

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 1 · SEITE 1 – 426

Dieses Heft wurde am 10. Januar 1984 ausgegeben.

3-Metallierte Enamine, X¹⁾

Erzeugung und Reaktivität von 1-(Diethoxyphosphoryl)- 1-(dimethylamino)allyl-Anionen

Hubertus Ahlbrecht *²⁾ und *Winfried Farnung* ³⁾

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 14. März 1983

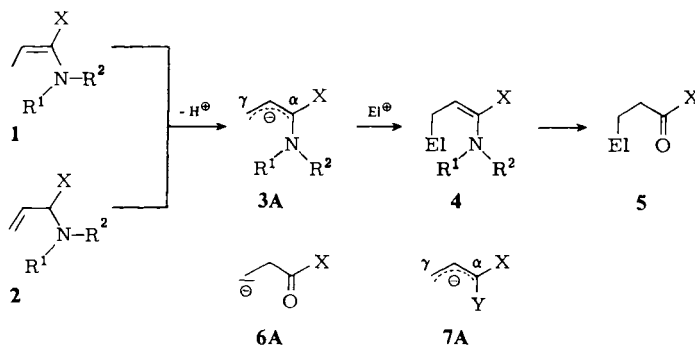
Die 1-Phosphorylenamine **8** und **10** reagieren nach Deprotonierung als Anion **8A** und **10A** regio- und stereoselektiv mit Silylierungs- und Alkylierungsmitteln zu homologen (*E*)-1-Phosphorylenaminen **13**, **15**, **19** – **32**. Diese lassen sich zu den entsprechenden in 3-Stellung alkylierten Carbonsäuren hydrolysieren. Bei **10** erfolgt die Deprotonierung stets an der zur Phosphorylgruppe *cis*-ständigen Methylgruppe. Anschließend isomerisiert das primär gebildete Allyl-Anion rasch um die C-1 – C-2-Bindung. Diese hohe Regio- und Stereoselektivität der Deprotonierung gestattet die gezielte Einführung von bis zu drei verschiedenen Alkylgruppen. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **8A** und **10A** werden diskutiert.

3-Metalated Enamines, X¹⁾

Formation and Reactivity of 1-(Diethoxyphosphoryl)-1-(dimethylamino)allyl Anions

1-Phosphorylenamines **8** and **10** react regio- and stereoselectively after deprotonation as anions **8A** and **10A** with silylating and alkylating reagents to give homologous (*E*)-1-phosphorylenamines **13**, **15**, **19** – **32**. These can be hydrolyzed to give the corresponding carboxylic acids alkylated at C-3. Deprotonation of **10** occurs always on the methyl group *cis* to the phosphoryl group. The primarily formed anion isomerizes rapidly about the C-1 – C-2 bond. The highly regio- and stereoselective deprotonation allows the controlled introduction of up to three different alkyl groups. The results of NMR spectroscopic investigations of **8A** and **10A** are discussed.

Enamine **1** von Aldehyden oder Ketonen ($X = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) bzw. die entsprechenden Allylamine **2** lassen sich zu 1-Aminoallyl-Anionen **3A** deprotonieren. Diese sind hoch nucleophil und reagieren mit einer Vielzahl von Elektrophilen regioselektiv in γ -Stellung zu den homologen Enaminen **4**. Deren saure Hydrolyse liefert in 3-Stellung elektrophil substituierte Aldehyde und Ketone **5**. Die intermediär gebildeten Aminoallyl-Anionen **3A** entsprechen somit synthetisch den direkt nicht zugänglichen Homoenolaten von Aldehyden oder Ketonen **6A** ($X = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$)⁴.



Handelt es sich bei X um eine hydrolytisch abspaltbare Gruppe, so erhält man nach dem gleichen Schema Homoenolat-Äquivalente von Carbonsäuren (**6A**: $X = OH$). **3A** gehört dann zur Familie von Reagenzien **7A** ($Y = \text{Donorsubstituent}$), bei der allgemein ein Allyl-Anion geminal mit zwei Heterosubstituenten versehen ist. Voraussetzung für die Verwendung als Homoenolat-Äquivalent ist allerdings, daß das ambidente System **7A** mit Elektrophilen γ -selektiv reagiert. Diese Bedingung ist bei den bisher untersuchten Anionen **7A** häufig nicht erfüllt. So bevorzugen beispielsweise deprotonierte Ketendithioacetale (**7A**: $X = Y = SR$)⁵, Dichlor- (**7A**: $X = Y = Cl$)^{6,7} oder Difluorallyl-Anionen (**7A**: $X = Y = F$)⁸ den α -Angriff. Metallierte Ketenacetale (**7A**: $X = Y = OR$) reagieren zwar in γ -Stellung, aber wohl wegen ihrer thermischen Labilität nur mit sehr reaktiven Elektrophilen⁹.

Häufig handelt es sich bei dem Substituenten X um einen Elektronenakzeptor. Da er die Elektronendichte in der α -Position steigert, fördert er zusätzlich den α -Angriff¹⁰. So beobachtet man auch bei deprotonierten 1-Cyanallylethern (**7A**: $X = CN, Y = OR$ oder $OSiR_3$) α -Angriff^{11,12}. Allerdings kann man in diesen Fällen die γ -Selektivität stark steigern, wenn man die kleine Cyangruppe gegen eine sperrige Phosphonamid- (**7A**: $X = P(O)(NR_2)_2, Y = OSiR_3$)¹³, Phosphoryl- (**7A**: $X = P(O)(OR)_2, Y = OSiR_3$)¹⁴ oder Phosphinylgruppe (**7A**: $X = P(O)R_2, Y = OR$)¹⁵ austauscht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Donorfähigkeit des Substituenten Y zu steigern, wie etwa in den doppelt deprotonierten Acylphosphonaten (**7A**: $X = P(O)(OR)_2, Y = -O^\ominus$)¹⁶ oder den deprotonierten 1-Cyanenaminen (**7A**: $X = CN, Y = NR_2$)¹⁷⁻²⁰.

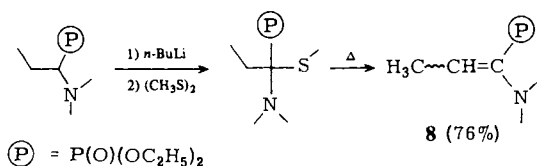
Bei letzteren spielt allerdings auch der sterische Einfluß der Aminogruppe für die γ -Selektivität eine wichtige Rolle¹⁷. Mit „kleinen“ Aminen wie Morpholin^{21a}), aber auch Piperidin^{21b,22}) oder Pyrrolidin^{21b}), erfolgt der elektrophile Angriff nur in α -Stellung.

Nach diesen Erfahrungen sollten deprotonierte 1-Phosphorylenamine (**7A**: $X = P(O)(OR)_2, Y = NR_2$) attraktive Äquivalente für Homoenolate von Carbonsäuren (**6A**: $X = OH$) sein, da für sie γ -Selektivität und, veranlaßt durch die Aminogruppe, hohe Nucleophilie zu erwarten sind.

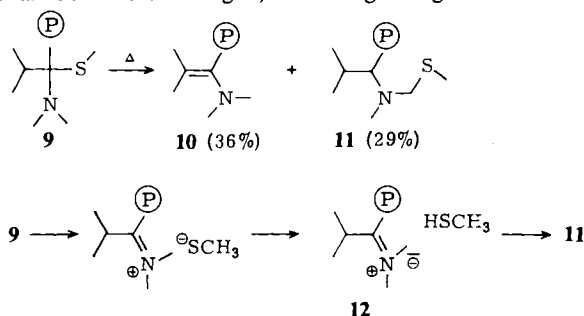
Wir haben daher ihre Erzeugung²³) und ihr reaktives Verhalten untersucht. Die vorliegende Arbeit berichtet über die erhaltenen Resultate.

Darstellung von 1-Phosphorylenaminen

In 2-Position unverzweigte 1-Phosphorylenamine sind durch Wittig-Horner-Olefinierung von Aldehyden mit deprotonierten Aminomethanbis(phosphonsäureestern)²⁴⁾, durch Addition von Dialkylphosphiten an Inamine²⁵⁾ und durch thermische Eliminierung von HX aus Addukten von Dialkylphosphit an Keten-*X,N*-acetale ($X = \text{OCH}_3$, SC_2H_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)²⁶⁾ zugänglich. Als vorteilhaft hat sich eine Methode erwiesen, die von den leicht darstellbaren 1-Aminoalkanphosphonsäureestern ausgeht, diese über das Anion mit Dimethyldisulfid in das *N,S*-Acetal überführt und durch thermische Eliminierung von Methylmercaptan z. B. das 1-Phosphorylenamin **8** als *E,Z*-Gemisch liefert²⁷⁾.



Der Versuch, diese Reaktion auf die Darstellung des in 2-Position verzweigten 1-Phosphorylenamins **10** zu übertragen, war wenig erfolgreich.



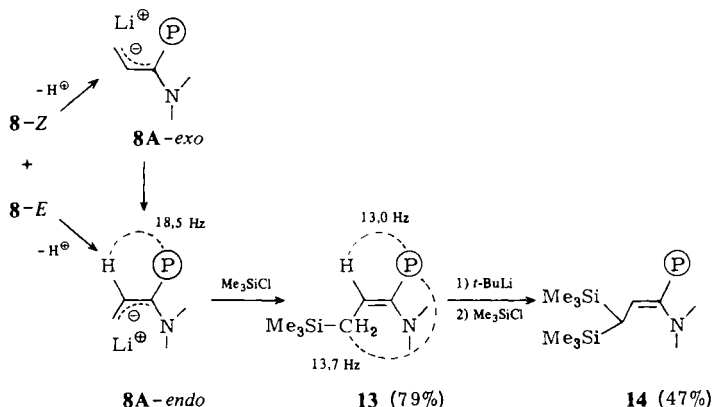
Neben **10** erhält man das *N,S*-Acetal **11**, das sich destillativ nur schwer abtrennen läßt. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, **11** analysenrein zu erhalten, da es sich bei der Aufarbeitung zersetzte. Es konnte daher nur spektroskopisch charakterisiert werden (s. exp. Teil).

Wir nehmen an, daß die Bildung von **11** nach einem ionischen Mechanismus über das Ylid **12** erfolgt. Ein solcher Mechanismus wurde kürzlich auch bei der Umlagerung eines Pyrrolidiniumsalzes diskutiert²⁸⁾. Ein radikalischer Mechanismus, wie er für eine analoge Umlagerung eines Chloratoms angenommen wurde²⁹⁾, scheint wenig wahrscheinlich. In diesem Falle sollte unter Bildung von **10** bevorzugt das tertiäre H-Atom am C-2-Atom abstrahiert werden.

Die in 2-Stellung verzweigten 1-Phosphorylenamine wie **10** lassen sich jedoch leicht über 1-Chlorenamine³⁰⁾ herstellen²⁷⁾.

Deprotonierung der 1-Phosphorylenamine **8** und **10**

Enamin **8** läßt sich in THF sowohl mit *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) bei -78°C als auch mit Lithium-diisopropylamid (LDA) bei 0°C zu **8A** deprotonieren. Anschließend Umsetzung mit Trimethylchlorasilan liefert das 3-silylierte Enamin **13** in hoher Ausbeute.



Mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) ist die Deprotonierung unsauber, mit *n*-BuLi/Kalium-*tert*-butylat dagegen ebenfalls problemlos möglich.

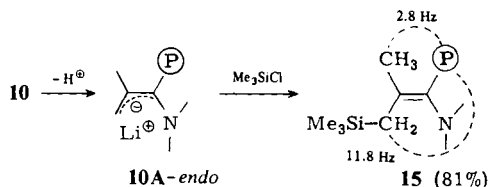
Erneute Deprotonierung von **13** mit *t*-BuLi und anschließende Silylierung liefert die bisilylierte Verbindung **14**.

13 ist sterisch einheitlich, die *E*-Konfiguration ergibt sich aus der $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 13.0 Hz³¹⁾. Zwischen Phosphor und silyliertem Kohlenstoff findet man eine Kopplungskonstante von 13.7 Hz, die typisch für eine *E*-Anordnung ist und von uns im folgenden als diagnostische Sonde verwendet wird. Da **8** als *E,Z*-Gemisch eingesetzt wurde, muß eine *Z-E*-Isomerisierung stattgefunden haben. Um zu prüfen, ob 1-Phosphorylenamine unter den *nach* Metallierung und Alkylierung herrschenden Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil sind, wurde **8** als *E,Z*-Gemisch (57:43) in Lithiumbromid-haltigem THF gelöst. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur hatte sich das Isomerenverhältnis nicht geändert. Schüttelte man aber die Lösung mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung und Ether und trocknete anschließend die organische Phase über Natriumsulfat – dies entspricht der normalen Aufarbeitung – so findet man ausschließlich *8-E*. Daß die Isomerisierung jedoch schon auf der Anionstufe und nicht erst der Produktstufe erfolgt, zeigt die Untersuchung von **13** im Rohprodukt *vor* der wäßrigen Aufarbeitung: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich **13** nur in der *E*-Konfiguration nachweisen.

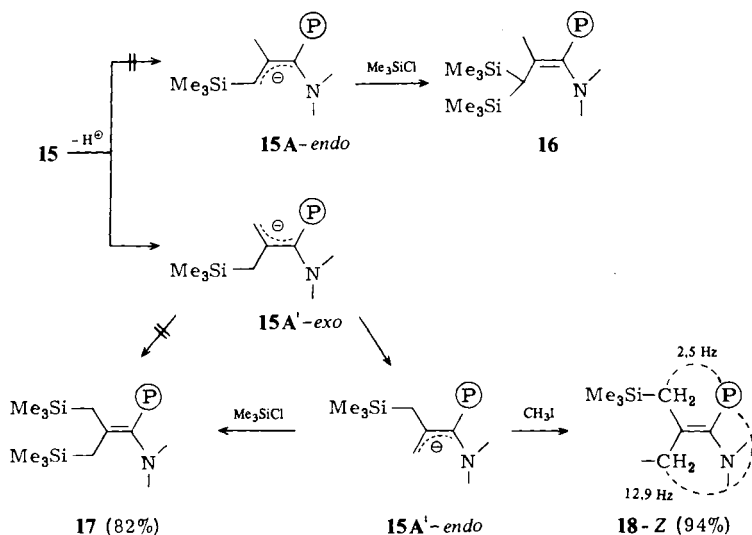
Zur weiteren Bestätigung haben wir **8A** direkt untersucht. Eine Lösung von **8A** in THF – erzeugt aus einem *E,Z*-Gemisch (70:30) und sofort vermessen – weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur *ein* Signal im Vinylbereich bei $\delta = 6.12$ (dt, $J = 18.5/12.3$ Hz) auf. Die $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 18.5 Hz ist im Vergleich mit den Daten anderer 1-Phosphorylenamine als normale *cis*-Kopplung anzusehen^{24,27)}. Danach liegt **8A** einheitlich in der *endo*-Konfiguration³²⁾ vor. Da aus **8-Z** nur **8A-exo** entstehen kann, muß eine rasche *exo-endo*-Isomerisierung des Anions erfolgt sein. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist dies nicht überraschend: In substituierten Allyl-Anionen bevorzugt ein Donor immer die *endo*-, ein Akzeptor immer die *exo*-Stellung¹⁰⁾.

Aus Enamin **10** entsteht unter gleichen Bedingungen nur mit *t*-BuLi (nicht dagegen mit LDA) quantitativ das entsprechende Anion **10A-endo**, wie die Silylierung zum sterisch einheitlichen **15** zeigt. Dessen *E*-Konfiguration ergibt sich aus der Kopplung

($^3J_{\text{P}13\text{C}} = 11.8 \text{ Hz}$) des silylierten Kohlenstoffs zum Phosphor. Die Kopplung zum Methylkohlenstoff beträgt demgegenüber nur 2.8 Hz.



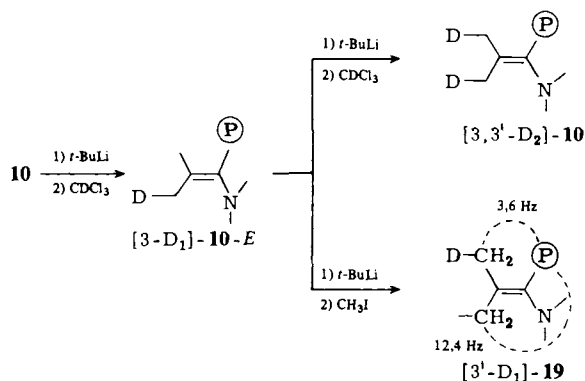
Bei erneuter Deprotonierung/Silylierung findet man nicht wie erwartet die **14** analoge 3,3-bissilylierte Verbindung **16**, sondern ausschließlich die isomere 3,3'-Bissilylverbindung **17**.



Offensichtlich bildet sich nicht das thermodynamisch stabilste („richtige“ Konfiguration, Silylstabilisierung) Anion **15A-endo**, sondern in einer kinetisch kontrollierten Reaktion das instabilste („falsche“ Konfiguration, keine Silylstabilisierung) Anion **15A'-exo**. Ob **17** aus **15A'-exo** direkt oder erst nach Isomerisierung zu dem stabileren **15A'-endo** („richtige“ Konfiguration, keine Silylstabilisierung) entsteht, läßt sich im vorliegenden Fall nicht entscheiden. Aus diesem Grund wurde statt mit Trimethylchlorosilan mit Iodmethan umgesetzt. Als einziges Produkt erhält man **18-Z**, wie die Phosphorkopplung von 2.5 Hz zum silylierten und von 12.9 Hz zum methylierten Methylkohlenstoff zeigt. Es muß also eine Isomerisierung von **15A'-exo** zu **15A'-endo** stattgefunden haben!

Um zu prüfen, ob der gefundene Deprotonierungsmechanismus nur für **15** speziell gilt oder für 1-Phosphorylenamine allgemein typisch ist, haben wir aus **10** durch Deprotonierung und anschließende Deuterierung mit $[\text{D}]\text{Chloroform}$ $[\text{3-D}_1]\text{-10}$ hergestellt,

für das wir *E*-Konfiguration annehmen, aber nicht sicher beweisen können. Seine Deprotonierung erfolgt ausschließlich an der nicht deuterierten Methylgruppe, wie die Bildung von $[3,3'\text{-D}_2]\text{-10}$ beweist. Methylierung liefert nur $[3'\text{-D}_1]\text{-19}$. Genau dies ist nach dem für **15** gefundenen Deprotonierungs-Isomerisierungsmechanismus zu erwarten. Seine allgemeine Gültigkeit für 1-Phosphorylenamine ist damit bestätigt. Von daher wird die für $[3\text{-D}_1]\text{-10}$ angenommene *E*-Konfiguration sehr wahrscheinlich.



Die strenge Diastereoselektivität der Deprotonierung unabhängig von der thermodynamischen CH-Acidität zum instabileren Anion ist auf die aktivierende Ankerwirkung (gelenkte Metallierung³³⁾ der Phosphorylgruppe auf das Metallierungsreagenz zurückzuführen. Sie dominiert deutlich über den gleichartigen Effekt der Aminogruppe, der bei der Deprotonierung von Enaminen nur die Bildung von *endo*-Anionen gestattet^{4a)}.

Untersuchungen zur Struktur der deprotonierten 1-Phosphorylenamine **8A** und **10A**

Die außergewöhnlich rasche Isomerisierung um die C-1 – C-2-Bindung in **8A** und **10A** zeigt an, daß die Einführung einer Phosphorylgruppe tiefgreifende Änderungen bewirkt, sind doch die entsprechenden 1-Aminoallyl-Anionen recht konfigurationsstabil^{4a)}. Es war daher reizvoll, **8A** und **10A** in unsere Untersuchungen zur Struktur von 1-Aminoallyl-Anionen³⁴⁾ einzubeziehen. Ihre ¹³C-NMR-Daten und die der Vorläufer **8** und **10** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

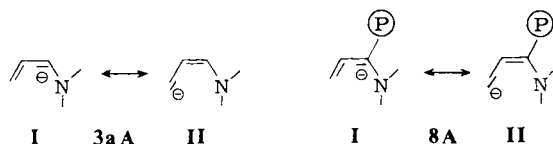
Vergleicht man **8A** und **3aA** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{H}$)³⁴⁾, so stellt man fest, daß die Einführung des Phosphorylrestes die Elektronenverteilung des 1-Aminoallyl-Anions „umpolt“: Das C-1-Signal erfährt eine Hochfeldverschiebung von 22 ppm (ein sterischer Anteil kann nicht ausgeschlossen werden), das C-3-Signal dagegen eine Tieffeldverschiebung von 36 ppm, während C-2 relativ unbeeinflusst bleibt. Dieser Effekt ist auf Grund naiver Mesomerieüberlegungen zu erwarten: In **3aA** ist wegen der Elektronenabstoßung der Aminogruppe Grenzstruktur I destabilisiert und hat daher geringeres

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **8-Z**, **8-E**, **8A-endo**, **10**, **10A-endo** und **3aA** (δ in ppm, J in Hz)

Nr.		C-1	C-2	C-3-endo	C-3-exo	NCH ₃	OCH ₂	OCH ₂ CH ₃
8-Z	δ		121.9	—		43.6	61.3	16.5
	J_{PC}		24.0	—			5.8	5.9
8-E	δ	141.9	133.6	13.3	—	43.6	61.3	16.5
	J_{PC}	183.1	32.1	15.1	—	1.2	5.8	5.9
8A-endo	δ	72.3	134.4	80.0 ^{a)}	—	45.9	60.7	16.8
	J_{PC}	268.5	35.3	15.3	—	5.2	4.8	7.6
10	δ	135.2	149.9	21.4	20.8	43.3	60.5	16.5
	J_{PC}	181.0	37.9	13.3	2.6	—	5.8	6.2
10A-endo	δ	72.9	141.8	83.3 ^{a)}	24.5	45.3	59.8	16.8
	J_{PC}	269.8	36.5	—	—	5.9	4.8	8.5
3aA	δ	94.3	130.4	43.7		45.3		

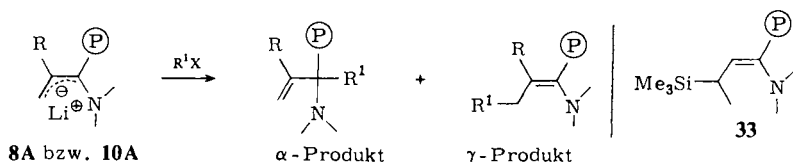
^{a)} Signal stark verbreitert.

Gewicht. Die deutlich größere Elektronendichte ist an C-3. In **8A** wird durch die Elektronenanziehung der Phosphorylgruppe Grenzstruktur I so stark stabilisiert, daß ihr nun ein größeres Gewicht zukommt. Die deutlich größere Elektronendichte ist an C-1. Die starke Wechselwirkung zwischen C-1 und der Phosphorylgruppe in **8A** und **10A** macht sich auch in der deutlich gesteigerten Kopplungskonstante zwischen beiden Atomen bemerkbar. Sie ist gegenüber **8** um 85 und gegenüber **10** um 89 Hz erhöht, obwohl der Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffs nicht wesentlich geändert wird und andererseits wegen der am Kohlenstoff eingeführten Ladung in dem Anion eher eine Verminderung zu erwarten ist³⁵⁾. Demgegenüber ist die Phosphorkopplung zu C-2 verglichen mit der in den Edukten nahezu unverändert. Der Vergleich ihres Wertes in **8A** mit dem in den beiden Isomeren **8** bestätigt ebenfalls die *endo*-Konfiguration in **8A**.



Die verschiedene Gewichtung der Grenzstrukturen I und II läßt auch zwanglos die unterschiedliche kinetische Stabilität der *exo,endo*-Isomeren verstehen: Der gesteigerten Bindungsordnung zwischen C-1 und C-2 in **3aA** entspricht eine große, der verminderten Bindungsordnung zwischen diesen Atomen in **8A** oder **10A** eine kleine Rotationsbarriere. Da sich das Lithium-Ion bevorzugt mit den Zentren höchster Elektronendichte koordiniert, ergibt sich aus diesen Überlegungen eine Ionenpaarstruktur (**8A-I**), in der sich das Lithium-Ion in der Nähe von C-1 befindet, wobei gleichzeitig eine Koordination zum Sauerstoff der Phosphorylgruppe anzunehmen ist. Eine analoge Ionenpaarstruktur wurde aus spektroskopischen Untersuchungen für das lithiierte Benzylphosphonat abgeleitet³⁶⁾.

Allerdings steht ein solches Bild nicht mit allen Befunden in Einklang. So erwartet man, daß die Rotationsbarriere um die Bindung zwischen C-2 und C-3 in **8A**, verglichen mit **3aA**, hoch liegt. In **3aA** (Kaliumsalz bei -30°C) findet man verschiedene



13, 20-32

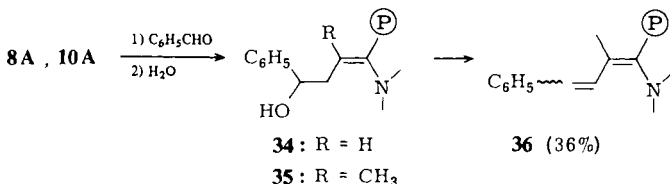
Wie vor allem an der Vielzahl von mit **10A** erfolgreich umgesetzten Alkylierungsmitteln ersichtlich wird, besitzen deprotonierte 1-Phosphorylenamine eine nicht unbeachtliche Nucleophilie: Primäre Bromide und Iodide wie auch sekundäre Iodide reagieren in hohen Ausbeuten. Allerdings scheint der Phosphorylrest die Nucleophilie zu dämpfen, denn primäre Chloride und sekundäre Bromide reagieren unbefriedigend. Mit ihnen sind dagegen deprotonierte Enamine in guten Ausbeuten umsetzbar^{4a)}. Diese reagieren auch mit *tert*-Butyliodid unter teilweiser Alkylierung, während mit **10A** nur Reprotonierung zu **10** beobachtet wird. Bemerkenswert ist die selektive Umsetzung von 1-Brom-3-chlorpropan (**30**) und 3-Brom-1-propin (**31**). Im letzten Beispiel erfolgt Alkylierung, obwohl ein relativ acids Proton zur Reprotonierung bereitsteht. Die eingangs gehegten Erwartungen hinsichtlich der Regioselektivität wurden voll erfüllt. Bei **8A** beobachtet man nur bei der Einwirkung von [D₄]Methanol und Iodmethan in untergeordnetem Maße Bildung des α -Produktes. 1-Iodbutan und Trimethylchlorsilan reagieren völlig γ -selektiv. **10A** setzt sich mit allen verwendeten Alkylierungsmitteln ausschließlich in γ -Stellung um. Überraschend ergibt aber die Deuterierung hohe α -Anteile: Mit [D₄]Methanol 74%, mit D₂O 55% und mit [D₃]Acetonitril 23%. Nur mit DCCl₃ bildete sich ausschließlich die γ -deuterierte Verbindung [3-D₁]-**10-E**.

Bemerkenswert ist auch die Selektivität des Anions von **13**: obwohl die sperrige Trimethylsilylgruppe die γ -Stellung abschirmt und Silyllallyl-Anionen bevorzugt am nicht silylierten Ende alkyliert werden³⁸⁾, bilden sich mit Trimethylchlorsilan und Iodmethan ausschließlich die γ -Produkte **14** und **33**. Letztere Verbindung wird dabei im Eintopfverfahren zu 95% aus **8** erhalten.

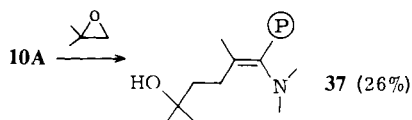
Schließlich erfolgt die Alkylierung auch streng stereoselektiv: in allen Fällen tritt nur ein Stereoisomeres auf. Es besitzt *E*-Konfiguration, wie sich aus den in Tab. 2 angegebenen Phosphorkopplungen eindeutig ergibt. In Alkylierungsreaktionen zeigen somit **8A** und **10A** vergleichbare Reaktivität und Selektivität wie die deprotonierten 1-[Bis(dimethylamino)phosphoryl]allylsilyl ether von *Evans*¹³⁾ oder 1-(Diethoxyphosphoryl)allylsilyl ether von *Hata*¹⁴⁾. Die Ausbeuten sind allerdings im allgemeinen höher.

Hydroxyalkylierung der deprotonierten 1-Phosphorylenamine **8A** und **10A**

Die Umsetzung von **8A** oder **10A** mit Benzaldehyd ergibt die δ -Hydroxyalkylverbindungen **34** und **35**.



Sie konnten jedoch nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden, da sie sich während der Destillation zersetzten. Aus **35** ließ sich dabei in geringer Ausbeute das Dehydratationsprodukt **36** gewinnen. – Noch schlechter wurden die Verhältnisse bei der Umsetzung mit dem leicht enolisierbaren Propionaldehyd: Im Rohprodukt findet man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch neben geringen Mengen Hydroxyalkylierungsprodukt hauptsächlich durch Reprotonierung gebildetes **8** bzw. **10**. Der Wechsel des Gegenions von Lithium zu Magnesium oder Zink brachte keine Verbesserung. Auch die Reaktion von **10A** mit Isobutenoxid ergibt das Hydroxyalkylierungsprodukt **37** in nur geringer Ausbeute.

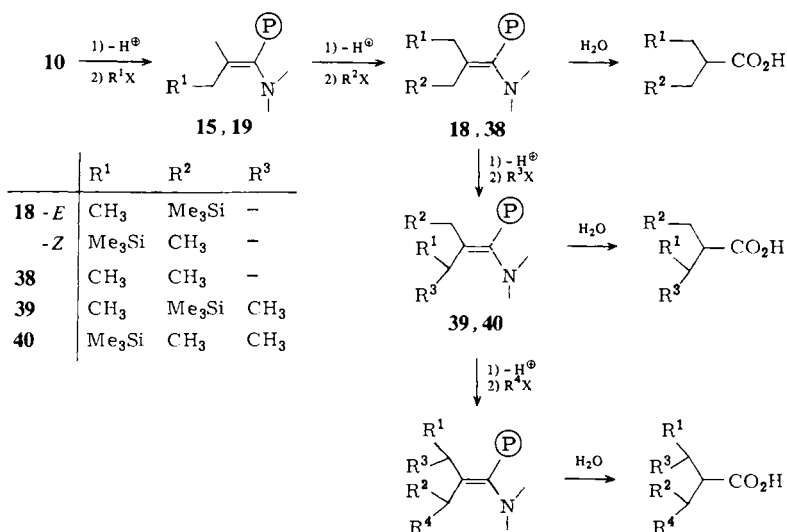


In bezug auf die Umsetzung mit Carbonylverbindungen sind somit **8A** und **10A** den analogen Silyloxy-Anionen^{13,14)} deutlich unterlegen.

Mehrfachalkylierung des 1-Phosphorylenamins **10**

Das große Gefälle zwischen kinetischer und thermodynamischer Acidität der beiden Methylgruppen in **10** läßt sich zur stereoselektiven Synthese von 1-Phosphorylenaminen verwenden. Auf Grund des oben geschilderten Deprotonierungs-Isomerisierungs-Mechanismus hängt die Struktur und Konfiguration mehrfach alkylierter Homologer von **10** nur von der Reihenfolge der Zugabe der Alkylierungsmittel ab (s. Schema 1).

Schema 1



Da die Phosphorylenamin-Funktion hydrolysierbar ist (s. unten), entspräche dies gleichzeitig der regioselektiven Synthese von homologen Isobuttersäuren. Voraussetzung ist, daß in allen Schritten die hohe Selektivität bezüglich der Deprotonierung und

Isomerisierung gewahrt bleibt. Daß diese Bedingungen bis zur Dreifachalkylierung sauber erfüllt sind, belegen die Ergebnisse in Tab. 3: Je nachdem, ob zuerst Iodmethan und dann Trimethylchlorosilan eingesetzt wird oder umgekehrt, erhält man sterisch einheitlich die Diastereomeren **18-E** und **18-Z**. Dabei müssen die Zwischenprodukte **15** und **19** nicht isoliert werden. So erhält man beispielsweise **18-Z** im Eintopfverfahren mit 94% Ausbeute direkt aus **10**!

Erneute Deprotonierung und Reaktion mit Iodmethan liefern die trialkylierten Verbindungen **39** und **40**. Dabei entsteht aus **18-E** ausschließlich **39**, aus **18-Z** nur **40**. Auch **39** und **40** sind mit hoher Ausbeute im Eintopfverfahren zugänglich.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten von **18-E**: Hier gelingt selektiv die Deprotonierung einer durch eine Methylgruppe desaktivierten neben einer durch eine Silylgruppe aktivierten Methylengruppe!

Tab. 3. Mehrfachalkylierungen von **10**

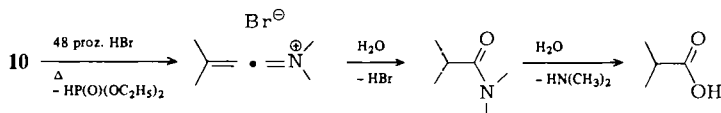
Nr.	R ¹ X	R ² X	R ³ X	% Ausb.
18-E	CH ₃ I	(CH ₃) ₃ SiCl		72 ^{a)}
18-Z	(CH ₃) ₃ SiCl	CH ₃ I		94
38	CH ₃ I	CH ₃ I		70 ^{a)}
39	CH ₃ I	(CH ₃) ₃ SiCl	CH ₃ I	67
40	(CH ₃) ₃ SiCl	CH ₃ I	CH ₃ I	80

^{a)} Ausbeute bezogen auf **19**.

Mit den dreifach substituierten Verbindungen **39** und **40** ist allerdings die Grenze der selektiven Deprotonierung erreicht, weil die Verbindungen schon im Rohprodukt als *E,Z*-Isomere anfallen. Offenbar ist die hohe Bevorzugung der *endo*-Form auf der Anion-Stufe hier nicht mehr gegeben.

Hydrolyse der 1-Phosphorylenamine

1-Phosphorylenamine lassen sich mit verdünnter Salzsäure unter Hydrolyse der Enaminfunktion in die entsprechenden Acylphosphonate überführen, mit konzentrierter Salzsäure erhält man direkt die Carbonsäuren^{24,26)}. Dies konnte von uns an einer aus **8A** und 1-Iodpentan hergestellten Verbindung bestätigt werden. Bereits nach kurzem Aufkochen einer stark salzsauren Lösung scheidet sich Octansäure in Form öligler Tröpfchen ab und kann extrahiert werden. Allerdings beschränkt sich die leichte Hydrolysierbarkeit offenbar nur auf in 2-Stellung monosubstituierte 1-Phosphorylenamine. In 2-Stellung disubstituierte Verbindungen widersetzen sich hartnäckig einer Hydrolyse, selbst mit kochender konzentrierter Salzsäure. Wie wir an **10** zeigen konnten, erfolgt eine Spaltung erst unter äußerst drastischen Bedingungen: 31stündiges Kochen mit 48proz. Bromwasserstoffsäure! Offensichtlich zeigen die Verbindungen vom Typ **10** keinen Enamincharakter mehr. Dies wird dadurch bestätigt, daß als Zwischenprodukt der Hydrolyse von **10** ¹H-NMR-spektroskopisch *N,N*-Dimethylisobuttersäureamid nachweisbar ist³⁾. Der Phosphorylrest verläßt also vor der Aminogruppe das Molekül. Man kann daher einen Mechanismus der Hydrolyse über ein Keteniminium-Ion erwarten, wie er bei den 1-Chlorenaminen diskutiert wird³⁹⁾.



Als Beispiel für den in 2-Stellung dialkylierten Typ wurde **26** mit 48proz. Bromwasserstoffsäure in 11.5 h zu 2-Methyloctansäure hydrolysiert (Ausbeute 60%).

¹³C-NMR-Daten und Elektronenverteilung in 1-Phosphorylenaminen

Der drastische Unterschied in Geschwindigkeit und Mechanismus bei der Hydrolyse der in 2-Stellung mono- und disubstituierten 1-Phosphorylenamine legt die Annahme einer stark verschiedenen elektronischen Struktur nahe. Um das zu bestätigen, haben wir die ¹³C-NMR-Spektren ausgewählter 1-Phosphorylenamine aufgenommen (Tab. 4). Der Grundkörper **41**²⁷⁾ zeigt das typische Enaminmuster: ein Hochfeldsignal

Tab. 4. Gemessene ¹³C-NMR-Verschiebungen $\delta_{\text{exp.}}$ [ppm] von C-1 und C-2 ausgewählter 1-Phosphorylenamine und deren Vergleich mit berechneten Werten $\delta_{\text{ber.}}$ [ppm]

Nr.	R ¹	R ²	$\delta_{\text{exp.}}(\text{C-1})$	$\delta_{\text{ber.}}(\text{C-1})$	$\Delta(\text{C-1})^{\text{a)}$	$\delta_{\text{exp.}}(\text{C-2})$	$\delta_{\text{ber.}}(\text{C-2})$	$\Delta(\text{C-2})^{\text{a)}$
41 ²⁷⁾	H	H	144.9	144.7 ^{b)}	0.2	98.9	102.6 ^{b)}	- 3.7
8-E	CH ₃	H	141.9	137.6 ^{c)}	4.3	133.6	113.6 ^{c)}	20.0
8-Z	H	CH ₃				121.9	113.6 ^{c)}	8.3
20-E	C ₂ H ₅	H	140.3			140.9		
20-Z	H	C ₂ H ₅				129.5		
10	CH ₃	CH ₃	135.2	128.0 ^{d)} 132.3 ^{e)}	7.2 2.9	149.9	120.1 ^{d)} 140.1 ^{e)}	29.8 9.8
19	C ₂ H ₅	CH ₃	135.1			156.1		
38	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	134.6			161.7		

^{a)} Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Wert. – ^{b)} Berechnet ausgehend von der Verschiebung für Ethylen (122.8 ppm) mit den Inkrementen für die Diethoxyphosphoryl-⁴¹⁾ und die Dimethylamino-Gruppe⁴³⁾. – ^{c)} Wie unter ^{b)}, jedoch unter zusätzlicher Berücksichtigung der Inkremente für eine Methylgruppe (C-1: - 7.1 ppm, C-2: + 11.0 ppm)⁴⁵⁾. – ^{d)} Wie unter ^{c)}, jedoch unter Berücksichtigung von zwei Methylgruppen und einer geminalen Korrektur (C-1: - 2.5 ppm, C-2: - 4.5 ppm)⁴⁵⁾. – ^{e)} Berechnet ausgehend von den gemessenen Verschiebungen von **8-E** mit den Inkrementen einer Methylgruppe unter Berücksichtigung einer geminalen Korrektur wie unter ^{d)}.

für C-2 und ein Tieffeldsignal für C-1⁴⁰⁾. Verwendet man als Inkremente bei der Phosphorylgruppe + 5.8 ppm für C-1 und + 12.1 ppm für C-2⁴¹⁾ und bei der Dimethylaminogruppe + 16.8 ppm für C-1 und - 32.3 ppm für C-2⁴³⁾, so läßt sich das Spektrum von **41** recht gut vorhersagen (s. Δ -Werte in Tab. 4). Der Substituenteneinfluß von Donor und Akzeptor auf die Doppelbindung ist somit additiv. Schon bei Einführung einer Z-Methylgruppe an C-2 (**8-Z**) verschlechtert sich aber die Güte der Inkrementenabschätzung⁴³⁾. Man findet vor allem für C-2 einen zu niedrigen Wert. Offenbar beginnt der Akzeptoreinfluß zu dominieren, was sich zwanglos auf eine Push-pull-Wechselwirkung zwischen Phosphoryl- und Methylgruppe zurückführen läßt. Noch

ausgeprägter wird der Effekt, wenn die Methylgruppe in die *E*-Position eingeführt wird und den Donoreinfluß der Aminogruppe durch eine sterische Hinderung abschwächt (**8-E**, **20-E**). Verstärkt wird dies noch durch den Stützeffekt einer zweiten Methylgruppe an C-2 (**10**).

Die Tieffeldabweichung erreicht nun praktisch den Wert des Inkrementes der Dimethylaminogruppe: Verbindungen wie **8** und **10** sind Vinylphosphonate, keine Enamine mehr. Das C-2-Atom hat damit nicht nucleophilen, sondern elektrophilen Charakter. Von daher wird es verständlich, daß die saure Hydrolyse von Verbindungen wie **19** und **38** nicht den üblichen „Enaminweg“ einschlägt.

Wir danken Fräulein *U. Hoß* für die geschickte Mithilfe bei der Durchführung der Reaktionen. Den Herren Dr. *H. O. Kalinowski* und *W. Kreiling* danken wir für die Aufnahme von NMR-, Frau *E. Sauerwein* für die Aufnahme von IR-Spektren. Ferner danken wir Frau *M. Kronenberger* und Herrn *A. Schönke* für die Ausführung der gaschromatographischen Trennungen und der Mikroanalysen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Unterstützung dankbar. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. *H. Simon* für selbstlose Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Spektrophotometer IR 4250, Perkin-Elmer 225 Infrarot-Gitterspektrophotometer. – Elementaranalysen: Heraeus-Micro-U-Elementaranalysator oder Carlo-Erba-Elementaranalysator 1104. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T-60 Spektrometer, Varian A-60 Spektrometer, Varian XL-100 Spektrometer und Jeol JNM-MH-100 Spektrometer, TMS interner Standard. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian-CFT-20- oder Varian XL-100-Spektrometer, TMS intern, Protonen-Breitband-entkoppelt. Die Signale können durch Kopplungen zu ^{31}P -Kernen aufgespalten sein. Die Zuordnung der Signale wurde in manchen Fällen aufgrund von „Protonen-off-resonance-Entkopplung“ vorgenommen. Die Multiplizitäten, die sich durch die reduzierten Kopplungskonstanten $^1J^R$ ergeben, sind direkt vor der Bezeichnung der entsprechenden ^{13}C -Kerne und hinter eventuell vorhandenen $J_{31\text{P}13\text{C}}$ -Kopplungskonstanten angegeben. – Siedepunkte: unkorrigiert. Thermisch empfindliche Substanzen wurden mit einem Glasrohrföfen GKR-50 der Firma Büchi destilliert. In diesen Fällen können nur die Ofentemperaturen angegeben werden, die ca. 20°C über den Siedepunkten liegen.

Alle Arbeiten, die den Ausschluß von Luft und Wasser erfordern, wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Zur Trocknung wurde das Schutzgas durch ein Glasrohr (1 m) mit einer $\text{CaCl}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -Füllung geleitet. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden 12 h über Kaliumhydroxid gekocht, destilliert und mit Kalium/Benzophenon bis zur Blaufärbung erneut gekocht, dann unter Argon-Atmosphäre destilliert. Zeitweise wurde die Trocknung nach der KOH-Behandlung in einer Chromatographiesäule (150×5 cm) mit einer 3 Å-Molekularsiebfüllung (Riedel-De Haen) vorgenommen.

Der Gehalt an *n*-Butyllithium in Hexan und an *tert*-Butyllithium in Pentan wurde durch doppelte Titration nach *Gilman*⁴⁶ bestimmt. Diisopropylamin wurde über CaH_2 gekocht und dann destilliert.

(*E* + *Z*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-1-propen-1-amin (**8**): Darstellung wie in Lit.²⁷ beschrieben. Ausb. 2.52 g (76%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $60-65^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.31$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.77 (dd, $J = 7.0/3.0$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{CH} =$, *E*), 1.92 (dd, $J = 7.5/3.0$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{CH} =$, *Z*), 2.59 (d, $J = 1.8$ Hz; 6H, NCH_3), 4.06 (dq, $J = 8.5/7.0$ Hz; 4H, OCH_2), 5.47 (dq, $J = 43.0/7.5$ Hz; 1H, $\text{CH} =$, *Z*), 6.13 (dq, $J = 14.0/7.0$ Hz;

1 H, CH =, E). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.3 (d, J = 15.1 Hz; q, $\text{CH}_3\text{CH} =$, E), 16.5 (d, J = 5.9 Hz; q, OCH_2CH_3), 43.6 (d, J = 1.2 Hz; q, NCH_3), 61.3 (d, J = 5.8 Hz; t, OCH_2), 121.9 (d, J = 24.0 Hz; d, CH =, Z), 133.6 (d, J = 32.1 Hz; d, CH =, E), 141.9 (d, J = 183.1 Hz; s, = CP, E). $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$ (221.2) Ber. C 48.86 H 9.11 N 6.33 Gef. C 48.45 H 9.24 N 6.20

1-(Diethoxyphosphoryl)-*N*,2-dimethyl-*N*-[(methylthio)methyl]propanamin (**11**): 4.74 g (20 mmol) 1-(Diethoxyphosphoryl)-1-(dimethylamino)-2-methylpropan²⁷⁾ werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Schwanzhahn und Dreiweghahn unter Argon-Atmosphäre in 35 ml Ether gelöst. Nun werden bei 0°C 15 ml (22 mmol) *n*-BuLi in Hexan zugetropft und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Dann tropft man 2.07 g (22 mmol) Dimethyldisulfid in 7 ml Ether zu und läßt 15 min bei 0°C weiterrühren. Man versetzt mit 10 ml Wasser, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit Ether und rührt anschließend die vereinigten etherischen Phasen 2 h über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 2 h bei 0.005 Torr unter Rückfluß gekocht und dann fraktioniert destilliert:

1. Fraktion: Sdp. 60–75°C/0.005 Torr, 1.7 g (36%) **10**;

2. Fraktion: Sdp. 90–94°C/0.005 Torr, 1.65 g (29%) **11**, farblose Flüssigkeit. – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.99 (d, J = 6.5 Hz; 3H, CH_3CH), 1.06 (d, J = 6.5 Hz; 3H, CH_3CH), 1.30 (t, J = 7.0 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.8–2.2 (m, breit und verdeckt; 1H, CHCH_3), 1.98 (s; 3H, SCH_3), 2.46 (d, J = 2.4 Hz; 3H, NCH_3), 2.72 (dd, J = 14.5/9.5 Hz; 1H, PCH), 3.86 (mc; 2H, CH_2S), 4.06 (dq, J = 8.1/7.0 Hz; 4H, OCH_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.0 (s; q, SCH_3), 16.6 (d, J = 5.7 Hz; q, OCH_2CH_3), 16.7 (d, J = 4.8 Hz; q, OCH_2CH_3), 20.9, 21.0, 21.2 und 21.8 (2mal d, Kopplung nicht eindeutig zuzuordnen; $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$), 28.6 (d, J = 7.5 Hz; d, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$), 37.0 (d, J = 1.3 Hz; q, NCH_3), 60.4, 60.6, 61.0 und 61.4 (2mal d, Kopplung nicht eindeutig zuzuordnen; t, OCH_2), 63.3 (s; t, NCH_2), 66.7 (d, J = 131.2 Hz; d, PCH).

1-(Diethoxyphosphoryl)-*N*,*N*,2-trimethyl-1-propen-1-amin (**10**): Darstellung aus 1-Chlor-1-(dimethylamino)-2-methyl-1-propen nach Lit.²⁷⁾. Ausb. (36-mmol-Ansatz) 6.8 g (80%), farbloses Öl. Sdp. 76°C/0.3 Torr. – IR (flüssig): 1615 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.32 (t, J = 7.3 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.91 (d, J = 3.0 Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C} =$), 2.00 (d, J = 2.8 Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C} =$), 2.54 (d, J = 2.2 Hz; 6H, NCH_3), 4.05 (dq, J = 8.5/7.0 Hz; 4H, OCH_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.5 (d, J = 6.2 Hz; q, OCH_2CH_3), 20.8 (d, J = 2.6 Hz; q, $\text{CH}_3\text{C} =$), 21.4 (d, J = 13.3 Hz; q, $\text{CH}_3\text{C} =$), 43.3 (s; q, NCH_3), 60.5 (d, J = 5.8 Hz; t, OCH_2), 135.2 (d, J = 181.0 Hz; s, = CP), 149.9 (d, J = 37.9 Hz; s, C=).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (235.3) Ber. C 51.05 H 9.43 N 5.95 Gef. C 50.49 H 9.38 N 5.85

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für Deprotonierungen von 1-Phosphorylenaminen mit tert-Butyllithium: 10 mmol (z. B. 2.21 g **8**, 2.35 g **10**) 1-Phosphorylenamin werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Schwanzhahn und Dreiweghahn unter Argon in 15 ml THF gelöst. Unter Rühren wird bei –78°C *t*-BuLi in Pentan (11 mmol, \approx 7 ml) zugetropft und 3.5 h bei dieser Temp. gerührt. Dann werden 11 mmol des entsprechenden Elektrophils in 4 ml THF zugegeben. Man rührt noch 0.5 h bei –78°C und läßt über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen. Die Lösung wird mit 10 ml 2 N NH_4Cl versetzt und dann dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Solvens anfallende Rohprodukt wird fraktioniert destilliert. Auf die so erhaltenen Produkte sind die Ausbeuten bezogen.

Deprotonierung von 8 mit Lithium-diisopropylamid: Man verfährt wie unter AAV beschrieben, als Base werden jedoch bei 0°C 11 mmol LDA (hergestellt aus 1.1 g (11 mmol) Diisopropylamin in 8 ml THF und 11 mmol *n*-BuLi in Hexan (\approx 7 ml) bei 0°C) zugetropft, dann wird 3 h bei 0°C gerührt.

Deprotonierung von 8 mit *n*-Butyllithium: Man verfährt wie unter AAV beschrieben, als Base gibt man jedoch 11 mmol *n*-BuLi in Hexan (≈ 7 ml) zu und rührt 4 h bei -78°C . Bei Verwendung von Iodmethan als Elektrophil fallen neben dem Produkt **20** auch Edukt **8** und mindestens eine weitere Verbindung an, die wahrscheinlich *n*-Butyl-Gruppen [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8 - 1.2$ (m)] enthält.

Deprotonierung von 8 mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylat: Man verfährt wie unter AAV beschrieben, legt jedoch neben **8** auch noch 1.23 g (11 mmol) Kalium-*tert*-butylat vor, tropft dann bei -78°C 11 mmol *n*-BuLi in Hexan (≈ 7 ml) zu und rührt 2 h bei dieser Temperatur.

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (13): Darstellung aus **8** gemäß AAV, Elektrophil Trimethylchlorsilan. Ausb. 2.3 g (79%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $68 - 72^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1612 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.05$ (s; 9H, SiCH_3), 1.33 (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.77 (dd, $J = 9/2.5$ Hz; 2H, SiCH_2), 2.52 (d, $J = 2.2$ Hz; 6H, NCH_3), 4.04 (dq, $J = 8.2/7.0$ Hz; 4H, OCH_2), 6.21 (dt, $J = 13.0/8.2$ Hz; 1H, =CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.5$ (s; SiCH_3), 16.5 (d, $J = 6.2$ Hz; OCH_2CH_3), 19.7 (d, $J = 13.7$ Hz; SiCH_2), 43.7 (s; NCH_3), 61.0 (d, $J = 5.7$ Hz; OCH_2), 138.1 (d, $J = 181.7$ Hz; =CP), 139.6 (d, $J = 34.2$ Hz; CH=).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{PSi}$ (293.4) Ber. C 49.12 H 9.62 N 4.77 Gef. C 49.17 H 9.70 N 4.74

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (14): Darstellung aus **8** im Eintopfverfahren durch zweimalige Deprotonierung/Silylierung mit Trimethylchlorsilan, Bedingungen analog AVV. Ausb. 1.7 g (47%), wobei auch der Vorlauf (1.3 g) noch einen großen Anteil an **14** enthält. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $87^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1595 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.08$ (s; 18H, SiCH_3), 1.34 (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.22 (dd, $J = 13.2/1.0$ Hz; 1H, Si_2CH), 2.55 (d, $J = 2.8$ Hz; 6H, NCH_3), 4.09 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2), 6.09 (dd, $J = 13.2/13.2$ Hz; 1H, CH=). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.6$ (s; SiCH_3), 16.0 (d, $J = 6.1$ Hz; OCH_2CH_3), 22.1 (d, $J = 10.9$ Hz; Si_2CH), 43.3 (s; NCH_3), 60.2 (d, $J = 5.7$ Hz; OCH_2), 136.3 (d, $J = 180.7$ Hz; =CP), 142.4 (d, $J = 35.2$ Hz; CH=).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{PSi}_2$ (365.6) Ber. C 49.28 H 9.93 N 3.83 Gef. C 49.23 H 10.05 N 3.86

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-2-trimethyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (15): Darstellung aus **10** gemäß AAV mit Trimethylchlorsilan. Ausb. 2.59 g (81%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $68 - 69^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1598 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.06$ (s; 9H, SiCH_3), 1.32 (t, $J = 7.3$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.91 (d, $J = 2.8$ Hz; 3H, 2- CH_3), 1.98 (d, $J = 2.0$ Hz; 2H, SiCH_2), 2.54 (d, $J = 2.3$ Hz; 6H, NCH_3), 4.03 (dq, $J = 8.3/7.3$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.4$ (s; q, SiCH_3), 16.9 (d, $J = 6.3$ Hz; q, OCH_2CH_3), 21.7 (d, $J = 2.8$ Hz; q, 2- CH_3), 27.9 (d, $J = 11.8$ Hz; t, SiCH_2), 44.0 (s; q, NCH_3), 60.7 (d, $J = 5.4$ Hz; t, OCH_2), 132.7 (d, $J = 179.3$ Hz; s, =CP), 154.0 (d, $J = 38.5$ Hz; s, C=).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{PSi}$ (307.5) Ber. C 50.79 H 9.84 N 4.56 Gef. C 50.53 H 9.80 N 4.41

1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)methyl]-1-propen-1-amin (17): Darstellung aus **10** im Eintopfverfahren durch zweimalige Deprotonierung/Silylierung mit Trimethylchlorsilan, Bedingungen analog AAV. Ausb. 3.1 g (82%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $81^\circ\text{C}/0.003$ Torr. – IR (flüssig): 1585 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.06$ (s; 18H, SiCH_3), 1.34 (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.89 (d, $J = 2.0$ Hz; 2H, SiCH_2), 2.09 (d, $J = 2.3$ Hz; 2H, SiCH_2), 2.47 (d, $J = 2.3$ Hz; 6H, NCH_3), 4.02 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.4, -0.2$ (je s; SiCH_3), 16.6 (d, $J = 6.0$ Hz; OCH_2CH_3), 25.7 (d, $J = 1.8$ Hz; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 26.9 (d, $J = 12.5$ Hz; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 43.9 (s; NCH_3), 60.3 (d, $J = 5.6$ Hz; OCH_2), 128.0 (d, $J = 184.9$ Hz; =CP), 157.7 (d, $J = 41.2$ Hz; C=).

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{PSi}_2$ (379.7) Ber. C 50.62 H 10.09 N 3.69 Gef. C 50.12 H 10.02 N 3.73

(*Z*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]-1-buten-1-amin (**18-Z**): Darstellung aus 3.53 g (15 mmol) **10** im Eintopfverfahren durch Deprotonierung/Silylierung mit Trimethylchlorsilan und Deprotonierung/Alkylierung mit Iodmethan, Bedingungen analog AAV. Ausb. 4.55 g (94%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 78–80°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1589 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.07 (s; 9H, SiCH_3), 1.03 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_3 -4), 1.32 (t, J = 7.2 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.16 (d, J = 2.3 Hz; 2H, SiCH_2), 2.30 (dq, J = 1.9/7.5 Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2.56 (d, J = 2.2 Hz; 6H, NCH_3), 4.08 (dq, J = 8.5/7.2 Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.4 (s; q, SiCH_3), 13.1 (d, J = 1.6 Hz; q, CH_3 -4), 16.6 (d, J = 5.9 Hz; q, OCH_2CH_3), 22.9 (d, J = 2.5 Hz; t, SiCH_2), 27.6 (d, J = 12.9 Hz; t, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 44.1 (s; q, NCH_3), 60.4 (d, J = 5.8 Hz; t, OCH_2), 131.2 (d, J = 183.4 Hz; s, =CP), 160.4 (d, J = 38.4 Hz; s, C=).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{PSi}$ (321.5) Ber. C 52.31 H 10.03 N 4.36 Gef. C 51.76 H 9.80 N 4.26

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-[3- D_1]-1-propen-1-amin ([3- D_1]-**10-E**): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil CDCl_3 . Ausb. 0.90 g (38%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 65–66°C/0.005 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.34 (t, J = 6.8 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.90 (d, J = 2.8 Hz; 2H, CH_2D), 2.02 (d, J = 2.9 Hz; 3H, 2- CH_3), 2.58 (d, J = 2.6 Hz; 6H, NCH_3), 4.08 (dq, J = 8/7 Hz; 4H, OCH_2). Bei Verwendung von CD_3OD , D_2O und CD_3CN erhält man große Anteile (siehe allgemeinen Teil) an α -deutertem Produkt 1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-[1- D_1]-2-propen-1-amin: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.30 (t, J = 7.0 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.83 (mc; 3H, 2- CH_3), 2.37 (d, J = 2 Hz; 6H, NCH_3), 4.10 (mc; 4H, OCH_2), 5.04 (mc; 2H, $\text{CH}_2=\text{}$).

1-(Diethoxyphosphoryl)-2-([D_1]methyl)-*N,N*-dimethyl-[3- D_1]-1-propen-1-amin ([3,3'- D_2]-**10**): Darstellung aus 1.5 g (6.4 mmol) [3- D_1]-**10-E** analog AAV, Elektrophil CDCl_3 . Ausb. 0.70 g (46%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.31 (t, J = 7.0 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.88 (d, J = 2.8 Hz; 2H, CH_2D), 1.96 (d, J = 2.6 Hz; 2H, CH_2D), 2.52 (d, J = 2.8 Hz; 6H, NCH_3), 4.04 (dq, J = 8/7 Hz; 4H, OCH_2).

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-2-([D_1]methyl)-*N,N*-dimethyl-1-buten-1-amin ([3'- D_1]-**19**): Darstellung aus [3- D_1]-**10-E** gemäß AAV, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 2.05 g (82%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.01 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_3 -4), 1.32 (t, J = 7.0 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.93 (d, J = 2.9 Hz; 2H, CH_2D), 2.38 (dq, J = 2.0/7.5 Hz; 2H, = CCH_2), 2.58 (d, J = 2.8 Hz; 6H, NCH_3), 4.02 (dq, J = 8.0/7.0 Hz; 4H, OCH_2). – Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum stimmt mit dem von **19** nahezu überein.

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1-buten-1-amin (**19**): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 2.1 g (84%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 52°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1615 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.00 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_3 -4), 1.32 (t, J = 7.1 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.92 (d, J = 2.8 Hz; 3H, 2- CH_3), 2.34 (dq, J = 2.0/7.5 Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2.54 (d, J = 2.2 Hz; 6H, NCH_3), 4.03 (dq, J = 8.5/7.1 Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.5 (d, J = 1.6 Hz; q, CH_3 -4), 16.5 (d, J = 6.2 Hz; q, OCH_2CH_3), 18.3 (d, J = 3.0 Hz; q, 2- CH_3), 27.9 (d, J = 12.5 Hz; t, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 43.4 (s; q, NCH_3), 60.7 (d, J = 5.8 Hz; t, OCH_2), 135.1 (d, J = 177.9 Hz; s, =CP), 156.1 (d, J = 36.2 Hz; s, C=).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (249.3) Ber. C 53.00 H 9.70 N 5.62 Gef. C 52.49 H 9.85 N 5.43

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-1-buten-1-amin (**20**): Darstellung aus **8** gemäß AAV, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 1.6 g (68%), Regioisomerenmisch. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 63–65°C/0.005 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.03 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_3 -4), 1.31 (t, J = 6.9 Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.1–2.4 (m; 2H, CH_2 -3), 2.57 (d, J = 2.5 Hz; 6H, NCH_3), 4.00 (dq, J = 8/7 Hz; 4H, OCH_2), 5.98 (dt, J = 13.5/7.0 Hz; 1H, $\text{CH}=\text{}$), das α -Produkt 1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,1-trimethyl-2-propen-1-amin ist erkennbar an δ = 4.9–5.4 (m; $\text{CH}_2=\text{}$). –

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.4$ (d, $J = 1.1$ Hz; q, CH_3 -4), 16.5 (d, $J = 6.0$ Hz; q, OCH_2CH_3), 21.0 (d, $J = 14.5$ Hz; t, CH_2 -3), 43.9 (d, $J = 1.3$ Hz; q, NCH_3), 61.3 (d, $J = 5.9$ Hz; t, OCH_2), 140.3 (d, $J = 182.3$ Hz; s, =CP), 140.9 (d, $J = 30.2$ Hz; d, $\text{CH} =$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (235.3) Ber. C 51.05 H 9.43 N 5.95 Gef. C 50.71 H 9.43 N 5.83

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-[3- D_1]-1-propen-1-amin (21): Darstellung aus **8** gemäß AAV, Elektrophil CD_3OD . Ausb. 1.6 g (72%), Regioisomerengemisch. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $52^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.32$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.6 – 2.0 (m; 2H, CH_2D), 2.54 (d, $J = 2.0$ Hz; 6H, NCH_3), 4.02 (dq, $J = 8.2/7.0$ Hz; 4H, OCH_2), 6.09 (dt, $J = 13.8/7.0/0.9$ Hz; 1H, $\text{CH} =$), das α -Produkt 1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-[1- D_1]-2-propen-1-amin ist erkennbar an $\delta = 2.35$ (d, $J = 1.5$ Hz; NCH_3), 5.1 – 5.4 (m; = CH_2).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{DNO}_3\text{P}$ (222.2) Ber. C 48.48 H 9.33 N 5.99 Gef. C 48.86 H 9.11 N 6.33

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-1-hepten-1-amin (22): Darstellung aus **8** gemäß AAV, Elektrophil 1-Iodbutan. Ausb. 1.95 g (70%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 104 – $108^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1618 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.7$ – 1.6 (m; 9H, C_4H_9), 1.38 (t, $J = 7.1$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.1 – 2.5 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C} =$), 2.65 (d, $J = 2.5$ Hz; 6H, NCH_3), 4.12 (dq, $J = 8/7$ Hz; 4H, OCH_2), 6.15 (dt, $J = 13.6/7.2$ Hz; 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (s; CH_3 -7), 16.5 (d, $J = 6.0$ Hz; OCH_2CH_3), 22.6 (s; CH_2 -6), 27.5 (d, $J = 14.3$ Hz; $\text{CH}_2\text{C} =$), 28.6 , 31.8 (je s; CH_2 -4,5), 43.9 (s; NCH_3), 61.3 (d, $J = 5.9$ Hz; OCH_2), 140.0 (d, $J = 30.5$ Hz; $\text{CH} =$), 140.6 (d, $J = 181.6$ Hz; =CP).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ (277.3) Ber. C 56.30 H 10.18 N 5.05 Gef. C 56.62 H 10.20 N 5.04

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N,2*-trimethyl-1-penten-1-amin (23): Darstellung aus 3.53 g (15 mmol) **10** analog AAV, Elektrophil Iodethan. Ausb. 3.0 g (76%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 67 – $69^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1615 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.91$ (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, CH_3 -5), 1.30 (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.2 – 1.6 (m, verdeckt; 2H, CH_2 -4), 1.90 (d, $J = 2.8$ Hz; 3H, = CCH_3), 2.31 (dt, $J = 2.0/7.6$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C} =$), 2.53 (d, $J = 2.4$ Hz; 6H, NCH_3), 4.02 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.3$ (s; q, CH_3 -5), 16.5 (d, $J = 6.2$ Hz; q, OCH_2CH_3), 18.6 (d, $J = 3.3$ Hz; q, 2- CH_3), 21.1 (d, $J = 1.4$ Hz; t, CH_2 -4), 36.7 (d, $J = 12.0$ Hz; t, $\text{CH}_2\text{C} =$), 43.8 (s; q, NCH_3), 60.6 (d, $J = 5.7$ Hz; t, OCH_2), 135.9 (d, $J = 176.9$ Hz; s, =CP), 154.5 (d, $J = 36.1$ Hz; s, C=).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$ (263.3) Ber. C 54.73 H 9.95 N 5.32 Gef. C 54.91 H 9.80 N 5.40

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N,2*-trimethyl-1-hepten-1-amin (24): Darstellung aus 3.53 g (15 mmol) **10** analog AAV, Elektrophil 1-Brombutan. Ausb. 3.6 g (83%), bei Verwendung von 1-Chlorbutan 4% Ausbeute. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 93 – $96^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1614 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.91$ (mc; 3H, CH_3 -7), 1.1 – 1.6 (m, verdeckt; 6H, $[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$), 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.91 (d, $J = 3.0$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.1 – 2.5 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C} =$), 2.54 (d, $J = 2.3$ Hz; 6H, NCH_3), 4.03 (dq, $J = 8.0/7.5$ Hz; 4H, OCH_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (s; CH_3 -7), 16.5 (d, $J = 6.0$ Hz; OCH_2CH_3), 18.7 (d, $J = 3.1$ Hz; 2- CH_3), 22.6 (s; CH_2 -6), 27.6 (s; CH_2 -5), 32.1 (s; CH_2 -4), 34.7 (d, $J = 12.1$ Hz; $\text{CH}_2\text{C} =$), 43.8 (s; NCH_3), 60.6 (d, $J = 5.6$ Hz; OCH_2), 135.6 (d, $J = 177.3$ Hz; =CP), 154.9 (d, $J = 36.3$ Hz; C=).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ (291.4) Ber. C 57.71 H 10.38 N 4.81 Gef. C 57.51 H 10.40 N 4.76

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N,2*-trimethyl-4-phenyl-1-buten-1-amin (25): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil Benzylbromid. Ausb. 2.3 g (71%), farblose Flüssigkeit, Ofentemp. $130^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – IR (flüssig): 1608 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (t, $J = 6.9$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.03 (d, $J = 3.1$ Hz; 3H, = CCH_3), 2.52 (d, $J = 2.7$ Hz; 6H, NCH_3), 2.6 – 2.8 (m, teilweise verdeckt; 4H, $[\text{CH}_2]_2\text{C} =$), 4.07 (dq, $J = 8.0/7.1$ Hz; 4H, OCH_2),

7.1–7.4 (m; 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.4$ (d, $J = 6.1$ Hz; q, OCH_2CH_3), 18.7 (d, $J = 3.0$ Hz; q, 2- CH_3), 34.1 (s; t, CH_2 -4), 36.5 (d, $J = 11.9$ Hz; t, $\text{CH}_2\text{C} =$), 43.7 (s; q, NCH_3), 60.6 (d, $J = 5.7$ Hz; t, OCH_2), 125.9 (s; d, C^{P}), 128.3, 128.5 (je s; d, C^{O} , C^{m}), 136.4 (d, $J = 175.7$ Hz; s, = CP), 141.7 (s; s, C^{I}), 153.2 (d, $J = 36.7$ Hz; s, $\text{C} =$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ (325.4) Ber. C 62.75 H 8.67 N 4.30 Gef. C 62.76 H 8.71 N 4.25

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1-octen-1-amin (26): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil 1-Brompentan. Ausb. 2.2 g (72%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 99–104°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1615 cm^{-1} ($\text{C} = \text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.91$ (t, breit; 3H, CH_3 -8), 1.1–1.4 (m, verdeckt; 8H, $[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$), 1.36 (t, $J = 7.4$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.98 (d, $J = 2.9$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.1–2.5 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C} =$), 2.59 (d, $J = 2.7$ Hz; 6H, NCH_3), 4.10 (dq, $J = 8/7$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (s; CH_3 -8), 16.5 (d, $J = 6.2$ Hz; OCH_2CH_3), 18.7 (d, $J = 2.7$ Hz; 2- CH_3), 22.7 (s; $-\text{CH}_2-$), 27.8 (d, $J = 1.2$ Hz; $-\text{CH}_2-$), 29.6, 31.8 (je s; $-\text{CH}_2-$), 34.8 (d, $J = 12.2$ Hz; CH_2 -3), 43.8 (s; NCH_3), 60.7 (d, $J = 5.8$ Hz; OCH_2), 135.4 (d, $J = 177.5$ Hz; = CP), 155.0 (d, $J = 36.8$ Hz; $\text{C} =$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ (305.4) Ber. C 58.99 H 10.56 N 4.59 Gef. C 58.80 H 10.41 N 4.51

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1-nonen-1-amin (27): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil 1-Bromhexan. Ausb. 2.55 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 108–111°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1612 cm^{-1} ($\text{C} = \text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, breit; 3H, CH_3 -9), 1.1–1.5 (m; 10H, $[\text{CH}_2]_5$); 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.97 (d, $J = 3.2$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.1–2.3 (m; 2H, CH_2 -3), 2.57 (d, $J = 2.8$ Hz; 6H, NCH_3), 4.08 (dq, $J = 8.0/7.1$; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (s; CH_3 -9), 16.5 (d, $J = 6.3$ Hz; OCH_2CH_3), 18.7 (d, $J = 2.6$ Hz; 2- CH_3), 22.7, 27.9, 29.3, 29.9, 31.9 (je s; $[\text{CH}_2]_5$), 34.8 (d, $J = 12.2$ Hz; CH_2 -3), 43.9 (s; NCH_3), 60.7 (d, $J = 5.8$ Hz; OCH_2), 135.6 (d, $J = 177.2$ Hz; = CP), 154.9 (d, $J = 36.6$ Hz; $\text{C} =$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$ (319.4) Ber. C 60.16 H 10.73 N 4.39 Gef. C 60.42 H 10.67 N 4.44

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1-undecen-1-amin (28): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil 1-Bromoctan. Ausb. 2.7 g (78%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 130–134°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1613 cm^{-1} ($\text{C} = \text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, breit; 3H, CH_3 -11), 1.1–1.6 (m; 14H, $[\text{CH}_2]_7$); 1.35 (t, $J = 7.2$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.94 (d, $J = 2.9$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.2–2.5 (m; 2H, CH_2 -3), 2.59 (d, $J = 2.9$ Hz; 6H, NCH_3), 4.10 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (s; CH_3 -11), 16.5 (d, $J = 6.0$ Hz; OCH_2CH_3), 18.6 (d, $J = 3.3$ Hz; 2- CH_3), 22.8, 27.9, 29.4, 29.6, 29.9, 32.0 (je s; $[\text{CH}_2]_7$), 34.7 (d, $J = 12.2$ Hz; CH_2 -3), 43.8 (s; NCH_3), 60.6 (d, $J = 5.6$ Hz; OCH_2), 135.6 (d, $J = 177.0$ Hz; = CP), 154.8 (d, $J = 36.4$ Hz; $\text{C} =$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{P}$ (347.5) Ber. C 62.22 H 11.02 N 4.03 Gef. C 61.96 H 11.01 N 3.98

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1,5-hexadien-1-amin (29): Darstellung aus 3.53 g (15 mmol) **10** analog AAV, Elektrophil 3-Brom-1-propen. Ausb. 3.7 g (90%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 81–85°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1638 ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH}$), 1607 cm^{-1} ($\text{PC} = \text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.93 (d, $J = 2.8$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.0–2.5 (m; 4H, $[\text{CH}_2]_2\text{C} =$), 2.55 (d, $J = 2.8$ Hz; 6H, NCH_3), 4.02 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2), 4.8–5.1 (m; 2H, $\text{H}_2\text{C} =$), 5.6–6.0 (m; 1H, = CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.5$ (d, $J = 6.3$ Hz; q, OCH_2CH_3), 18.7 (d, $J = 3.0$ Hz; q, 2- CH_3), 32.1 (s; t, CH_2 -4), 34.1 (d, $J = 12.2$ Hz; t, CH_2 -3), 43.8 (s; q, NCH_3), 60.7 (d, $J = 5.8$ Hz; t, OCH_2), 114.7 (s; t, $\text{H}_2\text{C} =$), 136.2 (d, $J = 176.1$ Hz; s, = CP), 138.3 (s; d, = CH), 153.7 (d, $J = 37.0$ Hz; s, $\text{C} = \text{CP}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$ (275.3) Ber. C 56.71 H 9.52 N 5.08 Gef. C 56.74 H 9.60 N 4.91

(*E*)-6-Chlor-1-(diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1-hexen-1-amin (30): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil 1-Brom-3-chlorpropan. Ausb. 2.2 g (71%). – IR (flüssig): 1609 cm^{-1}

(C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.32$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.4–1.8 (m; 4H, CH_2 -4, -5), 1.94 (d, $J = 3.2$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.37 (dt, $J = 2/8.0$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.54 (d, $J = 2.9$ Hz; 6H, NCH_3), 3.56 (t, $J = 6.0$ Hz; 2H, CH_2Cl), 4.01 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.5$ (d, $J = 6.0$ Hz; q, OCH_2CH_3), 18.6 (d, $J = 2.9$ Hz; q, 2- CH_3), 24.9, 32.6 (je s; t, CH_2 -4, -5), 33.7 (d, $J = 12.0$ Hz; t, CH_2 -3), 43.9 (s; q, NCH_3), 44.6 (s; t, CH_2Cl), 60.8 (d, $J = 5.6$ Hz; t, OCH_2), 136.1 (d, $J = 177.4$ Hz; s, =CP), 153.7 (d, $J = 36.2$ Hz; s, C=).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{ClNO}_3\text{P}$ (311.8) Ber. C 50.08 H 8.73 N 4.49 Gef. C 49.61 H 8.75 N 4.38

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-1-hexen-5-in-1-amin (**31**): Darstellung aus 3.53 g (15 mmol) **10** analog AAV, Elektrophil 3-Brom-1-propin. Ausb. 3.5 g (85%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 91–95 °C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 3295 ($\equiv\text{CH}$), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1609 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.31$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.8–2.7 (m; 5H, $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_2$), 1.97 (d, $J = 3.1$ Hz; 3H, 2- CH_3), 2.55 (d, $J = 2.4$ Hz; 6H, NCH_3), 4.01 (dq, $J = 8.0/7.0$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.5$ (d, $J = 6.1$ Hz; OCH_2CH_3), 17.0 (d, $J = 1.6$ Hz; $\equiv\text{CCH}_2$), 18.7 (d, $J = 3.3$ Hz; 2- CH_3), 33.4 (d, $J = 12.1$ Hz; CH_2 -3), 43.8 (s; NCH_3), 60.7 (d, $J = 5.7$ Hz; OCH_2), 69.1 (s; $\text{HC}\equiv$), 83.6 (s; $\equiv\text{C}$), 137.3 (d, $J = 175.4$ Hz; =CP), 152.1 (d, $J = 36.9$ Hz; C=).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (273.3) Ber. C 57.13 H 8.85 N 5.13 Gef. C 57.13 H 8.87 N 5.16

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2,4-tetramethyl-1-penten-1-amin (**32**): Darstellung aus **10** gemäß AAV, Elektrophil 2-Iodpropan. Ausb. 1.8 g (65%), bei Verwendung von 2-Brompropan 28% Ausbeute. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 79–80 °C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1608 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (d, $J = 6.5$ Hz; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (t, $J = 7.4$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 1.7–2.1 (m; 1H, CH), 1.94 (d, $J = 3.1$ Hz; 3H; 2- CH_3), 2.26 (dd, $J = 6.5/2.3$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.55 (d, $J = 3.0$ Hz; 6H, NCH_3), 4.06 (dq, $J = 8/7$ Hz; 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.5$ (d, $J = 6.0$ Hz; OCH_2CH_3), 18.6 (d, $J = 3.3$ Hz; 2- CH_3), 22.7 (s; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 (s; CH), 43.3 (d, $J = 12.3$ Hz; CH_2 -3), 43.6 (s; NCH_3), 60.5 (d, $J = 5.5$ Hz; OCH_2), 136.6 (d, $J = 175.2$ Hz; =CP), 153.5 (d, $J = 36.5$ Hz; C=).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ (277.3) Ber. C 56.30 H 10.18 N 5.05 Gef. C 55.90 H 10.30 N 4.98

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1-buten-1-amin (**33**): Darstellung aus 1.85 g (8.4 mmol) **8** im Eintopfverfahren durch Deprotonierung/Silylierung mit Trimethylchlorosilan und Deprotonierung/Alkylierung mit Iodmethan, Bedingungen analog AAV. Ausb. 2.45 g (95%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 84–89 °C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1612 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.01$ (s; 9H, SiCH_3), 1.05 (d, $J = 7.5$ Hz; 3H, CH_3 -4), 1.29 (t, $J = 6.9$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.30 (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 2.1–2.3 (m; 1H, $\text{CHC}=\text{C}$), 2.47 (d, $J = 2.3$ Hz; 6H, NCH_3), 3.8–4.2 (m; 4H, OCH_2), 5.89 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.0/3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz; 1H, CH=). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.2$ (s; SiCH_3), 14.3 (s, CH_3 -4), 16.5 (d, $J = 6.2$ Hz; OCH_2CH_3), 23.3 (d, $J = 13.6$ Hz; CH-3), 44.1 (s; NCH_3), 61.1 (d, $J = 5.8$ Hz; OCH_2), 137.0 (d, $J = 181.0$ Hz; =CP), 146.3 (d, $J = 32.0$ Hz; C=).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{PSi}$ (307.4) Ber. C 50.79 H 9.84 N 4.56 Gef. C 50.15 H 9.73 N 4.56

(*E*)-4-(Diethoxyphosphoryl)-4-(dimethylamino)-1-phenyl-3-buten-1-ol (**34**): Darstellung aus **8** gemäß AAV, Elektrophil Benzaldehyd. Nach der Aufarbeitung fallen 2.7 g Rohprodukt an. **34** zersetzt sich bei der Destillation. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.20$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3), 2.3–2.9 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.43 (d, $J = 2$ Hz; 6H, NCH_3), 3.5–4.2 (m; 4H, OCH_2), 4.62 (t, $J = 7$ Hz; 1H, CH_2CHOH), 5.03 (s, breit; 1H, OH), 6.20 (dt, $J = 13/7$ Hz; 1H, CH=), 7.0–7.4 (m; 5H, Aromaten-H).

(*E*)-4-(Diethoxyphosphoryl)-4-(dimethylamino)-3-methyl-1-phenyl-3-buten-1-ol (**35**): Darstellung aus **10** gemäß AAV unter Zusatz von 5 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid. Nach der Aufarbeitung fällt ein Gemisch an, das neben **35** noch weitere Substanzen enthält. – $^1\text{H-NMR}$

(CCl₄): δ = 1.23 (t, J = 7 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.88 (d, J = 3 Hz; 3H, 3-CH₃), 2.45 (d, J = 2.5 Hz; 6H, NCH₃), 2.62 (d, J = 7 Hz; 2H, CH₂C=), 3.6–4.2 (m; 4H, OCH₂), 4.72 (t, J = 7 Hz; 1H, OCH), 5.00 (s, breit; 1H, OH), 7.0–7.3 (m; 5H, Aromaten-H).

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,2-trimethyl-4-phenyl-1,3-butadien-1-amin (36): Bei der Destillation des Rohprodukts von 35 erhält man ein Gemisch (1.3 g, farblose Flüssigkeit, Sdp. 135°C/0.005 Torr) von 36 und 10. Ausb. an 36 (¹H-NMR-spektroskopisch) 36%. Durch mehrfache Destillation wird reines 36 erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (t, J = 7.0 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 2.22 (d, J = 2.8 Hz; 3H, 2-CH₃), 2.66 (d, J = 2.8 Hz; 6H, NCH₃), 4.08 (dq, J = 8/7 Hz; 4H, OCH₂), 6.79 (dd, J = 16.4/2.0 Hz; 1H, C=CH), 7.1–7.6 (m; 5H, Aromaten-H), 7.70 (dd, J = 16.4/2.5–3.0 Hz; 1H, C=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.9 (s; 2-CH₃), 16.5 (d, J = 6.1 Hz; OCH₂CH₃), 44.1 (s; NCH₃), 61.0 (d, J = 5.5 Hz; OCH₂), 127.0, 128.1, 128.7, 132.1 (je s; Aromaten-C), 137.6 (d, J = 2.2 Hz; CH-4), 138.8 (d, J = 181.5 Hz; =CP), 145.5 (d, J = 37.3 Hz; C=CP), das Signal für C-3 ist nicht eindeutig, vielleicht 125.9 (d, J = 15.2 Hz).

C₁₇H₂₆NO₃P (323.4) Ber. C 63.14 H 8.10 N 4.33 Gef. C 62.74 H 8.17 N 4.11

(*E*)-6-(Diethoxyphosphoryl)-6-(dimethylamino)-2,5-dimethyl-5-hexen-2-ol (37): Darstellung aus 10 gemäß AAV, Elektrophil 2,2-Dimethyloxiran. Ausb. 0.80 g (26%), farblose Flüssigkeit, Ofentemp. 120°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 3420 (OH), 1613 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (s; 6H, C(CH₃)₂), 1.36 (t, J = 7.1 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.5–1.7 (m; 2H, CH₂-3), 1.90 (d, J = 2.9 Hz; 3H, 5-CH₃), 2.55 (d, J = 2.6 Hz; 6H, NCH₃), 3.83 (breit; 1H, OH), 4.09 (dq, J = 8/7 Hz; 4H, OCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.5 (d, J = 6.0 Hz; q, OCH₂CH₃), 19.4 (d, J = 14.1 Hz; q, 5-CH₃), 29.4 (s; q und t, C(CH₃)₂ und CH₂-3), 42.2 (s; t, CH₂-4), 43.1 (s; q, NCH₃), 61.1 (d, J = 6.0 Hz; OCH₂), 70.1 (s; s, COH), 134.5 (d, J = 185.7 Hz; s, =CP), 155.4 (d, J = 40.0 Hz; s, C=).

C₁₄H₃₀NO₄P (307.4) Ber. C 54.71 H 9.84 N 4.56 Gef. C 54.25 H 9.67 N 4.53

(*E*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-dimethyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]-1-buten-1-amin (18-E): Darstellung aus 1.99 g (8.0 mmol) 19 analog AAV, Elektrophil Trimethylchlorsilan. Ausb. 1.85 g (72%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 85–86°C/0.005 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.07 (s; 9H, SiCH₃), 1.04 (t, J = 7.3 Hz; 3H, CH₃-4), 1.32 (t, J = 7.2 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.95 (d, J = 1.9 Hz; 2H, SiCH₂), 2.40 (dq, J = 1.9/7.5 Hz; 2H, CH₂C=), 2.53 (d, J = 2.9 Hz; 6H, NCH₃), 4.08 (dq, J = 8/7 Hz; 4H, OCH₂), ein Signal bei 2.80 ppm kann nicht zugeordnet werden. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.2 (s; SiCH₃), 13.3 (d, J = 1.5 Hz; CH₃-4), 16.5 (d, J = 6.3 Hz; OCH₂CH₃), 23.8 (d, J = 12.1 Hz; SiCH₂), 27.1 (d, J = 3.6 Hz; CH₂-3), 43.6 (s; NCH₃), 60.5 (d, J = 5.8 Hz; OCH₂), 131.6 (d, J = 179.9 Hz; =CP), 159.7 (d, J = 39.8 Hz; C=).

C₁₄H₃₂NO₃PSi (321.5) Ber. C 52.31 H 10.03 N 4.36 Gef. C 52.10 H 9.91 N 4.25

1-(Diethoxyphosphoryl)-2-ethyl-*N,N*-dimethyl-1-buten-1-amin (38): Darstellung aus 1.23 g (4.9 mmol) 19 analog AAV, Elektrophil Iodmethan. Ausb. 0.90 g (70%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 75°C/0.005 Torr. – IR (flüssig): 1607 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.04 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.35 (t, J = 7.2 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 2.36 (dq, J = 1.9/7.5 Hz; 2H, CH₂C=), 2.46 (dq, J = 2.0/7.5 Hz; 2H, CH₂C=), 2.63 (d, J = 2.9 Hz; 6H, NCH₃), 4.11 (dq, J = 7.0/8 Hz; 4H, OCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.0 (d, J = 4.5 Hz; CH₂CH₃), 13.0 (s; CH₂CH₃), 16.5 (d, J = 6.1 Hz; OCH₂CH₃), 24.4 (d, J = 4.4 Hz; CH₂C=), 24.6 (d, J = 11.8 Hz; CH₂C=), 43.8 (s; NCH₃), 60.6 (d, J = 6.0 Hz; OCH₂), 134.6 (d, J = 178.1 Hz; =CP), 161.7 (d, J = 36.7 Hz; C=).

C₁₂H₂₆NO₃P (263.3) Ber. C 54.74 H 9.95 N 5.32 Gef. C 54.72 H 9.97 N 5.25

(*E* + *Z*)-1-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*,3-trimethyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]-1-buten-1-amin (39): Darstellung aus 10 im Eintopfverfahren durch Deprotonierung/Alkylierung mit Iodmethan, Deprotonierung/Silylierung mit Trimethylchlorsilan und Deprotonierung/Alkylierung mit

Iodmethan, Bedingungen analog AAV. Ausb. 2.25 g (67%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 82–86°C/0.008 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.07, 0.13$ (je s; SiCH_3), 0.97, 1.06 (je d, $J = 7.0$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (t, $J = 7.5$ Hz; OCH_2CH_3), 1.64, 2.07 (je d, $J = 2.0$ bzw. 2.8 Hz; SiCH_2), 2.52, 2.55 (je d, $J = 3.0$ bzw. 2.6 Hz; NCH_3), 3.17, 3.49 (je sept. $J = 7$ Hz; CH), 3.9–4.3 (m; OCH_2), die Lage des Methinsignals der Isopropylgruppe wurde durch Entkoppelungsversuche gesichert. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.3$ (s; SiCH_3), 16.6 (d, $J = 5.9$ Hz; OCH_2CH_3), 21.2 (s; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 (d, $J = 2.5$ Hz; SiCH_2 , Z), 32.4 (d, $J = 12.9$ Hz; SiCH_2 , E) 43.1, 44.3 (je s; NCH_3), 60.4 (d, $J = 5.8$ Hz; OCH_2), 131.5 (d, $J = 182.0$ Hz; = CP), 163.1 (d, $J = 39.6$ Hz; C=), 164.3 (d, $J = 37.3$ Hz; C=).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{PSi}$ (335.5) Ber. C 53.70 H 10.21 N 4.18 Gef. C 53.95 H 10.20 N 4.21

(E + Z)-1-(Diethoxyphosphoryl)-2-ethyl-N,N-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1-buten-1-amin (40):

Darstellung aus **10** im Eintopfverfahren durch Deprotonierung/Silylierung mit Trimethylchlorosilan, Deprotonierung/Alkylierung mit Iodmethan und Deprotonierung/Alkylierung mit Iodmethan, Bedingungen analog AAV. Ausb. 2.7 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 81–84°C/0.008 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.04$ (s; SiCH_3), 1.06, 1.08 (je t, $J = 7.5$ Hz; CH_2CH_3), 1.13 (d, $J = 7.0$ Hz; CH_3 -4), 1.34, 1.35 (je t, $J = 7.3$ Hz; OCH_2CH_3), 1.5–2.2 (m; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.54, 2.57 (je d, $J = 2.0$ bzw. 2.3 Hz; NCH_3), 2.7–3.1 (m; SiCH), 3.9–4.3 (m; OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.0, -1.7$ (je s; SiCH_3), die Signale bei 13.2 (d, $J = 1.1$ Hz), 14.0 (s), 14.4 (d, $J = 2.6$ Hz), 15.1 (d, $J = 1.8$ Hz) werden CH_3 -4 und CH_2CH_3 zugeordnet, 16.6 (d, $J = 6.0$ Hz; OCH_2CH_3), 24.9, 25.1 (je d, $J = 3.3$ bzw. 12.2 Hz; CH_2CH_3), 27.8, 28.8 (je d, $J = 3.3$ bzw. 12.0 Hz; SiCH), 44.1 (s; NCH_3), 60.5 (d, $J = 6.1$ Hz; OCH_2), 133.1, 133.2 (je d, $J = 178.0$ bzw. 180.6 Hz; = CP), 164.3, 165.0 (je d, $J = 38.2$ bzw. 38.1 Hz; C=).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{PSi}$ (335.5) Ber. C 53.70 H 10.21 N 4.18 Gef. C 53.95 H 10.20 N 4.21

Verseifung von in 2-Stellung monosubstituierten 1-Phosphorylenaminen: Die Lösung des Rohprodukts (3.8 g) des aus 3.3 g (15 mmol) **8** und 1-Iodpentan analog AAV hergestellten 1-Phosphorylenamins in 20 ml konz. Salzsäure wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 60 ml Wasser verdünnt, dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert. Ausb. 1.1 g (51%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 125°C/15 Torr. Die entstandene Octansäure⁴⁷⁾ wird $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch identifiziert.

Verseifung von **26**: Die Lösung von 1.77 g (5.8 mmol) **26** in 10 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird 11.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 20 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 50 ml Ether und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert. Ausb. 0.55 g (60%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 132°C/15 Torr. Die entstandene 2-Methyloctansäure⁴⁸⁾ wird $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch identifiziert.

¹⁾ IX. Mitteil.: H. Ahlbrecht und H. Simon, Synthesis **1983**, 61.

²⁾ Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1978 in Berlin.

³⁾ W. Farnung, Dissertation, Univ. Gießen 1979.

⁴⁾ a) H. Ahlbrecht, Chimia **31**, 391 (1977). – ^{4b)} J. F. Biellmann und J.-B. Ducep, Org. React. **27**, 1 (1982). – ^{4c)} N. H. Werstiuk, Tetrahedron **39**, 205 (1983).

⁵⁾ F. E. Ziegler und C. C. Tam, J. Org. Chem. **44**, 3428 (1979); Tetrahedron Lett. **1979**, 4717; F. E. Ziegler, U. R. Chakraborty und R. T. Wester, ebenda **1982**, 3237; L. Colombo, C. Genari, M. Santandrea, E. Narisano und C. Scolastico, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1980**, 136.

⁶⁾ D. Seyferth, G. J. Murphy und R. A. Woodruff, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5011 (1974); D. Seyferth, G. J. Murphy und B. Mauzé, ebenda **99**, 5317 (1977).

⁷⁾ T. Hiyama, M. Shinoda, M. Tsukanaka und H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1010 (1980).

⁸⁾ D. Seyferth, R. M. Simon, D. J. Sepelak und H. A. Klein, J. Org. Chem. **45**, 2273 (1980).

⁹⁾ D. Seyferth, R. E. Mammarella und H. A. Klein, J. Organomet. Chem. **194**, 1 (1980).

- 10) R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 333 (1976).
- 11) U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller, *Synthesis* **1976**, 416; *Chem. Ber.* **113**, 3783 (1980); S. Hünig und M. Öller, ebenda **114**, 959 (1981); U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, ebenda **115**, 261 (1982).
- 12) R. M. Jacobson und G. P. Lahm, *J. Org. Chem.* **44**, 462 (1979); R. M. Jacobson, G. P. Lahm und J. W. Clader, ebenda **45**, 395 (1980).
- 13) D. A. Evans, J. M. Takacs und K. M. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 371 (1979).
- 14) T. Hata, M. Nakajima und M. Sekine, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2047; M. Sekine, M. Nakajima, A. Kume, A. Hashizume und T. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 224 (1982).
- 15) M. Maleki, J. A. Miller und O. W. Lever jr., *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3789.
- 16) G. Sturtz, B. Corbel und J.-P. Paugam, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 47.
- 17) H. Ahlbrecht und C. Vonderheid, *Synthesis* **1975**, 512.
- 18) B. Lesur, J. Toye, M. Chantrenne und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2835.
- 19) D. S. Grierson, M. Harris und H.-P. Husson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1064 (1980).
- 20) B. Costisella und H. Gross, *Tetrahedron* **38**, 139 (1982).
- 21) ^{21a)} K. Takahashi, A. Houma, K. Ogura und H. Iida, *Chem. Lett.* **1982**, 1263. – ^{21b)} H. Dörlinger, Dissertation, Univ. Gießen, in Vorbereitung.
- 22) R. M. Jacobson und J. W. Clader, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1205.
- 23) Kürzlich wurde die Deprotonierung von 1-Phosphorylenaminen auch von anderer Seite erwähnt: Lit.²⁰⁾, Fußnote 15; H. Groß und I. Keitel, *Z. Chem.* **22**, 117 (1982), s. auch K. Akiba, T. Kasai und M. Wada, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1709.
- 24) H. Groß und B. Costisella, *Angew. Chem.* **80**, 364 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 391 (1968); B. Costisella, I. Keitel und H. Gross, *Tetrahedron* **37**, 1227 (1981).
- 25) N. Schindler und W. Plöger, *Chem. Ber.* **104**, 2021 (1971).
- 26) M. Fukuda, K. Kan, Y. Okamoto und H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2103 (1975).
- 27) H. Ahlbrecht und W. Farnung, *Synthesis* **1977**, 336.
- 28) J. GeEVERS, G. W. Visser und D. N. Reinhoudt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 251 (1979).
- 29) F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **91**, 650 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 615 (1979).
- 30) L. Ghosez, B. Haeveaux und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **81**, 468 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 454 (1969).
- 31) D. Gloyna, H. Köppel und H. G. Henning, *J. Prakt. Chem.* **316**, 832 (1974).
- 32) Die Bezeichnungen „exo“ und „endo“ beziehen sich immer auf das Stickstoffatom.
- 33) H. W. Gschwend und H. R. Rodriguez, *Org. React.* **26**, 1 (1979).
- 34) K. Zimmermann, Dissertation, Univ. Gießen 1983.
- 35) P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **14**, 175 (1981).
- 36) T. Bottin-Sirzalko, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet und M. P. Simonnin, *J. Org. Chem.* **43**, 4346 (1978).
- 37) G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle und F. Schloss, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4745 (1979); D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen und K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **91**, 844 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 784 (1979).
- 38) R. J. P. Corriu, J. Masse und D. Samate, *J. Organomet. Chem.* **93**, 71 (1975).
- 39) M. Rens und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3765.
- 40) P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **38**, 1975 (1982).
- 41) Die Inkremente für die Phosphorylgruppe wurden berechnet durch Subtraktion der Verschiebung der Ethylen-C-Atome (122.8 ppm) von den Verschiebungen für C-1 (127.9 ppm) und C-2 (134.9 ppm)⁴²⁾ von Diethylvinylphosphonat.
- 42) W. Althoff, M. Fild, H.-P. Rieck und R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111**, 1845 (1978).
- 43) Die Inkremente wurden analog wie unter ⁴¹⁾ berechnet, allerdings unter Zugrundelegung der Verschiebungen von 2-(Dimethylamino)propen (C-1 150.6, C-2 83.4 ppm)⁴⁴⁾, wobei diese Werte für C-1 um -11.0 und für C-2 um +7.1 ppm korrigiert wurden⁴⁵⁾.
- 44) H. Ahlbrecht und W. Raab, *Synthesis* **1980**, 320.
- 45) J. B. Stothers, *Organic Chemistry, Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Bd. 24, S. 75, Academic Press, New York and London 1972.
- 46) U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/1, S. 22, Thieme, Stuttgart 1970.
- 47) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. II, S. 347.
- 48) Lit.⁴⁷⁾, S. 354.