

## Ein einfacher Weg zu $\alpha$ -substituierten (*E*)-3-Oxo-1-alkenylphosphonsäureestern

Elisabeth Öhler, Mahmoud El-Badawi und Erich Zbiral\*

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 3. August 1984. Angenommen 27. August 1984)

$\alpha$ -Substituierte  $\beta$ -Acylvinylphosphonate **3** mit *E*-Konfiguration [ $R^2\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(R^1)-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ ], werden in guten Ausbeuten durch *Wittig*-Reaktion von Acylphosphonsäureestern **1** [ $R^1\text{CO}-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ ,  $R^1$  = Alkyl oder Aryl] mit (2-Oxoalkyliden)triphenylphosphoranen **2** [ $R^2\text{CO}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ ,  $R^2$  = Alkyl, O-Alkyl oder  $\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Et}$ )] erhalten.

### *A Convenient Route to $\alpha$ -Substituted Dialkyl (*E*)-3-Oxo-1-alkenylphosphonates*

$\alpha$ -Substituted dialkyl (*E*)- $\beta$ -acylvinylphosphonates [ $R^2\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(R^1)-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ , **3**], are easily obtained in good yields by *Wittig*-reaction of dialkyl acylphosphonates **1** [ $R^1\text{CO}-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ ,  $R^1$  = alkyl or aryl] with 2-oxoalkylidene triphenylphosphoranen **2** [ $R^2\text{CO}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ ,  $R^2$  = alkyl, O-alkyl and  $\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Et}$ )].

(*Keywords: Wittig-reaction of dialkyl acylphosphonates, with 2-oxo alkylidene triphenylphosphoranen; E- $\beta$ -acylvinylphosphonates*)

### Einleitung

3-Oxo-1-alkenylphosphonsäureester **3** mit  $R^1 = \text{H}$ , erhältlich durch *Arbusow*-Reaktion von  $\beta$ -Chlorvinylketonen  $R^2-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$  mit Trialkylphosphiten<sup>1</sup>, sind bisher zu einer Reihe von Heterocyclensynthesen herangezogen worden<sup>2-5</sup>. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen waren wir auch an einem möglichst einfachen Weg zu  $\alpha$ -substituierten Phosphonaten **3** mit  $R^1 \neq \text{H}$  interessiert.

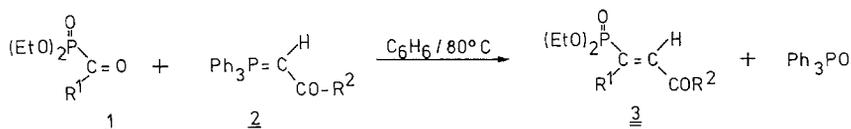
Mit Ausnahme der Phosphinylacrylsäureester **3** ( $R^2 = \text{O-Alkyl}$ ), zu deren Synthese mehrere Wege bekannt sind<sup>6-9</sup>, sind bisher nur wenige Verbindungen dieses Typs nach nicht allgemein anwendbaren Methoden und in mäßigen Ausbeuten hergestellt worden<sup>10,11</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

Wie aus Schema 1 und Tabelle 1 zu entnehmen ist, lassen sich die gewünschten Phosphonate **3** mit verschiedensten Resten  $R^1$  und  $R^2$  in meist guten Ausbeuten durch *Wittig*-Reaktion von Acylphosphonsäureestern **1** mit 2-Oxoalkylen-triphenylphosphoranen **2** darstellen.

Daß sich Acylphosphonate gegenüber Phosphoryliden wie Ketone verhalten, ist kürzlich von anderen Autoren auch zur Synthese einfacher Vinylphosphonate benützt worden<sup>12a,b</sup>. Allerdings gelangen diese Umsetzungen bisher nur mit Methyltriphenylphosphoran und die erzielten Ausbeuten betragen maximal 50%\*. Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von Triphenylphosphanoxid; die P(O)–C-Bindung bleibt in diesem Fall erhalten.

Gegenüber anderen C-Nucleophilen wie Enolat-Carbanionen verhalten sich  $\alpha$ -Oxophosphonate jedoch als Acylierungsmittel: Es kommt zur Spaltung der P(O)–C-Bindung unter Austritt von Dialkylphosphit<sup>13</sup>.



<b>1</b>	$R^1$	<b>2</b>	$R^2$	<b>3</b>	$R^1$	$R^2$
<b>a</b>	<i>Me</i>	<b>a</b>	<i>Me</i>	<b>a</b>	<i>Me</i>	<i>Me</i>
<b>b</b>	<i>Et</i>	<b>b</b>	<i>Et</i>	<b>b</b>	<i>Me</i>	<i>Et</i>
<b>c</b>	<i>PhCH</i> <sub>2</sub>	<b>c</b>	( <i>E</i> )– <i>MeCH=CH</i>	<b>c</b>	<i>Me</i>	( <i>E</i> )– <i>Me–CH=CH</i>
<b>d</b>	<i>Ph</i>	<b>d</b>	<i>BrCH</i> <sub>2</sub>	<b>d</b>	<i>Me</i>	<i>BrCH</i> <sub>2</sub>
		<b>e</b>	<i>MeOCH</i> <sub>2</sub>	<b>e</b>	<i>Me</i>	<i>MeOCH</i> <sub>2</sub>
		<b>f</b>	<i>EtO</i> <sub>2</sub> C– <i>CH</i> <sub>2</sub>	<b>f</b>	<i>Me</i>	<i>EtO</i> <sub>2</sub> C– <i>CH</i> <sub>2</sub>
		<b>g</b>	<i>EtO</i>	<b>g</b>	<i>Me</i>	<i>EtO</i>
		<b>h</b>		<b>h</b>	<i>Et</i>	<i>Me</i>
		<b>i</b>		<b>i</b>	<i>PhCH</i> <sub>2</sub>	<i>Me</i>
		<b>j</b>		<b>j</b>	<i>Ph</i>	<i>Me</i>
		<b>k</b>		<b>k</b>	<i>Ph</i>	<i>MeOCH</i> <sub>2</sub>
		<b>l</b>		<b>l</b>	<i>Ph</i>	<i>EtO</i> <sub>2</sub> C– <i>CH</i> <sub>2</sub>
		<b>m</b>		<b>m</b>	<i>Ph</i>	<i>EtO</i>

\* Anmerkung bei der Korrektur:

In einer uns soeben zur Kenntnis gelangten Arbeit von *R. L. N. Harris* und *H. G. McFadden*<sup>24</sup> wurden ebenfalls Acylphosphonate als Substrate für *Wittig*- bzw. *Wittig-Horner*-Olefinierungen herangezogen. Bei der Reaktion mit Phosphoranen des Typs  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}^1$  ( $R^1 = \text{CO}_2R', \text{Ph}, \text{CN}$ ) wurde in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen bevorzugt die Bildung von (*E*)-Vinylphosphonaten beobachtet, während mit den Na-Salzen entsprechender Phosphonsäureester ( $R'O$ )<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>R<sup>1</sup> überwiegend die (*Z*)-Isomeren erhalten wurden.

Tabelle 1. *E*-3-Oxo-1-alkenylphosphonsäurediethylester (**3**) aus Acylphosphonsäurediethylestern (**1**) und 2-Oxo-alkylidetriphenylphosphoranen (**2**) in Benzol bei 80 °C

<b>3</b>	$R^1$	$R^2$	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)	Kp. <sup>b</sup> (0,01 Torr)	$R_F$	IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\nu_{\text{max}}$ $\overset{\text{CO}}$
<b>a</b>	<i>Me</i>	<i>Me</i>	12	82 <sup>a</sup>	76–80	0,58 <sup>c</sup>	1702
<b>b</b>	<i>Me</i>	<i>Et</i>	8	88	90	0,60 <sup>c</sup>	1702
<b>c</b>	<i>Me</i>	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	5,5	63	— <sup>f</sup>	0,32 <sup>d</sup>	1665
<b>d</b>	<i>Me</i>	$\text{CH}_2\text{Br}$	48	23	— <sup>f</sup>	0,47 <sup>d</sup>	1702
<b>e</b>	<i>Me</i>	$\text{CH}_2\text{OMe}$	16	56	115–120	0,29 <sup>d</sup>	1718
<b>f</b>	<i>Me</i>	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	22	76	— <sup>f</sup>	0,43 <sup>d</sup>	— <sup>e</sup>
			48	52 <sup>a</sup>	—		
<b>g</b>	<i>Me</i>	<i>OEt</i>	8	90	85–90	0,66 <sup>b</sup>	1726
<b>h</b>	<i>Et</i>	<i>Me</i>	6	87 <sup>a</sup>	80	0,39 <sup>d</sup>	1702
<b>i</b>	$\text{CH}_2\text{Ph}$	<i>Me</i>	12	0 <sup>a</sup>	—		—
<b>j</b>	<i>Ph</i>	<i>Me</i>	8	87	110–120	0,42 <sup>d</sup>	1708
<b>k</b>	<i>Ph</i>	$\text{CH}_2\text{OMe}$	36	68	140	0,20 <sup>c</sup>	1725
<b>l</b>	<i>Ph</i>	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	48	54	135–145	0,53 <sup>d</sup>	— <sup>e</sup>
<b>m</b>	<i>Ph</i>	<i>OEt</i>	16	91	130–135	0,48 <sup>d</sup>	1725

<sup>a</sup> Zur Bildung der Isomeren **4** vgl. Schema 3 und Tabelle 3.

<sup>b</sup> Badtemp. bei Kugelrohrdestillation.

<sup>c</sup> Benzol/Aceton 2:1.

<sup>d</sup> Dichlormethan/Essigester 1:1.

<sup>e</sup> Als Keto/Enol-Tautomerengemisch vorliegend.

<sup>f</sup> Reinigung durch Säulenchrom. an Kieselgel.

Nach dem in Schema 1 gezeigten Prinzip lassen sich nicht nur einfache Acylvinylphosphonate **3** mit  $R^1$  und  $R^2$  = Alkyl oder Aryl in sehr guten Ausbeuten aufbauen. Die Synthese gelingt, wie die Beispiele **3 d**, **3 e**, **3 f**, **3 k** und **3 l** in Tabelle 1 zeigen, auch bei Verwendung der Phosphorane **2 d**<sup>15</sup>, **2 e**<sup>15</sup> und **2 f**<sup>16</sup>, die zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten. Phosphorane mit einer Verzweigung am  $\alpha$ -C-Atom reagieren unter den angegebenen Bedingungen (Benzol, 80 °C) nicht.

Die Olefinierung führte in allen Fällen ausschließlich zu Vinylphosphonaten mit *E*-Konfiguration ( die *cis*-Anordnung von P und 2-H äußert sich in den aus Tabelle 2 ersichtlichen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in einer vicinalen Kopplung von <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 22–25 Hz<sup>17</sup>, die *trans*-Stellung von P und Carbonyl entsprechend in der relativ großen Kopplung von ca. 20 Hz im <sup>13</sup>C-NMR<sup>18</sup>).

Bei längeren Reaktionszeiten und in Abhängigkeit von  $R^1$  wurden bei einigen Olefinierungsreaktionen neben den erwarteten Acylvinylverbindungen **3** auch deren Isomere **4** gebildet. Ihre Entstehung kann möglicherweise durch eine 1,5-H-Verschiebung erklärt werden. Bei Umsetzung von

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Acylvinylphosphonate **3** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ-Werte, J in Hz)

3	δ	2-H <sup>3</sup> J <sub>HP</sub>	<sup>4</sup> J <sub>HH</sub>	δ <sub>(R<sup>H</sup>)</sub>	<sup>3</sup> J <sub>HP</sub>	δ <sub>(R<sup>E</sup>)</sub>
<b>a</b>	7,00 qd	24,3	1,6	2,19 dd	16,0	2,32 s
<b>b</b>	7,00 qd	24,8	1,6	2,21 dd	15,8	1,21 t, 2,60 q
<b>c</b>	7,17 qd	24,4	1,8	2,16 dd	15,1	1,96 (dd; J <sub>1</sub> = 6,9, J <sub>2</sub> = 1,6); 6,95 (qd, 5-H, J <sub>1</sub> = 6,9, J <sub>2</sub> = 15,9); 6,24 (qd, 4-H, J <sub>1</sub> = 1,6, J <sub>2</sub> = 15,9)
<b>d</b>	7,15 qd	24,1	1,5	2,27 dd	15,6	4,00 s
<b>e</b>	7,02 qd	24,6	1,6	2,23 dd	16,0	3,23 (s, OMe), 4,14 (s, OCH <sub>2</sub> )
<b>f</b>	7,02 qd	23,4	1,5	2,24 dd	15,7	1,33 (t, Me), 3,59 (s, CH <sub>2</sub> ), 4,24 (q, OCH <sub>2</sub> )
<b>g</b>	6,64 qd	24,1	1,5	2,28 dd	16,7	1,33 (t, Me), 4,23 (q, OCH <sub>2</sub> )
<b>h</b>	6,96 d	24,7	—	2,63 qd 1,14 t	20,6	2,31 s
<b>j</b>	7,00 d	24,1	—	7,26-7,43	—	1,90 s
<b>k</b>	7,06 d	24,2	—	7,26-7,43	—	3,24 (s, OMe), 3,79 (s, OCH <sub>2</sub> )
<b>l</b>	7,08 d	22,3	—	7,35	—	1,30 (t, Me), 3,19 (s, CH <sub>2</sub> ), 4,16 (q, OCH <sub>2</sub> )
<b>m</b>	6,88 d	22,8	—	7,24-7,40	—	1,06 (t, Me), 4,04 (q, OCH <sub>2</sub> )

<sup>a</sup> **3f** ist ein Tautomerengemisch von 60% Enol- und 40% Ketoform; <sup>1</sup>H-NMR der Enolform: 2,28 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15,7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,5; 3 H, =C-Me), 5,22 (s, 1 H; =CH-CO<sub>2</sub>-), 6,62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 24,1, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,5; 1 H, 2-H), 12,06 (s, 1 H, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, OH).  
<sup>b</sup> **3l** ist ein Tautomerengemisch von 66% Enol- und 34% Ketoform. Enolform: 5,15 (s, 1 H, =CH-CO<sub>2</sub>Et), 6,89 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0 Hz, 1 H, 2-H), 11,60 (s, 1 H, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, OH).

Phenylacetylphosphonsäurediethylester (**1c**) mit 2-Oxopropyliden-triphenylphosphoran (**2a**) wurden anstelle von **3i** nur die beiden isomeren Umlagerungsprodukte *E*-**4i** und *Z*-**4i** in 91% Gesamtausbeute gebildet, während mit Acetyl- und Propionyl-phosphonsäureester **1a** und **1b** das Ausmaß der Isomerisierung maximal 5–10% betrug. Auch andere Autoren<sup>10</sup> beobachteten, daß Verbindungen des Typs **3** mit  $R^1 = Me$  und  $R^2 = Me, Et$  oder *iPr* stets von geringen Mengen der Isomeren **4** begleitet sind.

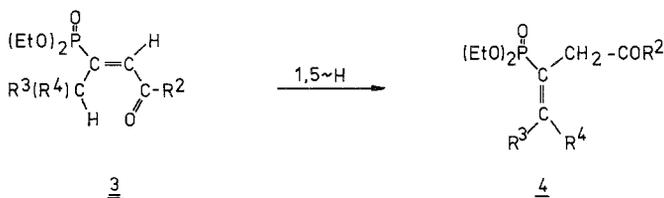


Tabelle 3. 1-Alkyliden-3-oxoalkylphosphonate **4** als Nebenprodukte bei der Synthese von **3**

<b>4</b>	$R^2$	$R^3$	$R^4$	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)	$R_F$	IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\nu_{\text{max CO}}$
<b>a</b>	<i>Me</i>	H	H	5 12 60	— 10 25	0,38 <sup>a</sup>	1730
<b>f</b>	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	H	H	22 48	— 7	0,33 <sup>b</sup>	
<i>E</i> - <b>h</b>	<i>Me</i>	H	<i>Me</i>	6	3	0,41 <sup>b</sup>	1730
<i>Z</i> - <b>h</b>	<i>Me</i>	<i>Me</i>	H	6	2	0,41 <sup>b</sup>	1730
<i>E</i> - <b>i</b>	<i>Me</i>	H	<i>Ph</i>	12	77	0,40 <sup>b</sup>	1730
<i>Z</i> - <b>i</b>	<i>Me</i>	<i>Ph</i>	H	12	14	0,21 <sup>b</sup>	1730

<sup>a</sup> Benzol/Aceton 2:1.

<sup>b</sup> Dichlormethan/Essigester 1:1.

Die Vinylphosphonate **4** lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$  am Dublett der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit  $^3J_{\text{PH}} = 15 - 18$  Hz erkennen; im  $^{13}\text{C-NMR}$  wird im Gegensatz zu den Verbindungen **3** keine Kopplung des Phosphors mit dem CO registriert. Darüber hinaus weist das IR-Spektrum die Frequenz einer isolierten CO-Gruppe auf.

Die Strukturermittlung für *E*-**4i** und *Z*-**4i** wurde auf Grund der folgenden analytischen Daten getroffen, die aus Tabelle 4 zu entnehmen

Tabelle 4.  $^1\text{H-NMR-Spektren der 1-Alkyliden-3-oxoalkylphosphonate 4}$   
(250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

4	$\delta(R^2)$	$\delta(R^3)$	$^3J_{\text{HP}}$	$\delta(R^4)$	$^3J_{\text{HP}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$^3J_{\text{HP}}$
a	2,24 s	6,26 d	22,3	5,91 d	47,9	3,36 d	14,8
f	3,56 s	6,31 d	21,6	5,98 d	46,4	3,48 d	14,6
E-h	2,22 s	6,90 qd	22,4	1,80 dd	<sup>a</sup>	3,37 d	16,2
Z-h	2,22 s	2,07 dd	<sup>b</sup>	6,34 qd	47,8	3,32 d	14,9
E-i	2,26 s	7,74 d	24,0	7,35 mc	—	3,57 d	18,0
Z-i	2,29 s	7,33 mc (3 H)	—	7,17 d	46,9	3,54 d	14,7
		7,59 mc (2 H)	—				

<sup>a</sup>  $J_{\text{HH}} = 6,9$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 3,2$  Hz.<sup>b</sup>  $J_{\text{HH}} = 7,2$ ,  $^4J_{\text{HP}} = 3,6$  Hz.

sind: *E-4i* besitzt im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  das Signal eines vinylichen Protons in *cis*-Anordnung zum Phosphor ( $\delta = 7,74$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 24,0$  Hz); im  $^{13}\text{C-NMR}$  findet man für das CO ein Singlett bei 204,75 und für das quartäre Aromaten-C ein Dublett bei 135,15 mit  $^3J_{\text{PC}} = 22,6$  Hz. Dadurch wird die vicinale *trans*-Anordnung dieses C-Atoms zum P bewiesen. Für ein isoliertes CO spricht auch die Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Das Vorliegen des Acylvinylphosphonates *3i*, bei dem für das CO-Signal ein Dublett bei ca. 200 mit  $^3J_{\text{PC}} > 20$  Hz zu erwarten wäre, kann somit ausgeschlossen werden.

*Z-4i* weist im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  das Dublett eines in *trans*-Anordnung zum P befindlichen Vinylprotons bei  $\delta = 7,17$  mit  $^3J_{\text{PH}} = 46,9$  Hz auf. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  findet man ein Singlett bei 205,42 für das Carbonyl, was wie bei *E-4i* für die  $\text{CH}_2\text{CO}$ -Gruppierung spricht, ebenso wie die CO-Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Das Signal des quartären Phenyl-Kohlenstoffs bei 135,63 mit  $^3J_{\text{PC}} = 7,5$  Hz entspricht den Erwartungen für eine vicinale *cis*- $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung<sup>3</sup>.

### Dank

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich ermöglichte diese Arbeit im Rahmen des Projekts Nr. 4009. Wir danken Herrn Dr. *W. Robien* für die Aufnahme der  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ , Herrn Dr. *W. Silhan* für die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  und Fr. *S. Kotzinger* für die experimentelle Mitarbeit.

### Experimenteller Teil

DC: Fertigplatten (Merck), Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0,25 mm. SC: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0,063–0,2 mm. IR: Perkin Elmer 377.  $^1\text{H-NMR-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker WM 250,  $^{13}\text{C}$ -Aufnahmen  $J$ -moduliert, Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben  $\text{CDCl}_3$ , innerer Standard TMS.

Die Acylphosphonsäureester **1** wurden durch *Arbusow*-Reaktion des entsprechenden Säurechlorids mit Triethylphosphit nach in der Literatur beschriebenen Verfahren (**1a**, **1b** und **1d** nach Lit.<sup>19</sup>, **1c** nach Lit.<sup>20</sup>) hergestellt. Die 2-Oxo-alkylidetriphenylphosphorane **2** wurden ebenfalls nach Literaturangaben gewonnen und zwar **2a** nach Lit.<sup>21</sup>, **2b** nach Lit.<sup>22</sup>, **2c** nach Lit.<sup>23</sup>, **2d** und **2e** nach Lit.<sup>15</sup> und **2f** nach Lit.<sup>16</sup>.

#### Darstellung der (E)-3-Oxo-1-alkenylphosphonsäureester **3**

*Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung von je 10,0 mmol Acylphosphonsäureester **1** und Phosphoran **2** in 50 ml wasserfreiem Benzol wird zum Sieden erhitzt, bis laut DC kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Dann wird i. Vak. eingedampft, Triphenylphosphanoxid durch Verreiben mit Ether/Petrolether weitgehend zur Kristallisation gebracht und abgetrennt. Der aus dem Filtrat resultierende Rückstand wird aufgearbeitet, wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben (Reaktionszeit, Laufmittel für DC und SC,  $R_F$ -Werte und Badtemperatur für die Kugelrohrdestillation bei 0,01 Torr für die Verbindungen **3** sind in Tabelle 1, ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Tabelle 2, die Daten der Isomeren **4** in Tabelle 3 und 4 zusammengefaßt).

#### E-1-Methyl-3-oxo-1-butenylphosphonsäurediethylester (**3a**)

Reinigung durch Kugelrohrdestillation; durch anschließende SC an Kieselgel wurde etwa gebildetes **4a** abgetrennt. **3a** und **4a** sind in Lit.<sup>10</sup> beschrieben, doch fehlen dort genaue spektroskopische Daten.

**3a:** <sup>13</sup>C-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14,71 (P-C-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6,7 Hz), 16,43, 16,34 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31,78 (COCH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2,7 Hz), 62,37 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5,8 Hz), 136,66 (2-C, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9,1 Hz), 140,88 (1-C, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 170,1 Hz), 198,40 (CO, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 24,0 Hz).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P (220,2). Ber. C 49,09, H 7,78. Gef. C 48,54, H 7,84.

#### 1-Methylen-3-oxo-butyl-phosphonsäure-diethylester (**4a**)

<sup>13</sup>C-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16,01 und 16,11 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29,50 (COCH<sub>3</sub>), 46,33 (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11,2 Hz; CH<sub>2</sub>CO), 61,91 (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5,8 Hz; P-OCH<sub>2</sub>), 132,52 (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 179,1 Hz; 1-C), 133,42 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8,7 Hz; P-C=CH<sub>2</sub>). CO unter den Meßbedingungen nicht lokalisierbar.

#### E-1-Methyl-3-oxo-1-pentenylphosphonsäurediethylester (**3b**)

Reinigung durch Destillation aus einem Kugelrohr. **3b** ist in Lit.<sup>10</sup> beschrieben, doch es fehlen genauere spektroskopische Daten.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P (234,2). Ber. C 51,28, H 8,18. Gef. C 50,88, H 8,02.

#### E-1-Methyl-3-oxo-1,4-hexadienylphosphonsäure-diethylester (**3c**)

Reinigung durch SC an Kieselgel. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P (246,2). Ber. C 53,66, H 7,78. Gef. C 53,08, H 7,60.

#### E-4-Brom-1-methyl-3-oxo-1-butenylphosphonsäure-diethylester (**3d**)

Reinigung durch SC an Kieselgel; die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

*E-4-Methoxy-1-methyl-3-oxo-1-butenyl-phosphonsäurediethylester (3e)*

Reinigung durch SC an Kieselgel und anschließende Kugelrohrdestillation.  
 $C_{10}H_{19}O_5P$  (250,2). Ber. C 48,00, H 7,65. Gef. C 47,71, H 7,40.

*E-5-Diethoxyphosphinyl-3-oxo-4-hexensäure-ethylester (3f)*

Nach einer Reaktionszeit von 22 h wurde **3f** nach SC an Kieselgel in 76% Ausb. erhalten; nach 48 h Reaktionszeit wurden neben 52% **3f** noch 7% **4f** isoliert. Nach dem  $^1H$ -NMR-Spektrum ist **3f** ein Gemisch von 60% Enol- und 40% Ketoform.

$C_{12}H_{21}O_6P$  (292,3). Ber. C 49,30, H 7,24. Gef. C 49,20, H 7,12.

*E-3-Diethoxyphosphinyl-2-butensäureethylester (3g)*

Reinigung durch Destillation aus einem Kugelrohr. Die Verbindung ist laut  $^1H$ -NMR- und IR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>6</sup> beschriebenen.

$C_{10}H_{19}O_5P$  (250,3). Ber. C 47,99, H 7,66. Gef. C 47,29, H 7,62.

*E-1-Ethyl-3-oxo-1-butenyl-phosphonsäure-diethylester (3h)*

Reinigung durch Destillation aus einem Kugelrohr. Durch anschließende SC an Kieselgel wurden 5% eines Gemisches von *E*- und *Z*-1-Ethyliden-3-oxobutyl-phosphonsäurediethylester (*E*-**4h**) und (*Z*-**4h**) abgetrennt. (*E*/*Z*  $\approx$  5/4, ermittelt aus der Intensität der Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum). **3h** und **4h** sind in Lit.<sup>10</sup> beschrieben, doch fehlen dort genauere spektroskopische Daten.

$C_{10}H_{19}O_4P$  (234,2). Ber. C 51,28, H 8,19. Gef. C 50,88, H 8,02.

*E- und Z-1-Benzyliden-3-oxobutyl-phosphonsäure-diethylester (E-4i und Z-4i)*

Aus **1c** und **2a** wurde nach 12 h Reaktionszeit kein **3i** erhalten. SC an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 1:1) lieferte nacheinander 67% *E*-**4i** ( $R_F = 0,40$ ) und 21% *Z*-**4i** ( $R_F = 0,21$ ), die jeweils durch Destillation aus einem Kugelrohr gereinigt wurden (*E*-**4i**: Badtemp. 140 – 145 °C/0,01 Torr; *Z*-**4i**: Badtemp. 130 – 135 °C/0,01 Torr). Die  $^1H$ -NMR-Daten der beiden Isomeren sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

$^{13}C$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): *E*-**4i**:  $\delta = 16,26$  und  $16,37$  ( $OCH_2CH_3$ ),  $30,24$  ( $CH_3CO$ ),  $42,76$  ( $^2J_{PC} = 9,8$  Hz; P–C– $CH_2$ ),  $62,11$  ( $^2J_{PC} = 5,3$  Hz;  $OCH_2CH_3$ ),  $124,42$  ( $^1J_{PC} = 181,9$  Hz; P–C=),  $128,59$ ,  $128,65$  und  $128,96$  (Aromaten-C),  $135,15$  ( $^3J_{PC} = 22,6$  Hz; quartäres Aromaten-C),  $146,41$  ( $^2J_{PC} = 11,0$  Hz; PhCH=),  $204,75$  (s, CO).

*Z*-**4i**:  $\delta = 15,90$  und  $16,01$  ( $OCH_2CH_3$ ),  $29,80$  ( $CH_3CO$ ),  $50,54$  ( $^2J_{PC} = 11,9$  Hz; P–C– $CH_2$ ),  $61,89$  ( $^2J_{PC} = 5,9$  Hz; POCH<sub>2</sub>),  $124,34$  ( $^1J_{PC} = 178,8$  Hz; P–C=),  $127,84$ ,  $128,61$  und  $129,28$  (Aromaten-C),  $135,63$  ( $^3J_{PC} = 7,5$  Hz; quartäres Aromaten-C),  $147,99$  ( $^2J_{PC} = 8,6$  Hz; Ph–CH=),  $205,42$  (s, CO).

$C_{15}H_{21}O_4P$  (296,3). Ber. C 60,80, H 7,14. *E*-**4i**: Gef. C 60,67, H 7,06. *Z*-**4i**: Gef. C 60,04, H 7,18.

*(E)-3-Oxo-1-phenyl-1-butenyl-phosphonsäurediethylester (3j)*

Reinigung durch SC an Kieselgel und anschließende Destillation aus einem Kugelrohr.

$C_{14}H_{19}O_4P$  (282,3). Ber. C 59,56, H 6,78. Gef. C 59,59, H 6,83.

*(E)*-4-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-1-butenylphosphonsäurediethylester (3k)

Reinigung durch SC an Kieselgel und anschließende Destillation aus einem Kugelrohr.

$C_{15}H_{21}O_5P$  (312,3). Ber. C 57,68, H 6,78. Gef. C 56,95, H 6,83.

*(E)*-5-Diethoxyphosphinyl-3-oxo-5-phenyl-4-pentensäureethylester (3l)

Reinigung durch SC an Kieselgel und anschließende Destillation aus einem Kugelrohr. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum liegt die Substanz zu 66% als Enol- und zu 34% als Ketoform vor.

$C_{17}H_{23}O_6P$  (354,3). Ber. C 57,63, H 6,54. Gef. C 57,04, H 6,64.

*(E)*-3-Diethoxyphosphinyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester (3m)

Reinigung durch Destillation aus einem Kugelrohr. Die Verbindung ist laut  $^1H$ -NMR- und IR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>6</sup> beschriebenen.

$C_{15}H_{21}O_5P$  (312,3). Ber. C 57,68, H 6,78. Gef. C 58,06, H 6,84.

## Literatur

- <sup>1</sup> Hammerschmidt F., Zbiral E., Liebigs Ann. Chem. **1979**, 492.
- <sup>2</sup> Öhler E., Zbiral E., El-Badawi M., Tetrahedron. Lett. **24**, 5599 (1983).
- <sup>3</sup> Öhler E., Zbiral E., Monatsh. Chem. **115**, 493 (1984).
- <sup>4</sup> Öhler E., Zbiral E., Monatsh. Chem. **115**, 629 (1984).
- <sup>5</sup> Öhler E., Zbiral E., El-Badawi M., Chem. Ber. **117**, 3034 (1984).
- <sup>6</sup> Shin Ch., Yonezawa Y., Katayama K., Yoshimura Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 1727 (1973).
- <sup>7</sup> Kirillova K. M., Kuklitin V. A., Zh. Obshch. Khim. **35**, 1146 (1965); Chem. Abstr. **63**, 11418 h (1965).
- <sup>8</sup> Kuklitin V. A., Samitov Yu. Yu., Kirillova K. M., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **1967**, 356; Chem. Abstr. **67**, 21361 s (1967).
- <sup>9</sup> Pudovik A. N., Zimin M. G., Sobanov A. A., Vinogradov, L. I., Samitov, Yu. Yu., Zh. Obshch. Khim. **42**, 2167 (1972); Chem. Abstr. **78**, 72306 u (1973).
- <sup>10</sup> Pfeiffer G., Guillemonat A., Bueno G., Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 946.
- <sup>11</sup> Nurdinov S. Kh., Savran V. J., Zykova T. V., Salakhutdinov R. A., Khimija i Praktich. Primenenie Kremnii i Fosfororganich. Soedin, **1979**, 121; Chem. Abstr. **93**, 114630 f (1980).
- <sup>12</sup> a) Kojima M., Yamashita M., Yoshida H., Ogata T., Synthesis **1979**, 147; b) Yamashita M., Kojima M., Yoshida H., Ogata T., Inokawa S., Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1625 (1980).
- <sup>13</sup> Sekine M., Kume A., Nakajima M., Hata T., Chem. Lett. **1981**, 1087, und dort zitierte Literatur.
- <sup>14</sup> Hammerschmidt F., Schneyder E., Zbiral E., Chem. Ber. **113**, 3891 (1980), und dort zitierte Literatur.
- <sup>15</sup> a) le Corré M., C.R. Acad. Sci. Ser. C. **273**, 81 (1971); b) le Corré M., Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 1951.
- <sup>16</sup> a) Pietrusiewicz K. M., Monkiewicz J., J. Org. Chem. **48**, 788 (1983); b) Serratos F., Sole E., An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), Ser. B. **62**, 431 (1966); Chem. Abstr. **66**, 2623 g (1967).
- <sup>17</sup> Mavel G., in: Annual Report on NMR-Spectroscopy, Bd. 5 B, S. 49 (Mooney E. F., ed.). London: Academic Press. 1973.

<sup>18</sup> Lit.<sup>3</sup> und dort zitierte Literatur.

<sup>19</sup> Sasse K., in: Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 12/1, S. 453. Stuttgart: G. Thieme. 1963.

<sup>20</sup> Costisella B., Keitel J., Gross H., *Tetrahedron* **37**, 1227 (1981).

<sup>21</sup> Ramirez F., Dershowitz S., *J. Org. Chem.* **22**, 41 (1957).

<sup>22</sup> Sucrow W., Schubert B., Richter W., Slopianka M., *Chem. Ber.* **104**, 3689 (1971).

<sup>23</sup> Zbiral E., Fenz L., *Monatsh. Chem.* **96**, 1983 (1965).

<sup>24</sup> Harris R. L. N., McFadden H. G., *Austr. J. Chem.* **37**, 417 (1984).