

# Synthesen und chemische Reaktionen von 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäureestern

Joachim R. Simon, Richard Neidlein\*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-69120 Heidelberg, Germany  
Fax +49(6221)9546430; E-mail: richard.neidlein@urz.uni-heidelberg.de

Received 4 February 2000

Herrn Kollegen Günter Halmchen, Heidelberg, mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

**Abstract:** 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonic acid esters **4** were synthesized starting from cyanoalkyl-phosphonic acid esters **1** by amination and formylation followed by dehydration with trichloromethylchloroformate (diphosgene) and triethylamine at low temperatures. Bromination of **4** gave 1,1-(dibromomethylideneamino)-1-cyanophosphonic acid esters **5**.

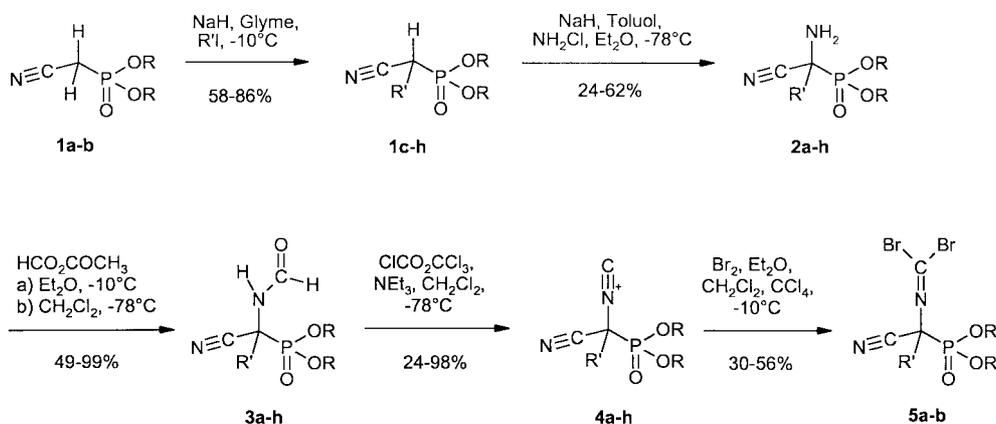
**Key words:** 1-cyano-1-isocyanoalkylphosphonic acid esters, 1,1-(dibromomethylideneamino)-1-cyanophosphonic acid esters, Ugi-reaction

Aufgrund ihres enormen synthetischen Potentials geben Verbindungen, die - wie 1,1-Diisocyanomethan<sup>1</sup> - zwei Isocyanogruppen oder eine Cyano- und eine Isocyanogruppe am gleichen Kohlenstoffatom tragen, seit ihrer ersten erfolgreichen Synthese in den Jahren 1964<sup>1a,1b</sup> bzw. 1975<sup>2</sup> Anlaß zu eingehenderen Untersuchungen<sup>1b,2-7</sup>. So lassen sich ausgehend von dieser Substanzklasse in einfacher Weise 2-Oxazolin-4-carbonitrile<sup>2</sup>, 5-Alkoxy<sup>3</sup>- und 5-Alkylthio-4-alkylimidazole<sup>3,6</sup> sowie 4-Alkyl-5-aminothiazole<sup>3</sup> darstellen. Allein die geringe Stabilität sowie die Tatsache, daß 1-Cyano-1-isocyanoalkane - wie das vor kurzem von Lenz et al.<sup>8</sup> isolierte Isocyanoacetonitril - trotz aufwendiger Synthese nur in niedrigen Ausbeuten zugänglich sind, standen einer breiteren Anwendung im Wege<sup>2</sup>. Mit den 1-Cyano-1-isocyanocarbonsäureestern beschrieb Neidlein et al.<sup>9</sup> kürzlich eine neue Verbindungsklasse, die am geminalen C-Atom neben der Cyano- und Isocyanogruppe eine dritte Funktionalität trägt. Durch Synthese der bis dato unbekannt 1-Cyano-1-isocyano-

alkylphosphonsäureester **4a-h** konnten wir die Kette derart trifunktionalisierter Kohlenstoffatome um ein neues Glied erweitern. Analog der von Ugi et al.<sup>10,11</sup> beschriebenen Methode wurden die 1-Cyano-1-(formyl-amido)alkylphosphonsäureester **3a-h** in Dichlormethan mit Triethylamin und Diphosgen zur Reaktion gebracht und die Isonitrile **4a-h** erhalten. Bei Reaktionstemperaturen von -78 °C erhielten wir dabei die besten Ausbeuten. Im Gegensatz zu den Carbonsäureestern gelang es uns, mit dieser Methode auch die entsprechenden Cyano(isocyano)methyl-phosphonsäureester (**4a,b**, R' = H) zu isolieren. Verglichen mit den an Carbonsäureestern gemachten Beobachtungen<sup>9</sup> weist dieser Befund das am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom vorhandene Proton bei Phosphonsäureestern als weniger acide aus.

Schema 1 zeigt die Synthese der Isocyanide **4a-h** ausgehend von den Cyanomethylphosphonsäureestern **1a,b**, welche durch Umsetzung mit Natriumhydrid<sup>12</sup> und einem Alkyljodid zu den entsprechenden Cyanoalkylphosphonsäureestern **1c-h** umgesetzt wurden. Die Einführung der Aminogruppe<sup>13b</sup> erfolgte durch Umsetzung mit Chloramin<sup>13</sup> bei -78 °C. Die Formylierung der Aminogruppe gelang mit Formylacetat (Ameisensäureessigsäureanhydrid)<sup>14</sup> bei tiefen Temperaturen in befriedigenden Ausbeuten.

Die mit Diphosgen erhaltenen 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäureester **4a-h** sind charakteristisch riechende, farblose bis gelbbraune Öle, die sich in Reinsubstanz spontan unter Orangefärbung zersetzen. Gegenüber



Scheme 1

Wasser erweisen sie sich als äußerst hydrolyseempfindlich und reagieren unter partieller Zersetzung zu den Formylamidoverbindungen **3a–h** zurück. Lösungen der Isonitrile in Dichlormethan, Ether oder Aceton über Natriumsulfat bzw. Molsieb sind dagegen bei Raumtemperatur mehrere Stunden, bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mehrere Wochen haltbar.

Die Struktur und Existenz der in Lösung isolierten Verbindungen **4a–h** ließ sich anhand der erhaltenen spektroskopischen Daten sicher belegen. Im IR-Spektrum sind die Signale der Cyanogruppe um  $2250\text{ cm}^{-1}$  und der Isocyanogruppe um  $2130\text{ cm}^{-1}$  als scharfe Banden erkennbar. Analog den von Schöllkopf et al.<sup>2</sup> an Isocyanacetnitril bzw. von Neidlein et al.<sup>9</sup> an 1-Cyano-1-isocyanocarbonsäureestern gemachten Beobachtungen ist das Signal der Isocyanogruppe bei den alkylierten Phosphonsäureestern **4c–h** stark, das Signal der Cyanogruppe dagegen sehr schwach. Umgekehrt verhält es sich bei den nicht alkylierten Phosphonsäureestern **4a,b**, die ein starkes Cyano-, aber ein schwaches Isocyano-Signal aufweisen. Um eine partielle Zersetzung der empfindlichen Isonitrile durch das Entfernen des Lösungsmittels zu vermeiden, wurden die spektroskopischen Untersuchungen in nicht-deutertem Aceton oder einer Mischung aus undeutertem und deutertem Aceton vorgenommen. Abgesehen von einer etwas schlechteren Spektrenqualität konnte durch dieses Vorgehen die Existenz der quartären Isonitril-Kohlenstoffatome anhand ihrer Signale um 160 ppm eindeutig bewiesen werden. Die elementare Zusammensetzung der instabilen Verbindungen **4a–h** wurde abschließend durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS) bestimmt.

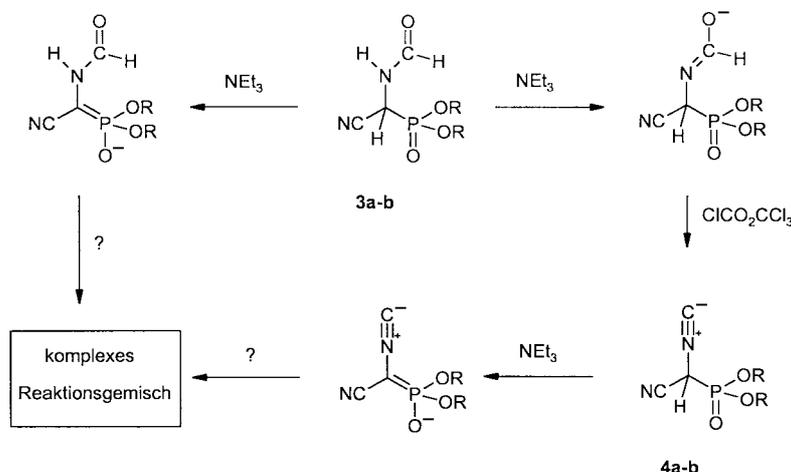
Neben den alkylsubstituierten Verbindungen **4c–h** konnten wir mittels beschriebener Verfahren auch die Cyano(isocyano)methylphosphonsäureester **4a,b** darstellen. Verglichen mit den Befunden an Carbonsäureestern<sup>9</sup> erschien deren Synthese im Vorfeld als fraglich, mußte doch dem Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoffatom eine gewisse Acidität entsprechend Schema 2 zugesprochen werden. Tatsächlich beobachteten wir nach der

Umsetzung von **3a,b** mit Diphosgen eine schlagartige Verfärbung der blaßgelben Lösung nach dunkelrot, was auf eine vollständige Zersetzung des Isonitrids schließen ließ. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhielten wir jedoch jeweils gelbe Öle, die anhand ihrer NMR-Signale eindeutig als Isocyanide **4a** und **4b** identifiziert werden konnten. Der saure Charakter des am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sitzenden Protons ist bei den Cyano(isocyano)methylphosphonsäureestern daher geringer als bei den 1-Cyano-1-isocyanocarbonsäureestern einzustufen.

Daß Isocyanide leicht Halogene wie Chlor<sup>15,16</sup> oder Brom<sup>16,17</sup> unter Bildung der entsprechenden Dihalogenmethylidenaminoverbindungen addieren, ist seit langem bekannt. Um die Existenz der Cyano(isocyano)methylphosphonsäureester **4a,b** anhand ihrer Reaktionen nachzuweisen, wurden beide Verbindungen als Lösungen in Ether und Dichlormethan bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. In akzeptablen Ausbeuten und hoher Reinheit erhielten wir die 1-(Dibromomethylidenamino)-1-cyanophosphonsäureester **5a,b**. Die vermutete Struktur der Verbindungen sowie ihre elementare Zusammensetzung wurde durch spektroskopische Untersuchungen und hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt.

Die Dibrommethylamine **5a,b** stellen gelbe Öle dar, die sich in Lösung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mehrere Wochen unzersetzt halten lassen. In Reinsubstanz beobachteten wir dagegen schon innerhalb weniger Stunden Zersetzung unter Freisetzung von Bromwasserstoff und Brom.

Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, lassen sich neben den bekannten 1-Cyano-1-isocyanocarbonsäureestern<sup>9</sup> auch die präparativ nicht weniger interessanten 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäureester in befriedigenden Ausbeuten darstellen. Basierend auf ihrer hohen Funktionalisierung sollte diese Verbindungsklasse einen neuen und wertvollen Baustein in der Heterocyclenchemie darstellen; erste Untersuchungen sind derzeit im Gange.



Scheme 2

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt und getrocknet (Et<sub>2</sub>O und THF über Kalium/Benzophenon, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über CaH<sub>2</sub>, EtOH über Mg, Toluol über Kalium). <sup>1</sup>H NMR- und <sup>13</sup>C NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WM 250 (250 MHz für <sup>1</sup>H und 62.89 MHz für <sup>13</sup>C; Firma Bruker, Karlsruhe) oder XL 300 (300 MHz für <sup>1</sup>H und 75.43 MHz für <sup>13</sup>C; Firma Varian, Bremen) aufgenommen und beziehen sich auf den Standard TMS. IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer PE 1600 FT-IR (Firma Perkin-Elmer, Überlingen), Massenspektren (70 eV) (EI, FAB, HRMS) am MAT 311 (Firma Varian, Bremen) gemessen. Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunkt-Mikroskop der Firma Reichert, Wien, bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Aufnahme der C-H-N-Elementaranalysen diente der automatische Mikroanalysator Foss-Heraeus Vario EL (Firma Heraeus, Hanau). Säulenchromatographie erfolgte über Kieselgel (0.063–0.200 mm) der Firma ICN-Biomedicals, Eschwege, Dünnschichtchromatographie an Kieselgel-Fertigfolien POLYGRAM<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Firma Macherey-Nagel, Düren). Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen bzw. HRMS-Werte erhalten.

Cyanomethylphosphonsäureester **1a,b**<sup>18</sup>, Chloramin<sup>13a</sup>, Formyl-essigsäureanhydrid<sup>14</sup> und *p*-substituierte Benzylodide ICH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R, R = H, Methyl<sup>19</sup>, wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.

### 1-Cyanoalkylphosphonsäureester 1c–h; Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung des Cyanomethylphosphonsäureesters **1a,b** (84.67 mmol) in Glyme (DME) (20 ml) wurde unter Argon bei –10 °C zu einer Suspension von NaH (60% in Öl, 84.67 mmol) in Glyme (40 mL) getropft. Nach 45-minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurde eine Lösung des Alkylodids (84.67 mmol) in Glyme (40 mL) zugesetzt. Man ließ 30 min bei –10 °C und 17 h bei r.t. rühren und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O (50 mL) angeschlämmt und dreimal mit EtOAc (80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung löste man das entstandene Öl in CHCl<sub>3</sub> (5 ml) und chromatographierte über Kieselgel (25 × 4 cm). Mit Hexan wurden Edukte und Verunreinigungen, mit Et<sub>2</sub>O die Zielverbindungen eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben die Produkte als gelbe Öle.

#### 1-Cyanoethylphosphonsäurediethylester (1c)<sup>12</sup>

Aus **1a** (15 g, 84.67 mmol), NaH (60% in Öl, 3.39 g, 84.67 mmol) und Iodmethan (5.27 g, 12.01 g, 84.67 mmol). Ausbeute: 12.05 g (74%) als gelboranges Öl.

IR (Film):  $\nu = 2242$  (C≡N), 1258 (P=O), 1022 (P–O–Alkyl) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.49 (dd,  $J = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 16.1$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.92 (m, 1 H, CH), 4.18 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.3$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.9$  Hz, CH<sub>3</sub>), 16.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.2$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 146.1$  Hz, CH), 63.5 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 116.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, CN).

MS (EI, 60 °C):  $m/z$  (%) = 191 (9) [M<sup>+</sup>], 109 (100) [PO<sub>2</sub>(OEt)<sup>+</sup>].

#### 1-Cyano-2-phenylethylphosphonsäurediethylester (1d)

Aus **1a** (15 g, 84.67 mmol), NaH (60% in Öl, 3.39 g, 84.67 mmol) und Benzylodid (18.46 g, 84.67 mmol). Ausbeute: 13.3 g (58%) als hellgelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 2233$  (C≡N), 1604, 1584, 1497, 756, 701 (Aromat), 1259 (P=O), 1051, 1017 (P–O–Alkyl) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.27$  (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.93–3.21 (m, 3 H, PhCH<sub>2</sub> und CH), 4.12 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.22 (m, 5 H<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 16.2$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 32.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 141.6$  Hz, CH), 63.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.5$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 64.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 115.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, CN), 127.5, 128.8, 130.6, 136.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13.5$  Hz) (aromat. C).

MS (EI, 70 °C):  $m/z$  (%) = 267 (29) [M<sup>+</sup>], 138 (100).

#### 1-Cyano-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediethylester (1e)

Aus **1a** (10 g, 56.45 mmol), NaH (60% in Öl, 2.26 g, 56.45 mmol) und 4-Methylbenzylodid (13.09 g, 56.45 mmol). Ausbeute: 10.67 g (67%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 2233$  (C≡N), 1616, 1515, 820 (Aromat), 1259 (P=O), 1049 (P–O–Alkyl) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.28$  (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.90–3.16 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> und CH), 4.16 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.07 (m, 4 H<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 16.1$  (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 32.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 32.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 140.5$  Hz, CH), 63.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.5$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 63.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 115.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz, CN), 128.4, 129.2, 132.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz), 137.0 (aromat. C).

MS (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 281 (34) [M<sup>+</sup>], 138 (100).

#### 1-Cyanoethylphosphonsäurediisopropylester (1f)

Aus **1b** (15 g, 73.09 mmol), NaH (60% in Öl, 2.92 g, 73.09 mmol) und Iodmethan (4.55 g, 10.37 g, 73.09 mmol). Ausbeute: 13.76 g (86%) als gelboranges Öl.

IR (Film):  $\nu = 2242$  (C≡N), 1258 (P=O), 1003 (P–O–Alkyl) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.31$  [d,  $J = 6.1$  Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.47 (dd,  $J = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 16.4$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.84 (m, 1 H, CH), 4.74 [m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.5$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.6$  Hz, CH<sub>3</sub>), 23.6 [m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 146.1$  Hz, CH), 72.5 [m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 117.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz, CN).

MS (EI, 60 °C):  $m/z$  (%) = 219 (1) [M<sup>+</sup>], 43 (100).

#### 1-Cyano-2-phenylethylphosphonsäurediisopropylester (1g)

Aus **1b** (15 g, 73.09 mmol), NaH (60% in Öl, 2.92 g, 73.09 mmol) und Benzylodid (15.93 g, 73.09 mmol). Ausbeute: 14.53 g (67%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 2241$  (C≡N), 1604, 1585, 1497, 755, 699 (Aromat), 1257 (P=O), 996 (P–O–Alkyl) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  in ppm = 1.30 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72 (d,  $J = 20.9$  Hz, 1 H, CH), 2.95 (m, 1 H, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>), 3.17 (m, 1 H, PhCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 4.75 [m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.22 (m, 5 H<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23.2$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 23.6 [m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 33.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 33.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 141.8$  Hz, CH), 72.7 [m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 115.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, CN), 127.3, 128.6, 130.5, 136.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz) (aromat. C).

MS (EI, 105 °C):  $m/z$  (%) = 295 (11) [M<sup>+</sup>], 130 (100).

#### 1-Cyano-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediisopropylester (1h)

Aus **1b** (10 g, 48.73 mmol), NaH (60% in Öl, 1.94 g, 48.73 mmol) und 4-Methylbenzylodid (11.30 g, 48.73 mmol). Ausbeute: 12.35 g (81%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 2241$  (C≡N), 1616, 1516, 810 (Aromat), 1258 (P=O), 991 (P–O–Alkyl) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.30$  [m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.24 (s, 3 H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.73 (d,  $J = 20.7$  Hz, 1 H, CH), 2.93 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 3.12 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 4.70 [m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.08 (m, 4 H<sub>arom</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.9$  ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 23.8 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 32.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 33.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 141.3$  Hz, CH), 72.9 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 73.1 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 116.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz, CN), 128.7, 130.0, 133.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13.6$  Hz), 137.2 (aromat. C).

MS (EI, 65 °C):  $m/z$  (%) = 309 (20) [ $\text{M}^+$ ], 144 (100).

#### 1-Amino-1-cyanoalkylphosphonsäureester 2a–h

A. **2a,b**: Eine Lösung des 1-Cyanoalkylphosphonsäureesters **1a,b** (50 mmol) in wasserfreiem Toluol (20 mL) wurde bei  $-78$  °C zu einer Suspension von NaH (60% in Öl, 55.25 mmol) in Toluol (20 mL) getropft. Nach 15-minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurde eine Lösung von Chloramin in  $\text{Et}_2\text{O}$  (500 mL, ~ 50 mmol) innerhalb 30 min langsam zugesetzt. Man ließ 1 h bei  $-78$  °C und 18 h bei r. t. rühren, filtrierte die ausgefallenen Salze ab und befreite das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde in  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) gelöst und mit 10%iger HCl-Salzsäure ( $4 \times 50$  mL) extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert und mit  $\text{CHCl}_3$  ( $5 \times 100$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung löste man das erhaltene Öl in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) und chromatographierte über Kieselgel ( $25 \times 4$  cm). Mit  $\text{CHCl}_3$  wurden Edukte und Verunreinigungen, mit MeCN die Zielverbindungen eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben die Produkte als gelbe Öle.

B. **2c–h**: Die Versuchsdurchführungen erfolgten wie unter A) beschrieben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene Öl sofort in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gelöst und über Kieselgel ( $25 \times 4$  cm) chromatographiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden Edukte und Verunreinigungen, mit MeCN die Zielverbindungen eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben die Produkte als gelbe Öle, die zum Teil nach wenigen Tagen kristallisierten.

#### 1-Amino(cyano)methylphosphonsäurediethylester (2a)

Aus **1a** (3.37 g, 19 mmol), NaH (60% in Öl, 0.84 g, 21 mmol) und etherischer Chloraminlösung (210 mL, ~ 21 mmol). Ausbeute: 2.27 g (62%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 3381, 3300$  ( $\text{NH}_2$ ), 2232 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1257 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1048 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.91 (br, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.02 (d,  $J = 27$  Hz, 1 H, CH), 4.29 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.3$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 40.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 159.7$  Hz, CH), 64.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 116.8 (CN).

MS (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 192 (8) [ $\text{M}^+$ ], 56 (100).

#### 1-Amino(cyano)methylphosphonsäurediisopropylester (2b)

Aus **1b** (10.26 g, 50 mmol), NaH (60% in Öl, 2.21 g, 55.25 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 4.56 g (41%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 3383, 3308$  ( $\text{NH}_2$ ), 2231 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1253 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 997 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.87 (br, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 3.96 (d,  $J = 23$  Hz, 1 H, CH), 4.86 [sept,  $J = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.8$  [t,  $^3J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.0 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 41.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 162.4$  Hz, CH), 73.5 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 73.5 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 117.2 (CN).

MS (EI, 40 °C):  $m/z$  (%) = 220 (1) [ $\text{M}^+$ ], 55 (100).

#### 1-Amino-1-cyanoethylphosphonsäurediethylester (2c)

Aus **1c** (9.99 g, 52.28 mmol), NaH (60% in Öl, 2.25 g, 56.25 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 5.11 g (47%) als blaßgelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 3372, 3288$  ( $\text{NH}_2$ ), 2223 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1249 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1018 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.62 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 15.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (br, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.23 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.3$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 47.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 166.2$  Hz,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 64.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 64.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 120.1 (CN).

MS (EI, 50 °C):  $m/z$  (%) = 206 (6) [ $\text{M}^+$ ], 111 (100).

#### 1-Amino-1-cyano-2-phenylethylphosphonsäurediethylester (2d)

Aus **1d** (13.3 g, 49.76 mmol), NaH (60% in Öl, 2.21 g, 55.25 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 5.58 g (40%) als blaßgelbe Kristalle;  $K_p = 36$ – $38$  °C.

IR (Film):  $\nu = 3371, 3289$  ( $\text{NH}_2$ ), 2221 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603, 1497, 765, 704 (Aromat), 1253 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1048 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.75 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 17.4$  Hz, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.96 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.19 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.24 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.28 (m, 5  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.1$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 40.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.6$  Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 52.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 167.4$  Hz,  $\text{PhCH}_2\text{C}$ ), 64.6 (t,  $^2J_{\text{PC}} = 6.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 118.8 (CN), 127.8, 128.5, 130.3, 132.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9$  Hz) (aromat. C).

MS (EI, 85 °C):  $m/z$  (%) = 282 (24) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100).

#### 1-Amino-1-cyano-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediethylester (2e)

Aus **1e** (10.61 g, 37.71 mmol), NaH (60% in Öl, 1.67 g, 41.9 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 3.97 g (35%) als hellorangefarbene Kristalle;  $75$ – $78$  °C.

IR (Film):  $\nu = 3372, 3289$  ( $\text{NH}_2$ ), 2250 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1615, 1515, 814 (Aromat), 1252 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1023 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.74 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 17.6$  Hz, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.26 (s, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.91 (m, 1 H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 3.15 (m, 1 H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 4.24 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.11 (m, 4  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.1$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 39.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 52.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 166.4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}$ ), 64.6 (t,  $^2J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 118.9 (CN), 129.2, 129.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.6$  Hz), 130.2, 137.6 (aromat. C).

MS (EI, 115 °C):  $m/z$  (%) = 296 (10) [ $\text{M}^+$ ], 105 (100).

#### 1-Amino-1-cyanoethylphosphonsäurediisopropylester (2f)

Aus **1f** (13.76 g, 62.8 mmol), NaH (60% in Öl, 2.8 g, 70 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 4.56 g (31%) als blaßgelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 3373, 3286$  ( $\text{NH}_2$ ), 2223 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1251 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 993 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.59 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 14.9$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (br, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.78 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.8$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.4 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.9 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 47.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 167.5$  Hz,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 73.1 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 73.3 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 120.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz, CN).

MS (EI, 40 °C):  $m/z$  (%) = 234 (1) [ $\text{M}^+$ ], 69 (100).

#### 1-Amino-1-cyano-2-phenylethylphosphonsäurediisopropylester (2g)

Aus **1g** (14.53 g, 49.2 mmol), NaH (60% in Öl, 2.21 g, 55.25 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 3.74 g (24%) als blaßgelbe Kristalle;  $63$ – $65$  °C.

IR (Film):  $\nu = 3375, 3290$  ( $\text{NH}_2$ ), 2253 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603, 1497, 767, 705 (Aromat), 1253 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 991 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.75 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 17.9$  Hz, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.95 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.17 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.82 [sept,  $J = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.28 (m, 5  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.9$  [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 40.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.9$  Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 52.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 167.8$  Hz,  $\text{PhCH}_2\text{C}$ ), 73.7 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 119.3 (CN), 128.0, 128.7, 130.6, 132.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12$  Hz) (aromat. C).

MS (EI, 118 °C):  $m/z$  (%) = 310 (7) [ $\text{M}^+$ ], 135 (100).

#### 1-Amino-1-cyano-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediisopropylester (2h)

Aus **1h** (12.27 g, 39.68 mmol), NaH (60% in Öl, 1.76 g, 44.13 mmol) und etherischer Chloraminlösung (500 mL, ~ 50 mmol). Ausbeute: 3.27 g (25%) als hellgelbe Kristalle; Schmp. 52–53 °C.

IR (Film):  $\nu = 3366, 3286$  ( $\text{NH}_2$ ), 2251 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1634, 1567, 813 (Aromat), 1251 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 990 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.73 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 18$  Hz, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.91 (m, 1 H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 3.14 (m, 1 H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 4.83 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.14 (m, 4  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.8$  ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 23.9 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.4 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 39.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 52.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 167.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}$ ), 73.4 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 73.6 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 119.1 (CN), 129.2, 129.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.6$  Hz), 130.2, 137.5 (aromat. C).

MS (EI, 115 °C):  $m/z$  (%) = 324 (8) [ $\text{M}^+$ ], 105 (100).

#### 1-Cyano-1-(formylamido)alkylphosphonsäureester 3a–h

A. **3a,b**: Eine Lösung des 1-Amino-1-cyanoalkylphosphonsäureesters **2a,b** (38 mmol) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (150 mL) wurde bei  $-10$  °C innerhalb 20 min mit frisch hergestelltem Formylessigsäureanhydrid (11.2 mL, 77 mmol) versetzt. Man ließ 2 h bei  $-10$  °C sowie 22 h bei RT und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der zähe Rückstand wurde in Toluol (50 mL) gelöst und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt. Zur Reinigung löste man den öligen Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL), gab ihn auf Kieselgel ( $20 \times 4$  cm) und eluierte mit MeCN die Zielverbindungen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben die Produkte **2a,b** als gelbe Öle, die teilweise über Nacht kristallisierten.

B. **3c–h**: Eine Lösung des 1-Amino-1-cyanoalkylphosphonsäureesters **2c–h** (9.7 mmol) in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (160 mL) wurde bei  $-78$  °C innerhalb 5 min mit frisch hergestelltem Formylessigsäureanhydrid (1.4 mL, 9.7 mmol) versetzt. Man rührte 1 h bei  $-78$  °C, 2 h bei  $-10$  °C sowie 12 h bei RT nach und extrahierte einmal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wurde der ölige Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) gelöst und über Kieselgel ( $20 \times 2$  cm) chromatographiert. Mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Aceton}$  (9:1) wurden Zersetzungsprodukte, mit MeCN die Zielverbindungen eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben die Produkte als gelbe Öle, die zum Teil über Nacht kristallisierten.

#### 1-Cyano(formylamido)methylphosphonsäurediethylester (3a)

Aus **2a** (7.44 g, 38 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Formylessigsäureanhydrid (11.2 mL, 77 mmol). Ausbeute: 7.82 g (92%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 3236$  (NH), 2247 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1693 (CHO), 1260 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1048 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (dt,  $J = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 24.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.33 (dq,  $J = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 28.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.49 (dd,  $J = 9.2$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 22.5$  Hz, 1 H, CH), 8.27 (s, 1 H, CHO), 8.39 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.3$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 35.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 161.8$  Hz, CH), 65.5 (t,  $^2J_{\text{PC}} = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 113.6 (CN), 160.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, CHO).

MS (EI, 135 °C):  $m/z$  (%) = 220 (6) [ $\text{M}^+$ ], 109 (100) [ $\text{PO}_2(\text{OEt})^+$ ].

#### Cyano(formylamido)methylphosphonsäurediisopropylester (3b)

Aus **2b** (10.58 g, 48 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Formylessigsäureanhydrid (14.5 mL, 100 mmol). Ausbeute: 11.8 g (99%) als farblose Kristalle, Schmp. 85–87 °C.

IR (KBr):  $\nu = 3237$  (NH), 2242 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1697 (CHO), 1256 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1008 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.85 [dsept,  $J = 6.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 35.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 5.41 (dd,  $J = 9.2$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 22.8$  Hz, 1 H, CH), 8.27 (s, 1 H, CHO), 8.50 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1 H, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.6$  [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.0 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 36.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 165.6$  Hz, CH), 74.8 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 113.9 (CN), 160.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  Hz, CHO).

MS (EI, 89 °C):  $m/z$  (%) = 248 (1) [ $\text{M}^+$ ], 43 (100) [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$ ].

#### 1-Cyano-1-(formylamido)ethylphosphonsäurediethylester (3c)

Aus **2c** (2 g, 9.7 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Formylessigsäureanhydrid (1.4 mL, 9.7 mmol). Ausbeute: 1.99 g (87%) als farblose Kristalle; Schmp. 52–54 °C.

IR (Film):  $\nu = 3222$  (NH), 2239 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1699 (CHO), 1257 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1017 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.83 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 14.7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.25 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.73 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 6.6$  Hz, 1 H, NH), 8.16 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.0$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 21.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 46.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 157.9$  Hz,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 65.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 115.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, CN), 160.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz, CHO). MS (EI, 143 °C):  $m/z$  (%) = 234 (10) [ $\text{M}^+$ ], 99 (100).

#### 1-Cyano-1-(formylamido)-2-phenylethylphosphonsäurediethylester (3d)

Aus **2d** (2 g, 7.08 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Formylessigsäureanhydrid (1.0 mL, 7.08 mmol). Ausbeute: 1.07 g (49%) als hellgelbes Öl.

IR (Film):  $\nu = 3216$  (NH), 3032, 1604, 1497, 762, 702 (Aromat), 2239 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1698 (CHO), 1261 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1019 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.22 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.40 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.25 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.27 (m, 5  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.97 (s, 1 H, NH), 8.08 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.0$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 39.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.8$  Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 51.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 156.5$  Hz,  $\text{PhCH}_2\text{C}$ ), 65.6 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.9 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 114.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz, CN), 128.4, 128.7, 130.8, 131.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.5$  Hz) (aromat. C), 160.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, CHO).

MS (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 310 (6) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100) [ $\text{CH}_2\text{Ph}^+$ ].

#### 1-Cyano-1-(formylamido)-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediethylester (3e)

Aus **2e** (2 g, 6.74 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Formylessigsäureanhydrid (0.97 mL, 6.74 mmol). Ausbeute: 1.33 g (61%) als fahlgelbe Kristalle, Schmp. 72–75 °C.

IR (Film):  $\nu = 3217$  (NH), 3026, 1616, 1516, 811 (Aromat), 2251 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1698 (CHO), 1261 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1020 ( $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.23 (d,  $J = 10.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 3.17 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.32 (m, 1 H,  $\text{Ph}$ ).

$\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 4.24 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.05 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.19 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.53 (s, 1 H, NH), 8.07 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.1 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 3.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 39.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 18.5 Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 53.5 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 158.3 Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}$ ), 65.3 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.4 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.7 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.6 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 114.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 5.0 Hz, CN), 128.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 11.8 Hz), 129.1, 130.5, 137.9 (aromat. C), 160.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.0 Hz, CHO).

MS (EI, 151 °C):  $m/z$  (%) = 324 (8) [ $\text{M}^+$ ], 105 (100) [ $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3^+$ ].

### 1-Cyano-1-(formylamido)ethylphosphonsäurediisopropylester (3f)

Aus **2f** (2 g, 8.53 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Formylessigsäureanhydrid (1.23 mL, 8.53 mmol). Ausbeute: 1.34 g (60%) als fahlgelbe Kristalle, Schmp. 86–89 °C.

IR (Film):  $\nu$  = 3224 (NH), 2242 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1692 (CHO), 1241 (P=O), 1001, 989 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.34 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.82 (d,  $^3J_{\text{PH}}$  = 14.8 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.81 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.66 (d,  $^3J_{\text{PH}}$  = 7.9 Hz, 1 H, NH), 8.18 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 3.9 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.7 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 47.2 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 157.7 Hz,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 74.7 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 116.1 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.4 Hz, CN), 160.9 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 11.0 Hz, CHO).

MS (EI, 132 °C):  $m/z$  (%) = 262 (2) [ $\text{M}^+$ ], 98 (100).

### 1-Cyano-1-(formylamido)-2-phenylethylphosphonsäurediisopropylester (3g)

Aus **2g** (2 g, 6.44 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Formylessigsäureanhydrid (0.93 mL, 6.44 mmol). Ausbeute: 1.76 g (80%) als gelbes Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 3217 (NH), 3033, 1621, 1497, 766, 702 (Aromat), 2239 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1706 (CHO), 1250 (P=O), 1007 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.20 (m, 1 H,  $\text{Ph-CH}_a\text{H}_b$ ), 3.38 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.82 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.28 (m, 5  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.93 (m, 1 H, NH), 8.12 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.2 [d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 6.1 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.3 [d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.0 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.6 [d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 39.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 10.6 Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 53.7 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 158.7 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{C}$ ), 74.8 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 8.2 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 75.0 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.6 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 114.1 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 4.8 Hz, CN), 128.1, 128.5, 130.7, 131.6 (d;  $^3J_{\text{PC}}$  = 12.1 Hz) (aromat. C), 160.3 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 7.4 Hz, CHO).

MS (EI, 105 °C):  $m/z$  (%) = 338 (12) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100) [ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ ].

### 1-Cyano-1-(formylamido)-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediisopropylester (3h)

Aus **2h** (2 g, 6.16 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Formylessigsäureanhydrid (0.89 mL, 6.16 mmol). Ausbeute: 1.53 g (70%) als fahlgelbes Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 3213 (NH), 3027, 1516, 819 (Aromat), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1698 (CHO), 1259 (P=O), 1005 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.31 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.23 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 3.15 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.37 (m, 1 H,  $\text{Ph-CH}_a\text{H}_b$ ), 4.83 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.04 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.18 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.93 (d,  $^3J_{\text{PH}}$  = 10.9 Hz, 1 H, NH), 8.11 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.1 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 22.8 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 38.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 17.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 52.9 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 158.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}$ ), 73.9 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.5 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 74.2 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.4 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 113.3 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 5.4 Hz, CN), 127.6 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 12.6 Hz), 128.5, 129.7, 137.0 (aromat. C), 159.4 (d,  $J$  = 7.5 Hz, CHO).

MS (EI, 105 °C):  $m/z$  (%) = 352 (10) [ $\text{M}^+$ ], 105 (100) [ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$ ].

### 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäureester 4a–h; Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1-Cyano-1-(formylamido)alkylphosphonsäureester **3a–h** (4.54 mmol) und  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.2 mL) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) wurde bei  $-78$  °C unter Rühren innerhalb von 10 min Diphosgen (0.33 mL, 0.54 g, 2.72 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt, das Kühlbad entfernt und  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL, pH 7) zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und bei  $T < 20$  °C im Vakuum eingeeengt. Chromatographie der erhaltenen Lösung über Kieselgel ( $15 \times 2$  cm) mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Aceton (9: 1) (nur **4a,b**) bzw. Aceton als Eluent lieferte die 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäureester **4a–h** als farblose bis gelbbare Lösungen.

### 1-Cyano(isocyano)methylphosphonsäurediethylester (4a)

Aus **3a** (1.0 g, 4.54 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.2 mL, 2.3 g, 22.7 mmol) und Diphosgen (0.54 g, 0.33 mL, 2.72 mmol). Ausbeute: 352 mg (38%) als gelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 2255 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2120 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1256 (P=O), 1026 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.84 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 20.9 Hz, 1 H, CH), 4.13 (quin,  $J$  = 7.1 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1):  $\delta$  = 16.3 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.7 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 163.5 Hz, CH), 63.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 5.3 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 64.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 114.4 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 11.3 Hz, CN), 158.6 (NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 209 (3) [ $\text{M}^+$  + Li], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 203 (3) [ $\text{M}^+$  + H], 41 (100).

### 1-Cyano(isocyano)methylphosphonsäurediisopropylester (4b)

Aus **3b** (1.12 g, 4.54 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.2 mL, 2.3 g, 22.7 mmol) und Diphosgen (0.54 g, 0.33 mL, 2.72 mmol). Ausbeute: 250 mg (24%) als gelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 2245 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2119 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1256 (P=O), 1015, 998 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 0.452 mol/L):  $\delta$  = 1.28 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.82 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 20.9 Hz, 1 H, CH), 4.77 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1):  $\delta$  = 23.8 [t,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.9 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.1 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 36.7 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 162.7 Hz, CH), 74.8 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.5 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 74.9 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.7 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 115.2 (CN), 158.1 (NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 237 (2) [ $\text{M}^+$  + Li], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 231 (2) [ $\text{M}^+$  + H], 43 (100).

### 1-Cyano-1-isocyanoethylphosphonsäurediethylester (4c)

Aus **3c** (0.9 g, 3.84 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (2.71 mL, 1.94 g, 19.2 mmol) und Diphosgen (0.45 g, 0.28 mL, 2.3 mmol). Ausbeute: 700 mg (84%) als fahlgelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 2238 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2131 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1257 (P=O), 1019 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2: 1) 1.349 mol/L:  $\delta$  = 1.33 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.48 (d,  $^3J_{\text{PH}}$  = 15.5 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.26 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR [Aceton +  $\text{D}_2\text{O}$  (Kapillare)]:  $\delta$  = 16.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 4.9 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 21.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.2 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.5 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.5 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 51.7 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 158.4 Hz,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 65.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 66.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 66.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 114.1 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.6 Hz, CN), 164.9 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 1.2 Hz, NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 223 (12) [ $\text{M}^+$  + Li], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 217 (4) [ $M^+$  + H], 43 (100).

**1-Cyano-1-isocyano-2-phenylethylphosphonsäurediethylester (4d)**

Aus **3d** (0.9 g, 2.9 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (2.04 mL, 1.46 g, 14.5 mmol) und Diphosgen (0.34 g, 0.21 mL, 1.73 mmol). Ausbeute: 796 mg (93%) als fahlgelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 3033, 1497, 764, 702 (Aromat), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2142 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1253 (P=O), 1020 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1):  $\delta$  = 1.29 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.41 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.29 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.35 (m, 5  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1):  $\delta$  = 16.7 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 6.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.8 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 40.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 38.8 Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 52.7 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 156.4 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{C}$ ), 65.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 66.2 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 115.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 4.6 Hz, CN), 129.0, 130.6, 131.7, 134.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 9.0 Hz) (aromat. C), 163.0 (NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 299 (8) [ $M^+$  + Li], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 293 (4) [ $M^+$  + H], 43 (100).

**1-Cyano-1-isocyano-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediethylester (4e)**

Aus **3e** (0.9 g, 2.77 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.96 mL, 1.4 g, 13.87 mmol) und Diphosgen (0.33 g, 0.2 mL, 1.66 mmol). Ausbeute: 840 mg (98%) als fahlgelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 3027, 1516, 821 (Aromat), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2131 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1260 (P=O), 1021 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1) 1,142 mol/L:  $\delta$  = 1.31 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.28 (m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 3.30 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.37 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.29 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.15 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.29 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR [Aceton +  $\text{D}_2\text{O}$  (Kapillare)]:  $\delta$  = 16.0 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.5 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.1 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.7 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 39.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 35.2 Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 52.2 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 156.2 Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}$ ), 64.9 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.1 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.4 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 115.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 4.7 Hz, CN), 128.9, 130.5 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 9.0 Hz), 130.9, 137.4 (aromat. C), 162.4 (NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 313 (15) [ $M^+$  + Li], 105 (100) [ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$ ].

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 307 (24) [ $M^+$  + H], 105 (100) [ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$ ].

**1-Cyano-1-isocyanoethylphosphonsäurediisopropylester (4f)**

Aus **3f** (0.9 g, 3.43 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (2.41 mL, 1.74 g, 17.15 mmol) und Diphosgen (0.4 g, 0.25 mL, 2.05 mmol). Ausbeute: 815 mg (97%) als fahlorangefarbenes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 2243 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2130 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1263 (P=O), 1000 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1) 1,392 mol/L:  $\delta$  = 1.34 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.97 (d,  $^3J_{\text{PH}}$  = 13.5 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.81 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR [Aceton- $d_6$  +  $\text{D}_2\text{O}$  (Kapillare)]:  $\delta$  = 21.1 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 3.9 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.2 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.6 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 47.3 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 157.2 Hz,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 72.2 [t,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.1 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 74.2 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 76.0 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 116.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 5.7 Hz, CN), 164.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 2.5 Hz, NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 251 (10) [ $M^+$  + Li], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 245 (3) [ $M^+$  + H], 43 (100).

**1-Cyano-1-isocyano-2-phenylethylphosphonsäurediisopropylester (4g)**

Aus **3g** (0.9 g, 2.65 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.87 mL, 1.34 g, 13.29 mmol) und Diphosgen (0.31 g, 0.19 mL, 1.59 mmol). Ausbeute: 760 mg (89%) als fahlgelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 3033, 1497, 767, 702 (Aromat), 2239 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2131 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1252 (P=O), 1005 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1):  $\delta$  = 1.32 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.31 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.39 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.84 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.32 (m, 5  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR [Aceton +  $\text{D}_2\text{O}$  (Kapillare)] 0,988 mol/L:  $\delta$  = 23.1 [d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 6.5 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.5 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 39.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 27.8 Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 52.5 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 156.3 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{C}$ ), 73.4 [d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.4 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 74.5 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 114.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 3.1 Hz, CN), 128.2, 128.8, 131.1, 133.8 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 7.8 Hz) (aromat. C), 159.4 (NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 327 (7) [ $M^+$  + Li], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 321 (1) [ $M^+$  + H], 43 (100).

**1-Cyano-1-isocyano-2-(4-methylphenyl)ethylphosphonsäurediisopropylester (4h)**

Aus **3h** (0.9 g, 2.55 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.8 mL, 1.29 g, 12.77 mmol) und Diphosgen (0.3 g, 0.18 mL, 1.53 mmol). Ausbeute: 612 mg (71%) als fahlorangegelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 3027, 1516, 822 (Aromat), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2131 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1252 (P=O), 1003 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR [Aceton +  $\text{D}_2\text{O}$  (Kapillare)] 0,762 mol/L:  $\delta$  = 1.32 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.27 (m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 3.25 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 3.33 (m, 1 H,  $\text{PhCH}_a\text{H}_b$ ), 4.83 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.11 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.27 (m, 2  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR [Aceton +  $\text{D}_2\text{O}$  (Kapillare)]:  $\delta$  = 20.5 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 23.2 [d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.2 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.7 [d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.1 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 39.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 25.3 Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 54.2 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 157.6 Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}$ ), 74.4 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 76.2 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 115.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 6.4 Hz, CN), 128.8, 129.9 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 12.7 Hz), 131.0, 137.3 (aromat. C), 165.8 (NC).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 341 (2) [ $M^+$  + Li], 105 (100) [ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$ ].

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 335 (1) [ $M^+$  + H], 99 (100).

**Bromierung der 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäurealkylester 5a,b; Allgemeine Arbeitsvorschrift**

Die Lösungen der 1-Cyano-1-isocyanoalkylphosphonsäureester **4a,b** in  $\text{Et}_2\text{O}$ /Aceton (9: 1, 50 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) wurden unter Rühren bei  $-10^\circ\text{C}$  solange tropfenweise mit einer Bromlösung in  $\text{CCl}_4$  ( $c \approx 0.1$  mol/L) versetzt, bis keine Entfärbung des Broms mehr eintrat. Die orangefarbene Lösung wurde weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Zur Reinigung wurde das erhaltene Öl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gelöst und über Kieselgel ( $20 \times 2$  cm) chromatographiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden Edukte und Verunreinigungen, mit Aceton die Zielverbindungen eluiert. Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Produkte **5a,b** als gelbe, leicht zersetzliche Öle.

**Dibrommethylidenamino-1-cyanomethylphosphonsäurediethylester (5a)**

Aus **4a** und Brom. Ausbeute: 190 mg (30%) als gelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 2257 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1264 (P=O), 1021 (P–O–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.10 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 20.9 Hz, 1 H, CH), 4.25 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton- $d_6$ /Aceton, 2:1):  $\delta$  = 16.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 36.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 161.0$  Hz, CH), 64.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 114.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.3$  Hz, CN), 115.2 (NCBr $_2$ ).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 367 (1) [ $\text{M}^+$  + Li], 297 (6) [ $\text{M}^+$  + Li, - CN, -  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 361 (1) [ $\text{M}^+$  + H], 224 (6) [ $\text{M}^+$  + H, -  $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 178 (100).

#### $\alpha$ -(Dibrommethylidenamino)- $\alpha$ -cyanomethylphosphonsäure-diisopropylester (5b)

Aus **4b** und Brom. Ausbeute: 238 mg (56%) als gelbes, leicht zersetzliches Öl.

IR (Film):  $\nu$  = 2256 (C $\equiv$ N), 1259, 1229 (P=O), 1014, 1000 (P-O-Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 [m, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.84 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 21.0$  Hz, 1 H, CH), 4.77 [m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.4 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.6 [m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 35.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 165.2$  Hz, CH), 74.5 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 74.6 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 112.8 (NCBr $_2$ ), 113.7 (CN).

FAB-MS (Matrix NBA + LiCl):  $m/z$  (%) = 395 (1) [ $\text{M}^+$  + Li], 353 (6) [ $\text{M}^+$  + Li, -  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 43 (100).

FAB-MS (Matrix NBA):  $m/z$  (%) = 389 (1) [ $\text{M}^+$  + H], 221(6) [ $\text{M}^+$  + H, -  $\text{PO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ], 43 (100).

#### Acknowledgement

Der BASF AG, der Bayer AG, der Hoechst AG bzw. Aventis AG, der Firma ICN-Biomedicals, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. W. Kramer und Frau U. Hertle danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn H. Rudy und Herrn P. Weyrich für die Anfertigung der Massenspektren und Elementaranalysen. Darüber hinaus sei Herrn Dr. W. Kramer und Herrn S. Müller für die vorhandene Diskussionsbereitschaft gedankt.

#### References

- (1) (a) Neidlein, R. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 440.  
(b) Neidlein, R. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 500.  
(c) Karitsanszky, T.; Buschmann, J.; Lentz, D.; Luger, P.; Perpetuo, G.; Röttger, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*(11), 3413.  
(d) Bartolmas, Th.; Lentz, D.; Luger, P.; Neubert, I.; Buschmann, J. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2466.
- (2) Schöllkopf, U.; Handke, K.; Hausberg, H. H. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1531.
- (3) Schöllkopf, U.; Handke, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1602.
- (4) EP 297871, Eastman Kodak Company, Rochester / New York.
- (5) EP 297873, Eastman Kodak Company, Rochester / New York.
- (6) DE 37107599 C2, Ludwig Heumann & Co. GmbH, Nürnberg.
- (7) EP 362942, Merck Sharp & Dohme LTD, Hoddesdon / Hertfordshire.
- (8) Lentz, D.; Buschmann, J.; Luger, P.; Perpetuo, G.; Scharn, D.; Willemsen, S. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 988.
- (9) (a) Bergemann, M.; Neidlein, R. *Synthesis* **1996**, 975.  
(b) Bergemann, M.; Dissertation, Universität Heidelberg **1997**.
- (10) Ugi, I.; Betz, W.; Fetzer, U.; Offermann, K. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2814.
- (11) Ugi, I.; Fetzer, U.; Eholzer, U.; Knupfer, H.; Offermann, K. *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 492.
- (12) Compagnone, R. S.; Suarez, A. I.; Zambrano, J. L.; Pina, I. C.; Dominguez, J. N. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1631.
- (13) (a) Jaffari, G. A.; Nunn, A. J. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 823.  
(b) Shiraki, C.; Saito, H.; Takahashi, K.; Urakawa, C.; Hirata, T. *Synthesis* **1988**, 399.  
(c) Kovacic, P.; Lowery, M. K.; Field, K. W. *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 639.  
(d) Coleman, G. H.; Johnson, H. L. *Inorg. Synth.* **1939**, *1*, 59.  
(e) Coleman, G. H.; Hauser, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 1193.
- (14) Huffman, C. W. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 727.
- (15) Nef, J. U. *Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *270*, 267.  
Nef, J. U. *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *280*, 291.
- (16) (a) Kühle, E.; Anders, B.; Zumach, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 649.  
(b) Kühle, E.; Anders, B.; Zumach, G.; Klauke, E.; Tarnow, H. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 18-32.
- (17) (a) Neidlein, R., Habilitationsschrift, Philosophische Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn, November 1963.  
(b) Tscherniak, M. *Bull. Soc. Chim. France* **1878**, *30*, 185.
- (18) *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 19. Auflage, 1993, 216.
- (19) Miller, J. A.; Nunn, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1976**, 416.

Article Identifier:

1437-210X,E;2000,0,08,1101,1108,ftx,en;H00600SS.pdf