

Synthese eines strukturell neuartigen Phosphaheterocyclus

Richard Neidlein^{*a}, William G. Dauben^b, Angelika S. Funhoff^{a,b} und Richard R. Ollmann, jr.^b

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Department of Chemistry, University of California^b,
Berkeley, CA 94 720, USA

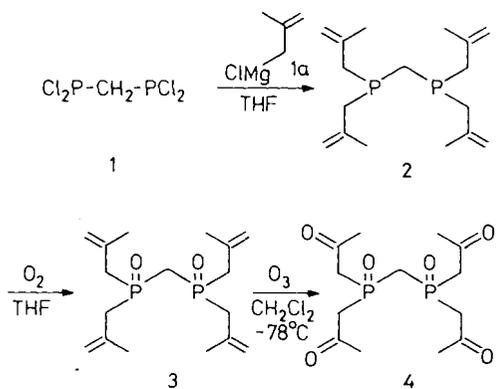
Eingegangen am 18. Mai 1988

Methylenbis(dichlorphosphan) (**1**) reagiert mit Methallylmagnesiumchlorid (**1a**) unter Grignardbedingungen zum Diphosphatetraolefin **2**, das nach Oxidation zum *P,P'*-Dioxid **3** in das Tetraketone **4** übergeführt werden konnte. Durch mehrfache Aldolreaktion entsteht aus **4** der neuartige Diphosphaheterocyclus **9b**.

Synthesis of a Novel Phosphaheterocycle

Methylenebis(dichlorophosphane) (**1**) reacts with methallylmagnesium chloride (**1a**) under Grignard conditions to give the diphosphatetraolefin **2**. This was oxidized to the *P,P'*-dioxide **3**. Multiple aldol reaction of tetraketone **4**, obtained from **3**, gave the novel diphosphaheterocycle **9b**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese von 1,3-Diphosphaheterocyclen und annulenoïden methanoverbrückten Diphosphaheterocyclen¹⁾ sollte die Einsatzmöglichkeit der Aldolreaktion als Schlüsselreaktion getestet werden. Als Grundbaustein zum Aufbau derartiger Ringverbindungen setzten wir Methylenbis(dichlorphosphan) (**1**)¹⁾ ein. In dieses sollten durch Substitutionsreaktionen geeignete Seitenketten eingeführt werden.



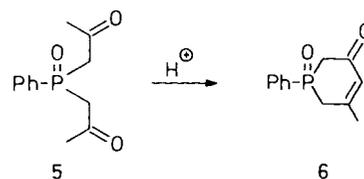
gereinigt werden konnte. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum deutete auf die Existenz von **2** hin, darüber hinaus konnten ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden, unterstützt durch ein CH-Korrelations- sowie ein NOESY-Spektrum. Mit Hilfe des zuletzt genannten Spektrums erfolgte die Zuordnung der olefinischen Protonen in **2**.

Die Oxidation von **2** und **3** kann auf verschiedene Weise erreicht werden, wobei allerdings die Ausbeuten sehr unterschiedlich sind. Die angenehmste, sicherste und kürzeste Methode (Eintopfverfahren) ist die Oxidation von **2** zu **3** mit Luftsauerstoff, wobei Ausbeuteverluste gegenüber der Oxidation mit Wasserstoffperoxid hinzunehmen sind (Ausbeute ca. 40%). **3** konnte nach Umkristallisation aus Petrolether vollständig charakterisiert werden und ist offensichtlich unbegrenzt stabil. Es wurde bei tiefer Temperatur ozonisiert, das entstandene Ozonid mit Dimethylsulfid gespalten und damit in das Tetraketone **4** übergeführt. Unter sauren Bedingungen wurde nunmehr **4** einer Aldolreaktion unterworfen, wobei die Erfahrungen der erfolgreichen Umsetzung des bifunktionellen Phosphanoxids **5** zum Phosphaheterocyclus **6** zugrunde gelegt werden konnten⁵⁾.

In dem hier aufgezeigten Beispiel wurden die Chloratome von **1** mittels vierfacher Grignardreaktion mit Methallylchlorid (**1a**)²⁾ in das entsprechende Diphosphatetraolefin **2** übergeführt, das zum Bisphosphanoxid **3** oxidiert wurde. Dieses reagierte durch Ozonolyse bei -78°C zum Tetraketone **4**, welches in saurer Lösung einer Aldolreaktion unterzogen werden sollte.

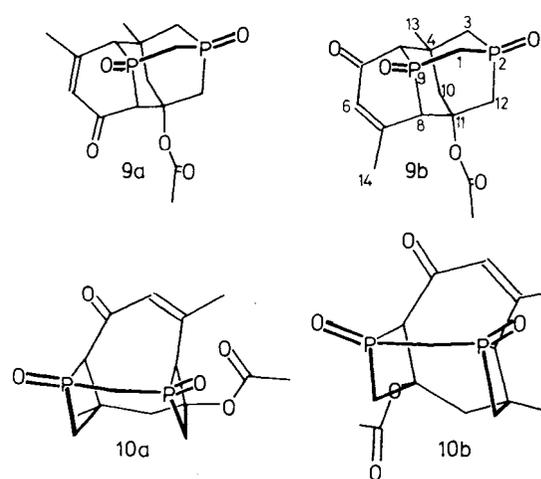
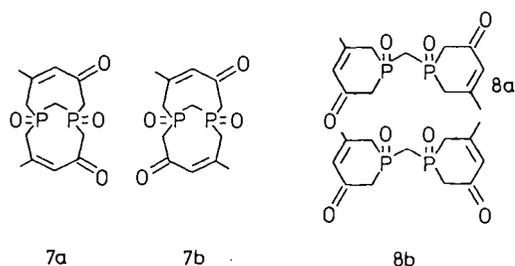
Die Darstellung des Grignardreagenzes **1a** war bekannt²⁾; bei Raumtemperatur ist es unter Schutzgas einige Zeit stabil, wobei es sich jedoch empfiehlt, vor der jeweiligen Verwendung die Konzentration an **1a** durch Titration exakt zu ermitteln³⁾. Die Darstellung eines anderen geminalen Dimethallylphosphanoxids über eine Grignardreaktion war beschrieben⁴⁾.

1 reagierte mit **1a** unter Grignardbedingungen zum oxidationsempfindlichen **2**, das durch Destillation weitgehend



Erst nach sechstägigem Erhitzen des Edukts in Eisessig unter Rückfluß und unter Inertgas war **4** DC-chromatographisch nicht mehr nachweisbar und die Aldolreaktion beendet. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte eine farblose, mikrokristalline Substanz isoliert werden, die sich aus 2-Propanol umkristallisieren ließ.

Im Gegensatz zu **5** besteht bei der Reaktion von **4** ein Regioselektivitätsproblem, so daß neben **7a/7b** und **8a/8b** Oligomere und Polymere entstehen könnten⁵⁾.



Gesamtenergie: **9a** 14.72 kcal/mol **9b** 14.62 kcal/mol
 10a 109.54 kcal/mol **10b** 122.30 kcal/mol

Sollten auch die Methylengruppen an der Reaktion beteiligt sein, so müssen weitere Reaktionsprodukte erwartet werden. Es war daher sehr erstaunlich, daß nur ein Produkt isoliert wurde. Die spektroskopischen Daten schlossen jedoch Produkte der doppelten Aldolreaktion (**7** oder **8**) aus. Die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse betrug 342, die hochaufgelöste Masse entspricht der Summenformel $C_{15}H_{20}O_5P_2$. Dies deutet auf die Addition einer Acetylgruppe an das Reaktionsprodukt hin. Das sehr komplexe 1H -NMR-Spektrum half zunächst bei der Strukturaufklärung nicht weiter. Einen ersten Hinweis lieferte das IR-Spektrum, das zwei Carbonyl-Gruppen aufzeigte, wovon die eine enolisch, die andere jedoch einer Estergruppierung zuzuordnen war.

Aufgrund chemischer Überlegungen und unter Berücksichtigung des IR-Spektrums sowie der ermittelten Summenformel wurden dann die Strukturen **9**, **10** angenommen.

Da die Reaktion thermodynamisch kontrolliert ist, sollte die stabilste Substanz entstehen. Aufgrund der hypothetisch angenommenen Bildung zweier 4-Ring-Systeme — nämlich **10a**, **10b** — liegt es nahe, zu vermuten, daß letztere thermodynamisch wesentlich instabiler als die nur aus 6-Ringen aufgebauten Moleküle **9a** bzw. **9b** sind. Dies konnte mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen unterstützt werden. Die Ver-

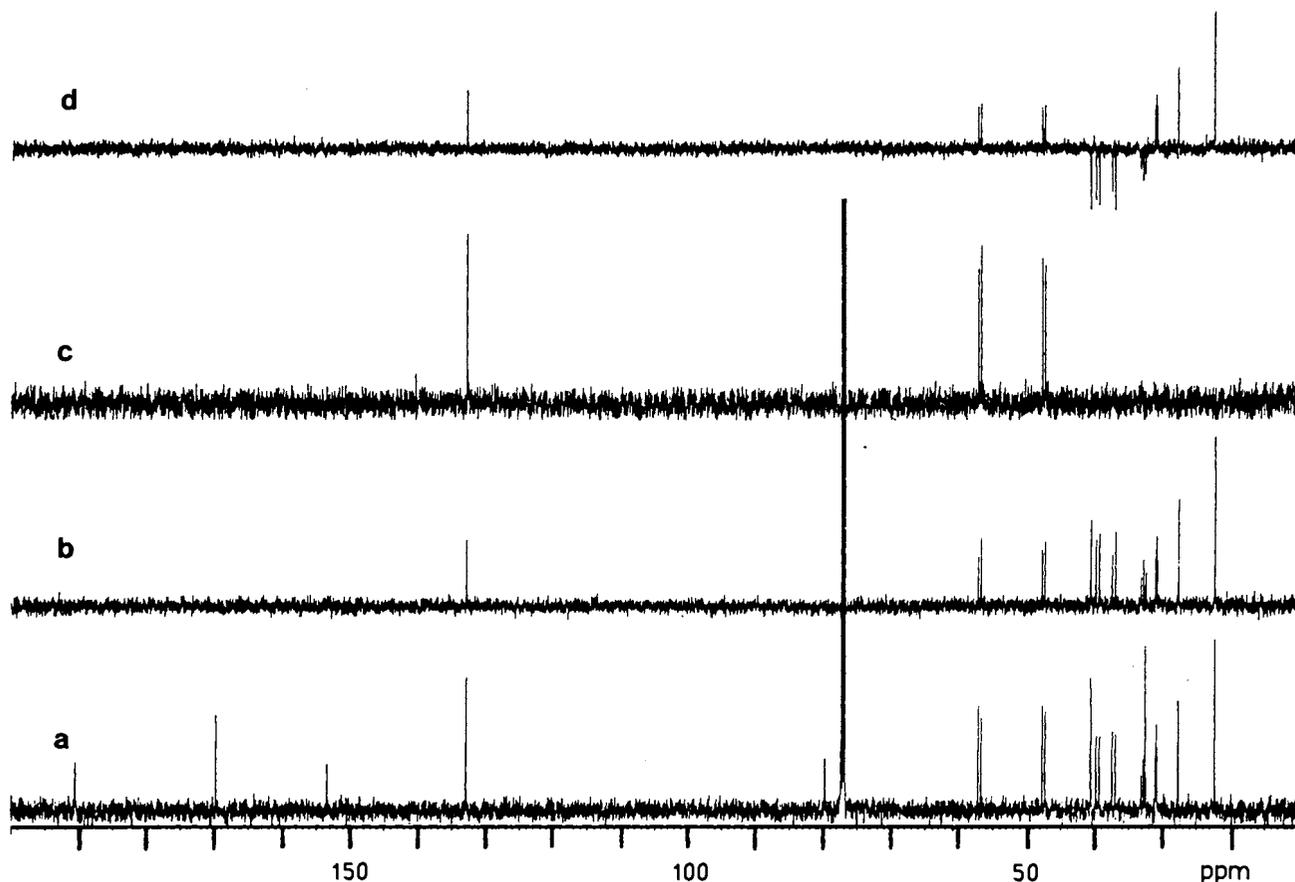


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von **9b** in $CDCl_3$. — ^a) Breitbandentkoppelt. — ^b) DEPT-Spektrum, Pulswinkel 45° . — ^c) DEPT-Spektrum, Pulswinkel 90° . — ^d) DEPT-Spektrum, Pulswinkel 135° .

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR Daten von **9b**

^{13}C -Signal	Charakterisierung nach DEPT-Spektren	^1H -Signale aus dem CH-Korrelationspektrum
190.42	Enon	—
169.67	Ester	—
153.26	olefin. quart.	—
132.76	d; olefin. CH	6.39 s
79.70	dd; quart., an O	—
56.89	d; CH an P	2.78 m
47.46	d; CH an P	3.80 dd
40.47	CH_2	1.93 br. s
39.43	d; CH_2	2.00 m und 2.10 m
37.05	d; CH_2	2.79 m und 3.21 m
32.67	t; CH_2	2.94 m und 3.05 m
32.45	quart.	—
30.84	t; CH_3	1.19 dd
27.59	d; CH_3	2.11 d
22.25	CH_3 -Acetat	2.03 s

wendung des Programms MMX87 in Verbindung mit PCMODEL⁶⁾ zur Berechnung der beiden Strukturmöglichkeiten — nämlich **9** bzw. **10** — lieferte die unter den Formeln angegebenen Energien.

Die oben aufgeführten Zahlenwerte bestätigen, daß die beiden 4-Ring-Systeme **10a** bzw. **10b** deutlich instabiler als **9a** bzw. **9b** sein sollten. **9b** dagegen wurde um 0.10 kcal/mol stabiler berechnet und könnte daher bevorzugt gebildet werden. Dieses Ergebnis sollte jedoch nicht überbewertet werden, da das verwendete Programm keine vollständig exakte Parametrisierung besitzt. Vergleicht man das errechnete Resultat mit der aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen angenommenen Molekülstruktur, so zeigt sich jedoch Übereinstimmung. Nach Auswertung von ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren, darüber hinaus von DEPT-, phasensensitiven COSY- und NOESY-Spektren sowie CH- und PH-Korrelationspektren konnte für das isolierte Reaktionsprodukt zweifelsfrei die Struktur **9b** festgelegt werden.

In Abb. 1a) ist das breitbandentkoppelte ^{13}C -Spektrum gezeigt; durch Vergleich mit dem in Abb. 1b) dargestellten DEPT-Spektrum (Pulswinkel 45°) kann man die quartären C-Atome identifizieren, die im DEPT-Spektrum keine Signale geben. Hier sieht man jedoch alle C-Atome mit direkt gebundenen Protonen. Weitere Differenzierungen lassen sich durch andere DEPT-Spektren erreichen. Bei einem Pulswinkel von 90° beobachtet man die C-Atome mit nur einem direkt gebundenen Proton (Methin-C-Atome, Abb. 1c). Bei 135° (Abb. 1d) schließlich ergeben die Methin- und Methylgruppen positive Signale, während die Methylengruppen negative Signale aufweisen. Damit ist eine Unterscheidung von primären, sekundären, tertiären und quartären C-Atomen möglich. Weitere Informationen geben die chemischen Verschiebungen und die durch Kopplung mit den Phosphoratomen auftretenden Aufspaltungen verschiedener Signale. Die CH-Korrelation ermöglicht die Ermittlung der chemischen Verschiebungen der Protonen. Einen Überblick über die so gewonnenen Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Eine weitere sofortige Eingrenzung der Strukturmöglichkeiten kann über ein PH-Korrelationspektrum im Zusam-

menhang mit den obigen ^{13}C -Daten getroffen werden. Die starke Kopplung des Signals bei 37.4 ppm mit den Protonensignalen bei 2.78 bzw. 3.80 ppm, die man den direkt dem Phosphor benachbarten Methinprotonen zuordnen muß (zugehörige ^{13}C -Signale treten als Dubletts auf), zeigt, daß diese nur dem Phosphor mit tieffeldverschobenem Signal benachbart sein können; die Strukturvorschläge **10a** bzw. **10b** werden somit ausgeschlossen, da in diesen Fällen je ein Methinproton mit je einem der Phosphoratome hätte koppeln müssen.

Das phasensensitive COSY-Spektrum zeigt wenig Kopplungen, wie es allerdings auch für die Strukturen **9a** bzw. **9b** zu erwarten ist, da die meisten Protonen keine direkten Nachbarn haben. Jedoch kann über die Kopplung des olefinischen Protons bei 6.39 ppm mit dem Signal bei 2.11 ppm letzteres der Methylgruppe (C-14) an C-7 zugeordnet werden. Den endgültigen Beweis für das Vorliegen der Struktur **9b** lieferte dann das phasensensitive NOESY-Spektrum. Die oben festgelegte Methylgruppe (C-14) an C-7 zeigt nur zwei Korrelationen, und zwar mit den Signalen bei 3.80 und 6.39 ppm. Das Signal bei 6.39 ppm ist dem olefinischen 6-H zuzuordnen, während bei 3.80 ppm das Methinproton-Signal von 8-H erscheint. Letzteres zeigt nur eine zusätzliche Korrelation zu einem Signal bei 3.21 ppm, vermutlich einem der beiden 12-H. Es zeigt keine weitere Korrelation zu einer Methylgruppe, womit auch Struktur **9a** ausgeschlossen werden muß.

Die Methylgruppe (C-13) an C-4 kann aufgrund des Kopplungsmusters im ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert werden. Bei 30.84 ppm findet man ein Triplet, das auf diese in Bezug auf die Phosphoratome symmetrisch positionierte Methylgruppe deutet. Die zugehörigen Protonen findet man bei 1.19 ppm. Das NOESY-Spektrum zeigt drei Cross-

Tab. 2. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Daten von **9b**

Atom-Nr.	^{13}C -Signal	Multiplizität J in Hz	^1H -Signal	Multiplizität J in Hz
5	190.42	—	—	—
15	169.67	—	—	—
7	153.26	—	—	—
6	132.76	d; J = 3.5	6.39	s
11	79.70	dd; J = 3.5; 10.2	—	—
4a	56.89	d; J = 51.8	2.78	m
8	47.46	d; J = 52.6	3.80	dd; J = 2.8; 17.0
10	40.47	—	1.93	br. s
3	39.43	d; J = 62.3	2.00; 2.10	m
12	37.05	d; J = 58.6	2.79; 3.21	m
1	32.67	t; J = 43.2	2.94; 3.05	m
4	32.45	—	—	—
13	30.84	t; J = 16.5	1.19	dd; J = 2.0; 3.3
14	27.59	d; J = 5.8	2.11	d; J = 1.9
16	22.25	—	2.03	s
^{31}P -Signal				
9	37.4	d, J = 19.4	—	—
2	24.0	d, J = 18.0	—	—

peaks: Signale bei 1.93, 2.10 und 2.78 ppm korrelieren. Die Resonanz bei 2.78 ppm entspricht dem Methinproton an C-4a, das bereits eindeutig aufgrund der vorherigen Ergebnisse als das dem Phosphor benachbarte identifiziert werden konnte. Somit ergeben sich die Zuordnungen 1.93 ppm für die 10-H- und 2.00 bzw. 2.10 ppm für die 3-H-Protonen. Die Ergebnisse dieser vollständigen Zuordnung sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Auf dem geschilderten Weg ist die Synthese neuer Phosphaheterocyclen möglich. Die Aldolreaktionen von **4** sind unseres Erachtens ein klassisches Beispiel einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion, deren Ausgang durch Anwendung von Kraftfeldrechnungen bestätigt werden konnte.

Wir danken der *BASF-Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. W. G. Dauben, Department of Chemistry, University of California, Berkeley/USA, für die freundliche Erlaubnis zur partiellen Durchführung der wissenschaftlichen Untersuchungen sowie für seine hilfreiche Unterstützung während des Aufenthalts in Berkeley (A. S. F.), den Herren Dr. J. Ralph und R. Nunlist, Berkeley/USA, für NMR-spektroskopische Diskussionen, der massenspektroskopischen Abteilung unter Leitung von J. Leary, Berkeley/USA, den Herren R. R. Ollmann, jr. und B. A. Kowalczyk, Berkeley/USA, für wissenschaftliche Diskussionen, Herrn Prof. Dr. D. Hellwinkel, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für Diskussionen über Nomenklaturfragen, Herrn G. Rohlf, MPI für medizinische Forschung, Heidelberg, für seine Mithilfe bei der Durchführung der Kraftfeldberechnungen, der *BAYER AG* und der *HOECHST AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325, Überlingen. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: AM-500 und AM-400 (500.13 und 400.13 MHz für ¹H, 125.77 und 100.61 MHz für ¹³C, 202.46 und 161.98 MHz für ³¹P) der Fa. Bruker, Karlsruhe. – Massenspektren AEI-MS 12 und KRATOS MS 50. – Elementaranalysen: Automatischer Mikroanalysator der Fa. Heraeus, Hanau, und Mikroanalytisches Labor, College of Chemistry, Berkeley. – Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

Methylenbis[bis(2-methyl-2-propenyl)phosphan] (**2**): Zur Mischung von 20 g (0.83 mol) Magnesium in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropfte man unter Argon bei 0°C langsam innerhalb von 9 h eine Lösung von 74.9 g (0.83 mol) Methallylchlorid²⁾ in 600 ml absol. Tetrahydrofuran. Es entstand eine dunkelgraue Suspension, in der nur noch wenige Metallfitter sichtbar waren. Diese wurde auf Raumtemp. gebracht, unter Argon aufbewahrt und je nach Bedarf verbraucht. – Zur Gehaltsbestimmung wurde die Suspension mit *n*-Butanol titriert (Indikator 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat³⁾). Die Konzentration der Lösung betrug im allgemeinen ungefähr 0.9 mol/l, was einer Ausbeute von ca. 80% entspricht. Vor Gebrauch der Grignardlösung von **1a** wurde ein Aliquot normalerweise nochmals frisch titriert. 375 ml (0.280 mol) der Grignardlösung von **1a** wurden auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 13.9 g (64.3 mmol) **1** in 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran langsam unter kräftigem Rühren versetzt. Während der

Reaktion fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. gebracht und ca. 12 h nachgerührt. Zu einem Aliquot dieser Mischung (125 ml) wurden 7.3 g (92.4 mmol) wasserfreies Pyridin gegeben. Es wurde 1 d unter Argon gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung von Gelb nach Orange veränderte und ein weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde unter Argon abfiltriert, mit 100 ml wasserfreiem Dichlormethan gewaschen und die Lösung i. Vak. eingeengt. Danach wurde der feste Rückstand i. Vak. destilliert (Sdp. 115°C/5.6 10⁻² mbar, farbloses Öl). Isoliert wurde die Substanz nur zur Identifizierung. Normalerweise wurde sie wegen ihrer Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit nicht gereinigt, sondern erst oxidiert und dann das Phosphanoxid chromatographisch von Verunreinigungen abgetrennt. Ausb. 3.8 g (60%, bez. auf **1**). – ¹H-NMR (500.135 MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (t, ¹J_{PC} = 1.3 Hz; 2H, PCH₂P), 1.76 (s; 12H, C–CH₃), 2.25 (m; 8H, PCH₂C), 4.68 (m; 4H, C=CH₂, H_Z), 4.76 (m; 4H, C=CH₂, H_E). – ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 23.5 (d, ³J_{PC} = 3.9 Hz; CH₃), 25.7 (t, ¹J_{PC} = 26.1 Hz; PCH₂P), 39.8 (dd, ¹J_{PC} = ³J_{PC} = 8.5 Hz; PCH₂C), 112.0 (C=CH₂), 142.23 (C=CH₂). – ³¹P-NMR (161.98 MHz, CDCl₃): δ = –40.20 (externer Standard TMP). – MS (130°C): *m/z* (%) = 296 (M⁺, 0.7), 257 (3.5), 241 (100.0), 99 (18.0), 87 (14.3), 85 (27.7), 83 (10.3), 55 (38.3).

C₁₇H₃₀P₂ Ber. 296.1823 Gef. 296.1822 (MS)

Methylenbis[bis(2-methyl-2-propenyl)phosphanoxid] (**3**): Ein Teil der oben dargestellten Reaktionsmischung von **2** (115 ml) wurde mit 10.7 g (18.4 mmol) Aceton versetzt und 1 h gerührt, dann auf 40°C erwärmt. Anschließend wurden langsam 15.1 g (0.13 mol) 30proz. Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Die Reaktion war stark exotherm und verlief unter Bildung eines weißen Niederschlages. Nach 30 min. Nachrühren wurden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. zum größten Teil abdestilliert. Die Lösung des Rückstands in 800 ml Dichlormethan wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Dichlormethan abdestilliert. Rückstand: 5.64 g, gelbes Öl (Rohprodukt). Nach Chromatographie an Kieselgel (Essigsäure-ethylester) erhielt man 4.06 farblose Kristalle. Eine Umkristallisation kann mit Petrolether (50–75°C) durchgeführt werden. – Da bei obiger Versuchsvorschrift die Gefahr der Peroxidbildung nicht unerheblich ist, wurde die Oxidation normalerweise mit Luftsauerstoff vorgenommen, was allerdings mit Ausbeuteverlusten verbunden war. – Ausb. 4.06 g (75%, bez. auf **1**), farblose Kristalle, Schmp. 97–98°C. *R*_f = 0.2 (Essigsäure-ethylester). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 212 nm (ε = 5760). – ¹H-NMR (500.135 MHz, CDCl₃): δ = 1.91 (s; 12H, CH₃), 2.35 (t, ²J_{PH} = 12.9 Hz; 2H, PCH₂P), 2.80 (d, ²J_{PH} = 13.9 Hz; 8H, PCH₂C), 4.86 (br s; 4H, C=CH₂), 5.00 (br s; 4H, C=CH₂). – ¹³C-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 24.5 (s; CH₃), 25.7 (t, ¹J_{PC} = 54.3 Hz; P–C–P), 40.0 (d, ¹J_{PC} = 65.5 Hz; PCH₂C), 116.2 (C=CH₂), 137.4 (C=CH₂). – ³¹P-NMR (202.46 MHz, CDCl₃): δ = 40.6 (externer Standard H₃PO₄). – MS (100°C): *m/z* (%) = 328 (M⁺, 24.4), 273 (100.0), 219 (52.8), 217 (24.9), 179 (12.4), 171 (14.4), 163 (18.4), 155 (14.9), 101 (14.0), 99 (41.8), 97 (21.7), 95 (14.5).

C₁₇H₃₀O₂P₂ (328.4) Ber. C 62.18 H 9.21 P 18.86
Gef. C 62.33 H 9.10 P 18.53

Methylenbis[bis(2-oxopropyl)phosphanoxid] (**4**): Eine Lösung von 458.9 mg (1.4 mmol) **3** in 30 ml Dichlormethan p. a. wurde mit 30 ml Methanol p. a. versetzt, auf –78°C gekühlt und 5 min Stickstoff durchgeleitet. Danach leitete man ca. 13 min Ozon ein (70 V; 1.5 l/min; 1.75 mmol/min; Welsbach-Ozongenerator). Nach Blaufärbung der Reaktionslösung wurde weitere 5 min Sauerstoff durchgeleitet, um überschüssiges Ozon zu vertreiben. Man rührte 15 min nach, ließ dann ca. 6 ml Dimethylsulfid zutropfen und langsam unter Rühren auftauen. Nach ca. 1 h wurden die Lösungsmittel im

Wasserstrahlvak. entfernt. Der Rückstand wurde vor Licht geschützt. Während ca. 12 h wurden im Hochvak. Lösungsmittelreste und das entstandene Dimethylsulfoxid abgepumpt. Der klare, ölige Rückstand wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte nur Produktsignale. Ausb. ca. 90%. Selbst nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (10% Methanol in Trichlormethan) war es nicht möglich, Kristalle zu erhalten. Beim Stehenlassen an Luft zersetzt sich die Substanz langsam unter Gelbfärbung. Ausb. 420 mg (89%, bez. auf **3**); $R_f = 0.4$ (10% Methanol in Trichlormethan). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max} = 212$ nm, 281. – IR (NaCl, Film): 2930 cm⁻¹ (m, CH), 1720 (s, C=O), 1370 (s, P=O), 1240 (s), 1200 (s), 1150 (s). – ¹H-NMR (500.135 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.31$ (s, 12H, CH₃C=O), 2.76 (t, ²J_{PH} = 13.7 Hz; 2H, PCH₂P), 3.45 (ABX-System, H_A 3.40, H_B 3.50, ²J_{AB} = 15, ²J_{AX} = ²J_{BX} = 15 Hz; PCH₂C=O), ¹³C-NMR (125.78 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.0$ (t, ¹J_{PC} = 57.4 Hz; P–C–P), 33.0 (s; CH₃C=O), 45.4 (d, ¹J_{PC} = 66.8 Hz; PCH₂C=O), 202.5 (s; C=O). – ³¹P-NMR (81.93 MHz, CDCl₃): $\delta = 36.8$ (externer Standard H₃PO₄). – MS (EI): m/z (%) = 336 (M⁺, 5.6), 279 (11.2), 221 (12.8), 179 (65.9), 178 (42.3), 164 (83.10), 163 (45.6), 148 (37.3), 133 (49.4), 79 (100.0).

C₁₃H₂₂O₆P₂ Ber. 336.0891 Gef. 336.0890 (MS)

11-Acetoxy-4,4a-dihydro-4,7-dimethyl-3H-2,8,4-[1,2,3]propantriyyl-1H-phosphinino[1,2-c][1,3]diphosphinin-5(8H)-on-2,9-dioxid (9b): Eine Lösung von 700 mg (2.08 mmol) **4** in 150 ml Essigsäure wurde mit 5 ml Acetanhydrid versetzt, unter Inertgasspülung langsam erwärmt und 6 d bei 130–150 °C erhitzt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt und erst nach Verschwinden des Edukts aufgearbeitet. Die Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der braune Rückstand an Kieselgel flaschchromatographiert (6% Methanol in Trichlormethan, $R_f = 0.1$); farblose Kristalle. Ausb. 55 mg (7.7%, bez. auf **4**), Schmp. 286 °C. – IR (NaCl, Film): 2960 cm⁻¹ (m, CH), 1730 (st, Ester), 1670 (st, Enon), 1380 (m, Acetyl), 1230 (sst, P=O). – ¹H-NMR (500.135 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19$ (dd, $J = 2.0$ und 3.3 Hz; 3H, 13-

H), 1.93 (br. s; 2H, 10-H), 2.00 (m; 1H, 3-H), 2.03 (s; 3H, 16-H), 2.10 (m; 1H, 3-H), 2.11 (d, $J = 1.9$ Hz; 3H, 14-H), 2.78 (m; 1H, 4a-H), 2.79 (m; 1H, 12-H), 2.94 (m; 1H, 1-H), 3.05 (m; 1H, 1-H), 3.21 (m; 1H, 12-H), 3.80 (dd, $J = 2.8$ und 17.0 Hz; 1H, 8-H), 6.39 (s; 1H, 6-H). – ¹³C-NMR (125.759 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.25$ (C-16), 27.6 (d, $J = 5.8$ Hz; C-14), 30.8 (t, $J = 16.5$ Hz; C-13), 32.5 (C-4), 32.7 (t, $J = 43.2$ Hz; C-1), 37.05 (d, $J = 58.6$ Hz; C-12), 39.4 (d, $J = 62.3$ Hz; C-3), 40.5 (C-10), 47.5 (d, $J = 52.6$ Hz; C-8), 56.9 (d, $J = 51.8$ Hz; C-4a), 79.7 (dd, $J = 3.5$ und 10.2 Hz; C-11), 132.8 (d, $J = 3.5$ Hz; C-6), 153.3 (C-7), 169.7 (C-15), 190.4 (C-5). – ³¹P-NMR (202.458 MHz, CDCl₃, ext. Standard TMP): $\delta = 24.0$ (d, $J = 18.0$ Hz, P-2), 37.4 (d, $J = 19.4$ Hz, P-9). – MS (FAB): m/z (%) = 343 (MH⁺, 100), 283 (10).

C₁₃H₂₀O₅P₂ + H (342.26 + 1.01) Ber. C 52.64 H 5.89
Gef. C 52.54 H 6.04

Molmasse Ber. 343.0864 Gef. 343.0876 (FAB)

- ^{11a)} Z. S. Novikova, A. A. Prishenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47** (1977) 775 [*Chem. Abstr.* **87** (1977) 135606u]. – ^{1b)} H. J. Degener, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1984. – ^{1c)} R. Neidlein, H. J. Degener, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **317** (1984) 1053. – ^{1d)} R. Neidlein, H. J. Degener, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 402. – ^{1e)} R. Neidlein, H. J. Degener, A. Gieren, G. Weber, Th. Hübner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1532. – ^{1f)} K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **376** (1970) 37. – ^{1g)} M. Fild, J. Heinze, W. Krüger, *Chem.-Ztg.* **101** (1977) 259.
- ²⁾ H. Lehmkuhl, W. Bergstein, *Liebigs. Ann. Chem.* **1978**, 1436; H. Lehmkuhl, D. Reinehr, G. Schomburg, D. Henneberg, H. Damm, G. Schroth, *ibid.* **1975**, 103.
- ³⁾ S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 165; W. Voskuil, J. F. Arens, *Org. Synth.* **48** (1968) 48.
- ⁴⁾ J. I. Grayson, H. K. Norrish, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2556.
- ⁵⁾ L. D. Quin, J. C. Kisalus, *Phosphorus Sulfur* **22** (1985) 35.
- ⁶⁾ PCMODEL, Serena Software, Box 3076, Bloomington, IN 47402. MMX87, N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, J. McKelvey, University of Georgia.

[132/88]