

Asymmetrische Synthese chiraler Phosphorverbindungen durch destruktiv-selektive Oxidation von P(III)-Verbindungen mittels chiraler Oxaziridine

Uwe Verfürth und Ivar Ugi*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Received January 4, 1991

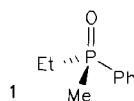
Key Words: Stereoselectivity, destructive / Phosphite oxidation / Oxaziridines, chiral

Asymmetric Synthesis of Chiral Phosphorus Compounds by Destructive-Selective Oxidation of P(III) Compounds by Means of Chiral Oxaziridines

From camphor and fenchone chiral *N*-sulfonyloxaziridines (e.g. **7**, **13**) are available that are well-suited for the destructive-stereoselective oxidation of P(III) compounds **16**. Optimum

reagents and reaction conditions for this oxidation are determined by a systematic study. Chiral P(III) and P(V) compounds can thus be prepared from racemic P(III) derivatives.

Verbindungen, die ein „asymmetrisches P-Atom“ enthalten, d. h. Verbindungen mit drei- bis fünffach-koordinierten Chiralitätszentren, deren Zentralatom ein P-Atom ist, wollen wir der Kürze halber „P-chiral“ nennen. Meisenheimer und Lichtenstadt¹⁾ stellten mit **1** die erste P-chirale Verbindung dar.



In den letzten Jahrzehnten wurden diverse Methoden zur Synthese P-chiraler Verbindungen ausgearbeitet²⁾, mittels derer zahlreiche solche Verbindungen erhalten wurden. Es gibt aber bisher noch keine allgemein anwendbare Verfahren zur bequemen Darstellung dieser Stoffe.

Chirale und isotopchirale Phosphorsäure- und Thio-phosphorsäure-Derivate spielen bei der Aufklärung von Stoffwechselfvorgängen und Reaktionsmechanismen eine große Rolle. An der Entwicklung von Methoden zur Gewinnung der obengenannten P-chiralen Verbindungen besteht somit nach wie vor erhebliches Interesse.

Unter den noch nicht genutzten denkbaren präparativen Wegen zu P-chiralen Verbindungen erscheint die destruktiv-selektive³⁾ Oxidation racemischer P(III)-Verbindungen **2** besonders attraktiv, da sie den Zugang zu sowohl den tri- als

auch den tetra- und pentakoordinierten P-chiralen Verbindungen ermöglichen. Solche destruktiv-selektiven Verfahren zur Gewinnung P-chiraler Substanzen sind definitionsgemäß asymmetrische Synthesen⁴⁾.

Bei destruktiv-selektiven Reaktionen konkurrieren zwei (oder mehr) Edukte, E_A und E_B , um einen im Unterschub befindlichen Reaktionspartner R.

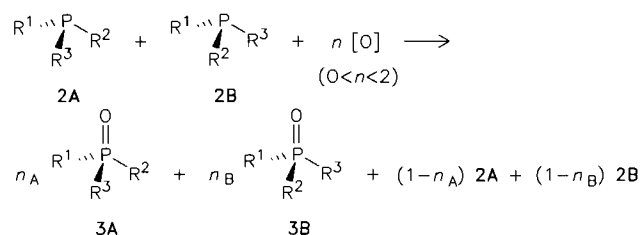


Falls sich die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten k_A und k_B der Bildung der Produkte P_A und P_B unterscheiden, verändert sich das Mengenverhältnis der Edukte im Laufe der Reaktion, d. h. aus $k_A:k_B \neq 1$ folgt $[E_A]_t:[E_B]_t \neq [E_A]_0:[E_B]_0$. Die kinetische Racemat-Spaltung⁵⁾ ist ein Spezialfall der destruktiven Selektivität, deren eindrucksvollstes Beispiel die Sharpless-Oxidation racemischer Allylalkohole⁶⁾ ist.

$$s = k_A : k_B = \frac{\ln([13A]_t : [13A]_0)}{\ln([13B]_t : [13B]_0)} \quad (1)$$

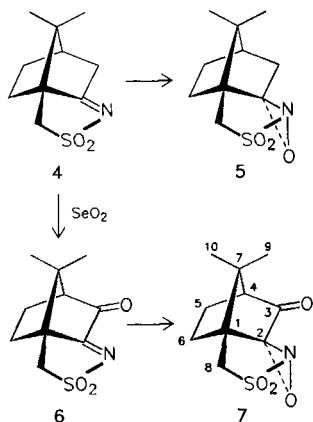
Die Chemie der Oxaziridine wurde von Krim, Horner und Jürgens sowie Emmons⁷⁾ erschlossen. Hata und Watanabe⁸⁾ zeigten, daß Oxaziridine mit kleinen Substituenten am Stickstoff (z. B. H, Me) mit Nucleophilen Aminierungsreaktionen eingehen. Ist die Raumerfüllung des Restes relativ groß, findet der nucleophile Angriff bevorzugt am elektrophilen Sauerstoff statt. Chirale *N*-Sulfonyloxaziridine⁹⁾ sind schonende Oxidationsmittel und oxidieren Alkene¹⁰⁾, Enolate¹¹⁾, Alkylidenphosphorane¹²⁾ und Sulfide^{13–15)} enantioselectiv. Kürzlich wurde gefunden, daß *N*-Sulfonyloxaziridine sich vorzüglich als allgemein verwendbare Oxidantien von P(III)-Verbindungen¹⁶⁾ eignen.

Bei der Darstellung von Oxaziridinen durch Oxidation von Iminen entstehen im allgemeinen Gemische diastereo-



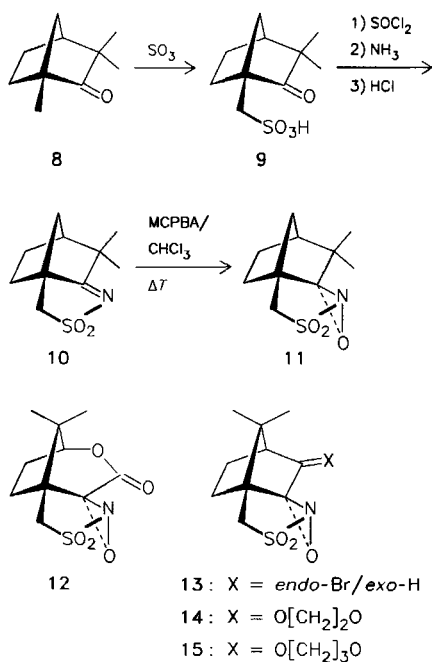
$$(n_A + n_B = n)$$

merer Oxaziridine. Mit der Synthese des konformationell relativ starren Campher-Derivates **5** erhielten Davis et al.¹⁷⁾ durch Imin-Oxidation erstmals ein stereochemisch einheitliches chirales Oxaziridin.



Davis et al.¹⁸⁾ nutzten **5** als stereoselektives Oxidans. Glahsl und Herrmann¹⁴⁾ fanden, daß **7** bei der Oxidation von Thioethern **5** an Selektivität deutlich überlegen ist.

Verfürth und Hermann¹⁹⁾ synthetisierten anschließend die chiralen *N*-Sulfonyloxaziridine **11**–**15** als Modell-Verbindungen für Untersuchungen über Struktur/Stereoselektivitäts-Beziehungen bei der Oxidation diverser organischer Verbindungen mittels chiraler *N*-Sulfonyloxaziridine. Sie studierten die Abhängigkeit der Stereoselektivität der Thioether-Oxidation von der Struktur der eingesetzten Oxaziridine²⁰⁾.



Da *N*-Sulfonyloxaziridine zu den am breitesten anwendbaren Oxidationsmitteln für P(III)-Verbindungen gehören¹⁶⁾, lag es nahe zu untersuchen, ob es möglich ist, solche Oxidationen mit chiralen *N*-Sulfonyloxaziridinen destruktiv-

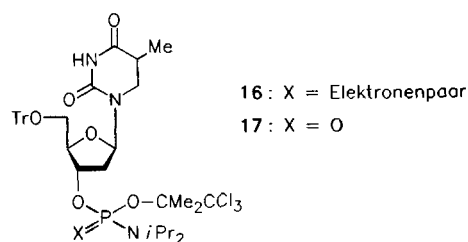
selektiv durchzuführen, um so zu P-chiralen Verbindungen zu gelangen.

Als P(III)-Modellsubstanz für die destruktiv-selektive Oxidation mittels chiraler *N*-Sulfonyloxaziridine diente ein 1:1-Gemisch der beiden Epimeren **16A** und **16B** von **16**, die sich bezüglich der P-Konfiguration unterscheiden.

Die aus **16A** und **16B** durch Oxidation entstehenden Epimeren-Gemische der Phosphorsäure-Derivate **17A** und **17B** wurden mittels ³¹P-NMR analysiert. Die chemischen Verschiebungen von **16A** (δ_P = 142.2), **16B** (δ_P = 141.6), **17A** (δ_P = 2.7) und **17B** (δ_P = 2.2) unterscheiden sich hinreichend. Unter der Annahme, daß die Oxidation irreversibel ist und die Edukte **16** wie auch die Produkte **17** nicht epimerisieren, läßt sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten nach

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{\ln([16A]_t / [16A]_0)}{\ln([16B]_t / [16B]_0)} \quad (2)$$

aus den gemessenen Anfangskonzentrationen [16A]₀ und [16B]₀ und Endkonzentrationen [16A]_t und [16B]_t der Edukte **16A** und **16B** errechnen³⁾.



Tab. 1. Oxidation von P^{III}-Amidit **16** mittels Camphersulfonyloxaziridin **7**

| Versuch | Temp. [°C] | Lösungsmittel | Umsatz ^{a)} (%) | s (%) | deP ^{III} (%) | deP ^V (%) |
|---------|------------|---------------------------------|--------------------------|-------|------------------------|----------------------|
| 1 | -20 | CCl ₄ | 26 | 1.60 | 8 | 36 |
| 2 | -20 | CCl ₄ | 32 | 1.70 | 10 | 40 |
| 3 | -20 | CCl ₄ | 42 | 1.75 | 19 | 39 |
| 4 | -20 | CCl ₄ | 45 | 1.80 | 22 | 41 |
| 5 | -20 | CCl ₄ | 50 | 1.70 | 20 | 40 |
| 6 | -20 | CCl ₄ | 50 | 1.80 | 21 | 38 |
| 7 | -20 | CCl ₄ ^{b)} | 58 | 1.60 | 20 | 41 |
| 8 | -40 | CCl ₄ | 90 | 1.30 | 30 | 12 |
| 9 | -40 | Toluol | 42 | 1.75 | 16 | 24 |
| 10 | -40 | Toluol | 50 | 1.80 | 20 | 26 |
| 11 | -40 | Toluol | 51 | 1.70 | 18 | 24 |
| 12 | -40 | Toluol | 60 | 1.80 | 28 | 33 |
| 13 | 0 | Et ₂ O ^{b)} | 75 | 1.25 | 10 | 22 |
| 14 | -10 | Et ₂ O | 90 | 1.30 | 32 | 8 |
| 15 | -10 | Et ₂ O | 80 | 1.40 | 33 | 10 |
| 16 | -40 | Et ₂ O | 47 | 1.90 | 23 | 31 |
| 17 | -40 | Et ₂ O | 65 | 1.90 | 32 | 23 |
| 18 | -47 | Et ₂ O | 12 | 2.00 | 4 | 48 |
| 19 | -47 | Et ₂ O | 20 | 1.95 | 8 | 41 |
| 20 | -47 | Et ₂ O | 35 | 2.00 | 14 | 28 |
| 21 | -47 | Et ₂ O | 44 | 2.00 | 21 | 26 |
| 22 | -47 | Et ₂ O | 65 | 2.00 | 35 | 23 |
| 23 | -47 | Et ₂ O | 83 | 2.00 | 40 | 8 |
| 24 | -60 | Et ₂ O | 60 | 2.10 | 34 | 21 |

a) ³¹P-NMR-spektroskopisch ermittelt. — b) Zugabe äquimolarer Mengen Ti(OiPr)₄.

Die in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse lassen erkennen, daß die Diastereoselektivität der genannten Reaktionen mit abnehmender Temperatur zunimmt.

Die Abhängigkeit des Diastereomeren-Überschusses *de* vom Umsatz bei *s* = 2 wird durch Abb. 1 illustriert, die sowohl eigene Daten als auch Daten über die Sharpless-Oxidation eines racemischen Allylkohols⁶⁾ enthält.

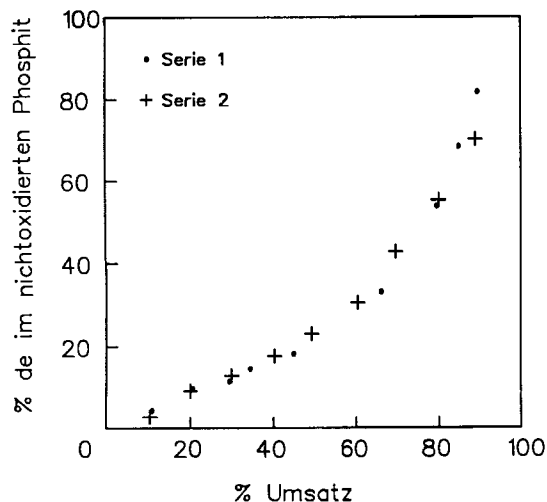


Abb. 1. Serie 1: Destruktive Oxidation von Amidit **16** mit Oxaziridin **7** (-47°C ; Et_2O); Selektivitätsfaktor *s* = 2. — Serie 2: Sharpless-Epoxidierung von *sec*-Allylkoholen mit *s* = 2⁶⁾

Die Ergebnisse der destruktiv-selektiven Oxidationsversuche an **16** mit anderen Oxaziridinen (**11**, **12**, **14**, **15**) sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Oxidation des P^{III}-Amidits **16** durch die Oxaziridine **11**, **12**, **14**, **15**

| Ver-such | Oxa-ziridin | Temp. [$^{\circ}\text{C}$] | Lösungs-mittel | <i>s</i> |
|----------|-------------|------------------------------|----------------------------------|----------|
| 1 | 12 | 0 | Et_2O | 1.35 |
| 2 | 12 | 0 | $\text{Et}_2\text{O}^{\text{a)}$ | 1.80 |
| 3 | 12 | -20 | CCl_4 | 1.30 |
| 4 | 12 | -60 | Et_2O | 1.50 |
| 5 | 14 | -20 | CCl_4 | 1.70 |
| 6 | 14 | -40 | THF | 1.15 |
| 7 | 14 | -40 | Et_2O | 1.60 |
| 8 | 14 | -60 | Et_2O | 1.80 |
| 9 | 14 | -60 | $\text{Et}_2\text{O}^{\text{a)}$ | 1.90 |
| 10 | 15 | -20 | CCl_4 | 1.50 |
| 11 | 15 | -40 | Et_2O | 1.55 |
| 12 | 15 | -60 | Et_2O | 1.60 |
| 13 | 11 | 25 | Et_2O | 1.30 |
| 14 | 11 | -10 | Et_2O | 1.45 |
| 15 | 11 | -40 | Et_2O | 1.60 |

^{a)} Zugabe äquimolarer Mengen $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$.

Während Oxaziridin **15** die gleiche Selektions-Richtung²¹⁾ der Selektivität aufweist wie das Oxocampher-oxaziridin **7**, wird bei der Oxidation mit den anderen Oxaziridinen das andere Epimer von **16** rascher oxidiert. Abb. 2 illustriert das hohe Selektionsvermögen von **13** bei der Oxidation von **16**.

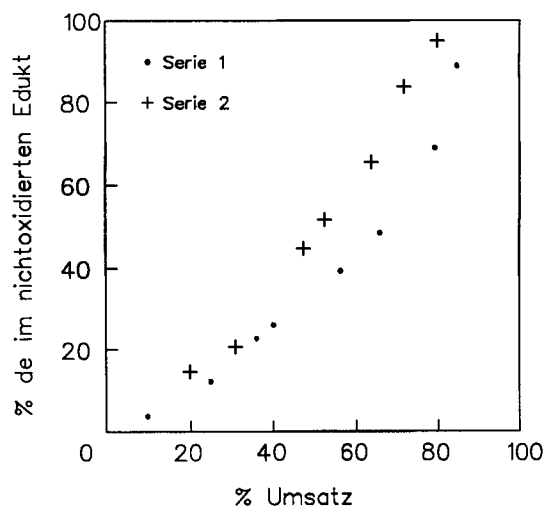


Abb. 2. Destruktiv-selektive Oxidation von **16** durch **13** bei 25°C in Chloroform (Serie 1; *s* = 2.9) und in Diethylether (Serie 2; *s* = 5.0)

Aus Vorversuchen ging hervor, daß das Oxaziridin **13** den übrigen untersuchten Oxaziridinen an Selektionsvermögen überlegen ist. Deswegen wurde es einer vergleichenden Selektivitäts-Untersuchung unterworfen, wobei nicht nur **16** als P(III)-Substrat diente, sondern auch die Phosphorigsäure-Derivate **18**–**34**.

Die Ergebnisse von Oxidationsversuchen unter variierten Reaktionsbedingungen und Strukturmerkmalen der Reak-

| Base = Thymin | | | |
|---------------|----------------|----------------|---|
| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ |
| 18 | Trt | <i>i</i> Pr | Me |
| 19 | Trt | Mor | Me |
| 20 | DMTrt | Me | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ |
| 16 | Trt | <i>i</i> Pr | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ |
| 21 | Trt | Mor | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ |

Trt = Trityl

| Base = Cytosin | | | |
|----------------|----------------|----------------|---|
| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ |
| 22 | Trt | <i>i</i> Pr | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ |

| Nr. | R ¹ | R ² |
|-----|---|----------------|
| 23 | Me | <i>i</i> Pr |
| 24 | Me | Mor |
| 25 | Et | <i>i</i> Pr |
| 26 | <i>i</i> Pr | <i>i</i> Pr |
| 27 | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ | Me |
| 28 | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ | <i>i</i> Pr |
| 29 | Ph | <i>i</i> Pr |
| 30 | Mesityl | <i>i</i> Pr |

| Nr. | R ¹ | R ² |
|-----|---|----------------|
| 31 | Me | <i>i</i> Pr |
| 32 | Et | <i>i</i> Pr |
| 33 | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ | Me |
| 34 | $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ | Et |

tanden sind in Tab. 3 enthalten, aus der man ersieht, daß Aryloxy-Gruppen in den P(III)-Verbindungen die Selektivität fördern und vor allem, daß **13** unter den getesteten Oxaziridinen mit großem Abstand das selektivste Oxidans ist.

Tab. 3. Selektivität bei der Oxidation von P(III)-Verbindungen durch Oxaziridine in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Konstitution der Reaktanden (Solvens: Et₂O, wenn nicht anders angegeben)

| Substrat | Oxaziridin | Temp. [°C] | s | ³¹ P [P(V)] δ (CDCl ₃) |
|-------------------------|------------|------------|-----------------|--|
| 16 ^{b)} | 13 | 25 | 2.9 | 2.7, 2.2 |
| 16 ^{b)} | 13 | 0 | 3.8 | 2.7, 2.2 |
| 16 ^{c)} | 13 | 0 | 2.4 | 2.7, 2.2 |
| 16 | 13 | 0 | 5.0 | 2.7, 2.2 |
| 18 ^{b)} | 13 | 0 | 2.8 | 8.9, 9.3 |
| 18 | 13 | 0 | 3.9 | 8.9, 9.3 |
| 19 | 13 | 0 | 3.5 | 8.3, 7.5 |
| 20 | 13 | 25 | 2.9 | 4.5, 4.4 |
| 21 ^{b)} | 13 | 25 | 2.5 | 1.7, 1.6 |
| 21 ^{b)} | 13 | 0 | 3.1 | 1.7, 1.6 |
| 21 | 13 | 25 | 4.0 | 1.7, 1.6 |
| 22 | 7 | -47 | 1.8 | 2.9, 2.2 |
| 22 | 14 | -40 | 1.8 | 2.9, 2.2 |
| 22 | 15 | -40 | 1.9 | 2.9, 2.2 |
| 22 | 13 | 25 | 3.6 | 2.9, 2.2 |
| 23 | 13 | 25 | 2.1 | 8.7, 7.6 |
| 23 | 7 | -47 | 1.4 | 8.7, 7.6 |
| 24 | 13 | 25 | 2.0 | 8.3, 7.5 |
| 24 | 7 | -47 | 1.4 | 8.3, 7.5 |
| 25 | 13 | 25 | 2.9 | 7.6, 6.6 |
| 26 | 13 | 25 | 2.8 | 6.4, 5.5 |
| 27 | 13 | 25 | 2.9 | 4.1, 3.0 |
| 27 ^{d)} | 13 | 0 | 2.0 | 4.1, 3.0 |
| 27 ^{b)} | 13 | 25 | 1.9 | 4.1, 3.0 |
| 28 | 13 | 25 | 3.2 | 1.8, 1.7 |
| 28 ^{b)} | 13 | 25 | 2.2 | 1.8, 1.7 |
| 28 | 13 | 0 | 3.4 | 1.8, 1.7 |
| 29 | 14 | 25 | 2.8 | 1.5, -1.5 |
| 29 | 7 | 25 | 3.9 | 1.5, -1.5 |
| 29 | 7 | 0 | 5.0 | 1.5, -1.5 |
| 29 | 13 | 25 | 4.9 | 1.5, -1.5 |
| 29 | 13 | 0 | 6.5 | 1.5, -1.5 |
| 30 | 14 | 25 | - ^{a)} | 1.8, 0.6 |
| 30 | 15 | 25 | 1.3 | 1.8, 0.6 |
| 30 | 7 | 25 | 1.3 | 1.8, 0.6 |
| 30 | 7 | 0 | 1.6 | 1.8, 0.6 |
| 30 ^{b)} | 13 | 25 | 2.5 | 1.8, 0.6 |
| 30 | 13 | 0 | 3.3 | 1.8, 0.6 |
| 31 | 13 | 25 | 2.0 | -8.4, -8.2 |
| 32 | 13 | 25 | 2.1 | -8.7, -8.8 |
| 33 | 13 | 25 | 2.3 | -6.5, -6.8 |
| 34 | 13 | 25 | 2.3 | -7.6, -8.0 |

^{a)} Keine Reaktion. — ^{b)} CHCl₃. — ^{c)} Me₂CO. — ^{d)} tBuOMe.

Grenzen der Oxidation werden mit dem sterisch anspruchsvollen Amidit **30** aufgezeigt. Oxaziridin **16** vermag diese Verbindung nicht mehr zu oxidieren, die *o,o'*-Diisopropyl-Gruppen des Phenoxy-Substituenten verhindern die Annäherung des Oxidans.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Phosphor(III)-Verbindungen und ihre Oxidation wurden unter reinem Stickstoff in getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Jeol PMX 60, JNM

FX-90 (³¹P-NMR), Bruker WP 200 und Bruker AM 360 (2D-NMR). — IR: Perkin-Elmer 157 G und 257. — MS (70 eV): Varian CH 5. — Schmp.: In offenen Kapillaren mit einem Büchi SMP-20 bestimmt.

Ausgangsverbindungen: Nach Literaturangaben wurden hergestellt: (–)-(3a*S*)-8,8-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3*H*-3a,6-methano-2,1-benzisothiazol-2,2-dioxid (Camphersulfonimid) (**4**)¹⁷, (–)-(3a*S*)-8,8-Dimethyl-5,6-dihydro-3*H*-3a,6-methano-2,1-benzisothiazol-7(4*H*)-on-2,2-dioxid (Oxocampfersulfonylimid) (**6**)¹⁴, (4a*S*,8a*R*)-9,9-Dimethyl-6,7-dihydro-4*H*-4a,7-methanooxazirino[3,2-*i*]benzisothiazol-8(5*H*)-on-3,3-dioxid (3-Oxocampfersulfonyloxaziridin) (**7**)¹⁴, (4a*S*,9a*R*)-10,10-Dimethyl-6,7-dihydro-4*H*-4a,7-methanooxazirino[3,2-*j*]oxepino[3,4-*c*]isothiazol-9(5*H*)-on-3,3-dioxid (Campherlacton-sulfonyloxaziridin) (**12**)¹⁵, (4a*S*,8*S*,8a*R*)-8-Brom-9,9-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-4*H*-4a,7-methanooxazirino[3,2-*i*]benzisothiazol-2,2-dioxid (*endo*-Bromcampfersulfonyloxaziridin) (**13**)¹⁹, (4a'*S*,8a'*R*)-9',9'-Dimethyl-5',6',7',8'-tetrahydrospiro[1,3-dioxolan[2,8']][4*H*][4a,7]-methanooxazirino[3,2-*i*][2,1]benzisothiazol-2',2'-dioxid (**14**)¹⁹ und (4a'*S*,8a'*R*)-9',9'-Dimethyl-5',6',7',8'-tetrahydrospiro[1,3-dioxan[2,8']][4*H*][4a,7]methanooxazirino-[3,2-*i*][2,1]benzisothiazol-2',2'-dioxid (**15**)¹⁹, Methyl- und Ethyl-²², Isopropyl-²³, [1-Methyl-1-(trichloromethyl)ethyl]-²⁴ und Phenylphosphorodichloridit²⁵, Methyl-diisopropylphosphoramidochloridit und Methyl-phosphoromorpholinidochloridit²³, [1-Methyl-1-(trichloromethyl)ethyl]-dialkylphosphoramidochloridite^{24,26}; die Darstellung der Thymidin- bzw. Cytidin-Derivate als Epimerengemisch **16** und **18**–**22** erfolgt nach Literaturvorschriften^{23,24,26}.

{(1*S*)-3,3-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-1-yl}methansulfonsäure [(*R*)-8-Fenchonsulfonsäure] (**9**): In Anlehnung an eine Literaturvorschrift²⁷ wird unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 40 g (0.26 mol) (*R*)-Fenchon (**8**) langsam SO₃ eingeleitet. Nach 2 h beendet man das Einleiten, läßt noch 2 h unter Eiskühlung rühren und trennt unumgesetztes Fenchon durch eine Wasserdampfdestillation ab (ca. 1.5 l Destillat). Der Rückstand wird gründlich mit heißem Benzol (10 × 100 ml) extrahiert. Die Benzolextrakte werden eingeengt, und der Rückstand wird mehrmals aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält 23.1 g (40%) **9** als farblose Kristalle, Schmp. 62–63°C (Lit.²⁷ 68°C), [α]_D²⁵ = +24.1 (c = 1, Aceton) (Lit.²⁷) [α]_D²⁵ = +24.15, c = 3.1, Aceton). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (C=O), 1370, 1170. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.8 (s, 1H, OH), 3.23, 3.54 (dd, J = 14.8 Hz, 2H, CH₂SO₂), 2.24 (m, 1H, CH), 2.22 (m, 1H, CH₂), 1.93 (m, 2H, CH₂), 1.76 (m, 2H, CH₂), 1.46 (m, 1H, CH₂), 1.06 (s, 3H, CH₃), 1.04 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 225.8 (C=O), 54.8 (CH₂SO₂), 52.1 (C_q-1), 48.3 (C_q-3), 44.9 (CH), 39.8 (C-7), 30.6, 23.9 (C-5, -6), 23.1, 21.3 (C-9, -10). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 233 (1) [M⁺ + 1], 232 (2) [M⁺], 161 (13), 152 (9) [M⁺ – SO₃H], 123 (100), 81 (72), 79 (63), 69 (66). C₁₀H₁₆O₄S (232.2) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.91 H 7.08

(1*S*)-1-(Chlorsulfonylmethyl)-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on: 10 g (40 mmol) **9** werden mit 15 ml (0.2 mol) frisch destilliertem Thionylchlorid 15 h bei Raumtemp. gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 8.7 g (87%) (Lit.²⁷ 98%), Schmp. 49–50°C (Lit.²⁷ 52°C), [α]_D²⁵ = +23 (c = 1, Aceton) (Lit.²⁷) [α]_D²⁵ = 23.5, c = 1.8, CCl₄). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm⁻¹ (C=O), 1380, 1180. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.00, 4.31 (dd, J = 14.5 Hz, 2H, CH₂SO₂), 2.31 (m, 1H, 4-H), 2.28 (m, 1H, CH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂), 1.83 (m, 2H, CH₂), 1.52 (m, 1H, CH₂), 1.10 (s, 3H, CH₃), 1.11 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 193.6 (C=O), 66.1 (CH₂SO₂), 54.6 (C_q-1), 51.6 (C_q-3), 45.1 (CH), 39.4 (C-7), 30.7, 24.1 (C-5, -6), 22.5, 21.5 (C-9, -10). — MS: *m/z* (%) = 250 (29) [M⁺], 151 (19) [M⁺ – SO₂Cl], 123 (100), 81 (46).

C₁₀H₁₅ClO₃S (250.7) Ber. C 47.90 H 6.02 Gef. C 48.26 H 5.86

(1*S*)-1-(Aminosulfonylmethyl)-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on: 2 g (8 mmol) 8-Fenchonsulfonylchlorid (vorstehend) werden mit einem Überschuß (200 ml) konz. Ammoniak versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Dann engt man die Lösung auf ca. 20 ml ein, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und Diethylether und trocknet den erhaltenen farblosen Feststoff i. Vak.; Ausb. 1.59 g (89%), Schmp. 97–98°C (Lit.²⁷) 103°C, $[\alpha]_D^{25} = 45$ ($c = 1$, Aceton) (Lit.²⁷) $[\alpha]_D^{25} = 46$, $c = 3.1$, CHCl₃). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3350$ cm⁻¹ (NH₂), 3260 (NH₂), 1740 (C=O), 1320, 1170. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.49$ (s, 2H, NH₂), 3.33, 3.70 (dd, $J = 14.7$ Hz, 2H, CH₂SO₂), 2.23 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H, 4-H), 1.95 (m, 3H, CH₂), 1.73 (m, 2H, CH₂), 1.48 (m, 1H, CH₂), 1.01 (s, 3H, CH₃), 0.98 (s, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 220.8$ (C=O), 55.2 (C_q-1), 54.9 (CH₂SO₂), 45.3 (C_q-3), 45.3 (C-4), 38.6 (C-7), 30.7, 24.1 (C-5, -6), 23.3, 21.6 (C-9, -10). – MS: m/z (%) = 231 (11) [M⁺], 150 (11) [M⁺ – SO₂NH₂], 123 (100), 81 (49), 79 (47), 69 (27).

C₁₀H₁₇NO₃S (231.9) Ber. C 51.79 H 7.39 N 6.04
Gef. C 52.31 H 7.40 N 6.11

(3*aR*)-7,7-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3*H*-3*a*,6-methano-2,1-benzisothiazol-2,2-dioxid (10): Zu 2.3 g (10 mmol) Fenchonsulfonamid (vorstehend) gibt man 70 ml konz. Salzsäure und rührt 3 d bei Raumtemp. Man engt die Reaktionslösung auf 20 ml ein und saugt das ausgefallene Produkt ab. Nach Waschen mit Wasser und Diethylether und Trocknen im Hochvak. erhält man 1.9 g (90%) farblosen Feststoff. Schmp. 141–142°C (Lit.²⁷) 141°C, $[\alpha]_D^{25} = +94.2$ ($c = 1$, Aceton) (Lit.²⁷) $[\alpha]_D^{25} = 97.6$, $c = 2.6$, CHCl₃). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1640$ cm⁻¹ (C=N), 1335, 1180, 1170, 1130. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.39$, 3.39 (dd, $J = 13.0$ Hz, 2H, CH₂SO₂), 2.30 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, CH), 1.94 (m, 2H, 7-H), 1.81 (m, 3H, CH₂), 1.6 (m, 1H, CH₂), 1.29 (s, 3H, CH₃), 1.24 (s, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): 200.9 (C=N), 59.5 (C_q-1), 53.1 (CH₂SO₂), 47.2 (C-4), 42.1 (C_q-3), 40.7 (C-7), 29.5 (C-5), 25.0 (C-6), 25.6, 22.3 (C-9, -10). – MS (70 eV): m/z (%) = 214 (6) [M⁺ + 1], 149 (18) [M⁺ – SO₂], 134 (20) [M⁺ – SO₂ – CH₃], 107 (23), 81 (100).

C₁₀H₁₅NO₂S (213.2) Ber. C 56.31 H 7.08 N 6.56
Gef. C 56.52 H 7.06 N 6.64

(4*aR*,8*aS*)-8,8-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-4*H*-4*a*,7-methano-oxazirino[3,2-*i*][2,1]benzisothiazol-3,3-dioxid (11): Zu einem Gemisch von 2.3 g (10 mmol) 10 in 50 ml Chloroform und 20.2 g (200 mmol) Natriumcarbonat in 160 ml destilliertem Wasser gibt man portionsweise 31 g (100 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 150 ml Chloroform und läßt 5 d unter Rückfluß rühren. Man filtriert die Suspension, wäscht mit Chloroform nach und extrahiert das Filtrat mehrmals (3 × 100 ml) mit ges. Natriumchlorid-Lösung, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 × 100 ml) und reichlich destilliertem Wasser. Die organische Phase wird entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan (ca. 20 ml) aufgenommen und das Produkt mit Diethylether gefällt. Ausb. 1.83 g (81%), Schmp. 106–108°C, $[\alpha]_D^{25} = -39$ ($c = 1$, Aceton). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1470$ cm⁻¹ (C–NO), 1360, 1260, 1190, 1150. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.12$, 3.4 (dd, $J = 13.0$ Hz, 2H, CH₂SO₂), 2.15 (s, 1H, 4-H), 2.08 (m, $J = 10.8$ Hz, 1H, 7-H), 1.83 (m, 1H, 7-H), 1.78 (m, 1H, CH₂), 1.69 (m, 1H, CH₂), 1.64 (m, 1H, CH₂), 1.59 (m, 1H, CH₂), 1.06 (s, 3H, CH₃), 0.94 (s, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 101.5$ (C_q-2), 50.5 (C_q-1), 49.0 (CH₂SO₂), 48.0 (C-4), 37.8 (C-7), 37.2 (C_q-3), 27.3, 24.1 (C-5, -6), 25.3, 20.5 (C-9, -10). – MS (70 eV): m/z (%) = 229 (3) [M⁺], 214 (12) [M⁺ – CH₃], 165 (9) [M⁺ – SO₂], 150 (23) [M⁺ – CH₃ – SO₂], 135 (42), [M⁺ – CH₃ – SO₂ – CH₃], 122 (31), 107 (56), 93 (72), 81 (83), 79 (100), 69 (76).

C₁₀H₁₅NO₃S (229.2) Ber. C 52.38 H 6.59 N 6.11
Gef. C 52.13 H 6.57 N 6.14

Phenyl- und *o,o'*-Diisopropylphenyl-phosphorodichloridit: In Anlehnung an Literaturangaben²⁸) gibt man 19 g (0.2 mol) Phenol bzw. *o,o'*-Diisopropylphenol portionsweise unter kräftigem Rühren zu 1.2 mol (164.7 g) Phosphortrichlorid. Nach beendeter Zugabe wird 5 d unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert überschüssiges Phosphortrichlorid aus der Reaktionslösung. Durch Destillation i. Vak. erhält man Phenyl-phosphorodichloridit [Sdp. 72–74°C/0.1 Torr (Lit.²⁵) 90°C/10 Torr], Ausb. 26.8 g (70%) (Destillation vorzeitig abgebrochen)] bzw. *o,o'*-Diisopropylphenyl-phosphorodichloridit [Sdp. 106–109°C/0.01 Torr, Ausb. (68%) (Destillation vorzeitig abgebrochen)] als farblose Flüssigkeiten.

Phenyl-phosphorodichloridit: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3000$ cm⁻¹, 1470, 1440, 1335, 1265, 1160. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.5$ (m, 5H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 150.4$ (*ipso*-C), 123.6 (*p*-C), 121.6, 129.7 (*o*-C, *m*-C). – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 178.3$.

o,o'-Diisopropylphenyl-phosphorodichloridit: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.14$ (s, 3H, Ph), 3.31 (dq, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH–CH₃), 1.22 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH–CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 147.2$ (*ipso*-C), 140.4 (*o*-C), 124.4, 126.4 (*m*-C, *p*-C), 28.1 [CH(CH₃)₂], 23.6 (CH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 200.0$. – MS (70 eV): m/z (%) = 278 (16) [M⁺], 263 (22) [M⁺ – Me], 243 (6) [M⁺ – Cl], 177 (100) [M⁺ – PCl₂].

C₁₂H₁₇Cl₂OP (278.1) Ber. C 51.63 H 6.13
Gef. C 51.42 H 6.01

Die Darstellung der Aryl- und Alkyl-dialkylphosphoramidochloridite erfolgt analog Lit.²³) mittels Umsetzung von 0.2 mol der entsprechenden Dichlorophosphit-Verbindung mit 0.4 mol des sekundären Amins in 500 ml absol. Diethylether bei –30°C. Nach Zugabe des Amins zur Lösung des Dichlorophosphits in Diethylether bringt man die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. und läßt 2 d rühren. Das ausgefallene Hydrochlorid wird unter Schutzgas abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und die Produkte werden über eine Vigreux-Kolonnen im Hochvak. destilliert. Befriedigende Elementaranalysen, IR- und Massenspektren des Ethyl-diisopropylphosphoramidochloridits und Isopropyl-diisopropylphosphoramidochloridit konnten aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Produkte nicht erhalten werden. Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen keine Verunreinigungen, die Aufbewahrung unter Schutzgas erfolgt problemlos.

Ethyl-diisopropylphosphoramidochloridit: Ausb. 51.8 g (61%), Sdp. 72–74°C/0.18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.8$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.65 (m, 2H, NCH–CH₃), 1.2 (m, 6H, OCH₂CH₃), 1.15 (m, 12H, NCH–CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 61.9$ (OCH₂), 45.7 (NCH), 23.2 (NCH–CH₃), 16.3 (OCH₂CH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 180.0$.

Isopropyl-diisopropylphosphoramidochloridit: Ausb. 53.1 g (59%), Sdp. 64°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.2$ (m, 1H, OCH–CH₃), 3.65 (m, 2H, NCH–CH₃), 1.25 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H, OCHCH₃), 1.15 (m, 12H, NCHCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 69.8$ (OCH), 45.4 (NCH), 22.9 (NCH–CH₃), 18.9 (OCH–CH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 179.1$.

Phenyl-diisopropylphosphoramidochloridit: Ausb. 44.1 g (85%), Sdp. 133–134°C/0.05 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1600$ cm⁻¹ (C=C), 1500, 1410, 1380, 1210. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.6$ (m, 5H, Ph), 4.25 (m, 2H, NCH–CH₃), 1.6 (dd, $J = 6.7$ Hz, 12H, NCHCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 153.0$ (*ipso*-C), 129.4, 123.6, 119.7 (*o*-, *m*-, *p*-C), 46.8 (NCH), 23.7, 23.1 (NCH–CH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 169.8$. – MS (70 eV): m/z (%) = 259 (3) [M⁺], 244 (15) [M⁺ – CH₃], 224 (28) [M⁺ – Cl], 166 (100) [M⁺ – Cl – C₃H₇ – CH₃], 124 (35), 88 (69).

o,o'-Diisopropylphenyl-diisopropylphosphoramidochloridit: Ausb. 15.4 g (89%, 0.05-mol-Ansatz), Sdp. 165–168°C/0.05 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1470 cm^{-1} , 1440, 1370, 1330, 1260, 1170. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.15 (m, 3H, Ph), 4.25 (m, 2H, NCH), 3.85 (dq, J = 6.8 Hz, 2H, CH–CH₃), 1.62 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.55 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.42 (d, J = 6.8 Hz, 12H, NCHCH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 147.2 (*ipso*-C), 140.4 (*o*-C), 125.3, 124.5 (*m*-, *p*-C), 46.4 (NCH), 27.5 (CH–CH₃), 23.29 (CH–CH₃). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 175.0. – MS (70 eV): m/z (%) = 343 (4) [M^\oplus], 308 (27) [$\text{M}^\oplus - \text{Cl}$], 207 (17) [$\text{M}^\oplus - \text{Cl} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_3$], 166 (100), 124 (48), 88 (56).

Menthyl-phosphoramidite 23–30

Allgemeine Synthese: Zu einer Lösung von 6.25 g (40 mmol) (1*R*,2*S*,5*R*)-Menthol und 260 mmol Ethyldiisopropylamin (33.08 g) in 100 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. 60 mmol Chloro(dialkylamido)phosphit in 20 ml Dichlormethan. Man läßt 12 h bei Raumtemp. rühren und stoppt die Reaktion mit 250 ml Essigester. Die Reaktionslösung wird mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen (3 × 150 ml) und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt in allen Fällen ein gelbes Öl, das i. Vak. destilliert wird.

Menthyl-methyl-diisopropylphosphoramidit (23): Bei 115°C/0.25 Torr werden 5.0 g (50%) klares, zähflüssiges Produkt **23** erhalten. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1450 cm^{-1} , 1360, 1180, 1050, 1020. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.50 (m, 2H, NCH), 3.5 (m, 1H, CH, 3-H), 3.30 (d, J = 14.4 Hz, 3H, OCH₃), 2.18 (m, 1H, CH, 8-H), 2.1 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.6 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.55 (m, 1H, CH, 4-H), 1.3 (m, 1H, CH, 1-H), 1.1 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.1 (t, J = 6.7 Hz, 12H, NCHCH₃), 0.95 (m, 1H, 5-H_{ax}), 0.8 (m, 1H, 5-H_{ax}), 0.70 (m, 6H, 9-, 10-H), 0.62 (t, J = 7.1 Hz, 3H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 74.5 (C-3), 50.0 (C-4), 48.2 (OCH₃), 43.7 (C-2), 42.6 (NCH), 34.3 (C-6), 31.5 (C-1), 24.5 (NCH–CH₃), 24.2 (C-8), 22.7 (C-5), 21.9 (C-7), 20.9 (C-9), 15.3 (C-10). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 147.9, 146.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 318 (2) [$\text{M}^\oplus + \text{H}^\oplus$], 317 (6) [M^\oplus], 274 (5) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_3\text{H}_7$], 180 (100) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$], 164 (9), 86 (9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_2\text{P}$ (317.4) Ber. C 64.32 H 11.42 N 4.41
Gef. C 64.21 H 11.47 N 4.43

Menthyl-methyl-phosphoromorpholinid (24): Ausb. 9.11 g (75%), Sdp. 149–151°C/0.2 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1450 cm^{-1} , 1370, 1260, 1180. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.61 (m, 1H, 3-H), 3.55 (m, 4H, NCH₂), 3.4 (dd, J = 8.14 Hz, 3H, OCH₃), 3.05 (m, 4H, OCH₂), 2.28 (m, 1H, 8-H), 1.98 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.68 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.4 (m, 1H, 1-H), 1.3 (m, 1H, 4-H), 1.1 (m, 2H, 2-H_{ax}, 5-H_{ax}), 0.90 (d, J = 6.8 Hz, 3H, 9-, 10-H), 0.98 (d, J = 6.7 Hz, 3H, 9-, 10-H), 0.8 (m, 1H, 6-H_{ax}), 0.75 (dd, J = 6.9 Hz, 3H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 74.6 (C-3), 67.4 (NCH₂), 50.4, 50.1 (OCH₃), 48.8 (C-4), 44.8 (C-2), 43.5 (NCH₂), 34.3 (C-6), 31.6 (C-1), 25.3 (C-8), 22.8 (C-5), 21.0 (C-7), 20.8 (C-9), 15.6 (C-10). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 145.0, 144.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 303 (3) [M^\oplus], 288 (7) [$\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$], 272 (8) [$\text{M}^\oplus - \text{OCH}_3$], 260 (11) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_3\text{H}_7$], 166 (100) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$], 150 (43).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ (303.1) Ber. C 59.42 H 9.97 N 4.61
Gef. C 59.86 H 10.12 N 4.60

Ethyl-menthyl-diisopropylphosphoramidit (25): Ausb. 6.04 g (45%), Sdp. 102–104°C/0.015 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1460 cm^{-1} , 1390, 1360, 1200, 1190, 1060, 1030. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.60 (m, 1H, 3-H), 3.50 (m, 2H, OCH₂), 3.5 (m, 2H, NCH), 2.19 (m, 1H, 8-H), 2.0 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.60 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.34 (m, 1H, 4-H), 1.20 (m, 1H, 1-H), 1.15 (q, J = 6.9 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.10 (m, 6H, NCHCH₃), 1.00 (m, 1H, 2-H_{ax}), 0.95 (m, 1H, 5-H_{ax}), 0.83 (m, 6H, 9-, 10-H), 0.80 (m, 1H, 6-H_{ax}), 0.70 (t, J = 7 Hz, 3H, 7-H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 74.8 (C-3), 58.7 (OCH₂), 48.7 (C-4), 43.6 (C-2), 42.6 (NCH), 34.2 (C-6), 31.4 (C-1), 24.6 (NCH–CH₃), 24.2 (C-8), 22.6 (C-5), 21.7 (C-7), 20.6 (C-9), 16.8 (OCH₂CH₃), 15.4 (C-10). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 145.8, 144.4. – MS: m/z (%) = 331 (2) [M^\oplus], 316 (3) [$\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$], 288 (8) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_3\text{H}_7$], 194 (100) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$], 178 (43).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{P}$ (331.4) Ber. C 65.22 H 11.55 N 4.22
Gef. C 64.43 H 10.98 N 4.16

Isopropyl-menthyl-diisopropylphosphoramidit (26): Ausb. 8.64 g (63%), Sdp. 120–122°C/0.2 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1460 cm^{-1} , 1390, 1360, 1200, 1190, 1060, 1030. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.00 (m, 1H, OCH–CH₃), 3.50 (m, 2H, NCH), 3.55 (m, 1H, 3-H), 2.2 (m, 1H, 8-H), 2.1 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.55 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.25 (m, 1H, 4-H), 1.17 (m, 1H, 1-H), 1.10 (m, 6H, OCHCH₃), 1.10 (m, 12H, NCHCH₃), 1.00 (m, 2H, 2-H_{ax}, 5-H_{ax}), 0.8 (m, 6H, 9-, 10-H), 0.75 (m, 1H, 6-H_{ax}), 0.68 (t, J = 7.0 Hz, 3H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 74.7 (C-3), 65.7 (OCH), 48.8 (C-4), 44.0 (C-2), 43.1 (NCH), 34.3 (C-6), 31.4 (C-1), 24.7 (NCH–CH₃), 24.3 (OCH–CH₃), 24.2 (C-8), 22.7 (C-5), 21.9 (C-7), 20.6 (C-9), 15.5 (C-10). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 145.0, 143.0. – MS (70 eV): m/z (%) = 346 (2) [$\text{M}^\oplus + \text{H}^\oplus$], 208 (93) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$], 192 (30), 166 (100), 150 (60).

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{P}$ (345.4) Ber. C 66.05 H 11.66 N 4.05
Gef. C 65.43 H 11.52 N 3.87

Menthyl-[1-methyl-1-(trichlormethyl)ethyl]-dimethylphosphoramidit (27): Ausb. 8.87 g (59%), Sdp. 115–116°C/0.03 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1460 cm^{-1} , 1390, 1375, 1295, 1180. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.60 (m, 1H, 3-H), 2.58 (d, J = 9.57 Hz, 3H, NCH₃), 2.56 (d, J = 9.45 Hz, 3H, NCH₃), 2.15 (m, 1H, 8-H), 2.00 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.63 (d, J = 6.12 Hz, 3H, O–C_q–CH₃), 1.60 (d, J = 6.8 Hz, 3H, O–C_q–CH₃), 1.55 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.25 (m, 1H, 1-H), 1.10 (m, 1H, 2-H_{ax}), 0.95 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.84 (d, J = 6.6 Hz, 6H, 9-, 10-H), 0.68 (d, J = 6.3 Hz, 3H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 108.4 (O–C_q), 83.9 (CCl₃), 74.1 (C-3), 48.6 (C-4), 42.7 (C-2), 36.3 (NCH₃), 34.2 (C-6), 31.6 (C-1), 24.7 (O–C_q–CH₃), 24.5 (C-8), 22.8 (C-5), 21.8 (C-7), 21.0 (C-9), 15.5 (C-10). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 141.4, 138.5. – MS (70 eV): m/z (%) = 405 (0.3) [M^\oplus], 360 (2) [$\text{M}^\oplus - 45$], 268 (16) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$], 109 (100), 92 (61).

Menthyl-[1-methyl-1-(trichlormethyl)ethyl]-diisopropylphosphoramidit (28): Ausb. 12.9 g (70%), Sdp. 158°C/0.15 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1460 cm^{-1} , 1395, 1370, 1290, 1180. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.60 (m, 1H, 3-H), 3.60 (m, 2H, NCH), 2.2 (m, 2H, 2-H_{äq}, 8-H), 1.7 (s, 3H, O–C_q–CH₃), 1.68 (d, J = 5.8 Hz, 3H, O–C_q–CH₃), 1.55 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.30 (m, 1H, 4-H), 1.20 (m, 1H, 1-H), 1.15 (m, 6H, NCHCH₃), 1.00 (m, 1H, 2-H_{ax}), 0.9 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.83 (d, J = 5.8 Hz, 6H, 9-, 10-H), 0.7 (d, J = 5.9 Hz, 3H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 108.4 (O–C_q), 86.8 (CCl₃), 74.2 (C-3), 49.5 (C-4), 43.9 (NCH), 43.6 (C-2), 34.6 (C-6), 31.7 (C-1), 25.2 (C-8), 24.5 (NCH–CH₃), 24.3 (O–C_q–CH₃), 22.5 (C-5), 21.5 (C-7), 21.2 (C-9), 16.1 (C-10). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 142.5, 134.3. – MS (70 eV): m/z (%) = 461 (2) [M^\oplus], 324 (37) [$\text{M}^\oplus - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$], 307 (39), 166 (79), 150 (72), 86 (100), 83 (70).

Menthyl-phenyl-diisopropylphosphoramidit (29): Ausb. 3.82 g (90%) [Reinheitsgrad nach ^1H - und ^{31}P -NMR > 95%]. **29** fällt nach wäßriger Aufarbeitung als blaßgelbes Öl an, beim Versuch der Destillation zersetzt es sich, man erhält u. a. ein Gemisch von 1,2- und 2,3-Menthen. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} (C=C), 1490, 1460, 1370, 1290, 1200, 1185. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.3 (m, 2H, *o*-H), 7.15 (m, 2H, *m*-H), 7.05 (m, 1H, *p*-H), 3.82 (m, 1H, 3-H), 3.8 (m, 2H, NCH), 2.35 (m, 1H, 8-H), 2.21 (m, 1H, 2-H_{äq}), 1.71 (m, 2H, 5-H_{äq}, 6-H_{äq}), 1.4 (m, 2H, 1-H, 4-H), 1.31 (t, J = 6.7 Hz, 3H,

NCHCH₃), 1.22 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, NCHCH₃), 1.1 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.0 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.97, 1.0 (d, *J* = 6.6, 3H; t, *J* = 6.7 Hz, 3H, 9-H, 10-H), 0.85 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 155.0 (*ipso*-C), 129.3 (*o*-C), 121.8 (*p*-C), 120.0 (*m*-C), 75.9 (C-3), 49.1 (C-4), 44.2 (C-2), 34.4 (C-6), 31.7 (C-1), 25.9 (C-8), 24.4 (NCH-CH₃), 23.1 (C-5), 22.3 (C-7), 21.1 (C-9), 15.8 (C-10). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 147.3, 144.3 (45:55%). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 379 (0.6) [M[⊕]], 286 (8) [M[⊕] - OPhe], 242 (7) [M[⊕] - C₁₀H₁₇], 148 (100).

Menthyl-mesityl-diisopropylphosphoramidit (30): Ausb. 3.76 g (81%) (Reinheitsgrad ca. 85%), Versuch der Destillation vgl. 29. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1470 cm⁻¹, 1440, 1370, 1260, 1180, 1130. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.0 (m, 3H, *m*-, *p*-H), 3.8 (m, 2H, NCH), 3.7 (m, 2H, *o*-CH-CH₃), 3.5 (m, 1H, 3-H), 2.2 (m, 1H, 8-H), 2.0 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.5 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 1.35 (m, 1H, 4-H), 1.25 (m, 1H, 1-H), 1.2 (m, 12H, *o*-CH-CH₃), 1.2 (m, 12H, NCHCH₃), 1.0 (m, 1H, 2-H_{ax}), 0.98 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, 9-, 10-H), 0.95 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.86 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 148.3 (*ipso*-C), 141.1 (*o*-C), 132.9 (*p*-C), 123.0 (*m*-C), 75.8 (C-3), 50.0 (C-4), 47.9 (NCH), 43.5 (C-2), 34.5 (C-6), 31.6 (C-1), 27.2 (*o*-CH-CH₃), 25.8 (C-8), 24.4 (NCH-CH₃), 22.8 (*o*-CH-CH₃), 22.2 (C-5), 21.9 (C-7), 20.9 (C-9), 15.7 (C-10). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 150.4, 149.9. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 326 (8) [M[⊕] - C₁₀H₁₇], 308 (12) [M[⊕] - C₁₀H₁₉O], 286 (21) [M[⊕] - N(C₃H₇)₂ - C₃H₇ - CH₃ - CH₃], 106 (100).

Dialkyl-menthyl-phosphite 31–34: Zu einer Lösung von 14 mmol Phosphoramidit und 2.1 g (30 mmol) frisch sublimiertem Tetrazol in 50 ml absol. THF tropft man bei Raumtemp. 19 mmol des entsprechenden Alkohols in 10 ml THF. Man läßt über Nacht rühren und versetzt die Reaktionslösung mit 100 ml Ethylacetat. Nach Ausschütteln mit ges. Natriumchlorid-Lösung (3 × 30 ml) und Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und i. red. Vak. über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Isopropyl-menthyl-methyl-phosphit (31): Umsetzung von Amidit 23 mit Isopropylalkohol, Ausb. 1.54 g (40%), Sdp. 80–81°C/0.01 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1450 cm⁻¹, 1380, 1370, 1180, 1160. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.25 (m, 1H, OCH-CH₃), 3.7 (m, 1H, 3-H), 3.4 (d, *J* = 9.1 Hz, 3H, OCH₃), 2.12 (m, 1H, 8-H), 1.95 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.55 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 1.35 (m, 2H, 1-, 4-H), 1.10 (m, 2H, 2-H_{ax}, 5-H_{ax}), 1.0 (m, 6H, OCHCH₃), 0.84, 0.83 (d, *J* = 6.5, 3H; d, *J* = 7.2 Hz, 3H; 9-, 10-H), 0.68 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 74.1 (C-3), 66.4 (OCH), 48.8 (C-4), 47.4 (OCH₃), 43.9 (C-2), 34.6 (C-6), 31.4 (C-1), 25.2 (C-8), 24.4 (OCH-CH₃), 22.8 (C-5), 22.1 (C-7), 20.8 (C-9), 15.5 (C-10). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 140.2, 139.8. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 276 (0.8) [M[⊕]], 139 (39) [M[⊕] - C₁₀H₁₇], 113 (92), 97 (100), 83 (50).

C₁₄H₂₉O₃P (276.2) Ber. C 60.82 H 10.60
Gef. C 60.29 H 10.53

Ethyl-isopropyl-menthyl-phosphit (32): Umsetzung von Amidit 26 mit Ethanol, Ausb. 1.49 g (38%), Sdp. 101°C/1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1455 cm⁻¹, 1390, 1370, 1260, 1180, 1110. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.1 (m, 1H, OCH), 3.55 (m, 2H, OCH₂), 3.55 (m, 1H, 3-H), 1.98 (m, 1H, 8-H), 1.97 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.45 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 1.34 (m, 2H, 1-, 3-H), 1.14 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.00 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.97 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H, OCHCH₃), 0.95 (m, 3H, OCH₂CH₃), 0.85 (d, *J* = 6.5, 3H; d, *J* = 7.0 Hz, 3H; 9-, 10-H), 0.7 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 73.8 (C-3), 66.1 (OCH), 56.9 (OCH₂), 48.7 (C-4), 44.0 (C-2), 34.1 (C-6), 31.6 (C-1), 24.4 (C-8), 24.1 (OCH-CH₃), 22.8 (C-5), 22.0 (C-7), 20.7 (C-9), 16.6 (OCH₂CH₃), 15.4 (C-10). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 140.1, 139.9. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 290 (2) [M[⊕]], 153 (43) [M[⊕] - C₁₀H₁₇],

138 (24) [M[⊕] - C₁₀H₁₇ - CH₃], 111 (100) [M[⊕] - C₁₀H₁₇ - CH₃ - C₃H₆], 83 (75).

C₁₅H₃₁O₃P (290.3) Ber. C 62.05 H 10.74
Gef. C 61.43 H 12.71

Menthyl-methyl-[1-methyl-1-(trichlormethyl)ethyl]-phosphit (33): Umsetzung von Amidit 27 mit Methanol, Ausb. 2.9 g (57%), Sdp. 165°C/1.5 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1460 cm⁻¹, 1400, 1380, 1275, 1175, 1040. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.7 (m, 1H, 3-H), 3.48 (d, *J* = 7.83 Hz, 3H, OCH₃), 2.08 (m, 1H, 8-H), 2.0 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.7 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, O-C_q-CH₃), 1.6 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 1.35 (m, 1H, 4-H), 1.3 (m, 1H, 1-H), 1.05 (m, 1H, 2-H_{ax}), 0.95 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.83, 0.81 (*J* = 6.4, 3H; d, *J* = 6.9 Hz, 3H; 9-, 10-H), 0.7 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 107.5 (O-C_q), 84.9 (CCl₃), 74.5 (C-3), 48.8 (C-4), 47.6 (OCH₃), 43.6 (C-2), 33.8 (C-6), 31.6 (C-1), 25.3 (C-8), 24.9 (O-C_q-CH₃), 22.9 (C-5, C-7), 20.9 (C-9), 15.7 (C-10). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 134.7, 134.3. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 392 (2) [M[⊕] - H], 255 (18), 219 (22), 138 (44), 123 (52), 97 (100), 83 (78).

C₁₅H₂₈Cl₃O₃P (393.6) Ber. C 45.76 H 7.16
Gef. C 46.35 H 6.92

Ethyl-menthyl-[1-methyl-1-(trichlormethyl)ethyl]-phosphit (34): Umsetzung von Amidit 27 mit Ethanol, Ausb. 1.95 g (44%), Sdp. 170–173°C/1.5 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1465 cm⁻¹, 1400, 1380, 1275, 1175, 1040. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.80 (m, 1H, 3-H), 3.5 (m, 2H, OCH₂), 2.02 (m, 1H, 8-H), 1.95 (m, 1H, 2-H_{ax}), 1.78 (d, *J* = 6.8 Hz, O-C_q-CH₃), 1.65 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 1.3 (m, 2H, 1-, 4-H), 1.1 (q, *J* = 7.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.0 (m, 2H, 5-H_{ax}, 6-H_{ax}), 0.85, 0.84 (d, *J* = 6.5, 3H; d, *J* = 6.8 Hz, 3H; 9-, 10-H), 0.7 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 107.3 (O-C_q), 87.8 (CCl₃), 74.6 (C-3), 48.7 (C-4), 47.5 (OCH₃), 43.8 (C-2), 33.9 (C-6), 31.6 (C-1), 25.1 (C-8), 25.0 (C_q-CH₃), 22.8 (C-5, -7), 20.8 (C-9), 15.8 (C-10). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 135.2, 134.3. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 406 (2) [M[⊕]], 269 (23) [M[⊕] - C₁₀H₁₇], 253 (21), 106 (75), 97 (100), 83 (79).

C₁₆H₃₀Cl₃O₃P (406.9) Ber. C 47.21 H 7.12 Gef. C 47.8 H 6.9

Versuche: In einer Standardvorschrift wird zu einer Lösung des jeweiligen Phosphits (0.15 mmol) in 20 ml Lösungsmittel portionsweise das Oxidationsmittel gegeben. Die Menge des Oxidans richtet sich nach dem gewünschten Umsatz, die Umsetzungen sind mit Ausnahme der Reaktion Amidit 30/Oxaziridin 14 nach den angegebenen Reaktionszeiten vollständig: Oxaziridin 7 = 24 h, 11 = 5 d, 12 = 24 h, 13 = 5 d, 14 = 48 h und 15 = 48 h. Nach den angegebenen Reaktionszeiten versetzt man die Reaktionslösung mit 10 ml Diethylether, filtriert das ausgefallene Campher- bzw. Fenchonsulfonylimin-Derivat ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. ³¹P-NMR-spektroskopische Analyse der als Öl anfallenden P(III)- und P(V)-Epimerengemische liefert über die Gleichung (2) das Verhältnis der RG-Konstanten. Tab. 3 zeigt die chemischen Verschiebungen δ der diastereomeren P(V)-Derivate.

CAS-Registry-Nummern

4: 60886-80-8 / 5: 104322-63-6 / 6: 119106-38-6 / 7: 119106-39-7 / 8: 7787-20-4 / 9: 99974-57-9 / 10: 133495-18-8 / 11: 133358-06-2 / 12: 127411-75-0 / 13: 132014-68-7 / 14: 131878-48-3 / 15: 131878-40-5 / 16: 133576-15-5 / 17: 133576-16-6 / 18: 108293-15-8 / 19: 133495-19-9 / 20: 97777-07-6 / 21: 133495-20-2 / 22: 133495-21-3 / 23: 133495-22-4 / 24: 133495-23-5 / 25: 133495-24-6 / 26: 133495-25-7 / 27: 133495-26-8 / 28: 133495-27-9 / 29: 133495-28-0 / 30: 133495-29-1 / 31: 133495-30-4 / 32: 133495-31-5 / 33: 133495-32-6 / 34: 133495-33-7 / MCPBA: 937-14-4 / EtOP(Cl)NiPr₂: 104495-49-0 / iPrOP(Cl)NiPr₂: 133495-15-5 / PhOP(Cl)NiPr₂: 133495-16-6 / *o,o'*-iPr₂C₆H₃OP(Cl)NiPr₂: 133495-17-7 / *o,o'*-iPr₂C₆H₃OPCl₂:

133495-35-9 / PhOPCl₂: 3426-89-9 / 8-Fenchonsulfonylchlorid:
124509-22-4 / 8-Fenchonsulfonamid: 133495-24-8 / l-Menthol:
2216-51-5

- ¹⁾ J. Meisenheimer, L. Lichtenstadt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 356.
- ²⁾ Siehe u. a. F. G. Holiman, F. G. Man, D. A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1960**, 9; L. Horner, H. Hoffmann, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrupp, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161; J. Chickos, R. Lewis, O. Korpion, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4842; G. R. van den Berg, D. H. J. M. Platenburg, H. P. Benschop, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 606; R. Kinast, K. Pankiewicz, W. J. Stec, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **23** (1975) 981; K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7876; D. B. Cooper, C. R. Hall, J. M. Harrison, T. D. Inch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 1969; C. R. Hall, T. D. Inch, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 171; M. Mikolajczyk, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 959; W. Chodkiewicz, *J. Organomet. Chem.* **273** (1983) C55; J. Neuffer, W. J. Richter, *J. Organomet. Chem.* **301** (1986) 289; C. R. Johnson, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2170; S. J. Abbot, S. R. Jones, S. A. Weimann, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2558; P. M. Cullis, G. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 512.
- ³⁾ J. Brandt, C. Jochum, I. Ugi, P. Jochum, *Tetrahedron* **33** (1977) 1353.
- ⁴⁾ J. Dugundji, R. Kopp, D. Marquarding, I. Ugi, *Top. Curr. Chem.* **75** (1978) 165.
- ⁵⁾ J. D. Morrison, H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*, S. 14, 30, 143, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York 1971.
- ⁶⁾ V. S. Martin, S. S. Woodward, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6237.
- ⁷⁾ H. Krimm, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1057; L. Horner, E. Jürgens, *ibid.* **90** (1957) 2184; W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5739.
- ⁸⁾ Y. Hata, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6671; *J. Org. Chem.* **46** (1981) 610.
- ⁹⁾ F. A. Davis, A. C. Sheppard, *Tetrahedron* **45** (1989) 5703.
- ¹⁰⁾ F. A. Davis, S. Chattopadhyaya, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5079.
- ¹¹⁾ F. A. Davis, A. C. Sheppard, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4365.
- ¹²⁾ F. A. Davis, B.-C. Chen, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 360.
- ¹³⁾ F. A. Davis, J. P. Mc Cauley, M. E. Harakel, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1465; F. A. Davis, J. M. Billmers, D. Gosciniak, J. C. Towson, *ibid.* **51** (1986) 4240; F. A. Davis, J. C. Towson, M. C. Weismiller, S. Lal, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8477.
- ¹⁴⁾ G. Glahsl, R. Herrmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 1753.
- ¹⁵⁾ V. Meladinis, R. Herrmann, G. Müller, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1453.
- ¹⁶⁾ I. Ugi, P. Jacob, B. Landgraf, C. Rupp, P. Lemmen, U. Verfürth, *Nucleosides Nucleotides* **7** (1988) 605.
- ¹⁷⁾ F. A. Davis, M. S. Haque, T. G. Ulatowski, J. C. Towson, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2402.
- ¹⁸⁾ F. A. Davis, M. C. Weismiller, G. S. Lal, C. Chen, R. M. Przeslawski, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 1613.
- ¹⁹⁾ U. Verfürth, R. Herrmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 2913.
- ²⁰⁾ U. Verfürth, R. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1689.
- ²¹⁾ E. Anders, E. Ruch, I. Ugi, *Angew. Chem.* **85** (1973) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 25; siehe auch I. Ugi, *Chimia* **40** (1986) 340.
- ²²⁾ O. N. Nuretdinova, Z. Nikonova, *Izv. Akad. Nauk* **3** (1975) 694.
- ²³⁾ S. L. Beaucage, M. H. Caruthers, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1859; L. J. McBride, M. H. Caruthers, *ibid.* **24** (1983) 245; R. L. Letsinger, E. P. Groody, N. Lander, T. Tanaka, *Tetrahedron* **40** (1984) 137.
- ²⁴⁾ H. A. Kellner, R. G. K. Schneiderwind, H. Eckert, I. Ugi, *Angew. Chem.* **93** (1981) 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 577.
- ²⁵⁾ H. Tolkmith, *J. Org. Chem.* **23** (1957) 1682.
- ²⁶⁾ G. Hering, R. Stöcklein-Schneiderwind, I. Ugi, T. Pathak, N. Balgobin, J. Chattopadhyaya, *Nucleosides Nucleotides* **4** (1985) 169.
- ²⁷⁾ W. Treibs, I. Lorenz, *Chem. Ber.* **82** (1949) 400.

[18/91]