

Synthese von 1-Aminophosphonsäure-Derivaten über Acyliminophosphonsäure-Ester

Thomas SCHRADER, Reiner KOBER, Wolfgang STEGLICH*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, Bundesrepublik Deutschland

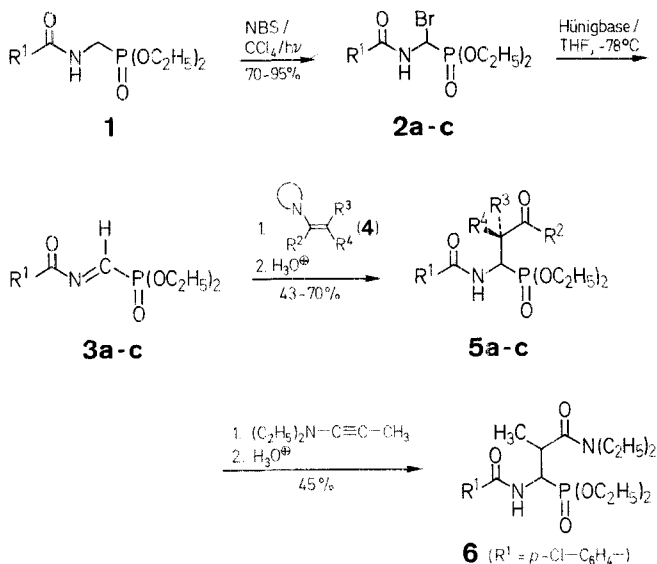
Synthesis of 1-Aminophosphonic Acid Derivatives via Acyliminophosphonic Esters

1-Acylaminomethylphosphonates **1** on reaction with *N*-bromosuccinimide yield 1-acylamino-1-bromomethylphosphonates **2**, which on treatment with tertiary amines are converted into acyliminophosphonates **3**. The latter react *in situ* with nucleophiles like enamines, ynamines, aryl, alkenyl and alkynyl Grignard compounds to give derivatives of 1-acylaminoethylphosphonates. Reaction of bromides **2** with phosphites and triphenylphosphine yields compounds of type **8** and **10**, respectively.

1-Aminoalkylphosphonsäuren haben wegen ihrer biologischen Aktivität in den letzten Jahren große Beachtung erlangt¹. Für ihre Synthese wurde eine Vielzahl von Methoden benutzt, bei denen jedoch selten von der vorgebildeten 1-Aminomethylphosphonsäure-Einheit ausgegangen wird. Beispiele hierfür stellen die von Schöllkopf² sowie Dehnel und Lavielle³ entwickelten ökonomischen Synthesen über die entsprechenden Anionen dar. Auf diese Weise lassen sich Alkyl-Gruppen einführen, jedoch kaum Vinyl- und Aryl-Gruppen. Im Jahr 1976 fanden Stec und Lesiak⁴ ein interessantes kationisches Synthon zur C—C-Verknüpfung, dem eine Acyliminophosphonsäureester-Einheit zugrunde liegt. Wegen der am Reaktionszentrum sitzenden Thiomethyl-Gruppe bleibt die C—C-Verknüpfung hier jedoch auf racemische Produkte beschränkt.

In den bisher unbekannten 1-Acylamino-1-bromomethylphosphonsäure-estern **2** fanden wir nun ein neues kationisches Synthon mit großer Anwendungsbreite, das auch asymmetrische Synthesen zuläßt. Man erhält diese Schlüsselverbindungen in hoher Reinheit und Ausbeute (70–95%) durch Bromierung von 1-Acylaminomethylphosphonaten **1** mit *N*-Bromosuccinimid. Nach HBr-Eliminierung mit Hünigbase entstehen die hochreaktiven Acyliminophosphonsäureester **3**.

Setzt man diese bei –78°C mit Enaminen oder Inaminen um, so erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung die γ -Ketoderivate **5** bzw. **6**. Dabei beobachteten wir für 1-Morpholinocyclohexen vollständige Diastereoselektivität, und bei der Umsetzung mit dem optisch aktiven Enamin **4c**⁵



2/3	R ¹
a	—C ₆ H ₅
b	—C ₆ H ₄ —Cl
c	—O—CH ₂ —CCl ₃

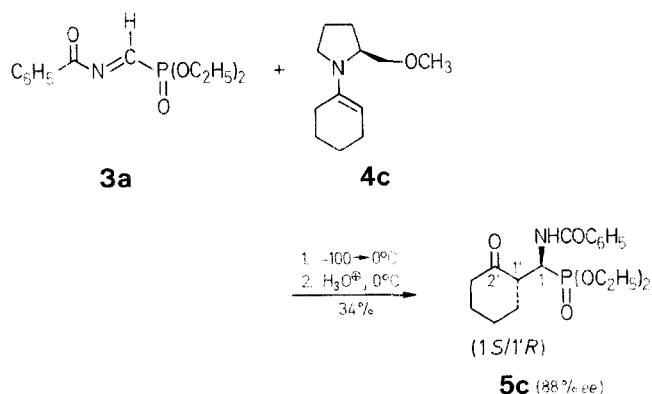
5	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₅	H	H
b	—O—CH ₂ —CCl ₃	—C ₆ H ₅	H	H
c	—C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —	H	H

wurde ein Enantiomerenüberschuß von 88% erzielt. Nimmt man einen analogen Übergangszustand wie bei den entsprechenden Acyliminoessigestern an⁶, so muß das Produkt die in der Formel **5c** gezeigte (1*S*,1'*R*)-Konfiguration besitzen.

Tabelle 1. 1-Acylamino-1-bromomethylphosphonsäure-diethylester **2**

Produkt	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Summenformel ^a (Molmasse)	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃) δ [ppm]	³¹ P-N. M. R. (CDCl ₃) δ [ppm]
2a	95	66°	C ₁₂ H ₁₇ BrNO ₄ P (350.2)	1.30 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O, ³ J _{HH} = 7 Hz; 4.23 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 6.58 (dd, 1H, P—CHNH, ³ J _{HH} = 11 Hz, ² J _{PH} = 8 Hz); 7.43 + 8.00 (m, 5H, C ₆ H ₅); 8.90 (d, 1H, NH—CH, ³ J _{HH} = 11 Hz).	12.63
2b	70	119°	C ₁₂ H ₁₆ BrClNO ₄ P (384.6)	1.32 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 4.23 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 6.60 (dd, 1H, P—CH—NH); 7.4 + 8.03 (2 × d, 4H, p—Cl—C ₆ H ₄); 9.31 (d, 1H, NH—CH).	12.39
2c	95	86°	C ₈ H ₁₄ BrCl ₃ NO ₅ P (421.4)	1.38 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 4.30 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 4.81 (s, 2H, Cl ₃ C—CH ₂); 6.13 (dd, 1H, P—CH—NH); 7.85 (d, 1H, NH—CH).	11.77

^a Die Mikroanalysen waren in mäßiger Übereinstimmung mit den berechneten Werten: C ± 0.65; H ± 0.15; N ± 0.42.



Durch Umsetzung von **3** mit Grignard-Verbindungen sind neben aromatischen Derivaten auch β,γ -ungesättigte Aminophosphonsäure-Derivate **7** zugänglich. Diese Reaktionen finden wie bei den Acyliminoessig-estern⁷ und Acyliminomalonestern⁸ bereits bei -100°C statt, allerdings sind die Ausbeuten bei den Phosphor-Derivaten noch mäßig (20–45%). Wir hoffen, durch Anwendung von weicheren Übergangsmetallorganen hier eine Verbesserung zu finden.

Das Bromid **2** läßt außerdem Phosphorylierungsreaktionen zu. Beispielsweise konnten wir durch 3 h Rühren mit Triphenylphosphin bei 25°C das Betain **10** herstellen. Dabei wird das intermediär gebildete Phosphoniumsalz **9** bereits

Tabelle 2. 1-Acylamino-3-oxoalkylphosphonsäure-diethylester **5** und **6** und 1-Acylamino-1-aryl(alkenyl)phosphonsäure-diethylester **7**

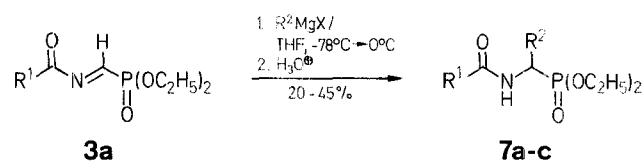
Produkt	Ausbeute [%]	Fp. [$^\circ\text{C}$]	Summenformel ^a (Molmasse)	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]	³¹ P-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]	H.R.M.S. m/e
5a	70	123°	C ₂₀ H ₂₄ NO ₅ P (389.4)	1.27 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 3.37–3.70 (m, 2H, CH ₂ –CO); 4.13 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 5.00–5.43 (m, 1H, P–CH); 7.43 (m, 6H _{arom}), 7.90 (m, 4H _{arom} + NH)	24.20	
5b	60	115°	C ₁₆ H ₂₁ Cl ₃ NO ₆ P (460.6)	1.29 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 3.32–3.62 (m, 2H, CH ₂ –CO); 4.12 (m, 4H, CH ₃ –CH ₂ O); 4.82–5.00 (m, 3H, Cl ₃ C–CH ₂ + P–CH); 6.23 (d, 1H, NH); 7.43 + 7.96 (m, 5H _{arom})	23.28	M ⁺ (gem.) = 459.0147 M ⁺ (ber.) = 459.0153
5c	43	91–92°	C ₁₈ H ₂₆ NO ₅ P (367.4)	1.33 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 1.57–2.57 [m, 8H, –(CH ₂) ₄ –]; 3.23 (m, 1H, CH–CO); 4.13 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 4.77 [ddd, 1H, P–CH(NH)CH]; 7.43 + 7.80 (m, 5H _{arom} + NH)	23.03	
6	45	171–172°	C ₁₉ H ₃₀ ClN ₂ O ₅ P (432.9)	1.0–1.45 (m, 15H, CH ₃ CH ₂ O + CH ₃ CH ₂ –N + CH ₃ –CH); 3.15–3.75 (m, 5H, CH ₃ –CH + CH ₃ CH ₂ –N); 4.13 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 4.68 (ddd, 0.7H, P–CH); 5.10 (ddd, 0.3H, P–CH: 2 Diastereomere); 7.41 + 7.88 (2d, 4H, <i>p</i> -Cl–C ₆ H ₄); 9.05 (d, 1H, NH–CH)	23.59/ 22.18 (2 Diastereomere)	M ⁺ (gem.) = 432.1552 M ⁺ (ber.) = 432.1569
7a	26	175–176°	C ₂₂ H ₂₄ NO ₄ P (397.4)	0.82 (t, 3H, CH ₃ CH ₂ O); 1.32 (t, 3H, CH ₃ CH ₂ O); 3.27–3.93 (m, 2H, CH ₃ CH ₂ O); 4.17 (m, 2H, CH ₃ CH ₂ O); 6.67 (dd, 1H, P–CH–NH); 7.17–8.17 (m, 12H _{arom}); 8.37 (d, 1H, NH–CH)	21.86	M ⁺ (gem.) = 397.1452 M ⁺ (ber.) = 397.1437
7b	45	60–61°	C ₁₄ H ₂₀ NO ₄ P (297.3)	1.27 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 4.10 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 5.14–5.65 (m, 3H, CH=CH ₂); 6.02 [ddd, 1H, P–CH(NH)CH=]; 7.69 (m, 5H _{arom}); 8.47 (d, 1H, NH–CH)	20.55	M ⁺ (gem.) = 297.1135 M ⁺ (ber.) = 297.1125
7c	20	124°	C ₂₀ H ₂₂ NO ₄ P (371.4)	1.29 (t, 6H, CH ₃ –CH ₂ O); 3.95–4.55 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 5.85 (dd, 1H, P–CH–NH); 7.32 + 7.93 (m, 10 _{arom} + NH)	17.22	M ⁺ (gem.) = 371.1281 M ⁺ (ber.) = 371.1281

^a Die Mikroanalysen waren in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den berechneten Werten: C ± 0.42 ; H ± 0.19 ; N ± 0.31 ; Ausnahme: **5a**, C ± 0.72 , N ± 0.40 .

Tabelle 3. 1-Acylaminomethyl-bisphosphonsäure-tetraalkylester (**8**)

Produkt	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Summenformel ^a (Molmasse)	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃) δ [ppm]	³¹ P-N. M. R. (CDCl ₃) δ [ppm]
8a	90	124–125°C	C ₁₆ H ₂₇ NO ₇ P ₂ (407.3)	1.32 (t, 12H, CH ₃ CH ₂ O); 4.17 (m, 8H, CH ₃ CH ₂ O); 5.27 [dt, 1H, NH—CH(P)P]; 7.13 (d, 1H, NH—CH); 7.43 + 7.83 (m, 5H _{arom})	16.31
8b	56	88°C	C ₁₄ H ₂₃ NO ₇ P ₂ (379.3)	1.32 (t, 6H, CH ₃ CH ₂ O); 3.82 (dd, 6H, CH ₃ OP, J _{PH} = 11 Hz); 4.2 (m, 4H, CH ₃ CH ₂ O); 5.29 [dt, 1H, NH—CH(P)P, ² J _{PH} = 22 Hz]; 7.0 (d, 1H, NH—CH); 7.3–7.58 + 7.75–7.95 (m, 5H _{arom})	19.12 (d, ² J _{PP} = 32 Hz); 16.06 (d, ² J _{PP} = 32 Hz)

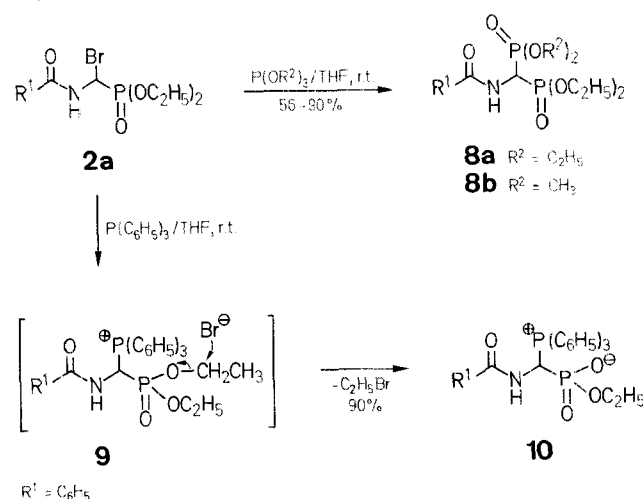
^a Die Mikroanalysen waren in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten: C ± 0.31; H ± 0.14; N ± 0.30.



R¹ = C₆H₅

7	R ²
a	
b	H ₂ C=CH—
c	

unter den Herstellungsbedingungen dealkyliert. Über eine Michaelis-Arbuzow-Reaktion entstehen schließlich aus **2** mit Trialkylphosphiten auch unsymmetrische 1-Acylaminomethyl-bisphosphonsäureester **8** in nahezu quantitativen Ausbeuten.



R¹ = C₆H₅

Die für die Synthesen benötigten 1-Acylaminomethylphosphonsäure-diethylester (**1**) wurden durch Acylierung von Aminomethylphosphonsäure-diethylester⁹ mit den entsprechenden Säurechloriden hergestellt.

1-Acylamino-1-bromomethylphosphonsäure-diethylester (**2**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 1-Acylaminomethylphosphonsäure-diethylester **1** (50 mmol) und *N*-Bromosuccinimid (9.94 g, 50 mmol) in wasserfreiem Tetrachlormethan (150 ml) wird etwa 1 h unter Wasserkühlung (13°C) mit einer 200 Watt-Glühlampe bestrahlt. Man saugt vom ausgefallenen Succinimid ab, wäscht mit Tetrachlormethan nach und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Dabei sollten vorher alle

Glasteile im Trockenschrank ausgeheizt werden. Die Produkte sind meist N.M.R.-spektroskopisch rein, können aber zur weiteren Reinigung aus Ethyl-acetat/*n*-Hexan (1 : 1) umkristallisiert werden. Die hydrolyseempfindlichen Bromide **2** werden im Kühlschrank unter Argon aufbewahrt und sind monatelang haltbar. Ausbeuten und physikalische Daten, siehe Tabelle 1.

Umsetzung der Acylimine **3** mit Enaminen und 1-Diethylamino-1-propyn; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zum Bromid **2** (10 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) läßt man bei –78°C Hünigbase (12.5 mmol) zutropfen. Man läßt binnen 1 h auf Raumtemperatur erwärmen und kühlt erneut auf –78°C ab. Danach filtriert man die Iminlösung direkt über eine Umkehrfritte in ein Schlenkgefäß, läßt bei –78°C (im Falle des optisch aktiven Enamins **4c** bei –100°C) das Enamin bzw. Inamin (11 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) zutropfen und auf Raumtemperatur aufwärmen. Danach wird noch 1 h bei 40°C gerührt und anschließend mit 20%iger wäßriger Citronensäure (10 ml) hydrolysiert. Man neutralisiert mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wäscht mit Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und dampft im Vakuum ein. Das Rohprodukt wird aus Ethyl-acetat/*n*-Hexan (1 : 2) umkristallisiert; Ausbeuten s. Tabelle 2.

Im Falle des optisch aktiven Ketophosphonats **5c** erfolgte die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch direkte Zugabe von Tris[3-(trifluormethyl-hydroxymethylen)-*d*-campherato]-praseodym in das ³¹P-N.M.R.-Probenrohr durch Vergleich mit dem 1 : 1-Gemisch der Enantiomeren.

³¹P-N.M.R.: δ (vor der Zugabe) = +22.47 ppm; δ (nach der Zugabe) = +19.81 (1*S*, 1'*R*) und +17.47 ppm (1*R*, 1'*S*). [α]_D²⁵: –13.94° (c 1.09, Ethyl-acetat).

[Bei der asymmetrischen Synthese werden zwei neue Asymmetriezentren gebildet. Dabei beziehen sich die d.e.-Werte auf den Diastereomerenüberschuß der (*R,S*) bzw. der (*S,R*)-Konfiguration gegenüber den (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Isomeren. Zur weiteren Unterscheidung der (*S,R*)- und (*R,S*)-Isomeren wird dann die Bezeichnung e.e. gewählt]

Umsetzung der Acylimine **3** mit Grignard-Verbindungen; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die wie vorstehend beschrieben hergestellte Lösung des Acylimins **3** (10 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) wird bei –100°C mit einer Lösung der Grignard-Verbindung (11 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) versetzt. Man rührt 1 h bei –78°C, hydrolysiert anschließend mit Eisessig (3 ml), läßt auf Raumtemperatur aufwärmen und arbeitet wie vorstehend beschrieben auf. Die Rohprodukte werden mit Hilfe der Flash-Chromatographie (Kieselgel 0.032–0.06 mm, Laufmittel Ethyl-acetat) gereinigt; Ausbeuten an Acylaminophosphonaten **7** siehe Tabelle 2.

1-Acylaminomethyl-bisphosphonsäure-tetraalkylester **8**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Bromid **2a** (3.50 g, 10 mmol) wird in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) mit dem Trialkylphosphit (10 mmol) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Abziehen von überschüssigem Trialkylphosphit im Ölpumpen-Vakuum

bleibt ein kristallines, ^1H -N.M.R.-spektroskopisch-reines Produkt zurück, das aus Ethyl-acetat umkristallisiert werden kann; Ausbeuten siehe Tabelle 3.

(1-Benzoylamino-1-triphenylphosphoniummethyl)-monoethylphosphonat (10):

Zum Bromid **2a** (3.50 g, 10 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) läßt man eine Lösung von Triphenylphosphin (2.61 g, 10 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) zutropfen. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h bei 40°C und dampft im Vakuum ein. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 5.53 g (90%); F: 198°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NO}_5\text{P}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ber.	C 65.57	H 6.05	N 2.55
(549.5)	gef.	65.77	6.19	2.67

^1H -N.M.R. (D_2O): $\delta = 1.15$ (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$); 1.30 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3.74 (q, $J = 6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); 3.96 (m, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$); 6.48 (dd, $\text{P}-\text{CH}-\text{P}$, $^2J_{\text{PH}} = 14$ Hz, 20 Hz); 7.5–8.1 ppm (m, 20 H_{arom}).

^{31}P -N.M.R. (D_2O): $\delta = 28.90$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 23$ Hz); 8.59 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 23$ Hz).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Professor Hans-Jürgen Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 1. Oktober 1985

¹ Übersicht: Prajer, K., Rachoń, J. *Z. Chem.* **1975**, 15, 209.

² Rachoń, J., Schöllkopf, U., Wintel, T. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 709.

³ Dehnelt, A., Lavielle, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 95.

⁴ Stec, W., Lesiak, K. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3757.

⁵ Enders, D., Fey, P., Kipphardt, H. *Org. Prep. Proced. Int.* **1985**, 17, 1.

⁶ Kober, R., Papadopoulos, K., Miltz, W., Enders, D., Steglich, W., Reuter, H., Puff, H. *Tetrahedron* **1985**, 41, 1693.

⁷ Münster, P., Steglich, W., Publikation in Vorbereitung.

⁸ Kober, R., Hammes, W., Steglich, W. *Angew. Chem.* **1982**, 94, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 203; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 542.

⁹ Yamauchi, K., Mitsuda, Y., Kinoshita, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3285.

Errata and Addenda 1986

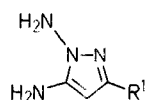
I. Ganboa, C. Palomo *Synthesis* **1986**, 52. The ^1H -NMR data for compounds **2d** and **2e** in the Table (p. 53) should be, respectively: 8.13 (d, 2H_{arom}); 7.46 (d, 2H_{arom}); 7.3 (s, 5H_{arom}); 5.73 (m, 1H, C—H); 5.26 (s, 2H, CH₂—C₆H₄NO₂); 4.9 (m, 1H, C—H); 3.7 (m, 2H, CH₂—CO—NH); 3.3 (m, 2H, S—CH₂); 2.13 (s, 3H, CH₃); 7.33 (s, 5H_{arom}); 7.3 (s, 5H_{arom}); 5.76 (m, 1H, C—H); 5.2 (s, 2H, C₆H₅—CH₂); 4.9 (m, 1H, C—H); 3.63 (s, 2H, CH₂—CO—NH); 3.3 (m, 2H, S—CH₂); 2.13 (s, 3H, CH₃).

The ^1H -NMR data for compound **6** (p. 54) should be:

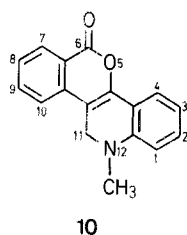
^1H -NMR (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 8.03 (d, 2H_{arom}); 7.43 (d, 2H_{arom}); 5.65 (s, 1H, CH); 5.23 (s, 2H, CH₂); 4.5 (s, 1H, NH); 1.53, 1.35 ppm (2 s, 6H, 2 CH₃).

K. Tanaka, H. Yoda, K. Inoue, A. Kaji *Synthesis* **1986**, 66. The $[\alpha]_D^{25}$ value for compound **2e** in Table 1 (p. 67) should be: -28.2° (1.80).

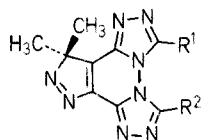
D. R. Sliskovic, M. Siegel, Y. Lin *Synthesis* **1986**, 71. The structures for compounds **6a**, **b** (p. 73) should be:



O. Meth-Cohn *Synthesis* **1986**, 76. The correct numbering for compounds **8** and **10** (p. 76) is as illustrated below for compound **10**:



B. Furlan, B. Stanovnik, M. Tišler *Synthesis* **1986**, 78. The double-bond arrangement of compounds **3**, **6**, and **7** (pp. 78, 79) should be:



N. Petragnani, H. M. C. Ferraz, G. V. J. Silva *Synthesis* **1986**, 157. The authors wish to include the following pertinent references:

R. M. Adlington, A. G. M. Barret *Tetrahedron* **1981**, 37, 3935.

R. M. Adlington, A. G. M. Barret *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2848.

R. M. Adlington, A. G. M. Barret *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 65.

R. M. Adlington, A. G. M. Barret *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1122.

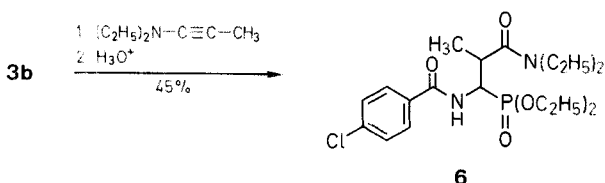
A. J. Fatiadi *Synthesis* **1986**, 249. The heading for the first experimental procedure on p. 268 should be:

2,6-Diphenyl-4-(2,3,3-tricyanoallylidene)pyran (201)³⁵⁴:

D. P. Matthews, J. P. Whitten, J. R. McCarthy *Synthesis* **1986**, 336. The headings for the first and last experimental procedures should be, respectively:

***N*¹,*N*³-Bis(2,2-dimethoxyethyl)oxaldiamidine Dihydrochloride (2): 2-(2-Imidazolyl)-4-methoxy-4,5-dihydroimidazole (5):**

T. Schrader, R. Kober, W. Steglich *Synthesis* **1986**, 372. The last equation in the formula scheme (p. 372) should be:



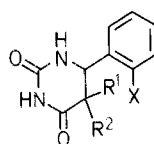
D. N. Dhar, K. S. K. Murthy *Synthesis* **1986**, 437. The heading for Table 2 (p. 440) should be:

4-Aryl-2(1*H*)-quinazolines (13) and 4-Aryl-1*H*-2,1,3-benzothiadiazine 2,2-Dioxides (14)

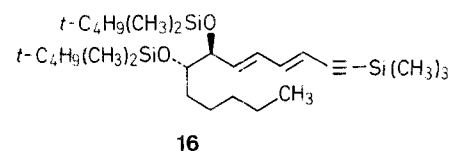
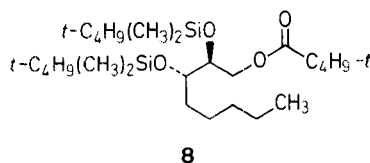
The names of compounds **13a** and **14a** in the experimental procedure on the same page should be corrected accordingly.

For compounds **60** and **61** (p. 445) R³ = H, SO₂Cl.

The product in the lower, left reaction scheme on p. 446 should be:



K. C. Nicolaou, S. E. Webber *Synthesis* **1986**, 453. The structures of compounds **8** (p. 454) and **16** (p. 455) should be:

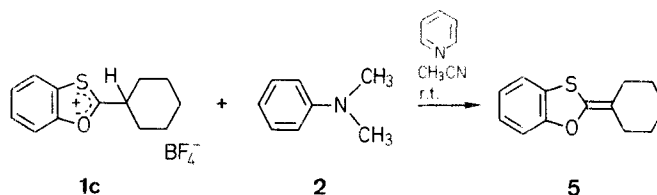


E. Dalcanele, M. Foà *Synthesis* **1986**, 492. In the reaction scheme, products **4** and **5** are obtained in 33 and 8%, respectively, a ratio of 80:20.

W. G. Dauben, J. M. Gerdes, G. C. Look *Synthesis* **1986**, 532. In the experimental procedure headings (p. 534), the names of compounds **3**, **5**, **7**, and **9** should read:

(3,3-Ethylenedioxybutyl)triphenylphosphonium Bromide (3)
6-*t*-Butyldimethylsiloxy-3,7-dimethyl-1,6-octadiene (5)
5-[1,1-Bis(ethoxycarbonyl)ethyl]bicyclo[3.3.0]octan-2-one (7)
2,2-Ethylenedioxy-1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]heptane (9).

S. Cadamuro, I. Degani, R. Fochi, A. Gatti, V. Regondi *Synthesis* **1986**, 544. Formula Scheme **B** should be:



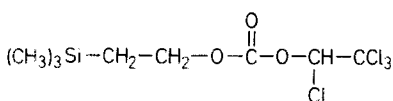
H. M. R. Hoffmann, K. Giesel, R. Lies, Z. M. Ismail *Synthesis* **1986**, 548. The heading for the last experimental procedure (p. 551) should be:

Cycloadditions; 4-Oxatricyclo[7.2.1.0^{3,8}]dodeca-3,10-dien-2-one (11e):

Abstract 7330, *Synthesis* **1986**, 599. The structure of compound **7** should be: CH₂=C(R⁶)R⁷.

Abstract 7333, *Synthesis* **1986**, 600. Line 2 of the text should read: dimethyl succinate (**1**) with lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine reacts...

G. Barcelo, J. P. Senet, G. Sennyey, J. Bensoam, A. Loffet *Synthesis* **1986**, 627. The structure of compound **1k** (p. 630) should be:



D. Achet, D. Rocelle, I. Murengezi, M. Delmas, A. Gaset *Synthesis* **1986**, 642. The last word of the title should be: **Sulfate**