

1,5-Sigmatrope Umlagerung von Diels-Alder-Addukten bei der Reaktion von Alkatrienphosphonaten mit Acetylen-carbonsäureestern – Ein neuer Weg zur Synthese von Benzyl- und Phenylphosphonaten

Diana Mondeshka^{*a}, Chonka Tancheva^a und Christo Angelov^b

Chemisch-technologische Hochschule^a,
Bul. Kliment Ochridski 8, 1156 Sofia, Bulgarien

Pädagogische Hochschule, Lehrstuhl für Chemie^b,
9700 Schumen, Bulgarien

Eingegangen am 19. Dezember 1989

Key Words: Diels-Alder reaction / Vinyl allenes / Acetylenecarboxylates / Phosphonates

1,5-Sigmatropic Rearrangements of Diels-Alder Adducts in the Reaction of Alkatrienylphosphonates with Alkyl Acetylenecarboxylates – A New Method for the Synthesis of Benzyl- and Phenylphosphonates

The reaction of dialkyl (3-methyl-1,2,4-pentatrienyl)- and dialkyl (3-methyl-1-vinyl-1,2-butadienyl)phosphonic acids **1a–d** and **5a, b**, respectively, with alkyl esters of the acetylenecarboxylic acids **2a–d** proceeds via 1,5-sigmatropic rearrangement and aromatization of the initially formed Diels-Alder adducts. The reaction with the unsymmetrical dienophiles **2a, b** occurs with preferred formation of the cyclo-

ducts **A**, leading to the benzylphosphonates **3a–h**. The above reaction constitutes a new method for the preparation of difficultly accessible derivatives of the benzyl- and phenylphosphonic acids. The aromatic structures of the obtained compounds **3a–h**, **4a–f**, and **6a–d** were proved by their IR, mass, and ¹H-NMR spectra.

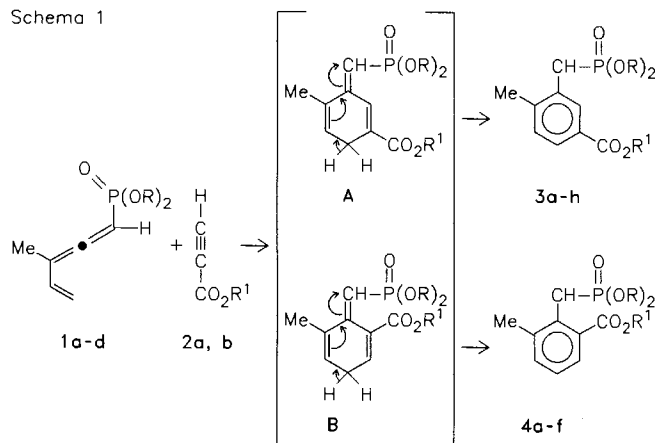
In den letzten Jahren wurde die Reaktionsfähigkeit von elektrophilen Reagenzien mit Alkatrienphosphonaten, die gleichzeitig ein allenisches und ein konjugiertes Diensystem enthalten, intensiv untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß in Abhängigkeit von der Natur der zu addierenden Reagenzien verschiedene cyclische Produkte erhalten werden können^{1–6}. Die bei diesen Verbindungen festgestellte Neigung zur Thiophen- und Selenophencyclisierung^{3–6} spricht dafür, daß das 1,3-Alkadienfragment des Moleküls in *s-cis*-Konformation vorliegt und somit eine 1,4-Cycloaddition begünstigt. Die Vermutung, daß dieser Konformationstyp vorliegt, wurde durch unsere Untersuchungen an den oben erwähnten Alkatrienphosphonaten bestätigt (Bildung von Diels-Alder-Addukten). In einer vorherigen Mitteilung⁷) beschrieben wir die Addition der (1,2,4-Pentatrienyl)phosphonester an Ester der Acetylen-carbonsäure, bei der nur Derivate der Benzylphosphonsäure entstehen, d. h., daß eine spontane Aromatisierung der sich intermediär bildenden Cycloaddukte stattfindet. In der vorliegenden Arbeit werden diese Beobachtungen ergänzt und erweitert.

Nach den ersten ermutigenden Ergebnissen mit Dialkylestern **1a–d** der (1,2,4-Pentatrienyl)phosphonsäure mit Dialkylestern der Acetylen-carbonsäure (Bildung 2,3,6-trisubstituierter Benzylphosphonate⁷), setzten wir nun **1a–d** mit Alkylestern **2a, b** der Acetylen-carbonsäure um. Die Reaktionen wurden wie in Lit.⁷) in Chloroform oder ohne Lösungsmittel im Temperaturbereich von 65–105°C durchgeführt.

Da die Dienophile **2a, b** unsymmetrisch aufgebaut sind, ist bei ihrer Reaktion mit **1a–d** mit zwei Regioisomeren **A** und **B** zu rechnen. Die experimentellen Resultate zeigen, daß bei allen Reaktionen Addukttyp **A** bevorzugt wird (Schema 1).

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Literaturangaben, in denen bei Anwendung unsymmetrischer Dienophile ein großer Unterschied im Verhältnis beider Cycloaddukte vermerkt wird⁸).

Schema 1



1	R	2	R ¹	3	a	b	c	d	e	f	g	h
a	Me	a	Me	R	Me	Et	Pr	iPr	Me	Et	Pr	iPr
b	Et	b	Et	R ¹	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Et
c	Pr											
d	iPr			4	a	b	c		d	e	f	

Wie im Falle der Reaktionen mit Acetylen-carboxylaten **2c, d**⁷) schließt sich an die Cycloaddition eine Aromatisierung an, die formal als 1,5-Wasserstoffwanderung betrachtet

werden kann. Im Unterschied zu den Reaktionen mit **2c, d** ist die Geschwindigkeit bei **2a, b** geringer und auch von der Größe der mit dem Phosphoratom gebundenen Alkoxygruppen abhängig. Am schnellsten reagieren die Methoxy-, am langsamsten die Propyloxy-Derivate. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verfolgt. Bei den Reaktionen mit Acetylendicarbonsäureestern **2c, d** verläuft die 1,5-H-Wanderung schnell, und ein Zwischenprodukt konnte nicht registriert werden⁷⁾. Im obigen Falle sind die Cycloaddukte stabiler und wurden mittels Spektren festgestellt. So zeigen z. B. im Verlauf der Reaktion von **1a** mit **2a** aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren neben den Signalen des aromatischen Produkts **3a** (Tab. 1), schwache Signale des Cycloaddukts A [$\delta = 1.98$, Dublett für die CH_3 -Gruppe; $\delta = 3.2$, kompliziertes Multipllett für die Methylengruppe und im Bereich $\delta = 5.8 - 6.6$ drei Multiplletts für Olefinprotonen (teilweise überlappt von Signalen des nicht-reagierten Allenphosphonats)]. Ähnliche Signale wurden im Verlauf der übrigen Reaktionen beobachtet. Bei Versuchen, das Primärprodukt auf chromatographischem Wege zu isolieren, wurden nur Edukte und Benzylphosphonate als Endprodukte isoliert.

Die isomeren Benzylphosphonate **3a–h** und **4a–f** wurden mittels präparativer SC und Säulenchromatographie isoliert und ihre Struktur durch IR-, Massen- und hauptsächlich $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sichergestellt. In den IR-Spektren sind außer den charakteristischen Banden der Carbonylgruppe (1720–1712 cm^{-1}), der Phosphorylgruppe (1270 bis 1245 cm^{-1}), der Bindungen C–O–C und P–O–C, Banden für ein polysubstituiertes Benzen bei ca. 3040 und 3000, bzw. 3020 cm^{-1} und im Bereich von 1620 bis 1570 und 850–720 cm^{-1} mehrere Banden verschiedener Intensität sichtbar. Die Stellungen der Substituenten am Benzenring (1,2,4 oder 1,2,3) wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. In den Spektren der Hauptprodukte, den

Verbindungen **3a–h** (Tab. 1), liegen die für trisubstituierte Benzene charakteristischen Multipllettsignale für drei aromatische Protonen im Bereich $\delta = 7.0 - 7.8$ vor, die untereinander koppeln und in Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphoratom treten. Das Proton bei tiefstem Feld liefert ein Doppeldublett mit Kopplungskonstanten von ca. 3.0 und 1.8 Hz; hier erfolgt Kopplung mit dem Phosphoratom ($^4J_{\text{HP}}$) und einem Proton in *m*-Position. Die *p*-Kopplung liegt unter 0.7 Hz und ist im experimentellen Spektrum nicht sichtbar. Das Proton bei höherem Feld, $\delta = 7.7$, ergibt ein Multipllett (ddd) mit $J \approx 8.0, 1.8$ und 2.2 Hz (Wechselwirkungen $^3J_{\text{HH}}$, $^4J_{\text{HH}}$ und $^6J_{\text{HP}}$). In diesem Falle, ebenso wie bei 2,3,6-substituierten Benzylphosphonaten⁷⁾, ist eine wesentliche Spinkopplung mit dem Phosphor über 6 Bindungen bemerkbar, die ihrer Größe nach mit der bei einigen Pentadienphosphonaten beobachteten⁹⁾ vergleichbar ist. Das Signal bei höchstem Feld ist ein Doppeldublett mit $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz und $^2J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz. Aufgrund dieser Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebungen entsprechen die Signale den Protonen 2-H, 4-H und 5-H. Die übrigen sind denen bei 2,3,6-trisubstituierten Benzylphosphonaten⁷⁾ analog. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der sich in geringen Mengen gebildeten Isomeren **4a–f** entspricht die Multipllettstruktur der aromatischen Protonen den 2,6-disubstituierten Benzylphosphonaten (Tab. 2). Die Massenspektren der Verbindungen unterstützen obige Strukturen.

Wir untersuchten weiterhin unter vergleichbaren Bedingungen die Reaktionen der (1,3,4-Hexatrienyl)phosphonester **5a, b** mit den Estern **2c, d** der Acetylendicarbonsäure. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen **5a, b** und **2c, d** wesentlich niedriger als die zwischen **1a–d** und **2a, b** ist (48–72 h). Mit den Estern **2a, b** fand in diesem Temperaturbereich keine Reaktion statt. Das sich bei der Addition von **5a, b** mit **2c, d** bildende Cycloaddukt A ist wesentlich stabiler als das aus der Addition von **1a–d**

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (δ -Werte, J in Hz) der (3-Alkoxy-carbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure-dialkylester **3a–h** in CDCl_3

Nr.	2-H ($^4J_{\text{HP}}$, $^4J_{\text{HH}}$)	4-H ($^3J_{\text{HH}}$, $^6J_{\text{HP}}$, $^4J_{\text{HH}}$)	5-H ($^3J_{\text{HH}}$, $^5J_{\text{HP}}$)	Me ($^5J_{\text{HP}}$)	CH_2 ($^2J_{\text{HP}}$)	R	R ¹
3a	7.90 dd (3.1, 1.7)	7.78 ddd (8.0, 2.1, 1.7)	7.20 dd (8.0, 0.9)	2.42 d (1.2)	3.24 d (21.5)	3.68 d (11.0)	3.88 s
3b	7.84 dd (2.8, 1.8)	7.70 ddd (8.0, 2.2, 1.8)	7.12 dd (8.0, 1.0)	2.38 d (1.1)	3.18 d (21.7)	1.15 t 4.07 m	3.85 s
3c	7.82 dd (2.9, 1.8)	7.72 ddd (8.1, 2.3, 1.8)	7.10 dd (8.1, 1.0)	2.40 d (1.3)	3.19 d (21.8)	0.89 t 1.56 sext 4.52 m	3.84 s
3d	7.80 dd (3.0, 1.9)	7.68 ddd (8.1, 2.2, 1.9)	7.08 dd (8.1, 1.1)	2.39 d (1.2)	3.12 d (22.0)	1.10 d 1.21 d 4.52 m	3.82 s
3e	7.86 dd (2.9, 1.7)	7.74 ddd (8.0, 2.3, 1.7)	7.15 dd (8.0, 1.0)	2.40 d (1.3)	3.20 d (21.7)	3.65 d (11.2)	1.13 t 3.93 q
3f	7.82 dd (2.8, 1.9)	7.71 ddd (7.9, 2.2, 1.9)	7.12 dd (7.9, 1.1)	2.39 d (1.2)	3.18 d (21.9)	1.25 t 4.10 m	1.12 t 3.94 q
3g	7.79 dd (2.7, 1.8)	7.67 ddd (8.0, 2.1, 1.8)	7.09 dd (8.0, 0.9)	2.36 d (1.2)	3.17 d (22.0)	0.90 t 1.54 sext 3.85 m	1.08 t 3.90 q
3h	7.80 dd (2.9, 1.9)	7.65 ddd (8.1, 2.2, 1.9)	7.05 dd (8.1, 1.0)	2.32 d (1.3)	3.13 d (22.2)	1.06 d 1.15 d 4.45 m	1.10 t 3.93 q

Tab. 2. ¹H-NMR-spektroskopische Daten (δ-Werte, *J* in Hz) der (2-Alkoxy-carbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure-dialkylester **4a–f** in CDCl₃

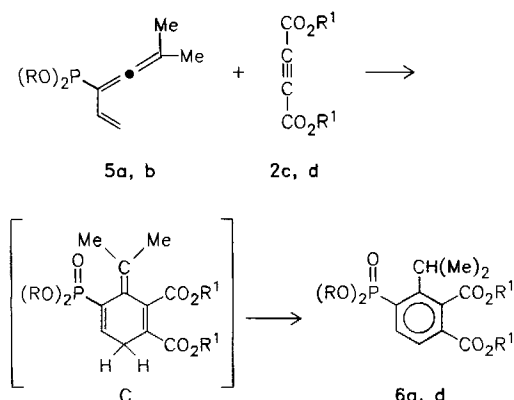
Nr.	3-H (³ <i>J</i> _{HH} , ⁴ <i>J</i> _{HH})	4-H (³ <i>J</i> _{HH} , ⁶ <i>J</i> _{HP})	5-H (³ <i>J</i> _{HH} , ⁴ <i>J</i> _{HH})	Me (⁵ <i>J</i> _{HP})	CH ₂ (² <i>J</i> _{HP})	R	R ¹
4a	7.68 br. dd (7.8, 2.0)	7.08 ddd (7.8, 2.5)	7.31 br. dd (7.8, 2.0)	2.43 d (1.1)	3.23 d (22.0)	3.65 d (11.1)	3.90 s
4b	7.50 br. dd (7.9, 1.9)	7.05 ddd (7.9, 2.3)	7.14 br. dd (7.9, 1.9)	2.36 d (1.2)	3.20 d (21.9)	1.22 t 4.13 m	3.84 s
4c	7.52 br. dd (7.8, 2.1)	7.02 ddd (7.8, 2.4)	7.16 br. dd (7.8, 2.1)	2.32 d (1.2)	3.17 d (22.3)	0.88 t 1.58 sext 3.97 m	3.82 s
4d	7.57 br. dd (7.9, 2.0)	7.10 ddd (7.9, 2.3)	7.19 br. dd (7.9, 2.0)	2.39 d (1.1)	3.21 d (22.1)	3.63 d (11.3)	1.15 t 3.95 q
4e	7.48 br. dd (8.0, 1.9)	7.08 ddd (8.0, 2.2)	7.15 br. dd (8.0, 1.9)	2.38 d (1.2)	3.16 d (22.0)	1.23 t 4.12 m	1.12 t 3.92 q
4f	7.45 br. dd (7.9, 1.8)	7.03 ddd (7.9, 2.4)	7.14 br. dd (7.9, 1.8)	2.35 d (1.1)	3.12 d (22.3)	0.90 t 1.55 sext 3.98 m	1.10 t 3.90 q

Tab. 3. ¹H-NMR-spektroskopische Daten (δ-Werte, *J* in Hz) der (3,4-Dialkoxy-carbonyl-2-isopropylphenyl)phosphonsäure-dialkylester **6a–d** in CDCl₃

Nr.	5-H (³ <i>J</i> _{HH} , ⁴ <i>J</i> _{HH})	6-H (³ <i>J</i> _{HH} , ³ <i>J</i> _{HP})	(CH ₃) ₂ CH (³ <i>J</i> _{HH} , ⁴ <i>J</i> _{HP})	R	R ¹
6a	7.85 dd (8.0, 3.5)	8.04 dd (8.0, 14.0)	1.29 d, 3.92 sept. d (6.8, 2.3)	3.74 d (11.3)	3.68 s 3.82 s
6b	7.63 dd (7.8, 3.1)	8.01 dd (7.8, 13.8)	1.30 d, 3.88 sept. d (6.9, 2.4)	1.30 t 4.22 m	3.66 s 3.78 s
6c	7.56 dd (7.9, 2.7)	7.98 dd (7.9, 13.5)	1.32 d, 3.86 sept. d (6.7, 2.2)	3.70 d (11.5)	1.18 t 4.05 q 1.23 t 4.10 q
6d	7.48 dd (8.0, 2.9)	7.95 dd (8.0, 13.6)	1.28 d, 3.85 sept. d (6.8, 2.2)	1.25 t 4.20 m	1.10 t 4.08 q 1.16 t 4.12 q

an **2a,b** und kann in den Protonenspektren während der Reaktion deutlich erkannt werden. Schon nach kurzer Reak-

Schema 2



5	R	2	R ¹	6	R	R ¹
a	Me	c	Me	a	Me	Me
b	Et	d	Et	b	Et	Me
				c	Me	Et
				d	Et	Et

tionszeit (2 h) zwischen **5a** und **2c** konnten im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs folgende Signale bemerkt werden: Bei δ = 6.98 ein Multipllett des Olefinprotons in *o*-Position neben dem Phosphoratom mit Kopplungskonstanten ³*J*_{HP} = 17.2 Hz, ³*J*_{HH} = 4.0 Hz und ³*J*_{HH} = 2.9 Hz. Bei δ = 2.98 erscheint ein kompliziertes Multipllett für die Methylenprotonen des Rings, während die diastereotopen Methylgruppen an der exocyclischen Doppelbindung als einzelne Signale bei δ = 1.99 und 1.86 erscheinen. Außerdem sind schwache Signale für das aromatische Produkt (Umlagerung des Diels-Alder-Adduktes **C**, Schema 2) sichtbar.

Die Endprodukte **6a–d** der Reaktion, entstanden durch Aromatisierung des sechsgliedrigen Ringes **C**, wurden durch Säulenchromatographie isoliert, jedoch fielen die Ausbeuten wesentlich niedriger aus (ca. 35%) im Vergleich zu den Benzylphosphonaten **3a–h**. Die Strukturen wurden wie üblich mittels Spektren, die im Versuchsteil zusammengestellt sind, sichergestellt (s. auch Tab. 3).

Diskussion der Ergebnisse

Die dargelegten experimentellen Ergebnisse zeigen, daß Alkatrienphosphonate **1a–d** und **5a,b** mit Estern von Acetylenmono- und -dicarboxysäuren eine thermische [4 + 2]-Cycloaddition eingehen¹⁰⁾, wobei der Butadienteil

des Vinylallens als Dien reagiert. In Abhängigkeit von der Struktur der phosphorylierten Alkatriene und der Natur des Dienophils wird eine unterschiedliche Additions-geschwindigkeit beobachtet. Die beobachtete Geschwindigkeitsabnahme bei den Estern der (1,2,4-Pentatrienyl)phosphonsäure (Änderung der Alkoxygruppe am Phosphoratom) kann mit sterischer Hinderung zwischen der Dialkylphosphonyl- und der Alkoxy-carbonylgruppe der Acetylen-carbonsäuren erklärt werden. Die bevorzugte Bildung des Addukts A bei den Reaktionen mit **2a, b** wird dadurch unterstützt. Bei Reaktionen mit **5a, b** ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch sterische als auch elektronische Faktoren bedingt, die die Wechselwirkung des Diens mit dem Dienophil erschweren. Formal kann die Bildung von aromatischen Endprodukten als 1,5-Wasserstoffwanderung erklärt werden. Die unterschiedliche Stabilität der Cycloaddukte der Ester **1a–d** und **5a, b** und die unterschiedliche Geschwindigkeit der H-Wanderung könnte auf elektronische Faktoren zurückgeführt werden, da offensichtlich im zweiten Fall die mit der Doppelbindung verbundenen Phosphorylgruppe in gewissem Maße die spontane Aromatisierung verzögert.

Die obige Diels-Alder-Reaktion stellt eine neue Methode zur Synthese von phosphorylierten polyfunktionellen Benzolen dar, die sich von den bekannten Methoden^{11,12)} dadurch unterscheidet, daß der aromatische Ring während der Reaktion spontan gebildet wird. Die von uns vorgeschlagene Methode könnte auch auf andere Alkine erweitert werden, was zur Synthese von P-haltigen Verbindungen mit vorher festgelegter Struktur führen könnte.

D. M. dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR (Film): Perkin-Elmer-Spektrophotometer 180. — ¹H-NMR (in CDCl₃ mit TMS als internem Standard): Jeol, JNM-PS-100 (100 MHz) und Bruker FT WH-250 (250.1 MHz). — MS (70 eV): Jeol, JMS D-300. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 (C,H); P wurde nach den klassischen kolorimetrischen Methoden bestimmt. — Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Größe, gefüllt mit Kieselgel A 60, Korngröße 0.200–0.063 (Merck). — Analytische Dünnschichtchromatographie: Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ (0.2 mm, Merck). — Präparative DC: Kieselgel-Fertigplatten 60 F₂₅₄ (0.5 mm, Merck).

Dialkylester 3a–h, 4a–f der (3- und 2-Alkoxy-carbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure. — *Allgemeine Methoden.* — *Methode A:* Äquimolare Mengen (0.01 mol) von **1a–d** und **2a, b** in 10 ml CHCl₃ (CCl₄) werden unter Rückfluß erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch und mittels ¹H-NMR-Spektren verfolgt. Man erhitzt so lange, bis die Ausgangsstoffe verbraucht sind. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch getrennt. Eluiert wird mit Hexan/Ethylacetat in allmählich erhöhter Polarität (3:1 bis 1:5) bis zu reinem Ethylacetat. Die Fraktionen mit **3** und **4** werden weiter mittels präparativer DC getrennt; Fließmittel Hexan/Ethylacetat (1:1.5 bis 1:2.2) und drei- bis viermalige Entwicklung des Chromatogramms.

Methode B: Äquimolare Mengen von **1a–d** und **2a, b** werden mit einem Siliconbad unter ständigem Umrühren auf 80–100°C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird wie unter Methode A kontrolliert. Das hell- bis dunkelbraune Gemisch wird nach obigen Bedingungen chromatographiert.

Dimethylester 3a und 4a von (3-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure bzw. (2-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure. — *Methode A:* Zu 1.90 g (0.01 mol) **1a** in 10 ml trockenem Chloroform werden 0.8 g (0.01 mol) **2a** gegeben, und das Reaktionsgemisch wird 18 h unter Rückfluß erwärmt. CHCl₃ wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand chromatographiert. Es werden Fraktionen zu je 40 ml gesammelt. Aus Fraktionen 17–31 (Hexan/Ethylacetat, 1:1.5) werden 1.90 g (70%) **3a** isoliert, aus Fraktionen 32–36 (Hexan/Ethylacetat, 1:1.8) dagegen 0.20 g (8%) eines Gemisches aus **3a** und **4a**. Das Gemisch wird mittels PSC (Hexan/Ethylacetat, 1:1.5) durch dreifache Entwicklung getrennt; 0.14 g **3a** und 0.04 g (2%) **4a** werden isoliert.

3a: Schmp. 32–34°C (Heptan). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1714 cm⁻¹ s (CO), 1248 s (PO), 1195 m, 1030 m und 970 s (C–O–C und P–O–C), 1378 m (CH₃), 3040 w, 1620 w, 1510 w, 890 w und 760 s (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 272 (19) [M⁺], 241 (14) [M – OCH₃], 240 (23) [M – CH₃OH], 213 (12) [M – OCH₃, –CO], 212 (100) [M – CH₃OH, –CO], 163 (13) [M – PO(OCH₃)₂], 131 (10), 109 (6) [PO(OCH₃)₂]⁺, 105 (6), 104 (10), 103 (10), 93 (9), 91 (5), 77 (8).

4a: Schmp. 30–32°C (Heptan). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1717 cm⁻¹ s (CO), 1255 s (PO), 1210 m, 1040 s und 965 s (C–O–C und P–O–C), 1376 m (CH₃), 3020 w, 1590 w, 1540 w, 750 s und 705 m (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 272 (16) [M⁺], 241 (10), 240 (39), 213 (9), 212 (100), 163 (11), 131 (8), 118 (7), 109 (6), 105 (5), 104 (9), 103 (10), 93 (8), 91 (9), 77 (10).

C₁₂H₁₇O₅P (272.2) Ber. C 52.94 H 6.30 P 11.38

3a: Gef. C 52.80 H 6.25 P 11.10

4a: Gef. C 52.73 H 6.18 P 11.53

Methode B: 1.9 g (0.01 mol) **1a** und 0.8 g (0.01 mol) **2a** werden gemischt und bei 90°C während 14 h erhitzt. Das hellbraune Öl wird wie unter A) chromatographiert; Ausb. 2.10 g (78%) **3a** und 0.08 g (3%) **4a**.

Diethylester 3b und 4b von (3-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure bzw. (2-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure. — *Methode A:* 2.1 g (0.01 mol) **1b** und 0.8 g (0.01 mol) **2a** in 10 ml CCl₄ werden während 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch getrennt. Es werden Fraktionen zu je 40 ml gesammelt. Aus Fraktionen 20–38 werden 2.0 g (67%) **3b**, aus Fraktionen 39–44 0.24 g (8%) wird ein Gemisch aus **3b** und **4b** isoliert. Mittels PSC werden 0.14 g (5%) und 0.08 g (3%) **4b** als viskose farblose Öle, die bei längerem Abkühlen kristallisieren, isoliert.

3b: Schmp. 25–28°C (Heptan). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1718 cm⁻¹ s (CO), 1250 s (PO), 1203 s, 1035 m und 983 s (C–O–C und P–O–C), 1379 m (CH₃), 3035 w, 3003 w, 1615 w, 1500 w, 870 m und 765 m (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 300 (10) [M⁺], 272 (11), [M – C₂H₄], 271 (5) [M – C₂H₅], 269 (19) [M – OCH₃], 268 (25) [M – CH₃OH], 250 (45), 212 (100) [M – CH₃OH, –C₂H₄], 184 (69) [M – CH₃OH, –2 C₂H₄, –CO], 163 (6) [M – PO(OC₂H₅)₂], 131 (8), 105 (6), 104 (11), 103 (10), 91 (6), 83 (19) [H – P(OH)]⁺, 77 (9).

4b: Schmp. 23–27°C (Heptan). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1715 cm⁻¹ s (CO), 1255 s (PO), 1375 m (CH₃), 3015 w, 1580 w, 1530 w, 770 s

und 705 (Benzen). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 300 (7) [M^+], 272 (13), 269 (15), 268 (39), 240 (53), 212 (79), 184 (100), 163 (5), 131 (9), 118 (7), 105 (6), 104 (9), 103 (12), 91 (7), 83 (17), 77 (9).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$ (300.3) Ber. C 55.99 H 7.05 P 10.32

3b: Gef. C 55.82 H 6.93 P 10.55

4b: Gef. C 55.70 H 7.12 P 10.18

Methode B: 2.1 g (0.01 mol) **1b** und 0.8 g (0.01 mol) **2a** werden gemischt und bei 92°C während 18 h erhitzt. Nach Chromatographieren isoliert man 2.1 g (73%) **3b** und 0.08 g (3%) **4b**.

Dipropylester 3c und 4c von (3-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure bzw. (2-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure: Gearbeitet wird nach Methode B mit 2.4 g (0.01 mol) **1c** und 0.8 g (0.01 mol) **2a**. Das Reaktionsgemisch wird während 26 h erhitzt. Nach Chromatographieren isoliert man 2.1 g (62%) **3c** und 0.06 g (2%) **4c** als chromatographisch reine viskose Öle.

3c: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1719 cm^{-1} s (CO), 1262 s (PO), 1379 m (CH_3), 3038 w, 3003 w, 1612 w, 1507 w, 875 m und 754 s (Benzen). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (4) [M^+], 297 (13) [$\text{M} - \text{OCH}_3$], 296 (18) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$], 286 (25) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$], 254 (27) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}, - \text{C}_3\text{H}_6$], 212 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6$], 184 (61) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6, - \text{CO}$], 131 (10), 105 (6), 104 (8), 103 (9), 91 (11), 83 (12), 77 (5).

4c: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1716 cm^{-1} s (CO), 1255 s (PO), 1376 m (CH_3), 3018 w, 1586 w, 1540 w, 786 m und 702 s (Benzen). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (3) [M^+], 212 (75), 184 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{P}$ (328.3) Ber. C 58.53 H 7.68 P 9.43

3c: Gef. C 58.31 H 7.54 P 9.25

4c: Gef. C 58.40 H 7.59 P 9.22

Diisopropylester 3d von (3-Methoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure: Gearbeitet wird nach Methode B mit 2.4 g (0.01 mol) **1d** und 0.8 g (0.01 mol) **2a**. Das Reaktionsgemisch wird während 30 h bei 93°C erhitzt. Nach Chromatographieren isoliert man 2.0 g (62%) **3d**. Das 2-Methoxycarbonyl-Isomer erscheint nur als Spur.

3d: Farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1716 cm^{-1} s (CO), 1258 s (PO), 1380 m (CH_3), 3036 w, 3010 w, 1615 w, 860 m und 750 s (Benzen). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (5) [M^+], 297 (8) [$\text{M} - \text{OCH}_3$], 296 (12) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$], 286 (10) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$], 269 (7) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$], 212 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6$], 184 (42) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6, - \text{CO}$], 165 (5) [$\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2^+$], 131 (10), 105 (5), 104 (8), 103 (7), 91 (9), 83 (12), 77 (7).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{P}$ (328.3) Ber. C 58.53 H 7.68 P 9.43

Gef. C 58.37 H 7.52 P 9.30

Dimethylester 3e und 4d von (3-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure bzw. (2-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure: Gearbeitet wird nach Methode B mit 1.9 g (0.01 mol) **1a** und 1.0 g (0.01 mol) **2b**. Das Reaktionsgemisch wird während 24 h bei 95°C erhitzt. Nach Chromatographieren werden 2.0 g (68%) **3e** und 0.05 g (2%) **4d** als viskose Öle, die nach längerem Abkühlen kristallisieren, isoliert.

3e: Schmp. 22–25°C (Heptan). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1717 cm^{-1} s (CO), 1257 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 286 (10) [M^+], 241 (25) [$\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5$], 240 (33) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$], 212 (100) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - \text{CO}$], 177 (12) [$\text{M} - \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$], 131 (12), 109 (11) [$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2^+$], 105 (6), 104 (11), 103 (9), 93 (9), 91 (7), 77 (9).

4d: Schmp. 20–24°C (Heptan). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm^{-1} s (CO), 1250 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 286 (7) [M^+], 212 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$ (286.3) Ber. C 54.53 H 6.69 P 10.82

3e: Gef. C 54.37 H 6.60 P 10.53

4d: Gef. C 54.42 H 6.48 P 10.60

Diethylester 3f und 4e von (3-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure bzw. (2-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure: Gearbeitet wird nach Methode B mit 2.2 g (0.01 mol) **1b** und 1.0 g (0.01 mol) **2b**. Das Reaktionsgemisch wird bei 95°C während 28 h erhitzt. Nach Chromatographieren werden 2.0 g (62%) **3f** und 0.05 g (1.5%) **4e** als farblose viskose Öle isoliert.

3f: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1719 cm^{-1} s (CO), 1248 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 314 (6) [M^+], 286 (8) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$], 269 (22) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 268 (30) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$], 240 (26) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - \text{C}_2\text{H}_4$], 212 (100) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 184 (65) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - 2\text{C}_2\text{H}_4, - \text{CO}$], 177 (6) [$\text{M} - \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$], 131 (8), 105 (4), 104 (7), 103 (9), 91 (7), 83 (11), 77 (6).

4e: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1716 cm^{-1} s (CO), 1254 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 314 (4) [M^+], 286 (10), 269 (17), 268 (39), 240 (37), 212 (83), 184 (100), 131 (10), 118 (8), 105 (6), 104 (8), 103 (5), 91 (7), 83 (13), 77 (5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{P}$ (314.3) Ber. C 57.32 H 7.38 P 9.85

3f: Gef. C 57.15 H 7.23 P 9.62

4e: Gef. C 57.06 H 7.32 P 9.96

Dipropylester 3g und 4f von (3-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure bzw. (2-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure: Gearbeitet wird nach Methode B mit 2.4 g (0.01 mol) **1c** und 1.0 g (0.01 mol) **2b**. Das Reaktionsgemisch wird während 34 h bei 98°C erhitzt. Nach Chromatographieren werden 2.0 g (59%) **3g** und 0.04 g (1%) **4f** als farblose Öle isoliert.

3g: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1718 cm^{-1} s (CO), 1258 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 342 (5) [M^+], 300 (6), [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$], 297 (28) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 296 (36) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$], 268 (76) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - \text{CO}$], 254 (11) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - \text{C}_3\text{H}_6$], 212 (100) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6$], 184 (82) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6, - \text{CO}$], 131 (11), 105 (6), 104 (8), 103 (10), 91 (6), 83 (11), 77 (7).

4f: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm^{-1} s (CO), 1262 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 342 (4) [M^+], 297 (19), 296 (42), 212 (89), 184 (100), 131 (9), 118 (11), 105 (4), 104 (7), 103 (6), 91 (7), 83 (10), 77 (8).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{P}$ (342.4) Ber. C 59.63 H 7.95 P 9.05

3g: Gef. C 59.45 H 7.80 P 8.92

4f: Gef. C 59.38 H 7.83 P —

Diisopropylester 3h von (3-Ethoxycarbonyl-6-methylbenzyl)phosphonsäure: Gearbeitet wird nach Methode B mit 2.4 g (0.01 mol) **1d** und 1.0 g (0.01 mol) **2b**. Das Reaktionsgemisch wird während 36 h bei 98–100°C erhitzt. Nach Chromatographieren werden 2.0 g (58%) **3h** isoliert.

3h: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1713 cm^{-1} s (CO), 1257 s (PO). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 1). — MS (70 eV): m/z (%) = 342 (9) [M^+], 297 (11) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 296 (18) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$], 283 (7) [$\text{M} - \text{OC}_3\text{H}_7$], 254 (22) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - \text{C}_3\text{H}_6$], 212 (100) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6$], 184 (78) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, - 2\text{C}_3\text{H}_6, - \text{CO}$], 131 (8), 105 (6), 104 (8), 103 (7), 91 (5), 83 (10), 77 (6).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{P}$ (342.4) Ber. C 59.63 H 7.95 P 9.05

Gef. C 59.70 H 7.78 P 9.23

Dialkylester 6a–d von (3,4-Dialkoxycarbonyl-2-isopropylphenyl)phosphonsäure. — *Allgemeine Methode:* Äquimolare Mengen von **5a, b** und **2c, d** werden unter intensivem Rühren auf 95–105°C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird chromatographisch und spektroskopisch verfolgt. Nach Verschwinden der Ausgangsstoffe isoliert man unter obigen Bedingungen mittels SC **6a–d**.

Dimethylester 6a von (2-Isopropyl-3,4-dimethoxycarbonylphenyl)phosphonsäure: 2.0 g (0.01 mol) **5a** und 1.4 g (0.01 mol) **2c** werden gemischt und bei 95°C während 48 h erhitzt. Nach Chromatographieren werden 1.2 g (35%) **6a** als viskoses Öl isoliert. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1724 \text{ cm}^{-1}$ s (CO), 1256 s (PO), 1382 m und 1365 m (iPr), 3032 w, 1612 w, 1502 w, 754 m und 698 m (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 3). — MS (70 eV): m/z (%) = 344 (25) [M⁺], 329 (7) [M – CH₃], 328 (36) [M – 16], 314 (51) [M – 30], 313 (5) [M – OCH₃], 312 (38) [M – CH₃OH], 297 (17) [M – CH₃OH, – CH₃], 296 (80) [M – CH₃OH, – CH₄], 269 (28) [M – CH₃OH, – CH₃, – CO], 225 (100) [M – OCH₃, – CH₃OH, – 2CO], 210 (32) [225 – CH₃], 131 (12), 118 (9), 115 (38), 109 (13) [PO(OCH₃)₂]⁺, 97 (16), 91 (15), 77 (16).

C₁₅H₂₁O₇P (344.3) Ber. C 52.32 H 6.15 P 9.00
Gef. C 52.15 H 6.02 P 8.78

Diethylester 6b von (2-Isopropyl-3,4-dimethoxycarbonylphenyl)phosphonsäure: Man erhitzt 2.3 g (0.01 mol) **5b** und 1.4 g (0.01 mol) **2c** bei 98°C während 54 h. Nach Chromatographieren werden 1.2 g (32%) **6b** isoliert: farbloses viskoses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1721 \text{ cm}^{-1}$ s (CO), 1250 s (PO), 1384 m und 1362 m (iPr), 3035 w, 1615 w, 1498 w, 760 m und 702 m (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 3). — MS (70 eV): m/z (%) = 372 (16) [M⁺], 357 (5) [M – CH₃], 356 (29) [M – 16], 344 (10) [M – C₂H₄], 341 (11) [M – OCH₃], 340 (32) [M – CH₃OH], 325 (15) [M – CH₃OH, – CH₃], 324 (48) [M – CH₃OH, – CH₄], 312 (26), 225 (85) [M – OCH₃, – CH₃OH, – 2C₂H₄, – CO], 197 (100) [225 – CO], 182 (27) [197 – CH₃], 137 (6) [PO(OC₂H₅)₂]⁺, 131 (9), 115 (27), 91 (12), 83 (17), 77 (13).

C₁₇H₂₅O₇P (372.3) Ber. C 54.84 H 6.77 P 8.32
Gef. C 54.53 H 6.59 P 8.09

Dimethylester 6c von (2-Isopropyl-3,4-diethoxycarbonylphenyl)phosphonsäure: 2.0 g (0.01 mol) **5a** und 1.7 g (0.01 mol) **2d** werden bei 99°C während 62 h erhitzt. Man isoliert (SC) 1.1 g (30%) **6c** als farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ s (CO), 1258 s (PO), 1382 m und 1360 m (iPr), 3030 w, 1610 w, 1500 w, 752 m und 695 m (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 3). — MS (70 eV): m/z (%) = 372 (15) [M⁺], 357 (8) [M – CH₃], 356 (23) [M – 16], 327 (21) [M – OC₂H₅], 299 (100) [M – OC₂H₅, – C₂H₄], 284 (29) [299 – CH₃], 283 (19) [299 – CH₄], 255 (59) [299 – CO₂], 239 (12), 227 (43) [299 – CO₂, – CO], 211 (19), 131 (10), 118 (9), 109 (14), 91 (12), 83 (14), 77 (9).

C₁₇H₂₅O₇P (372.3) Ber. C 54.84 H 6.77 P 8.32
Gef. C 54.62 H 6.53 P 8.13

Diethylester 6d von (2-Isopropyl-3,4-diethoxycarbonylphenyl)phosphonsäure: 2.3 g (0.01 mol) **5b** und 1.7 g (0.01 mol) **2d** werden bei 105°C während 72 h erhitzt. Nach Chromatographieren werden 1.1 g (28%) **6d** isoliert: farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1718 \text{ cm}^{-1}$ s (CO), 1255 s (PO), 1385 m und 1362 m (iPr), 3038 w, 1608 w, 1496 w, 736 m und 705 m (Benzen). — ¹H-NMR (s. Tab. 3). — MS (70 eV): m/z (%) = 400 (5) [M⁺], 385 (5) [M – CH₃], 384 (18) [M – 16], 372 (12) [M – C₂H₄], 355 (19) [M – OC₂H₅], 327 (68) [M – OC₂H₅, – C₂H₄], 271 (100) [M – OC₂H₅, – 3C₂H₄], 227 (65) [271 – CO₂], 199 (37) [271 – CO₂, – CO], 184 (14), 183 (17), 131 (11), 91 (12), 83 (15), 77 (10).

C₁₉H₂₉O₇P (400.4) Ber. C 56.99 H 7.30 P 7.74
Gef. C 56.73 H 7.12 P 7.50

CAS-Registry-Nummern

1a: 72508-65-7 / **1b:** 51220-91-8 / **1c:** 72508-76-0 / **1d:** 72508-66-8 / **2a:** 922-67-8 / **2b:** 623-47-2 / **2c:** 762-42-5 / **2d:** 762-21-0 / **3a:** 126578-93-6 / **3b:** 126578-94-7 / **3c:** 126578-95-8 / **3d:** 126578-96-9 / **3e:** 126613-73-8 / **3f:** 126578-97-0 / **3g:** 126613-74-9 / **3h:** 126578-98-1 / **4a:** 126578-99-2 / **4b:** 126579-00-8 / **4c:** 126579-01-9 / **4d:** 126579-02-0 / **4e:** 126579-03-1 / **4f:** 126579-04-2 / **5a:** 126579-09-7 / **5b:** 126579-10-0 / **6a:** 126579-05-3 / **6b:** 126579-06-4 / **6c:** 126579-07-5 / **6d:** 126579-08-6

- Ch. M. Angelov, M. Kirilov, B. I. Ionin, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 2225.
- Ch. M. Angelov, N. M. Stojanov, B. I. Ionin, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 178.
- Ch. M. Angelov, K. V. Vachkov, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 257.
- Ch. N. Tancheva, Ch. M. Angelov, D. M. Mondeshka, *Heterocycles* **23** (1985) 843.
- Ch. M. Angelov, M. Kirilov, K. V. Vachkov, S. L. Spassov, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3507.
- Ch. M. Angelov, Ch. Zh. Christov, *Phosphorus Sulfur* **15** (1983) 3731. Die Literatur über die Verwendung von Vinylallen in Diels-Alder-Additionen ist in den folgenden Übersichten zusammengefaßt: H. Hopf in *The Chemistry of the Allenes*, (S. R. Landon, Ed.), S. 563ff., Academic Press, New York 1982. H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, S. 291ff., J. Wiley, New York 1984.
- Ch. M. Angelov, D. M. Mondeshka, Ch. N. Tancheva, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 647.
- Y. M. Dangian, G. A. Panosian, M. G. Voskanian, Sh. C. Badanian, *Zh. Obshch. Khim.* **53** (1983) 61.
- B. I. Ionin, V. B. Lebedev, A. A. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **152** (1963) 1354.
- M. Bertrand, J. Grimaldi, B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 962; R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of the Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1970.
- B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, I. G. Wilding, *J. Chem. Soc.* **1948**, 699.
- A. Burger, N. D. Dawson, *J. Org. Chem.* **16** (1951) 1250.

[409/89]