

Zur Reaktion von Dialkylphosphiten mit  $\alpha$ -Enonen, I

## Synthese und Allyl-Umlagerung von (1-Hydroxy-2-alkenyl)- und (1-Hydroxy-2-cycloalkenyl)phosphonsäure-dimethylestern

Elisabeth Öhler\* und Erich Zbiral

Institut für Organische Chemie der Universität Wien,  
Währingerstraße 38, A-1090 Wien

Eingegangen am 21. Mai 1990

**Key Words:**  $\alpha$ -Enones, regioselective 1,2-addition of dimethyl phosphite to / Allylic rearrangement of dialkyl (1-hydroxy-2-alkenyl)phosphonates / 1-Alkenylphosphonates, 3-acetoxy- / 1-Alkenylphosphonates, 3-hydroxy-

**Reaction of Dialkyl Phosphites with  $\alpha$ -Enones, I. – Synthesis and Allylic Rearrangement of Dimethyl (1-Hydroxy-2-alkenyl)- and (1-Hydroxy-2-cycloalkenyl)phosphonates**

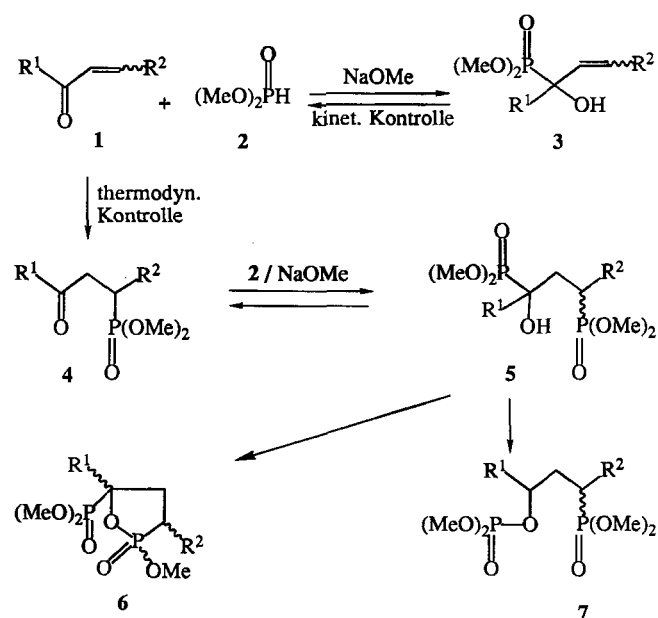
Various  $\beta,\gamma$ -unsaturated  $\alpha$ -hydroxyphosphonates **3** are prepared in good yields by NaOCH<sub>3</sub>-catalyzed regioselective 1,2-addition of dimethyl phosphite to acyclic and cyclic  $\alpha$ -enones at  $-35^\circ\text{C}$ . On acid-catalyzed acetylation, the allylic  $\alpha$ -hydroxyphosphonates **3** ( $R^1, R^2 \neq H$ ) rearrange under thermo-

dynamic control, yielding the new 3-acetoxy-1-(cyclo)alkenyl derivatives **8**, from which the transposed allylic alcohols **11** are readily obtained. Using shorter reaction times, acetylation of compounds **3** affords mixtures of 1- and 3-acetylated products, **10** and **8**, respectively.

Die basenkatalysierte Addition von Phosphorigsäure-dialkylestern an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen ist eingehend untersucht und zusammenfassend dokumentiert worden<sup>1–5</sup>. In starker Abhängigkeit von Substrat und Reaktionsbedingungen isolierte man dabei jeweils eine oder mehrere der in Schema 1 gezeigten Verbindungen in meist mäßigen und stark divergierenden Ausbeuten: Die im kinetisch kontrollierten, reversiblen Primärschritt gebildeten 1,2-Addukte, die (1-Hydroxy-2-alkenyl)phosphonate **3**, gehen leicht in die thermodynamisch stabileren 1,4-Addukte – die (3-Oxoalkyl)phosphonate **4** – über, die ihrerseits infolge der konkurrierenden Anlagerung eines zweiten Dialkylphosphit-Anions von den bisphosphorylierten Folgeprodukten **5**, **6**<sup>4,6</sup> oder **7** begleitet werden<sup>7</sup>. Eine gezielte Umwandlung offenkettiger und cyclischer Enone in Verbindungen des Typs **4** ist durch Phosphoniosilylierung<sup>9</sup> oder auch durch konjugierte Addition von Dimethylphosphit mit Hilfe von Trimethylaluminium<sup>10</sup> möglich. Auch Aldehyd-Derivate, d.h. allylische  $\alpha$ -Hydroxyphosphonate des Typs **3** ( $R^1=H$ ) sind im allgemeinen problemlos darzustellen<sup>11</sup>. Hingegen stieß man bei der Darstellung entsprechender Keton-Derivate **3** ( $R^1 \neq H$ ) insbesondere bei Vertretern mit einem  $\alpha$ -Aryl-Substituenten, unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen meist auf erhebliche Schwierigkeiten<sup>12–15</sup>.

In der vorliegenden Arbeit, die aus den Schwierigkeiten der Autoren resultiert, den (1-Hydroxy-2-cyclohexenyl)phosphonsäure-dimethylester (**3g**) nach Literaturangaben<sup>14</sup> herzustellen, wird ein einfacher, gut reproduzierbarer und allgemein anwendbarer Weg zu ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxyphosphonaten des Typs **3**, sowie deren Umlagerung zu den

Schema 1



1,3,8-11	a	b	c	d	e	f	g	h
R <sup>1</sup>	H	Me	Me	Ph	Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
R <sup>2</sup>	Me	H	Ph	Me	Ph			

ii : 5 $\alpha$ -Cholest-1-en-3-on

neuartigen 3-Acetoxy- bzw. 3-Hydroxy-1-alkenyl-Derivaten **8** bzw. **11** vorgestellt.

### Darstellung der 1-Hydroxy-2-alkenyl- bzw. -2-cycloalkenylphosphonsäure-dimethylester (**3**)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Reaktivität Acyl-substituierter Vinylphosphonate bzw. deren Epoxy-Derivaten<sup>16-19</sup>) planten wir u.a. die Synthese cyclischer Vertreter des Typs **12** ( $R^1-R^2 = [CH_2]_n$ ). Schlüsselschritt der in Schema 3 gezeigten Reaktionsfolge sollte die oxidative Umlagerung der aus kinetisch kontrollierter 1,2-Addition von Dialkylphosphiten an Cycloalkenone zu erwartenden tertiären Allylalkohole (z.B. **3f-3i**) zu den entsprechenden (3-Oxo-1-cycloalkenyl)phosphonaten **12** sein. Unerwarteterweise konnten wir jedoch das Cyclohexenyl-Derivat **3g** nach Literaturangaben<sup>14</sup>) nur in sehr unbefriedigenden Ausbeuten herstellen.

Die Umsetzung von **1g** mit **2** in Gegenwart äquimolarer Mengen Diethylamin (Ether, 24 h, Raumtemp.)<sup>14</sup>) lieferte nach 24 h **3g** nur in etwa 7proz. Ausbeute; bei längerer Reaktionszeit wurde, wohl infolge der zunehmenden Beteiligung des Amins am Reaktionsgeschehen<sup>20</sup>), neben **3g** eine Reihe nicht näher untersuchter, polarer Reaktionsprodukte nachgewiesen. Bei Durchführung der Reaktion unter Natriummethanolat-Katalyse (Ether, Raumtemp.)<sup>14</sup>) isolierten wir neben etwa 25% **3g** beträchtliche Mengen des Bisphosphonats **5g**<sup>7</sup>). Ebenso erfolglos blieben Versuche zur Phosphit-Addition unter Lewis-Säure-Katalyse in Analogie zu Lit.<sup>15</sup>).

Schließlich fanden wir jedoch, daß Reaktionsbedingungen, die das primär gebildete 1,2-Addukt **3g** durch sofortige Kristallisation dem Gleichgewicht  $1g + 2 \rightleftharpoons 3g$  entziehen und so die basenkatalysierte Rückreaktion zu den Edukten weitgehend verhindern (Reaktionsmedium Ether oder Ether/Pentan, Reaktionstemp.  $-35^\circ\text{C}$ , Reaktionszeit maximal 20 min, exakte Dosierung der als Katalysator verwendeten Natriummethanolat-Lösung und Stoppen der Reaktion durch Säurezugabe), nicht nur die Darstellung von **3g**, sondern auch die Synthese anderer, bisher unbekannter Cycloalkenyl-Derivate wie **3f**, **3h** und **3i** in guten und leicht reproduzierbaren Ausbeuten erlauben. Wie die in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, stellt dieses Verfahren darüber hinaus auch einen generell anwendbaren Weg zu offenkettigen Verbindungen des Typs **3** mit unterschiedlichem Substitutionsmuster dar, deren Herstellung bisher nur in mäßigen Ausbeuten (z.B. **3b**<sup>15</sup>) oder gar nicht [z.B. **3d**<sup>14</sup>), **3e**<sup>13</sup>) ( $R^1 = \text{Ph}$ )] gelungen war.

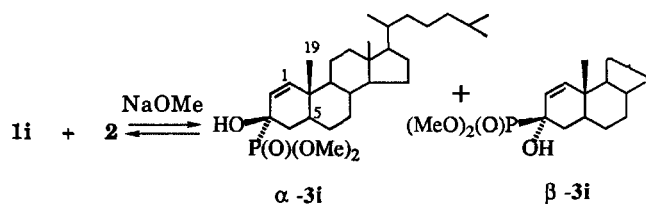
Aus 5 $\alpha$ -Cholest-1-en-3-on (**1i**) entsteht unter den angegebenen Bedingungen ein in Lösung und bei der Säulen-chromatographie an Kieselgel partiell in die Ausgangskomponenten dissoziierendes Epimerengemisch, in dem das aus dem Angriff des P-Nucleophils von der weniger gehinderten  $\alpha$ -Seite resultierende Isomer  $\alpha$ -**3i** deutlich dominiert (Schema 2) (Epimerenverhältnis laut Integration der Vinyl-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts  $\alpha$ -**3i**: $\beta$ -**3i**  $\approx$  6:1). Eine ähnliche Bevorzugung des  $\alpha$ -Addukts ist auch bei der Umsetzung von **1i** mit anderen Nucleophilen beobachtet worden<sup>21</sup>).

Tab. 1. Ausbeuten und charakteristische NMR-Daten der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxyphosphonate **3** und der 1-Acetoxy-Derivate **10** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz])

Verb.	Ausb.(%)	2-H	<sup>3</sup> J <sub>2,3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>2,P</sub>	3-H	<sup>4</sup> J <sub>3,P</sub>	C-1	<sup>1</sup> J <sub>CP</sub>	C-2	<sup>2</sup> J <sub>CP</sub>	C-3	<sup>3</sup> J <sub>CP</sub>
<b>3a</b>	85 <sup>a)</sup>	5.63	15.0	5.0	5.91	4.0	69.04	162.6	125.75	3.2	130.02	13.6
<b>3b</b>	86 <sup>b)</sup>	6.04	17.0/11.0	4.0	5.27/5.48	4.0/4.4	73.11	161.7	138.32	s	115.29	10.0
<b>3c</b>	87 <sup>c)</sup>	6.84	16.4	5.2	6.37	4.8	72.76	161.9	129.01	s	129.78	10.3
<b>3d</b>	80	- <sup>b)</sup>	-	-	- <sup>b)</sup>	-	76.28	159.6	127.03	2.8	127.03	9.8
<b>3e</b>	73 <sup>d)</sup>	6.74	16.0	7.0	6.93	4.2	76.89	160.0	- <sup>d)</sup>	- <sup>d)</sup>	130.43	10.0
<b>3f</b>	70	5.84	5.5	- <sup>b)</sup>	6.13	- <sup>b)</sup>	82.96	170.1	130.55	s	137.20	13.6
<b>3g</b>	73 <sup>e)</sup>	5.87	10.0	7.0	6.10	4.0	69.56	167.2	125.59	s	133.98	11.6
<b>3h</b>	88	5.68	12.0	6.0	5.94	- <sup>b)</sup>	76.49	159.3	130.91	s	134.28	12.6
$\alpha$ - <b>3i</b>	- <sup>f)</sup>	5.44	10.0	4.0	6.16	2.0	71.97	160.3	123.82	s	141.77	12.4
$\beta$ - <b>3i</b>	- <sup>f)</sup>	5.61	10.0	$\sim$ 7	6.23	< 1	70.13	168.4	122.57	s	142.93	11.9
<b>10a</b>	- <sup>g)</sup>	5.57	15.0	5.0	5.93	3.8	68.92	171.5	122.32	3.8	132.96	12.9
<b>10b</b>	- <sup>g)</sup>	6.04	17.0/11.0	5.0	5.33/5.35	5.0/5.0	80.29	171.2	134.73	5.6	116.48	10.2
<b>10g</b>	- <sup>g)</sup>	6.01	10.0	6.0	6.11	3.5	78.62	170.8	123.61	3.2	134.12	11.2
<b>10h</b>	- <sup>g)</sup>	5.69	-	-	5.93	-	85.32	166.5	128.43	5.2	123.89	12.0

<sup>a)</sup> Lit.<sup>11</sup>) (CsF-Katalyse) Ausb. 78%. — <sup>b)</sup> Lit.<sup>15</sup>) ( $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ -Katalyse) Ausb. 17%. — <sup>c)</sup> Lit.<sup>15</sup>) ( $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ -Katalyse) Ausb. 50%. Lit.<sup>12</sup>) ( $\text{NaOCH}_3$ -Katalyse, Raumtemp.) Ausb. 57%. Lit.<sup>12</sup>) (Umsetzung in Gegenwart äquimolarer Mengen  $\text{Et}_2\text{NH}$ ) Ausb. 100%. — <sup>d)</sup> Lit.<sup>13</sup>) ( $\text{NaOCH}_3$ -Katalyse bei Raumtemp.) nur **4e** nachgewiesen. — <sup>e)</sup> Lit.<sup>14</sup>) ( $\text{NaOCH}_3$ -Katalyse, Raumtemp.) Ausb. 38%. Lit.<sup>14</sup>) (Umsetzung in Gegenwart äquimolarer Mengen  $\text{Et}_2\text{NH}$ ) Ausb. 85%. — <sup>f)</sup> Gesamt-ausb. 76%,  $\alpha$ -**3i**: $\beta$ -**3i**  $\approx$  6:1. — <sup>g)</sup> S. Tab. 2. — <sup>h)</sup> 2-H und 3-H: m bei  $\delta = 5.92-6.11$ . — <sup>i)</sup> Nicht ermittelt. — <sup>j)</sup> Nicht von den Aromaten-CH zu unterscheiden.

Schema 2

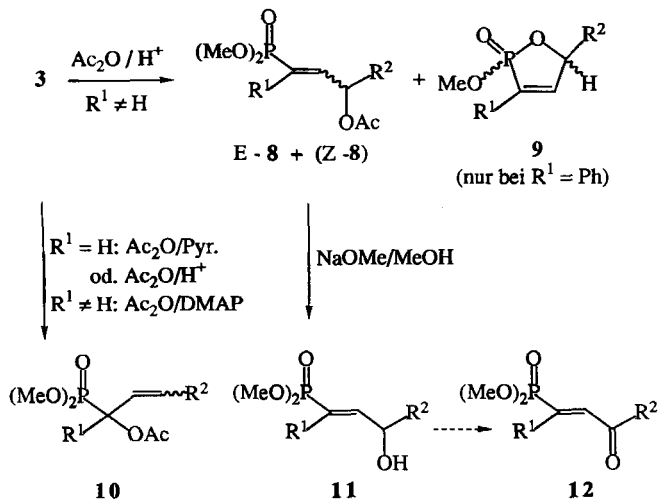


Die Konfiguration von  $\alpha$ -**3i** und  $\beta$ -**3i** wurde aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ermittelt: In Übereinstimmung mit den Werten epimerer 1-Hydroxycyclohexylphosphonate<sup>22)</sup> findet man für  $\alpha$ -**3i** (Phosphonat axial) eine um ca. 8 Hz kleinere direkte  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplung (Tab. 1), sowie eine im Unterschied zu  $\beta$ -**3i** (Phosphonat äquatorial) verschwindend kleine vicinale Kopplung von P zum angulären C-5 (s. Tab. 4 im experimentellen Teil).

### Synthese der 3-Acetoxy- und 3-Hydroxy-1-(cyclo)alkenylphosphonate **8** bzw. **11**

In früheren Arbeiten ist gelegentlich – jedoch ohne ausreichende spektroskopische Daten – über eine sauer katalysierte Umwandlung tertiärer allylischer  $\alpha$ -Hydroxyphosphonate des Typs **3** ( $\text{R}^1 \neq \text{H}$ ) in die entsprechenden 1-Acetoxy-Derivate **10** berichtet worden<sup>12–14)</sup>. Ein derart ungewöhnliches Verhalten tertiärer Allylalkohole mit einem Phosphonat-Substituenten hätte die Möglichkeit zur Realisierung der von uns geplanten oxidativen Umlagerung von Cycloalkenyl-Derivaten **3** ( $\text{R}^1 - \text{R}^2 = [\text{CH}_2]_n$ ) zu den entsprechenden (3-Oxo-1-cycloalkenyl)phosphonaten **12** (Schema 3) in Frage gestellt. In der Tat erwiesen sich jedoch die beiden aus **3c** bzw. **3g** nach Literaturangaben<sup>12,14)</sup> ( $\text{Ac}_2\text{O}$ , Schwefelsäure-Katalyse, 12 h bzw. 72 h bei Raumtemp.) synthetisierten Acetate nicht – wie dort angegeben – als 1-Acetoxy-Derivate **10**, sondern als Umlagerungsprodukte **8**. Dies veranlaßte uns, auch das Verhalten der übrigen von uns dargestellten  $\alpha$ -Hydroxyphosphonate **3** zu untersuchen. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Schema 3

Tab. 2. Acetylierungsprodukte der [1-Hydroxy-2-(cyclo)alkenyl]-phosphonate **3** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

Edukt	Methode <sup>a)</sup>	Reaktionszeit (h)	Temp. (°C)	E-8 (%)	Z-8 (%)	10 (%)
<b>3a</b>	A	24	20	20	-	46
<b>3a</b>	B	18	20	-	-	81
<b>3a</b>	C	16	20	-	-	85
<b>3b</b>	A	20	5	-	-	86
<b>3b</b>	A	96	20	-	10	67
<b>3c</b>	A	48	20	94	-	-
<b>3d</b>	A <sup>b)</sup>	2	5	40	10	-
<b>3d</b>	B	72	5	57	7	-
<b>3e</b>	A <sup>c)</sup>	1	5	77	4	-
<b>3e</b>	B	17	5	74	18	-
<b>3f</b>	A	26	5	78	-	-
<b>3f</b>	B	48	5	91	-	-
<b>3g</b>	A	1	5	26	-	40
<b>3g</b>	A	72	20	87	-	-
<b>3g</b>	B	2	5	36	-	45
<b>3g</b>	B	42	5	77	-	-
<b>3g</b>	D	48	5-20	-	-	48
<b>3h</b>	A	1	5	32	-	44
<b>3h</b>	A	15	20	86 <sup>d)</sup>	-	-
<b>3h</b>	B	72	5	77	-	-

<sup>a)</sup> A:  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Katalyse; B:  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}/\text{TsOH}$ -Katalyse; C:  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyridin}$ ; D:  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyridin}/\text{DMAP}$ -Katalyse. – <sup>b)</sup> Als Nebenprodukte wurden *trans*-**9d** (Ausb. 4.7%) und *cis*-**9d** (Ausb. 2.7%) isoliert. – <sup>c)</sup> Als Nebenprodukte wurden *trans*-**9e** (Ausb. 10.8%) und *cis*-**9e** (Ausb. 5.6%) isoliert. – <sup>d)</sup> Rohprodukt, ca. 10% (1,3-Cycloheptadienyl)phosphonsäure-dimethylester enthaltend.

Die aus Crotonaldehyd ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) bzw. Methylvinylketon ( $\text{R}^2 = \text{H}$ ) erhaltenen  $\alpha$ -Hydroxyphosphonate **3a** bzw. **3b** liefern ausschließlich oder überwiegend die entsprechenden 1-Acetoxy-Derivate **10**. Im Gegensatz dazu reagieren alle übrigen Keton-Addukte **3** ( $\text{R}^1 \neq \text{H}$ ) sowohl mit Acetanhydrid/Schwefelsäure<sup>12)</sup> (Methode A) als auch mit Acetanhydrid/Essigsäure/*p*-Toluolsulfonsäure<sup>23)</sup> (Methode B) bei ausreichend langer Reaktionszeit mit hoher Regioselektivität unter Allyl-Umlagerung. Wie die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, konnten jedoch auch bei der sauer katalysierten Acetylierung der cyclischen Keton-Addukte **3g** und **3h** bei kurzen Reaktionszeiten zunächst beträchtliche Anteile an 1-Acetoxy-Derivaten **10** nachgewiesen werden, die bei weiterer Umsetzung in die thermodynamisch stabileren Umlagerungsprodukte **8** übergehen. Aus acyclischen Verbindungen wurden unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen ausschließlich (**8c**) oder überwiegend (**8d,e**) die (E)-Acetate erhalten. Als Nebenprodukte wurden bei der Umsetzung der  $\alpha$ -Phenyl-substituierten Derivate **3d** und **3e** nach Methode A auch geringe Mengen der in Schema 3 gezeigten Cyclisierungsprodukte **9** (1,2-Oxaphosphol-3-ene) nachgewiesen. Beim Einsatz der cyclischen Vertreter **3f–3h** wurden gelegentlich auch Spuren von Eliminierungsprodukten (1,3-Cycloalkadienylphosphonaten) festgestellt.

Tab. 3. Charakteristische NMR-Daten der (3-Acetoxy-1-alkenyl- bzw. -cycloalkenyl)phosphonate **8** und der entsprechenden 3-Hydroxy-Derivate **11** (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz])

Verb.	2-H	$^3J_{HP}$	3-H	C-1	$^1J_{PC}$	C-2	$^2J_{PC}$	C-3	$^3J_{PC}$
E-8a	6.73	22.0	5.46	115.63	189.4	151.80	5.4	69.79	22.6
Z-8b	6.23	49.6	5.04	126.16	171.7	141.80	11.1	61.64	6.2
E-8c	6.71	23.4	6.50	126.94	177.2	143.18	10.3	72.00	22.8
E-8d	6.74	23.1	5.25	131.81	178.7	146.74	9.5	67.98	20.7
Z-8d	6.32	49.0	6.31	130.44	174.6	151.08	10.7	69.48	5.2
E-8e	7.00	22.4	6.14	132.96	178.4	145.01	10.0	73.31	21.0
Z-8e	6.55	46.8	7.46	131.40	174.3	148.33	10.2	73.07	4.8
8f	6.58	10.6	5.75	137.24	188.1	143.25	14.1	79.33	23.0
8g	6.60	21.2	5.37	131.36	179.4	139.61	8.9	67.20	20.6
8h	6.76	24.0	5.53	130.23	178.6	150.45	10.4	74.26	26.9
$\alpha$ -8i	6.65	22.0	4.97						
E-11c	6.75	23.8	5.50	123.73	178.3	148.06	8.9	69.97	21.7
E-11d	6.80	23.4	4.27	129.02	179.2	151.46	7.7	64.09	19.8
E-11e	7.02	22.5	5.17	131.02	178.7	148.51	8.5	70.65	19.9
11f	6.67	10.5	4.95	133.10	187.5	149.49	12.3	77.04	23.2
11g	6.74	21.6	4.28	127.84	178.8	146.26	7.3	65.08	19.7
11h	6.94	24.6	4.51	128.08	178.8	156.33	9.0	72.36	25.4
$\alpha$ -11i	6.76	22.0	3.82	129.21	178.1	141.76	7.8	68.94	19.0

Struktur und Geometrie der umgelagerten Acetate **8** und der aus diesen mit Natriummethanolat in Methanol leicht erhältlichen Allylalkohole **11** werden sofort aus den in Tab. 3 angegebenen Kernresonanz-Daten ersichtlich: Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen das Signal eines quartären vinyli-schen Kohlenstoff-Atoms mit direkt gebundenem Phosphonat-Substituenten ( $^1J_{CP} = 172-189$  Hz); aus dem Dublett des Acetoxy- bzw. Hydroxy-substituierten sekundären Kohlenstoff-Atoms C-3 mit der großen vicinalen <sup>31</sup>P-C=C-<sup>13</sup>C-Kopplung von  $^3J_{PC} \approx 21-23$  Hz läßt sich bei den acyclischen Vertretern sofort die (*E*)-Konfiguration der Hauptprodukte [(*E*)-**8c-e**] ableiten, während bei den aus **3b, d** und **e** in geringen Mengen isolierten (*Z*)-Isomeren erwartungsgemäß ein deutlich kleinerer Wert von 5-6 Hz beobachtet wird<sup>24</sup>). Im Einklang damit wird in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für das Vinyl-Proton 2-H bei den (*E*)-Isomeren eine vicinale *cis*-P-C=C-H-Kopplung von 21-24 Hz und bei den (*Z*)-Isomeren von 47-49 Hz registriert<sup>25</sup>. Die von diesem Wert abweichende, bemerkenswert kleine Kopplung des Vinyl-Protons im Spektrum der Cyclopentenyl-Derivate **8f** bzw. **11f** ( $^3J_{HP} \approx 10.5$  Hz) stimmt mit dem für (1-Cyclopentenyl)phosphonsäure-dimethylester beobachteten Wert<sup>26</sup> überein.

Im Unterschied zu den Umlagerungsprodukten wird in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der 1-Acetoxy-Derivate **10**, die in Tab. 1 den Spektren der entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyphosphonate **3** gegenübergestellt sind, das den Phosphonat-Rest und die Acetoxy-Gruppe tragende Kohlenstoff-Atom C-1 erwartungsgemäß als Dublett bei  $\delta = 69-85$  mit  $^1J_{CP} \approx 170$  Hz neben den Signalen der beiden sekundären vinyli-schen Kohlenstoff-Atome C-2 und C-3 registriert.

Die Verbindungen des Typs **8** und **11** stellen bisher unbekannt 1-Alkenylphosphonate mit allylischen Sauerstoff-

Funktionen an C-3 dar, die sowohl das breite Synthesepotential von Vinylphosphonaten<sup>27</sup>, etwa bei Michael-Additionen<sup>28-30</sup>, Cycloadditionen<sup>31,32</sup> und Heterocyclen-Synthesen<sup>17,18,33</sup>, als auch die Reaktivität allylischer Acetate bei der Pd-katalysierten Einführung von C-<sup>34</sup>, N-<sup>35</sup> oder P-Nucleophilen<sup>36</sup> erwarten lassen.

Über die einfache Darstellung cyclischer Verbindungen des Typs **12** aus Cycloalkenylphosphonaten **3** ( $R^1-R^2 = [CH_2]_n$ ) und deren Verwendung zur Anellierung von Heterocyclen, sowie über die Möglichkeit zur gezielten Synthese bisphosphorylierter Verbindungen des Typs **5, 6** oder **7** aus Enonen **1** werden wir in Kürze berichten<sup>9</sup>.

Für die Bereitstellung von Förderungsmitteln danken wir der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien, Herrn Mag. H.-P. Käthlig danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau S. Kotzinger für die experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

DC: Fertigplatten (Merck), Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.25 mm, Detektion der unter UV-Licht ( $\lambda = 254$  nm) nicht sichtbaren Substanzen in einer I<sub>2</sub>-Kammer bzw. durch Besprühen mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton; Detektion der Steroid-Derivate durch Besprühen mit 2proz. Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Lösung in 2 N Schwefelsäure und anschließendes Verkohlen auf einer Heizplatte. — Flash-SC: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0.040-0.063 mm. — Schmp. (unkorrigiert): Heizmikroskop nach Kofler. — IR: Perkin-Elmer 377. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 250, AM 400; <sup>13</sup>C-NMR *J*-moduliert, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS. — MS: Varian CH-7. — Abkürzungen: PE = Petrolether (Sdp. 40°C), TsOH = *p*-Toluolsulfonsäure, DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin.

*Darstellung der [1-Hydroxy-2-(cyclo)alkenyl]phosphonsäure-dimethylester 3a-h.* — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von je 20.0 mmol Enon **1** und Dimethylphosphit (2.20 g) in 28 ml wasserfreiem Ether werden unter Ar-Schutz und kräftigem Rühren über 5 min 0.1 ml einer ges. Lösung von NaOCH<sub>3</sub> in Methanol durch ein Septum zugetropft. Die sich innerhalb dieser Zeit bildende kristalline Suspension wird noch 10 min bei gleicher Temp. weitergerührt, dann mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert, unverzüglich i. Vak. bei -35°C/0.01 Torr vom Lösungsmittel befreit und zuletzt noch 10 min bei Raumtemp. getrocknet. Die Reinigung des kristallinen (bei **3a** ölligen) Rohprodukts erfolgt durch Flash-SC an 50 g Kieselgel. Laufmittel und Details zur Isolierung sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

[(*E*)-1-Hydroxy-2-butenyl]phosphonsäure-dimethylester (**3a**): Laufmittel bei der Flash-SC: Essigester/Methanol (19:1);  $R_f = 0.35$ . Nach Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 130°C/0.01 Torr) wurden 3.06 g (85%) **3a** als farbloses Öl erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.76$  (m<sub>c</sub>; 3H, CH<sub>3</sub>CH=), 3.80 und 3.81 (2 d,  $J_{HP} = 10.2$  Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 4.20 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 4.46 (tdd,  $J_{1,P} = 10.5$ ,  $J_{1,2} = 7.2$ ,  $J_3 \approx 1$  Hz; 1H, 1-H), 5.63 ( $\delta_A$ ,  $^3J_{AB} = 15.0$ ,  $^3J_{2,P} = 5.0$ ,  $^3J_{1,2} = 7.2$ ,  $^4J_{HH} \approx 1$  Hz; 1H, 2-H), 5.91 ( $\delta_B$ ,  $J_{AB} = 15.0$ ,  $^4J_{3,P} = 4.0$  Hz, 1H, 3-H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 179.7$  ( $^4J_{CP} = 1.4$  Hz, CH<sub>3</sub>), 53.68 ( $^2J_{CP} = 6.9$  Hz) und 53.63 ( $^2J_{CP} = 7.4$  Hz) (POCH<sub>3</sub>), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 180 (8) [M<sup>+</sup>], 151 (18), 110 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (180.2) Ber. C 40.00 H 7.29 Gef. C 39.61 H 7.42

(1-Hydroxy-1-methyl-2-propenyl)phosphonsäure-dimethylester (**3b**): Laufmittel bei der Flash-SC: Essigester/Methanol (19:1);  $R_f = 0.46$ ; Ausb. 3.09 g (86%); aus Essigester/Ether farblose Kristalle

vom Schmp. 83–84 °C (in Lit.<sup>15</sup> als Öl mit Sdp. 118–120 °C/12 Torr beschrieben). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3280  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1860, 1640 (C=C), 1230 (br., P=O), 1020 (br. P–OC). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.81 und 3.82 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.0 Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), ca. 3.9 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 5.27 (ddd,  $J_{A_2} = 11.0$ ,  $J_{AP} = 4.0$ ,  $J_{AB} \approx 1$  Hz, 1H, 3-H<sub>A</sub>), 5.48 (ddd,  $J_{B_2} = 17.0$ ,  $J_{BP} = 4.4$ ,  $J_{BA} \approx 1$  Hz, 1H, 3-H<sub>B</sub>), 6.04 (ddd,  $J_1 = 17.0$ ,  $J_2 = 11.0$ , <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 4.0 Hz, 1H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.64 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1.2 Hz, PCCH<sub>3</sub>), 53.97 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.6 Hz) und 54.28 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.5 Hz) (POCH<sub>3</sub>), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 180 (0.5) [M<sup>+</sup>], 137 (84), 110 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (180.2) Ber. C 40.00 H 7.29 Gef. C 40.13 H 7.17

[(*E*)-1-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2-propenyl]phosphonsäure-dimethylester (3c): Laufmittel bei der Flash-SC: Dichlormethan/Essigester (3:7);  $R_f$  = 0.15; Ausb. 4.45 g (87%); aus Essigester/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 131–132 °C (Lit.<sup>12</sup>) 132–133 °C, Lit.<sup>15</sup>) 128–130 °C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.7 Hz; 3H, PCCH<sub>3</sub>), 3.84 und 3.85 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.7 Hz; je 3H, OCH<sub>3</sub>), ca. 3.9 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 7.20–7.48 (m; 5H, Aromaten-H), 2-H und 3-H (s. Tab. 1). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.82 (CH<sub>3</sub>), 53.64 (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.6) und 53.90 (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.5 Hz) (POCH<sub>3</sub>), 126.43 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1.5 Hz, *o*-C), 127.51 (*p*-C), 128.31 (*m*-C), 136.33 (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, *i*-C), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (3) [M<sup>+</sup>], 213 (57), 147 (100) [M<sup>+</sup> – P(O)(OMe)<sub>2</sub>].

[(*E*)-1-Hydroxy-1-phenyl-2-butenyl]phosphonsäure-dimethylester (3d): Flash-SC [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:9), alle Komponenten auf ca. 10 °C gekühlt] lieferte nacheinander 3.54 g (69%) 3d ( $R_f$  = 0.49; aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 103–104 °C) und 0.39 g (7.5%) (1-Methyl-3-oxo-3-phenylpropyl)phosphonsäure-dimethylester (4d) ( $R_f$  = 0.30; farbloses Öl nach Kugelrohr-Destillation bei Badtemp. 130–135 °C/0.01 Torr).

3d: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3270  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1600 (C=C), 1227 (P=O), 1057, 1025 (P–OC). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.77 (ddd,  $J_1 = 6.5$ ,  $J_2 = 4.0$ ,  $J_3 = 1.0$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 3.56 und 3.75 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.0 Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 5.92–6.11 (m; 2H, 2-H und 3-H), 7.25–7.40 (m; 3H) und 7.62 (m; 2H) (Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 17.47 (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 53.66 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.5 Hz) und 53.77 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.6 Hz) (POCH<sub>3</sub>), 125.70 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.8 Hz, *o*-C), 127.60 (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, *m*-C), 130.39 (*p*-C), 139.21 (*i*-C), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (4) [M<sup>+</sup>], 147 (84) [M<sup>+</sup> – P(O)(OMe)<sub>2</sub>], 146 (11), 127 (31), 105 (44), 69 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P (256.3) Ber. C 56.24 H 6.70 Gef. C 56.19 H 6.51

4d: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (m<sub>s</sub>; 1H, 1-H), 3.05 (m<sub>s</sub>; 1H, COCH<sub>A</sub>), 3.40 (m<sub>s</sub>; 1H, COCH<sub>B</sub>), 7.44–7.62 (m; 3H) und 7.94–8.01 (m; 2H) (Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 13.39 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.7 Hz, PCCH<sub>3</sub>), 25.41 (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 144.7 Hz, PCH), 38.59 (COCH<sub>2</sub>), 52.12 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.5 Hz) und 52.32 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.9 Hz) (POCH<sub>3</sub>), 127.59 und 128.22 (*m*-C und *o*-C), 132.85 (*p*-C), 136.26 (*i*-C), 196.67 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 15.7 Hz, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (3) [M<sup>+</sup>], 105 (100) [PhCO].

[(*E*)-1,3-Diphenyl-2-propenyl]phosphonsäure-dimethylester (3e): Die Kristallisation von 3e setzte erst 5 min nach beendeter Katalysator-Zugabe ein. Flash-SC an 50 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1), alle Komponenten auf ca. 10 °C gekühlt] lieferte 4.66 g (73%) 3e ( $R_f$  = 0.56; aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 116 °C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.58 (d; 3H) und 3.70 (d; 3H) ( $J_{HP} = 10.0$  Hz; POCH<sub>3</sub>), 4.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.6 Hz, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 7.17–7.30 (m; 4H), 7.30–7.40 (m; 4H) und 7.73 (m; 2H) (Aromaten-H), 2-H und 3-H s. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 54.01 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.7 Hz) und 54.08 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.6 Hz) (POCH<sub>3</sub>), 126.01 ( $J_{PC} = 5.0$  Hz, 2 CH=), 126.49 ( $J_{PC} = 1.2$  Hz, 2 CH=), 127.40 ( $J_{PC} = 2.7$  Hz, 1 CH=), 127.59 (1 CH=), 127.92

( $J_{PC} = 2.1$  Hz, 2 CH=), 128.24 (2 CH), 128.73 (1 CH=), 130.43 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.0 Hz, C-3), 136.12 ( $J_{PC} = 2.8$  Hz, *i*-C, 1-Ph), 139.29 (s, *i*-C, 3-Ph), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  = 318 (6) [M<sup>+</sup>], 213 (45), 209 (87) [M<sup>+</sup> – P(O)(OMe)<sub>2</sub>], 77 (100).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P (318.4) Ber. C 64.14 H 6.03 Gef. C 64.00 H 6.26

(1-Hydroxy-2-cyclopentenyl)phosphonsäure-dimethylester (3f): Laufmittel bei der Flash-SC: Essigester/Methanol (19:1);  $R_f$  = 0.32; Ausb. 2.68 g (70%); aus Essigester/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 88–90 °C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3305  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1640 (C=C), 1225 (P=O), 1035, 1010 (P–OC). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.90–2.02 (m; 1H) und 2.36–2.66 (m; 3H) (4-H und 5-H), 3.79 und 3.83 (2 d,  $J_{HP} = 10.0$  Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 4.35 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 2-H und 3-H s. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 31.49 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.3 Hz, C-5), 34.36 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.0 Hz, C-4), 53.38 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.2 Hz, POC), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (8) [M<sup>+</sup>], 110 (69), 83 (100) [M<sup>+</sup> – P(O)(OMe)<sub>2</sub>].

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (192.2) Ber. C 43.75 H 6.83 Gef. C 43.72 H 6.39

(1-Hydroxy-2-cyclohexenyl)phosphonsäure-dimethylester (3g): Laufmittel bei der Flash-SC: Essigester/Methanol (19:1);  $R_f$  = 0.37; Ausb. 3.00 g (73%); aus Essigester/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 106 °C (Lit.<sup>14</sup>) 105–106 °C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.73–1.79 (m; 2H, 5-H), 1.86–2.16 (m; 4H) (4-H und 6-H), 3.81 und 3.84 (2 d; je 3H,  $J_{HP} = 10.0$  Hz; POCH<sub>3</sub>), ca. 4.4 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 5.86 (br. dd,  $J_{23} = 10.1$ ,  $J_{2P} = 7.0$ ,  $J_3 \approx 1$  Hz, 1H, 2-H), 6.10 (br. td,  $J_1 = 10.1$ ,  $J_2 = 4.0$  Hz; 1H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 17.49 (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, C-5), 24.97 (C-4), 30.99 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.7 Hz, C-6), 53.86 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.2 Hz, POC), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (12) [M<sup>+</sup>], 150 (11), 127 (27), 110 (40), 97 (100) [M<sup>+</sup> – P(O)(OMe)<sub>2</sub>].

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P (206.2) Ber. C 46.60 H 7.34 Gef. C 46.58 H 7.27

(1-Hydroxy-2-cycloheptenyl)phosphonsäure-dimethylester (3h): Flash-SC [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] lieferte 3.88 g (88%) 3h;  $R_f$  = 0.42; aus Ether/PE farblose Kristalle vom Schmp. 79–81 °C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.56 (m<sub>s</sub>; 1H), 1.71 (m<sub>s</sub>; 1H), 1.75–1.97 (m; 3H), 2.10–2.31 (m; 3H) (4-H bis 7-H), 3.82 und 3.83 (2 d,  $J_{HP} = 10.0$  Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 3.98 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 5.68 (ddd,  $J_{23} = 12.0$ ,  $J_{2P} = 6.0$ ,  $J_3 \approx 1.5$  Hz, 1H, 2-H), 5.94 (m<sub>s</sub>; 1H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 22.80 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz, C-6), 27.21 ( $J_{PC} = 2.2$  Hz) und 27.38 ( $J_{PC} = 2.2$  Hz) (C-4 und C-5), 34.86 ( $J_{PC} = 3.1$  Hz, C-7), 53.52 ( $J_{PC} = 7.7$  Hz) und 53.95 ( $J_{PC} = 7.6$  Hz) (POCH<sub>3</sub>), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 220 (6) [M<sup>+</sup>], 192 (10), 163 (13), 127 (34), 111 (100) [M<sup>+</sup> – P(O)(OMe)<sub>2</sub>].

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P (220.2) Ber. C 49.08 H 7.80 Gef. C 49.39 H 7.84

(3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -cholest-1-en-3 $\alpha$ -yl)phosphonsäure-dimethylester ( $\alpha$ -3i) und (3 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -cholest-1-en-3 $\beta$ -yl)phosphonsäure-dimethylester ( $\beta$ -3i): Zu einer Lösung von 768 mg (2.0 mmol) 5 $\alpha$ -Cholest-1-en-3-on<sup>37)</sup> (1i) in 20 ml wasserfreiem Ether wurden unter Schutz und kräftigem Rühren bei –35 °C 2 Tropfen einer ges. Lösung von NaOCH<sub>3</sub> in Methanol und anschließend über einen Zeitraum von 5 min eine Lösung von 220 mg (2.0 mmol) Dimethylphosphit in 7 ml Ether getropft. Die sich innerhalb weniger min bildende Suspension von 3i wurde noch 20 min bei gleicher Temp. weitergerührt, dann mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und unverzüglich, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Flash-SC an 20 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1), alle Komponenten auf etwa 10 °C gekühlt] lieferte nacheinander 150 mg (20%) unumgesetztes 1i ( $R_f \approx 0.9$ ) und 750 mg (76%) der Epimerenmischung  $\alpha$ -3i +  $\beta$ -3i als farblose Kristalle ( $R_f$  = 0.16); Diastereomerenverhältnis laut Integration der Vinyl-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-

Spektrum:  $\alpha$ -3i:  $\beta$ -3i  $\approx$  6:1. Durch schonendes Umkristallisieren aus Methanol wurde  $\alpha$ -3i weitgehend epimerenrein erhalten (Schmp. 180–184°C). Die unten und in Tab. 4 angegebenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\beta$ -3i wurden aus einer an  $\beta$ -3i angereicherten Epimerenmischung ermittelt.

$\alpha$ -3i:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.63 (s; 3H), 0.81 (d; 3H), 0.82 (d; 3H), 0.87 (d; 3H), 0.89 (s; 3H) (CCH<sub>3</sub>), ca. 0.90–2.10 (m; zus. 27H, CH<sub>2</sub> + CH), 2.68 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 5.5 Hz; mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1H, OH), 3.75 und 3.76 (2 d,  $J_{\text{HP}}$  = 10.2 Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 5.44 (ddd,  $J_{1,2}$  = 10.0,  $^3J_{2,\text{P}}$  = 3.7,  $J \approx$  1 Hz; 1H, 2-H), 6.16 (dd,  $J_{1,2}$  = 10.0,  $^4J_{1,\text{P}}$  = 2.2 Hz; 1H, 1-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR: s. Tab. 4. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 494 (11) [ $\text{M}^+$ ], 385 (48) [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ ], 384 (57) [ $\text{M}^+ - \text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ ], 122 (100).

$\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$  (494.8) Ber. C 70.39 H 10.41  
Gef. C 70.20 H 10.52

$\beta$ -3i:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 2.65 (d,  $J_{\text{HP}}$  = 4.0 Hz; mit D<sub>2</sub>O austauschbar; OH), 3.73 und 3.77 (2 d,  $J_{\text{HP}}$  = 10.0 Hz, POCH<sub>3</sub>), 5.61 (br. dd,  $J_{1,2} \approx$  10,  $J_{\text{HP}} \approx$  7 Hz; 2-H), 6.23 (d,  $J_{1,2}$  = 10.0 Hz, 1-H).

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\alpha$ -3i,  $\beta$ -3i und  $\alpha$ -11i, verglichen mit den Daten von 5 $\alpha$ -Cholest-1-en-3 $\beta$ -ol<sup>38)</sup> (13) und 5 $\alpha$ -Cholest-2-en- $\alpha$ -ol<sup>38)</sup> (14) (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz])<sup>a)</sup>

Verb.	C-1 ( $^2J_{\text{CP}}$ )	C-2 ( $^2J_{\text{CP}}$ )	C-3 ( $^1J_{\text{CP}}$ )	C-4 ( $^2J_{\text{CP}}$ )	C-5 ( $^2J_{\text{CP}}$ )	C-6	C-7	C-8	C-9
13	137.90	128.80	68.80	35.70	43.60	28.30	32.0	35.90	51.50
$\alpha$ -3i	141.77 (12.4)	123.82 (s)	71.97 (160.3)	37.73 (s)	41.83 (s)	28.12	31.62	35.47	50.73
$\beta$ -3i	142.93 (11.9)	122.57 (s)	70.13 (168.4)	39.44	38.52 (9.2)	28.12	31.65	35.69	50.31
14	69.70	127.90	130.40	30.80	34.60	28.70	31.50	35.60	46.10
$\alpha$ -11i	68.94 (19.0)	141.76 (7.8)	129.21 (178.1)	29.67 (8.1)	34.29 (10.0)	28.23	31.27	35.39	45.64
Verb.	C-10 ( $^2J_{\text{PC}}$ )	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18
13	38.10	21.30	40.00	42.80	56.60	24.20	28.30	56.40	12.20
$\alpha$ -3i	35.31	21.08	39.44	42.62	56.19	24.03	27.75	56.38	12.10
$\beta$ -3i	34.00	20.96	39.44	42.62	56.19	24.09	27.64	56.45	12.10
14	38.90	20.70	39.80	42.60	56.40	24.30	28.30	56.40	12.00
$\alpha$ -11i	38.29 (1.3)	20.69	39.63	42.43	56.29	24.25	28.13	56.31	11.95
Verb.	C-19 ( $^2J_{\text{CP}}$ )	C-20	C-21	C-22	C-23	C-24	C-25	C-26	C-27
13	15.70	35.90	18.70	36.20	23.90	39.60	28.00	22.60	22.80
$\alpha$ -3i	14.95 (5)	35.69	18.59	36.09	23.75	39.81	27.90	22.46	22.70
$\beta$ -3i	13.17 (br.s)	35.58	18.57	36.08	23.75	39.81	27.90	22.46	22.70
14	11.40	35.80	18.70	36.20	24.00	39.60	28.00	22.60	22.80
$\alpha$ -11i	11.27 (s)	35.77	18.68	36.15	23.84	39.49	27.98	22.53	22.79

<sup>a)</sup> Signale mit sehr ähnlicher chem. Verschiebung nicht mit Sicherheit zugeordnet.

Darstellung der [*3*-Acetoxy-1-(cyclo)alkenyl]phosphonate **8**. – Methode A. – Allgemeine Vorschrift: Einer auf 5°C gekühlten Suspension von 2.0 mmol **3** in 1.0 ml Ac<sub>2</sub>O wird unter Rühren 1 Tropfen

(15–20 mg) konz. Schwefelsäure zugefügt und bis zur Bildung einer Lösung bei gleicher Temp. weitergerührt. Reaktionszeit und Temp. bis zur Aufarbeitung s. Tab. 2. Danach wird i. Vak. (0.01 Torr) eingedampft und der Rückstand unverzüglich durch Flash-SC an Kieselgel gereinigt. Laufmittel und weitere Details zur Isolierung sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Methode B. – Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 1.0 mmol **3** in 1.0 ml AcOH wird unter Rühren bei 5°C eine Lösung von 60 mg TsOH in je 1.0 ml Ac<sub>2</sub>O und AcOH gefügt. Nach der aus Tab. 2 ersichtlichen Reaktionszeit wird 4× mit je 25 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Der aus den getrockneten (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Extrakten erhaltene Rückstand wird durch Flash-SC an Kieselgel (Laufmittel: wie bei Methode A) gereinigt.

Die jeweils optimalen Umlagerungsbedingungen (Methode, Reaktionszeit und Temp.) sind Tab. 2 zu entnehmen.

[*(E)*-3-Acetoxy-1-methyl-3-phenyl-1-propenyl]phosphonsäure-dimethylester (**8c**) im Eintopfverfahren: Eine Lösung von 2.92 g (20.0 mmol) **1c** und 2.20 g (20.0 mmol) **2** in 20 ml wasserfreiem Ether wurde nach der allgemeinen Vorschrift zu **3c** umgesetzt. Der nach Säurezugabe und Abdampfen des Ethers erhaltene kristalline Rückstand wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis/Wasser nacheinander mit 10 ml Ac<sub>2</sub>O und einigen Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, bis zur Bildung einer Lösung bei gleicher Temp. weitergerührt und dann 48 h bei Raumtemp. belassen. Danach wurde überschüssiges Ac<sub>2</sub>O bei 0.01 Torr entfernt und der Rückstand durch Flash-SC an 100 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (9:1)] gereinigt;  $R_f$  = 0.16; Ausb. 4.77 g (80%, bezogen auf **1c**); aus Ether/PE farblose Kristalle vom Schmp. 46–47°C (Lit.<sup>12)</sup> Schmp. 46–47°C, dort als 1-Acetoxy-Derivat **10c** beschrieben). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.93 (dd,  $^3J_{\text{HP}}$  = 15.3,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz; 3H, PCCH<sub>3</sub>), 2.10 (s; 3H, COCH<sub>3</sub>), 3.69 und 3.73 (2 d,  $J_{\text{HP}}$  = 10.8 Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 6.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5,  $^4J_{\text{HP}}$  = 2.9 Hz; 1H, CHOAc), 6.71 (qdd,  $^3J_{\text{HP}}$  = 23.4,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz; 1H, 2-H), 7.36 (m; 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 13.20 ( $^2J_{\text{CP}}$  = 9.1 Hz, PCCH<sub>3</sub>), 20.95 (COCH<sub>3</sub>), 52.29 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 6.1 Hz) und 52.39 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 6.4 Hz) (POC), 127.04, 128.58, 128.85 (Aromaten-CH), 138.10 (*i*-C), 169.69 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3.

(*3*-Acetoxy-1-phenyl-1-butenyl)phosphonsäure-dimethylester (**8d**) nach Methode A: Flash-SC des Rückstands an Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1)], gefolgt von zweimaliger SC an Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (9:1)] lieferte nacheinander 21 mg (4.7%) *trans*-2,5-Dihydro-2-methoxy-5-methyl-3-phenyl-1,2-oxaphosphol-2-oxid<sup>39)</sup> (*trans*-**9d**) ( $R_f$  = 0.33; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 90–92°C) sowie 12 mg (2.7%) *cis*-(2,5-Dihydro-2-methoxy-5-methyl-3-phenyl)-1,2-oxaphosphol-2-oxid<sup>39)</sup> (*cis*-**9d**) ( $R_f$  = 0.28; farbloses Öl), gefolgt von 62 mg (10%) (*Z*)-**8d** ( $R_f$  = 0.21; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 58–60°C) und schließlich 239 mg (40%) (*E*)-**8d** ( $R_f$  = 0.16; farbloses Öl).

*trans*-**9d**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.56 (d,  $J$  = 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>CH), 3.75 (d,  $J_{\text{HP}}$  = 11.9 Hz; 3H, POCH<sub>3</sub>), 5.05 (m; 1H, 5-H), 7.10 (dd,  $^3J_{\text{HP}}$  = 43.6,  $J_{4,5} \approx$  2 Hz; 1H, 4-H), 7.38 (m; 3H), 7.65 (m; 2H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 21.49 ( $J_{\text{PC}}$  = 1.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 53.35 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 6.8 Hz, POCH<sub>3</sub>), 76.64 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 9.8 Hz, C-5), 126.67 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 7.5 Hz, *o*-C), 128.99 (*m*-C), 129.23 (*p*-C), 129.90 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 157.2 Hz, PC), 130.31 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 14.1 Hz, *i*-C), 143.26 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 23.3 Hz, C-4). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 224 (100) [ $\text{M}^+$ ], 209 (72) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 145 (43).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$  (224.2) Ber. C 58.92 H 5.86 Gef. C 58.48 H 6.00

*cis*-**9d**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.51 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>CH), 3.78 (d,  $J_{\text{HP}}$  = 12.0 Hz; 3H, POCH<sub>3</sub>), 5.13 (m; 1H, 5-H), 7.08 (dd,

$^3J_{HP} = 43.6$  Hz,  $J_{4,5} \approx 2$  Hz, 1H, 4-H), 7.38 (m; 3H), 7.63 (m; 2H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.99$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 53.79 ( $^2J_{PC} = 6.8$  Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 76.39 ( $^2J_{PC} = 10.0$  Hz, C-5), 126.78 ( $^2J_{PC} = 7.5$  Hz, o-C), 129.12 (m-C), 129.34 (p-C), 130.15 ( $^1J_{PC} = 159.3$  Hz, PC), 130.50 ( $^2J_{PC} = 14.3$  Hz, i-C), 143.30 ( $^2J_{PC} = 23.6$  Hz, C-4). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 224 (100) [ $\text{M}^+$ ], 209 (65), 145 (40).

(Z)-**8d**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.46$  (d,  $J = 6.0$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 2.04 (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.64 und 3.72 (2 d,  $J_{HP} = 11.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 6.31 ( $\delta_A$ ,  $J_{AB} = 8.5$ ,  $J_{A,CH_3} = 6.0$ ,  $^4J_{AP} = 3.0$  Hz; 1H,  $\text{CHOAc}$ ), 6.32 ( $\delta_B$ ,  $J_{BP} = 49.0$ ,  $J_{AB} = 8.5$  Hz; 1H, 2-H), 7.32 (s; 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 20.38$  ( $^4J_{PC} = 2.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 21.07 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 52.12 und 52.59 ( $^2J_{PC} = 5.6$  und 5.2 Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 127.79 ( $^4J_{PC} \approx 1$  Hz, m-C), 128.01 ( $^3J_{PC} = 4.6$  Hz, o-C), 128.19 (p-C), 138.52 ( $^2J_{PC} = 10.5$  Hz, i-C), 170.12 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 298 (17) [ $\text{M}^+$ ], 256 (17) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 255 (33) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 239 (47) [ $\text{M}^+ - \text{AcO}$ ], 227 (14), 223 (23), 213 (81), 43 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$  (298.3) Ber. C 56.36 H 6.43 Gef. C 56.28 H 6.35

(E)-**8d**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.25$  (d,  $J = 6.7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1.96 (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.70 und 3.71 (2 d;  $J_{HP} = 11.1$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.25 (m, 1H,  $\text{CHOAc}$ ), 6.74 (dd,  $J_{HP} = 23.1$ ,  $J_{HH} = 8.2$  Hz, 1H, 2-H), 7.22–7.27 (m; 2H), 7.31–7.41 (m; 3H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.71$  und 20.71 ( $\text{CH}_3$ ), 52.48 und 52.53 ( $^2J_{PC} = 5.1$  Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 127.85 ( $^2J_{PC} \approx 2$  Hz, p-C), 128.30 ( $^4J_{PC} \approx 1$  Hz, m-C), 128.52 ( $^3J_{PC} = 5.1$  Hz, o-C), 133.72 ( $^2J_{PC} = 8.3$  Hz, i-C), 169.67 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 298 (20) [ $\text{M}^+$ ], 256 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 255 (34) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 239 (55) [ $\text{M}^+ - \text{AcO}$ ], 227 (15), 223 (20), 213 (87), 43 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$  (298.3) Ber. C 56.36 H 6.43 Gef. C 56.04 H 6.46

Bei der Umsetzung nach Methode B wurden *cis*- und *trans*-**9d** nicht nachgewiesen (Tab. 2).

(3-Acetoxy-1,3-diphenyl-1-propenyl)phosphonsäure-dimethylester (**8e**) nach Methode A: Flash-SC des Rückstands an 160 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (9:1)] lieferte nacheinander 62 mg (11%) *trans*-(2,5-Dihydro-2-methoxy-3,5-diphenyl)-1,2-oxaphosphol-2-oxid<sup>39)</sup> (*trans*-**9e**) ( $R_f = 0.71$ ; aus Ether/PE farblose Kristalle vom Schmp. 104–105°C) sowie 32 mg (5.6%) *cis*-**9e**<sup>39)</sup> ( $R_f = 0.54$ ; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 118–120°C), 30 mg (4.2%) (Z)-**8e** ( $R_f = 0.33$ ) und schließlich 544 mg (77%) (E)-**8e** ( $R_f = 0.24$ ; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 58–60°C).

*trans*-**9e**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.81$  (d,  $J_{HP} = 11.8$  Hz; 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.89 (dd,  $J_{HP} = 4.8$ ,  $J_{4,5} \approx 2$  Hz; 1H, 5-H), 7.13 (dd,  $^3J_{4,P} = 43.6$ ,  $^3J_{4,5} \approx 2$  Hz; 1H, 4-H), 7.40 (m; 8H) und 7.66 (m; 2H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 53.53$  ( $^2J_{PC} = 6.8$  Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 81.24 ( $^3J_{PC} = 9.9$  Hz, C-5), 126.40 (o-C, 5-Ph), 126.72 ( $J_{CP} = 7.5$  Hz, o-C, 3-Ph), 128.86, 128.96 (m-C), 129.00, 129.33 (p-C), 129.23 ( $^1J_{PC} = 156.6$  Hz, PC), 130.00 ( $^2J_{PC} = 13.9$  Hz, i-C, 3-Ph), 136.54 ( $J_{PC} = 2.8$  Hz, i-C, 5-Ph), 141.76 ( $^2J_{PC} = 22.5$  Hz, C-4). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (100) [ $\text{M}^+$ ], 271 (32), 207 (34).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$  (286.3) Ber. C 67.12 H 5.29 Gef. C 66.95 H 5.53

*cis*-**9e**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.86$  (d,  $J_{HP} = 11.0$  Hz; 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.98 (dd,  $J_{5,P} = 5.6$ ,  $J_{4,5} \approx 2$  Hz, 1H, 5-H), 7.15 (dd,  $^3J_{4,P} = 44.0$ ,  $J_{4,5} \approx 2$  Hz; 1H, 4-H), 7.40 (m; 8H) und 7.67 (m; 2H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 54.14$  ( $^2J_{PC} = 6.5$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 81.10 ( $^3J_{PC} = 10.1$  Hz, C-5), 126.82 (o-C, 5-Ph), 126.84 ( $J_{CP} = 7.5$  Hz, o-C, 3-Ph), 129.08, 129.14 (m-C), 129.22, 129.46 (p-C), 130.34 ( $^1J_{PC} = 158.7$  Hz, PC), 130.37 ( $^2J_{PC} = 14.1$  Hz, i-C, 3-Ph), 136.77 ( $J_{PC} = 2.0$  Hz, i-C, 5-Ph), 141.31 ( $^2J_{PC} = 22.9$  Hz, C-4). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (100) [ $\text{M}^+$ ], 271 (35), 207 (38).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$  (286.3) Ber. C 67.12 H 5.29 Gef. C 66.87 H 5.41

(Z)-**8e**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.20$  (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.56 und 3.82 (2 d,  $J_{HP} = 11.5$  und 11.0 Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 6.55 (dd,  $^3J_{HP} = 46.8$ ,  $^3J_{2,3} = 8.8$  Hz; 1H, 2-H), 7.46 (dd,  $^3J_{2,3} = 8.8$ ,  $^4J_{3,P} \approx 1.5$  Hz; 1H, 3-H), 7.31 (m; 6H), 7.38 (m; 2H), 7.57 (m; 2H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.18$  ( $\text{COCH}_3$ ), 52.70 ( $J_{PC} = 5.3$  Hz) und 52.22 ( $^2J_{PC} = 5.7$  Hz) ( $\text{POCH}_3$ ), 127.25 (2 Aromaten-CH, 3-Ph), 127.97 ( $J_{PC} \approx 1$  Hz; m-C, 1-Ph), 128.10 ( $^3J_{PC} = 4.5$  Hz, o-C, 1-Ph), 128.26 (2 p-C), 128.62 (2 Aromaten-CH, 3-Ph), 138.57 ( $^2J_{PC} = 10.2$  Hz, i-C, 1-Ph), 139.01 (i-C, 3-Ph), 169.70 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 360 (28) [ $\text{M}^+$ ], 318 (55) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 317 (72) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 301 (21) [ $\text{M}^+ - \text{AcO}$ ], 285 (50).

(E)-**8e**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.03$  (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.63 und 3.71 (2 d,  $J_{HP} = 11.0$  Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 6.14 (dd,  $J_{2,3} = 8.5$ ,  $^4J_{3,P} = 3.0$  Hz; 1H, 3-H), 7.00 (dd,  $^3J_{HP} = 22.4$ ,  $J_{2,3} = 8.0$  Hz; 1H, 2-H), 7.17–7.22 (m; 3H), 7.28–7.34 (m; 3H), 7.35–7.41 (m; 4H) (Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.27$  ( $\text{COCH}_3$ ), 53.03 ( $^2J_{PC} = 6.1$  Hz) und 53.12 ( $^2J_{PC} = 6.0$  Hz) ( $\text{POCH}_3$ ), 127.35 (2 Aromaten-CH, 3-Ph), 128.52 ( $J_{PC} = 2.2$  Hz, p-C, 1-Ph), 128.76 ( $J_{PC} = 1.3$  Hz, m-C, 1-Ph), 128.79 (p-C, 3-Ph), 129.00 (2 Aromaten-CH, 3-Ph), 129.15 ( $^3J_{PC} = 4.9$  Hz; o-C, 1-Ph), 133.98 ( $^2J_{PC} = 8.3$  Hz; i-C, 1-Ph), 138.31 (i-C, 3-Ph), 169.89 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 360 (23) [ $\text{M}^+$ ], 318 (49) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 317 (62) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 301 (22) [ $\text{M}^+ - \text{AcO}$ ], 289 (60), 285 (22), 43 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$  (360.4) Ber. C 63.32 H 5.89 Gef. C 63.33 H 5.99

Bei der Umsetzung nach Methode B wurden *cis*- und *trans*-**9e** nicht nachgewiesen (Tab. 2).

(3-Acetoxy-1-cyclopentenyl)phosphonsäure-dimethylester (**8f**) nach Methode B: Flash-SC an Kieselgel [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] liefert 212 mg (91%) **8f** als Öl ( $R_f = 0.41$ ), das bei  $-20^\circ\text{C}$  erstarrt. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.92$  und 2.43 (2 m; je 1H, 4-H), 2.05 (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.51 ( $\delta_A$ ) und 2.55 ( $\delta_B$ ) (2 m; je 1H, 5-H), 3.76 und 3.77 (2 d,  $J_{HP} = 11.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.75 (m; 1H, 3-H), 6.58 (qd,  $^3J_{HP} = 10.6$  Hz,  $^3J_{HH} = ^4J_{HH} \approx 2$  Hz, 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 20.57$  ( $\text{CH}_3$ ), 30.10 ( $J_{PC} = 10.8$  Hz) und 31.54 ( $J_{PC} = 12.4$  Hz) (C-4 und C-5), 52.21 ( $^2J_{PC} = 5.9$  Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 170.07 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 (6) [ $\text{M}^+$ ], 191 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ].

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$  (234.2) Ber. C 46.15 H 6.47 Gef. C 46.02 H 6.38

(3-Acetoxy-1-cyclohexenyl)phosphonsäure-dimethylester (**8g**): Flash-SC [Laufmittel: Dichlormethan/Aceton (9:1)], gefolgt von Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 120–130°C/0.01 Torr) lieferte **8g** als farbloses Öl ( $R_f = 0.36$ ); Ausb. 431 mg (87%); laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>14)</sup> als **10g** beschriebenen Verbindung. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.63$ –2.03 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.06 (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.10–2.34 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 und 3.76 (2 d,  $J_{HP} = 10.4$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.37 (m; 1H,  $\text{CHOAc}$ ), 6.60 (dd,  $^3J_{HP} = 21.2$ ,  $^3J_{2,3} \approx 2$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18.87$  ( $^3J_{CP} = 10.7$  Hz, C-5), 20.81 ( $\text{COCH}_3$ ), 23.99 ( $^2J_{CP} = 8.4$  Hz; C-6), 27.18 ( $^4J_{CP} = 1.5$  Hz; C-4), 52.22 und 52.25 ( $^2J_{PC} = 6.9$  Hz; POC), 170.01 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 248 (13) [ $\text{M}^+$ ], 206 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 205 (100) [ $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ].

(3-Acetoxy-1-cycloheptenyl)phosphonsäure-dimethylester (**8h**) nach Methode A: Flash-SC an 20 g Kieselgel [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] lieferte 552 mg eines farblosen Öls ( $R_f = 0.60$ ); laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ca. 10% (1,3-Cycloheptadienyl)-phosphonsäure-dimethylester enthaltend. Dieser wurde bei der Überführung in **11h** abgetrennt. Eine Analysenprobe von **8h** wurde durch Reacetylierung von **11h** mit  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin gewonnen. Bei der Umsetzung nach Methode B wurde das Eliminierungsprodukt nur in Spuren nachgewiesen (Tab. 2).

**8b**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.30$  ( $m_s$ ; 1H), 1.59–1.90 ( $m$ ; 4H), 1.97–2.05 ( $m$ ; 1H), 2.19 ( $m_s$ ; 1H) und 2.48 ( $m_s$ ; 1H) (4  $\text{CH}_2$ ), 2.07 ( $s$ ; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.70 und 3.73 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 11.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.33 ( $m_s$ ; 1H,  $\text{CHOAc}$ ), 6.76 (br. d,  $J_{\text{HP}} = 24.0$  Hz,  $J_{\text{HH}} \approx 1$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.13$  ( $\text{COCH}_3$ ), 25.79 ( $^2J_{\text{PC}} = 6.6$  Hz, C-6), 27.59 ( $s$ , C-5), 28.14 ( $^2J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz, C-7), 32.07 ( $^4J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz, C-4), 52.44 ( $^2J_{\text{PC}} = 5.5$  Hz;  $\text{POCH}_3$ ), 170.10 (CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 262 (34) [ $\text{M}^+$ ], 219 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 202 (12) [ $\text{M}^+ - \text{AcOH}$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$  (262.3) Ber. C 50.37 H 7.32 Gef. C 50.01 H 7.40

(1,3-Cycloheptadienyl)phosphonsäure-dimethylester:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.87$  ( $m_s$ ; 2H), 2.40 ( $m_s$ ; 4H) (3  $\text{CH}_2$ ), 3.70 (d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; 6H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.92 ( $\delta_A$ ) und 6.23 ( $\delta_B$ ) (2 m; je 1H, 3-H, 4-H), 6.78 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 24.5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 25.32$  ( $^2J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz, C-6), 29.61 ( $^2J_{\text{PC}} = 9.3$  Hz, C-7), 32.51 ( $s$ , C-5), 51.83 ( $^2J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{POCH}_3$ ), 123.43 ( $^3J_{\text{PC}} = 26.1$  Hz, C-3), 129.97 ( $^1J_{\text{PC}} = 177.7$  Hz, C-1), 138.39 ( $^2J_{\text{PC}} = 11.1$  Hz, C-2), 140.31 ( $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, C-4). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (71) [ $\text{M}^+$ ], 174 (27), 92 (96), 91 (100).

[(E)-1-Acetoxy-2-butenyl]phosphonsäure-dimethylester (**10a**). – a) Aus **3a** nach Methode C: 180 mg (1.0 mmol) **3a** wurden bei 5°C nacheinander mit je 1.0 ml wasserfreiem Pyridin und  $\text{Ac}_2\text{O}$  versetzt und dann 18 h bei Raumtemp. belassen. Flash-SC des aus der Lösung erhaltenen Rückstands an Kieselgel [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] lieferte nach Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 110°C/0.01 Torr) 189 mg (85%) **10a** als farbloses Öl ( $R_f = 0.34$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.76$  (br. t; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 ( $s$ ; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.78 und 3.81 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.57 ( $m$ ,  $J_{2,3} = 15.0$ ,  $^3J_{2,P} = 5.0$ ,  $^3J_{1,2} = 8.0$ ,  $^4J_{2,4} \approx 1.5$  Hz; 1H, 2-H), 5.64 (dd,  $J_{1,P} = 12.4$ ,  $J_{1,2} = 8.0$  Hz; 1H, 1-H), 5.93 ( $m$ ,  $^3J_{2,3} = 15.0$ ,  $^4J_{3,P} = 3.8$  Hz; 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 17.90$  ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ), 20.72 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 53.59 ( $^2J_{\text{PC}} = 6.8$  Hz) und 53.48 ( $^2J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz) (POC), 169.04 ( $^3J_{\text{PC}} = 7.8$  Hz, CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 1.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$  (222.2) Ber. C 43.24 H 6.82 Gef. C 42.84 H 6.98

b) Aus **3a** nach Methode A: Eine auf ca. 5°C gekühlte Lösung von 360 mg (2.0 mmol) **3a** in 1.5 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  wurde nach Zugabe von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 h bei gleicher Temp. gerührt und dann 18 h bei Raumtemp. belassen. Danach wurde überschüssiges  $\text{Ac}_2\text{O}$  bei 0.01 Torr entfernt. SC an 40 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Aceton (9:1)] lieferte nacheinander 205 mg (46%) **10a** ( $R_f = 0.39$ ) und 87 mg (20%) [(E)-3-Acetoxy-1-butenyl]phosphonsäure-dimethylester [(E)-**8a**] als farbloses Öl ( $R_f = 0.23$ ).

(E)-**8a**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.36$  (d,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 2.09 ( $s$ ; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.72 und 3.73 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 11.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.46 ( $m_s$ ; 1H, 3-H), 5.80 (ddd,  $^2J_{\text{HP}} = 19.0$ ,  $^3J_{1,2} = 17.0$ ,  $^4J_{1,3} \approx 1$  Hz; 1H, 1-H), 6.73 (ddd,  $^3J_{\text{HP}} = 22.0$ ,  $^3J_{1,2} = 17.0$ ,  $^3J_{2,3} = 4.5$  Hz, 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.67$  ( $^4J_{\text{PC}} = 1.4$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 21.21 ( $\text{COCH}_3$ ), 52.64 ( $^2J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, POC), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 222 (0.4) [ $\text{M}^+$ ], 180 (14) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 179 (19) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 163 (28) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ], 137 (16), 110 (13), 43 (100).

(1-Acetoxy-1-methyl-2-propenyl)phosphonsäure-dimethylester (**10b**) nach Methode A: Einer auf 5°C gekühlten Suspension von 360 mg (2.0 mmol) **3b** in 1.5 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  wurde unter Rühren 1 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt. Nach 18 h bei gleicher Temp. wurde überschüssiges Reagens bei 0.01 Torr entfernt. Der Rückstand lieferte nach Flash-SC an 10 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (3:7)] und Kugelrohr-Destillation bei Badtemp. 80°C/0.01 Torr 380 mg (86%) **10b** als farbloses Öl ( $R_f = 0.26$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.85$  (d,  $^3J_{\text{HP}} = 15.6$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 ( $s$ ; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.84 und 3.85 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.33

(dd,  $^4J_{\text{AP}} = 5.0$ ,  $^3J_{\text{A},2} = 18.0$  Hz, 1H, 3- $\text{H}_A$ ), 5.35 (dd,  $^4J_{\text{BP}} = 5.0$ ,  $^3J_{\text{B},2} = 11.0$  Hz; 1H, 3- $\text{H}_B$ ), 6.04 (ddd,  $^3J_{2,P} = 5.0$ ,  $^3J_{2,B} = 11.0$ ,  $^3J_{2,A} = 18.0$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18.37$  ( $^2J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 21.18 ( $\text{COCH}_3$ ), 53.59 ( $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ ) und 53.73 ( $^2J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz) (POC), 168.23 ( $^3J_{\text{PC}} = 15.2$  Hz, CO), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 180 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 137 (67), 110 (50), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$  (222.2) Ber. C 43.24 H 6.82 Gef. C 42.80 H 6.95

Nach einer Reaktionszeit von 4 d bei Raumtemp. wurden nach zweimaliger SC an je 40 g Kieselgel (Laufmittel: wie oben) nacheinander 45 mg (10%) [(Z)-3-Acetoxy-1-methyl-1-propenyl]phosphonsäure-dimethylester [(Z)-**8b**] als Öl ( $R_f = 0.37$ ) und 297 mg (67%) **10b** isoliert.

(Z)-**8b**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.92$  (qd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.0$ ,  $^4J_{\text{HH}} \approx 1.5$  Hz; 3H,  $\text{PCCH}_3$ ), 2.06 ( $s$ ; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.74 (d,  $J_{\text{HP}} = 11.0$  Hz; 6H,  $\text{POCH}_3$ ), 5.04 ( $m_s$ ; 2H,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 6.23 (qtd,  $J_{2,P} = 49.6$ ,  $J_{2,3} = 7.0$ ,  $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.5$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 20.30$  ( $s$ ,  $\text{COCH}_3$ ), 20.55 ( $^2J_{\text{PC}} = 10.6$  Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 51.72 ( $^2J_{\text{PC}} = 5.5$  Hz; POC), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 222 (1) [ $\text{M}^+$ ], 180 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 179 (32) [ $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ], 163 (36) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ].

(1-Acetoxy-2-cyclohexenyl)phosphonsäure-dimethylester (**10g**) nach Methode D: Eine Suspension von 600 mg (2.91 mmol) **3g** in 1 ml wasserfreiem Pyridin wurde unter Rühren bei ca. 5°C nacheinander mit 1.0 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  und 40 mg (0.33 mmol) DMAP versetzt. Nach 24 h bei 5°C und 24 h bei Raumtemp. wurde bei 0.01 Torr eingedampft und **10g** durch Flash-SC an 60 g Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Aceton (9:1)] und Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 110°C/0.01 Torr) als farbloses Öl ( $R_f = 0.27$ ) isoliert; Ausb. 350 mg (48%). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 1745$   $\text{cm}^{-1}$  (CO), 1058, 1035 ( $\text{P}-\text{O}$ ), 1255 ( $\text{P}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.72$ –1.90 ( $m$ ; 2H, 5-H), 2.07 ( $s$ ; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10–2.35 ( $m$ ; 4H, 4-H und 6-H), 3.83 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz; 6H,  $\text{POCH}_3$ ), 6.01 ( $\delta_A$ , tdd,  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 6.0$ ,  $J_{\text{HH}} \approx 2$  Hz; 1H, 2-H), 6.11 ( $\delta_B$ , tdd,  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $^4J_{\text{HP}} = 3.5$ ,  $J_{\text{HH}} \approx 2$  Hz; 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18.48$  ( $^2J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz; C-5), 21.82 ( $\text{COCH}_3$ ), 24.36 ( $^4J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz, C-4), 29.28 ( $s$ , C-6), 53.75 ( $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ ) und 54.01 ( $^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz) ( $\text{POCH}_3$ ), C-1 bis C-3 s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 248 (2) [ $\text{M}^+$ ], 206 (43) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ], 188 (17) [ $\text{M}^+ - \text{AcOH}$ ], 187 (43), 97 (100) [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2 - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$  (248.3) Ber. C 48.37 H 6.92 Gef. C 48.02 H 7.09

Darstellung der (3-Hydroxy-1-alkenyl bzw. -cycloalkenyl)phosphonate **11**. – Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 1.0 mmol **8** in 3 ml wasserfreiem Methanol wird nach Zugabe von einigen Tropfen einer ges. Lösung von Natriummethanolat in Methanol so lange bei Raumtemp. belassen, bis **8** mittels DC nicht mehr nachzuweisen ist. Dann wird auf Trockeneis gegossen, i. Vak. eingedampft und **11** durch Flash-SC an Kieselgel isoliert. Laufmittel und Details zur Isolierung sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

[(E)-3-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-1-propenyl]phosphonsäure-dimethylester [(E)-**11c**]: Flash-SC an Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1)]; Ausb. 223 mg (87%) farbloses Öl;  $R_f = 0.09$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.87$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 15.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.60 und 3.61 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; je 3H,  $\text{POCH}_3$ ), 3.92 (br. s. mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar; 1H, OH), 5.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ ,  $^4J_{\text{HP}} = 2.9$  Hz; 1H,  $\text{CHOH}$ ), 6.75 (qdd,  $^3J_{\text{HP}} = 23.8$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz; 1H, 2-H), 7.21–7.41 ( $m$ ; 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 12.88$  ( $^2J_{\text{PC}} = 9.8$  Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 52.35 ( $^2J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, POC), 126.14, 127.64, 128.51 (Aromaten-CH), 142.18 (i-C), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (7) [ $\text{M}^+$ ], 227 (42), 151 (100) [ $\text{M}^+ - \text{PhCO}$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$  (256.3) Ber. C 56.24 H 6.70 Gef. C 56.02 H 6.75



[(*E*)-3-Hydroxy-1-phenyl-1-butenyl]phosphonsäure-dimethylester [(*E*)-11d]: Flash-SC an Kieselgel [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)]; Ausb. 197 mg (77%);  $R_f = 0.40$ ; aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 74°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.23$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 3.66 und 3.67 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 11.0$  Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 4.27 (m<sub>s</sub>; 1H, CHOH), 6.80 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 23.4$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz; 1H, 2-H), 7.14–7.40 (m, 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.51$  (d,  $^4J_{\text{CP}} \approx 1$  Hz; CH<sub>3</sub>), 52.34 und 52.37 (2 d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, POC), 127.45 ( $^5J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz; *p*-C), 127.97 ( $^4J_{\text{PC}} \approx 1$  Hz; *m*-C), 128.56 ( $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz, *o*-C), 133.71 ( $^2J_{\text{PC}} = 9.3$  Hz, *i*-C), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (1) [M<sup>+</sup>], 213 (27) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CO].

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P (256.3) Ber. C 56.24 H 6.70 Gef. C 56.34 H 6.90

[(*E*)-3-Hydroxy-1,3-diphenyl-1-propenyl]phosphonsäure-dimethylester [(*E*)-11e]: Flash-SC [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1)] lieferte 235 mg (74%) (*E*)-11e;  $R_f = 0.55$ ; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 89–91°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.08$  (d,  $J_{\text{HP}} = 4.8$  Hz; mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1H, OH), 3.64 und 3.66 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 5.17 (m<sub>s</sub>,  $J_{2,3} = 9.0$  Hz; 1H, 3-H), 7.02 (dd,  $J_{2,P} = 22.5$ ,  $J_{2,3} = 9.0$  Hz, 1H, 2-H), 7.4–7.8 (m; 10H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 52.78$  ( $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ ), 52.85 ( $^2J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz) (POCH<sub>3</sub>), 126.32 (2 CH=, 3-Ph), 127.95 (*p*-C, 3-Ph), 128.10 ( $^5J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz, *p*-C, 1-Ph), 128.48 ( $^4J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz, *m*-C, 1-Ph), 128.65 (2 CH=, 3-Ph), 129.13 ( $^3J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz, *o*-C, 1-Ph), 134.01 ( $^2J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz, *i*-C, 1-Ph), 141.96 (*i*-C, 3-Ph), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 318 (13) [M<sup>+</sup>], 289 (20), 213 (100) [M<sup>+</sup> – PhCO].

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P (318.3) Ber. C 64.14 H 6.03 Gef. C 63.97 H 6.19

(3-Hydroxy-1-cyclopentenyl)phosphonsäure-dimethylester (11f): Flash-SC an Kieselgel [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] lieferte 157 mg (82%) 11f als farbloses Öl;  $R_f = 0.18$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.77$ –1.87 (m; 1H), 2.33–2.43 (m; 1H), 2.40–2.50 (m; 1H) und 2.61–2.73 (m; 1H) (4-H und 5-H), 3.45 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 4.95 (m<sub>s</sub>; 1H, 3-H), 6.67 (qd,  $^3J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^4J_{\text{HH}} \approx 2$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 31.51$  ( $J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz) und 33.53 ( $J_{\text{CP}} = 10.7$  Hz) (C-4 und C-5), 52.37 ( $^2J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, POC), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (9) [M<sup>+</sup>], 177 (36), 164 (29), 149 (100).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (192.2) Ber. C 43.75 H 6.83 Gef. C 43.54 H 6.97

(3-Hydroxy-1-cyclohexenyl)phosphonsäure-dimethylester (11g): Flash-SC an Kieselgel [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] lieferte 169 mg (82%) 11g;  $R_f = 0.17$ ; aus Ether/PE farblose, hygroskopische Kristalle mit Schmp. 38–42°C. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 3600$  und 3370 cm<sup>-1</sup> (OH), 1635 (C=C), 1235 (P=O) und 1035 (P–OC). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.62$  (m<sub>s</sub>; 2H), 1.75–2.04 (m; 2H), 2.13 (m<sub>s</sub>; 2H) (4-H bis 6-H), 3.71 (d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; 6H, POCH<sub>3</sub>), 4.06 (br. d, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 4.28 (m<sub>s</sub>; 1H, 3-H), 6.74 (br. d,  $^3J_{\text{HP}} = 21.6$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.64$  ( $^2J_{\text{CP}} = 11.2$  Hz, C-5), 24.47 ( $^2J_{\text{CP}} = 8.9$  Hz, C-6), 30.89 (C-4), 52.49 ( $^2J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz, POC), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (13) [M<sup>+</sup>], 191 (8), 178 (100), 150 (73), 110 (99), 97 (35).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P (206.2) Ber. C 46.59 H 7.35 Gef. C 45.98 H 7.29

(3-Hydroxy-1-cycloheptenyl)phosphonsäure-dimethylester (11h): Flash-SC [Laufmittel: Essigester/Methanol (19:1)] lieferte 190 mg (86%) 11h;  $R_f = 0.33$ ; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 67°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.22$  (m<sub>s</sub>; 1H), 1.50–ca. 1.80 (m; 3H), 1.80–ca. 2.05 (m; 2H), 2.11 (m<sub>s</sub>; 1H), 2.44 (m<sub>s</sub>; 1H) (4 CH<sub>2</sub>), 3.32 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar; 1H, OH), 3.69 und 3.71 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 11.0$  Hz; je 3H, POCH<sub>3</sub>), 4.51 (m<sub>s</sub>; 1H, 3-H), 6.94 (br. d,  $J_{\text{HP}} = 24.6$  Hz;  $J_{\text{HH}} \approx 1$  Hz; 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.99$  ( $^3J_{\text{PC}} =$

6.7 Hz, C-6), 28.02 (s, C-5), 28.25 ( $^2J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz, C-7), 35.50 ( $^4J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz, C-4), 52.48 und 52.57 (2 d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.5$  Hz; POCH<sub>3</sub>), C-1 bis C-3 s. Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 220 (5) [M<sup>+</sup>], 192 (32), 191 (58), 110 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P (220.2) Ber. C 49.08 H 7.80 Gef. C 49.08 H 7.91

(1 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -cholest-2-en-3-yl)phosphonsäure-dimethylester ( $\alpha$ -11i): 247 mg (0.50 mmol) 3i (Epimerenverhältnis  $\alpha$ -3i:β-3i  $\approx$  6:1) wurden nach der allgemeinen Vorschrift B zur Darstellung der Verbindungen 8 mit Ac<sub>2</sub>O/AcOH/TsOH umgesetzt (Reaktionszeit 96 h). Flash SC an Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1)] lieferte nacheinander 30 mg (15%) 1i ( $R_f > 0.9$ ) und 265 mg eines Öls ( $R_f \approx 0.35$ ; laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben  $\alpha$ -8i mindestens drei weitere, nicht identifizierte Komponenten enthaltend). Letzteres wurde in 3 ml wasserfreiem Methanol gelöst, nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der Allylalkohole 11 umgesetzt und nach 16 h aufgearbeitet. Flash-SC an Kieselgel [Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (1:1)] lieferte nacheinander 45 mg (23%) 1i, 75 mg eines Substanzgemisches ( $R_f \approx 0.35$ ;  $\alpha$ -8i im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr nachzuweisen) und 81 mg (33%)  $\alpha$ -11i ( $R_f = 0.15$ ; aus Ether/PE farblose Kristalle mit Schmp. 178–182°C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.65$  (s; 3H, 18-CH<sub>3</sub>), 0.69 (s; 3H, 19-CH<sub>3</sub>), 0.86 (2 d,  $J = 6.4$  Hz; 6H, 26-CH<sub>3</sub>, 27-CH<sub>3</sub>), 0.90 (d,  $J = 6.4$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.95–2.20 (m; 28H, 1H mit D<sub>2</sub>O austauschbar, CH<sub>2</sub>, CH, OH), 3.71 und 3.72 (2 d,  $J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz; 6H, POCH<sub>3</sub>), 3.82 (br. d,  $J \approx 5$  Hz; 1H, 1-H), 6.76 (ddd,  $^3J_{2,P} = 22.0$  Hz,  $^3J_{1,2} = 5.0$  Hz,  $J_{2,4} \approx 1$  Hz; 1H, 2-H), NOE zwischen 1-H und 19-CH<sub>3</sub>. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : s. Tab. 4. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 494 (59) [M<sup>+</sup>], 179 (100).

C<sub>29</sub>H<sub>51</sub>O<sub>4</sub>P (494.8) Ber. C 70.39 H 10.41  
Gef. C 70.28 H 10.52

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 123-73-9 / 1b: 78-94-4 / 1c: 1896-62-4 / 1d: 35845-66-0 / 1e: 614-47-1 / 1f: 930-30-3 / 1g: 930-68-7 / 1h: 1121-66-0 / 1i: 601-55-8 / 2: 868-85-9 / 3a: 128412-18-0 / 3b: 31166-40-2 / 3c: 128388-83-0 / 3d: 128388-84-1 / 3e: 128388-85-2 / 3f: 128388-86-3 / 3g: 66871-26-9 / 3h: 128388-87-4 /  $\alpha$ -3i: 128388-88-5 /  $\beta$ -3i: 128388-89-6 / 4d: 128388-90-9 / (E)-8a: 128388-91-9 / (Z)-8b: 128388-92-1 / (E)-8c: 128388-93-2 / (E)-8d: 128388-94-3 / (Z)-8d: 128388-95-4 / (E)-8e: 128388-96-5 / (Z)-8e: 128388-97-6 / 8f: 128388-98-7 / 8g: 128388-99-8 / 8h: 128389-00-4 /  $\alpha$ -8i: 128389-01-5 / cis-9d: 128389-02-6 / trans-9d: 128389-03-7 / cis-9e: 128389-05-9 / trans-9e: 128389-04-8 / 10a: 128389-06-0 / 10b: 128389-07-1 / 10c: 128389-08-2 / 10g: 67013-29-0 / 10h: 128389-09-3 / (E)-11c: 128389-10-6 / (E)-11d: 128389-11-7 / (E)-11e: 128389-12-8 / 11f: 128389-13-9 / 11g: 128389-14-0 / 11h: 128389-15-1 /  $\alpha$ -11i: 128389-16-2

- A. N. Pudovik, I. N. Konovalova, *Synthesis* 1979, 81.
- A. N. Pudovik, M. G. Zimin, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 989.
- B. Gallenkamp, W. Hofer, B.-W. Krüger, F. Maurer, T. Pfister in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl; M. Regitz, Ed.), 4. Aufl., Bd. E2, S. 356, Thieme, Stuttgart 1982.
- M. G. Zimin, R. A. Cherkasov, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 977; *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)* 56 (1986) 859.
- V. I. Galkin, A. B. Khabibullina, I. V. Bakhtiyarova, R. A. Cherkasov, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 1002; *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)* 58 (1988) 888.
- A. N. Pudovik, A. A. Sobanov, I. V. Bakhtiyarova, M. G. Zimin, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 2456; *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)* 53 (1983) 2215.
- Über die gezielte Synthese bisphosphorylierter Addukte des Typs 5–7 werden wir in Kürze berichten<sup>8)</sup>.
- E. Öhler, E. Zbiral, Publikation in Vorbereitung.
- D. Liotta, U. Sunay, S. Ginsberg, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2229, und dort zitierte Literatur.
- K. Green, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 4807.
- F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Synthesis* 1982, 165.

- <sup>12)</sup> B. A. Arbusov, V. M. Zoroastrova, G. A. Tudrii, A. V. Fuzhenkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 2630; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **23** (1974) 2541; *Chem. Abstr.* **82** (1975) 57809t.
- <sup>13)</sup> B. A. Arbusov, A. V. Fuzhenkova, G. A. Tudrii, V. M. Zoroastrova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1391; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **24** (1975) 1285; *Chem. Abstr.* **83** (1975) 164297s.
- <sup>14)</sup> G. A. Tudrii, A. V. Fuzhenkova, *Zh. Obshch. Khim.* **48** (1978) 542; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **48** (1978) 492.
- <sup>15)</sup> A. N. Pudovik, M. G. Zimin, A. A. Sobanov, A. A. Musina, *Zh. Obshch. Khim.* **46** (1976) 1455; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **46** (1976) 1430.
- <sup>16)</sup> E. Öhler, E. Haslinger, E. Zbiral, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1028.
- <sup>17)</sup> E. Öhler, E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **115** (1984) 629.
- <sup>18)</sup> E. Öhler, M. El-Badawi, E. Zbiral, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3034; *Chem. Ber.* **118** (1985) 4099; *Monatsh. Chem.* **116** (1985) 77.
- <sup>19)</sup> E. Öhler, H.-S. Kang, E. Zbiral, *Chem. Ber.* **121** (1988) 299, 533, 977; *Synthesis* **1988**, 623.
- <sup>20)</sup> Zur partiellen Spaltung von Phosphonsäureestern des Typs **3** durch Diethylamin vgl. Lit.<sup>13)</sup>
- <sup>21)</sup> C. Agami, M. Fadlallah, *Tetrahedron* **39** (1983) 777.
- <sup>22)</sup> G. W. Buchanan, J. H. Bowen, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 604.
- <sup>23)</sup> J. H. Babler, D. O. Olsen, W. H. Arnold, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1656.
- <sup>24)</sup> E. Öhler, E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **115** (1984) 493.
- <sup>25)</sup> G. Mavel in *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Bd. **5B** (E. F. Mooney, Ed.), S. 49, Academic Press, London 1973.
- <sup>26)</sup> R. S. Marmor, D. Seyferth, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 128.
- <sup>27)</sup> T. Minami, K. Nishimura, I. Hirao, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2360, und dort zitierte Literatur.
- <sup>28)</sup> S. D. Darling, F. N. Muralidharan, V. B. Muralidharan, *Synth. Commun.* **9** (1979) 5.
- <sup>29)</sup> S. D. Darling, N. Subramanian, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3279.
- <sup>30)</sup> F. Nicotra, L. Panza, G. Russo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 5.
- <sup>31)</sup> Lit.<sup>16)</sup>, und dort zitierte Literatur.
- <sup>32)</sup> R. D. Gareev, G. M. Loginova, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 393, 728; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **49** (1979) 345, 633.
- <sup>33)</sup> G. Penz, E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **116** (1985) 1041; *Chem. Ber.* **118** (1985) 4131.
- <sup>34)</sup> J. Zhu, X. Lu, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1897.
- <sup>35)</sup> J. Zhu, X. Lu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1318.
- <sup>36)</sup> X. Lu, X. Tao, J. Zhu, X. Sun, J. Xu, *Synthesis* **1989**, 848.
- <sup>37)</sup> G. F. H. Green, A. G. Long, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2532.
- <sup>38)</sup> H. Eggert, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5399.
- <sup>39)</sup> Die Konfigurationszuordnung von *cis*- und *trans*-**9d** bzw. *cis*- und *trans*-**9e** erfolgte in Analogie zu den durch Röntgenstruktur-Analysen unterstützten Angaben in Lit.<sup>40)</sup>. Demnach werden in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1,2-Oxaphosphol-3-enen des Typs **9** die Signale von C-5-Substituenten generell durch einen Phosphoryl-Sauerstoff in *cis*-Position in Relation zu den Signalen der Epimeren entschirmt.
- <sup>40)</sup> R. S. Macomber, G. A. Krudy, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1425.

[174/90]