

Ein einfacher Weg zu α -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)

α -Substituierte β -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-Oxoalkylden)triphenylphosphoranen **2** [$R^2\text{CO}-\text{CH}=\text{PPh}_3$, R^2 = Alkyl, O-Alkyl oder CH_2X ($\text{X} = \text{Br}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Et}$)] erhalten.

*A Convenient Route to α -Substituted Dialkyl (*E*)-3-Oxo-1-alkenylphosphonates*

α -Substituted dialkyl (*E*)- β -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 triphenylphosphoranes **2** [$R^2\text{CO}-\text{CH}=\text{PPh}_3$, R^2 = alkyl, O-alkyl and CH_2X ($\text{X} = \text{Br}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Et}$)].

(Keywords: Wittig-reaction of dialkyl acylphosphonates, with 2-oxo alkylidene triphenylphosphoranes; *E*- β -acylvinylphosphonates)

Einleitung

3-Oxo-1-alkenylphosphonsäureester **3** mit $R^1 = \text{H}$, erhältlich durch Arbusow-Reaktion von β -Chlorvinylketonen $R^2-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ mit Trialkylphosphiten¹, sind bisher zu einer Reihe von Heterocyclensynthesen herangezogen worden²⁻⁵. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen waren wir auch an einem möglichst einfachen Weg zu α -substituierten Phosphonaten **3** mit $R^1 \neq \text{H}$ interessiert.

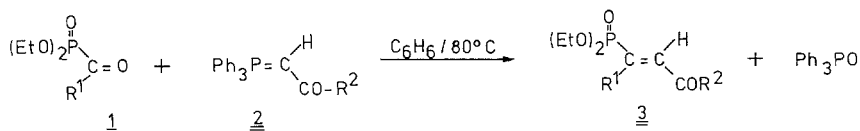
Mit Ausnahme der Phosphinylacrylsäureester **3** ($R^2 = \text{O-Alkyl}$), zu deren Synthese mehrere Wege bekannt sind⁶⁻⁹, sind bisher nur wenige Verbindungen dieses Typs nach nicht allgemein anwendbaren Methoden und in mäßigen Ausbeuten hergestellt worden^{10,11}.

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^{12a,b}. Allerdings gelangen diese Umsetzungen bisher nur mit Methylentriphenylphosphoran und die erzielten Ausbeuten betrugen 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 α -Oxophosphonate jedoch als Acylierungsmittel: Es kommt zur Spaltung der P(O)–C-Bindung unter Austritt von Dialkylphosphit¹³.



1	R^1	2	R^2	3	R^1	R^2
a	Me	a	Me	a	Me	Me
b	Et	b	Et	b	Me	Et
c	PhCH_2	c	$(E)-\text{MeCH}=\text{CH}$	c	Me	$(E)-\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}$
d	Ph	d	BrCH_2	d	Me	BrCH_2
		e	MeOCH_2	e	Me	MeOCH_2
		f	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}_2$	f	Me	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}_2$
		g	EtO	g	Me	EtO
				h	Et	Me
				i	PhCH_2	Me
				j	Ph	Me
				k	Ph	MeOCH_2
				l	Ph	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}_2$
				m	Ph	EtO

* Anmerkung bei der Korrektur:

In einer uns soeben zur Kenntnis gelangten Arbeit von R. L. N. Harris und H. G. McFadden²⁴ wurden ebenfalls Acylphosphonate als Substrate für *Wittig*- bzw. *Wittig-Horner*-Olefinierungen herangezogen. Bei der Reaktion mit Phosphoranen des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}^1$ ($R^1 = \text{CO}_2R'$, Ph, CN) wurde in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen bevorzugt die Bildung von (*E*)-Vinylphosphonaten beobachtet, während mit den Na-Salzen entsprechender Phosphonsäureester ($R'O)_2\text{P(O)CH}_2R^1$ 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

3	R^1	R^2	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)	Kp. ^b (0,01 Torr)	R_F	IR (CH ₂ Cl ₂) $\nu_{\max}$ CO
a	Me	Me	12	82 ^a	76–80	0,58 ^c	1 702
b	Me	Et	8	88	90	0,60 ^c	1 702
c	Me	CH=CH–CH ₃	5,5	63	— ^f	0,32 ^d	1 665
d	Me	CH ₂ Br	48	23	— ^f	0,47 ^d	1 702
e	Me	CH ₂ OMe	16	56	115–120	0,29 ^d	1 718
f	Me	CH ₂ CO ₂ Et	22	76	— ^f	0,43 ^d	— ^e
			48	52 ^a	—		
g	Me	OEt	8	90	85–90	0,66 ^b	1 726
h	Et	Me	6	87 ^a	80	0,39 ^d	1 702
i	CH ₂ Ph	Me	12	0 ^a	—		—
j	Ph	Me	8	87	110–120	0,42 ^d	1 708
k	Ph	CH ₂ OMe	36	68	140	0,20 ^c	1 725
l	Ph	CH ₂ CO ₂ Et	48	54	135–145	0,53 ^d	— ^e
m	Ph	OEt	16	91	130–135	0,48 ^d	1 725

^a Zur Bildung der Isomeren **4** vgl. Schema 3 und Tabelle 3.

^b Badtemp. bei Kugelrohrdestillation.

^c Benzol/Aceton 2 : 1.

^d Dichlormethan/Essigester 1 : 1.

^e Als Keto/Enol-Tautomerengemisch vorliegend.

^f 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**¹⁵, **2 e**¹⁵ und **2 f**¹⁶, die zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten. Phosphorane mit einer Verzweigung am α -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 ¹H-NMR-Spektren in einer vicinalen Kopplung von ³J_{PH} = 22 – 25 Hz¹⁷, die *trans*-Stellung von P und Carbonyl entsprechend in der relativ großen Kopplung von ca. 20 Hz im ¹³C-NMR¹⁸).

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. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Acylvinylphosphonate **3** (250 MHz, CDCl_3 , TMS, δ -Werte, J in Hz)

3	δ	2-H	$^3J_{\text{HP}}$	$^4J_{\text{HH}}$	$\delta_{(\text{H}^1)}$	$^3J_{\text{HP}}$	$\delta_{(\text{R}^2)}$
a	7,00 qd	24,3	1,6	2,19 dd	16,0	2,32 s	
b	7,00 qd	24,8	1,6	2,21 dd	15,8	1,21 t, 2,60 q	
c	7,17 qd	24,4	1,8	2,16 dd	15,1	1,96 (dd; $J_1 = 6,9$, $J_2 = 1,6$); 6,95 (qd, 5-H, $J_1 = 6,9$, $J_2 = 15,9$); 6,24 (qd, 4-H, $J_1 = 1,6$, $J_2 = 15,9$)	
d	7,15 qd	24,1	1,5	2,27 dd	15,6	4,00 s	
e	7,02 qd	24,6	1,6	2,23 dd	16,0	3,23 (s, OMe), 4,14 (s, OCH_2)	
f ^a	7,02 qd	23,4	1,5	2,24 dd	15,7	1,33 (t, Me), 3,59 (s, CH_2), 4,24 (q, OCH_2)	
g	6,64 qd	24,1	1,5	2,28 dd	16,7	1,33 (t, Me), 4,23 (q, OCH_2)	
h	6,96 d	24,7	—	2,63 qd	20,6	2,31 s	
j	7,00 d	24,1	—	1,14 t	1,90 s		
k	7,06 d	24,2	—	7,26-7,43	3,24 (s, OMe), 3,79 (s, OCH_2)		
l ^b	7,08 d	22,3	—	7,35	1,30 (t, Me), 3,19 (s, CH_2), 4,16 (q, OCH_2)		
m	6,88 d	22,8	—	7,24-7,40	1,06 (t, Me), 4,04 (q, OCH_2)		

^a **3f** ist ein Tautomerengemisch von 60% Enol- und 40% Ketoform; $^1\text{H-NMR}$ der Enolform: 2,28 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 15,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$; 3 H, =C-Me), 5,22 (s, 1 H; =CH-CO₂-), 6,62 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 24,1$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$; 1 H, 2-H), 12,06 (s, 1 H, mit D₂O austauschbar, OH).
^b **3l** ist ein Tautomerengemisch von 66% Enol- und 34% Ketoform. Enolform: 5,15 (s, 1 H, =CH-CO₂Et), 6,89 (d, $^3J_{\text{PH}} = 24,0$ Hz, 1 H, 2-H), 11,60 (s, 1 H, mit D₂O 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 Autoren¹⁰ 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.

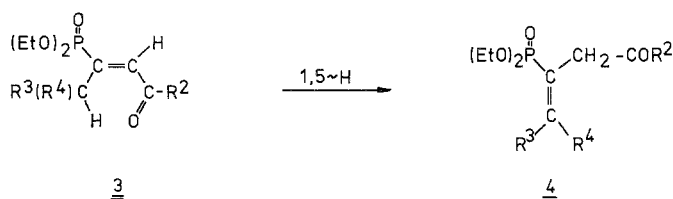


Tabelle 3. 1-Alkyliden-3-oxoalkylphosphonate **4** als Nebenprodukte bei der Synthese von **3**

4	R^2	R^3	R^4	Reaktions- zeit (h)	Ausb. (%)	R_F	IR (CH_2Cl_2) $\nu_{\text{max}} \text{CO}$
a	<i>Me</i>	H	H	5 12 60	— 10 25	0,38 ^a	1 730
f	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	H	H	22 48	— 7	0,33 ^b	
<i>E</i> - h	<i>Me</i>	H	<i>Me</i>	6	3	0,41 ^b	1 730
<i>Z</i> - h	<i>Me</i>	<i>Me</i>	H	6	2	0,41 ^b	1 730
<i>E</i> - i	<i>Me</i>	H	<i>Ph</i>	12	77	0,40 ^b	1 730
<i>Z</i> - i	<i>Me</i>	<i>Ph</i>	H	12	14	0,21 ^b	1 730

^a Benzol/Aceton 2 : 1.

^b Dichlormethan/Essigester 1 : 1.

Die Vinylphosphonate **4** lassen sich im ^1H -NMR am Dublett der CH_2 -Gruppe mit $^3J_{\text{PH}} = 15 - 18 \text{ Hz}$ erkennen; im ^{13}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. ^1H -NMR-Spektren der 1-Alkyliden-3-oxoalkylphosphonate **4** (250 MHz, CDCl_3 , TMS, δ -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
<i>E</i> - h	2,22 s	6,90 qd	22,4	1,80 dd	^a	3,37 d	16,2
<i>Z</i> - h	2,22 s	2,07 dd	^b	6,34 qd	47,8	3,32 d	14,9
<i>E</i> - i	2,26 s	7,74 d	24,0	7,35 mc	—	3,57 d	18,0
<i>Z</i> - i	2,29 s	7,33 mc (3 H)	—	7,17 d	46,9	3,54 d	14,7
		7,59 mc (2 H)	—				

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

sind: *E*-**4i** besitzt im ^1H -NMR-Spektrum das Signal eines vinylichen Protons in *cis*-Anordnung zum Phosphor ($\delta = 7,74$, $^3J_{\text{HP}} = 24,0$ Hz); im ^{13}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 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 ^1H -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}C -NMR findet man ein Singlett bei 205,42 für das Carbonyl, was wie bei *E*-**4i** für die CH_2CO -Gruppierung spricht, ebenso wie die CO-Bande bei 1730 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}P - ^{13}C -Kopplung³.

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}C -NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Silhan für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren und Fr. S. Kotzinger für die experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

DC: Fertigplatten (Merck), Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm. SC: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0,063–0,2 mm. IR: Perkin Elmer 377. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR: Bruker WM 250, ^{13}C -Aufnahmen J -moduliert, Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben 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.¹⁹, **1c** nach Lit.²⁰) hergestellt. Die 2-Oxo-alkylidientriphenylphosphorane **2** wurden ebenfalls nach Literaturangaben gewonnen und zwar **2a** nach Lit.²¹, **2b** nach Lit.²², **2c** nach Lit.²³, **2d** und **2e** nach Lit.¹⁵ und **2f** nach Lit.¹⁶.

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 ¹H-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.¹⁰ beschrieben, doch fehlen dort genaue spektroskopische Daten.

3a: ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14,71 (P–C–CH₃, ² J_{PC} = 6,7 Hz), 16,43, 16,34 (OCH₂CH₃), 31,78 (COCH₃, ⁴ J_{PC} = 2,7 Hz), 62,37 (OCH₂CH₃, ² J_{PC} = 5,8 Hz), 136,66 (2-C, ² J_{PC} = 9,1 Hz), 140,88 (1-C, ¹ J_{PC} = 170,1 Hz), 198,40 (CO, ³ J_{PC} = 24,0 Hz).

C₉H₁₇O₄P (220,2). Ber. C 49,09, H 7,78. Gef. C 48,54, H 7,84.

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

¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 16,01 und 16,11 (OCH₂CH₃), 29,50 (COCH₃), 46,33 (² J_{CP} = 11,2 Hz; CH₂CO), 61,91 (² J_{CP} = 5,8 Hz; P–OCH₂), 132,52 (¹ J_{PC} = 179,1 Hz; 1-C), 133,42 (² J_{PC} = 8,7 Hz; P–C=CH₂). CO unter den Meßbedingungen nicht lokalisierbar.

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

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

C₁₀H₁₉O₄P (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. C₁₁H₁₉O₄P (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.⁶ 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.¹⁰ 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; $POCH_2$), $124,34$ ($^1J_{PC} = 178,8$ 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.⁶ beschriebenen.

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

Literatur

- ¹ Hammerschmidt F., Zbiral E., Liebigs Ann. Chem. **1979**, 492.
- ² Öhler E., Zbiral E., El-Badawi M., Tetrahedron. Lett. **24**, 5599 (1983).
- ³ Öhler E., Zbiral E., Monatsh. Chem. **115**, 493 (1984).
- ⁴ Öhler E., Zbiral E., Monatsh. Chem. **115**, 629 (1984).
- ⁵ Öhler E., Zbiral E., El-Badawi M., Chem. Ber. **117**, 3034 (1984).
- ⁶ Shin Ch., Yonezawa Y., Katayama K., Yoshimura Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 1727 (1973).
- ⁷ Kirillova K. M., Kuklitin V. A., Zh. Obshch. Khim. **35**, 1146 (1965); Chem. Abstr. **63**, 11418 h (1965).
- ⁸ Kuklitin V. A., Samitov Yu. Yu., Kirillova K. M., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **1967**, 356; Chem. Abstr. **67**, 21361 s (1967).
- ⁹ 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).
- ¹⁰ Pfeiffer G., Guillemonat A., Buono G., Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 946.
- ¹¹ Nurtudinov 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).
- ¹² 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).
- ¹³ Sekine M., Kume A., Nakajima M., Hata T., Chem. Lett. **1981**, 1087, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁴ Hammerschmidt F., Schneyder E., Zbiral E., Chem. Ber. **113**, 3891 (1980), und dort zitierte Literatur.
- ¹⁵ a) le Corré M., C.R. Acad. Sci. Ser. C. **273**, 81 (1971); b) le Corré M., Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 1951.
- ¹⁶ 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).
- ¹⁷ Mavel G., in: Annual Report on NMR-Spectroscopy, Bd. 5 B, S. 49 (Mooney E. F., ed.). London: Academic Press. 1973.

¹⁸ Lit.³ und dort zitierte Literatur.

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

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

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

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

²³ Zbiral E., Fenz L., *Monatsh. Chem.* **96**, 1983 (1965).

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