M. Regitz, *Chem. Ber.* **111**, 3068 (1978).
- 23) F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **22**, 41 (1957).
- 24) W. Sucrow, B. Schubert, W. Richter und M. Slopianka, *Chem. Ber.* **104**, 3689 (1971).

[246/84]