

8. [(1,3-Dioxolan-2-yliden)methyl]phosphonate und -phosphinate als (einfache) Synthone in der Heterocyclensynthese

von Richard Neidlein* und Thomas Eichinger¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. rer. nat. Herbert Grönwald, Leverkusen-Bayerwerk, zum 70. Geburtstag gewidmet

(4. XI. 91)

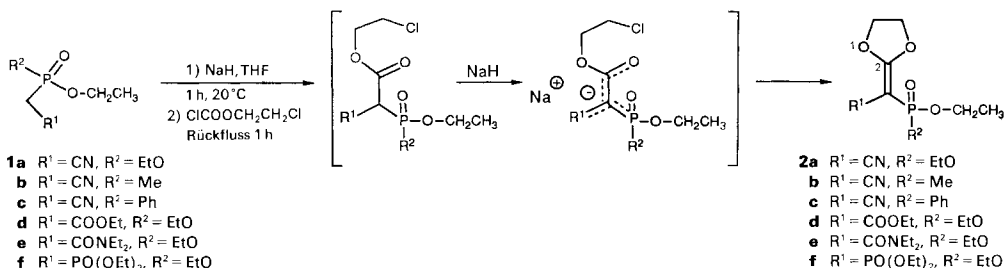
[(1,3-Dioxolan-2-ylidene)methyl]phosphonates and -phosphinates as [simple] Synthons in Heterocyclic Synthesis

The readily available [(1,3-dioxolane-2-ylidene)methyl]phosphonates and -phosphinates **2a-f** (Scheme 1) can be transformed with amines to aliphatic ketene N,O- and N,N-acetals (see Scheme 2, **2a** → **3-7**). Alkanediamines yield with **2a-f** the imidazolidines **8a-f** and the hexahydropyrimidines **9a-d** (Scheme 3). The oxazolidine derivatives **10a-e** and the thiazolidine **11** are accessible under special reaction conditions starting from **2a, b** (Scheme 4). Hydrazines react with the CN-group-containing ketene O,O-acetals **2a-c** to the pyrazoles **12a-g**, whereof **12a, d, e** can be cyclized to pyrazolo[1,5-a]pyrimidines **13a-d** (Scheme 5). Amidines as starting materials transform **2a-c** in an analogous way to the pyrimidine derivatives **14a-c** (Scheme 6).

Einleitung. – Während cyclische Keten-acetale von Malonsäure-Derivaten bereits seit längerer Zeit bekannt sind [2–11], bilden die Phosphonat- und Phosphinat-Analoga eine bisher unbekannte Substanzklasse, insbesondere auch im Hinblick auf ihre chemische Reaktivität. Letztere sind optimale Ausgangssubstanzen zur Herstellung von möglicherweise biologisch aktiven fünf- sowie sechsgliedrigen Heterocyclen mit Phosphonato- und Phosphinato-Substituenten. Durch ihre Stabilität, ihre einfache Zugänglichkeit sowie ihre hohe Reaktivität [12] stellen O,O-Keten-acetale nützliche Bausteine für vielfältige Heterocyclensynthesen dar, die P-haltige Gruppen exocyclisch zum Ringsystem enthalten. Das synthetische Potential der Keten-acetale kann durch zusätzliche funktionelle Gruppen wie beispielsweise Nitril-Gruppen erhöht werden.

Ergebnisse und Diskussion. – Die Herstellung der substituierten [(1,3-Dioxolan-2-yliden)methyl]phosphonsäure-diethylester bzw. -phosphinsäure-ethylester **2a-f** erfolgt

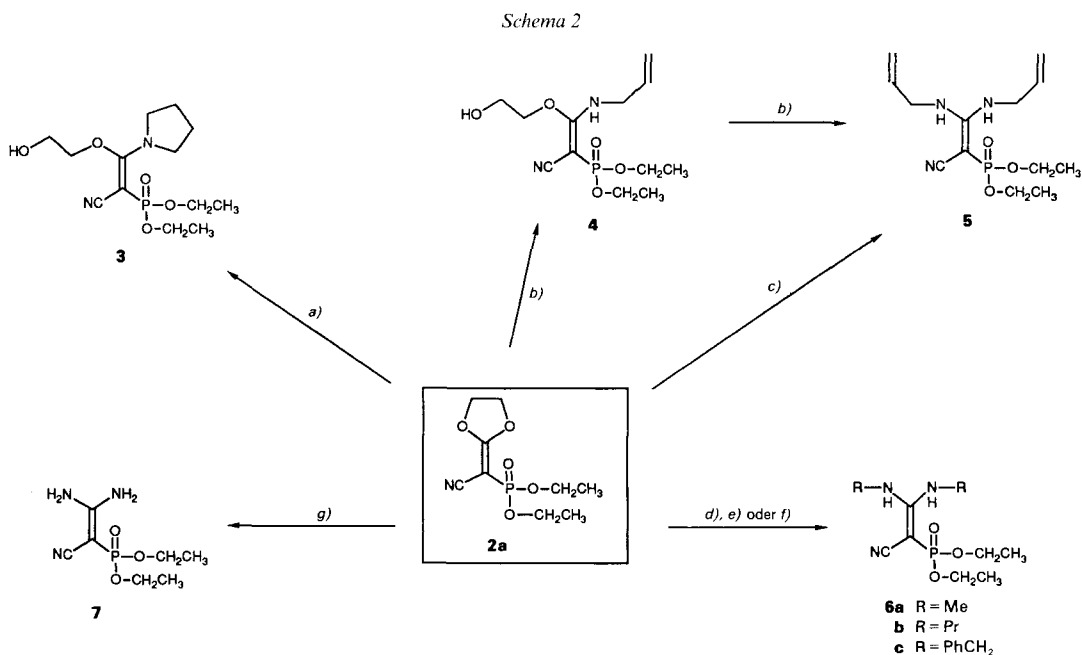
Scheme 1



¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Th. E. [1].

durch Reaktion der leicht zugänglichen Phosphonate und Phosphinate **1a–f** [13] [14] mit NaH/Chloroameisensäure-(2-chloroethyl)ester [15] (*Schema 1*).

Um das Reaktionsverhalten der synthetisierten O,O-Keten-acetale gegenüber N-Nucleophilen systematisch zu untersuchen, wurden die Verbindungen **2a–f** mit verschiedenen Aminen umgesetzt. In Analogie zu Reaktionen der Literatur [16] [17] liefert **2a** mit aliphatischen Aminen im äquimolaren Verhältnis die entsprechenden N,O-Keten-acetale **3** und **4** (*Schema 2*). Acetal **4** wird durch weitere Zugabe von Allylamin problemlos in das Keten-aminale **5** übergeführt. Keten-aminale lassen sich auch auf direktem Weg

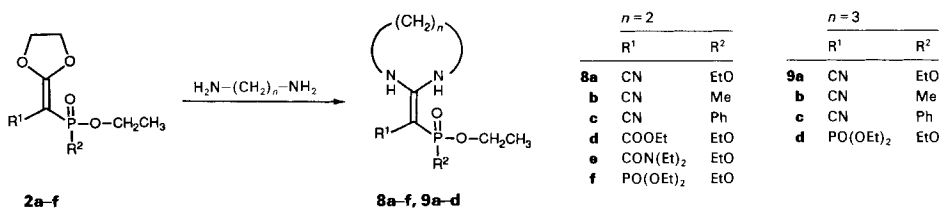


a) Pyrrolidin. *b*) 1 equiv. Allylamin. *c*) 2 equiv. Allylamin. *d*) ≥ 2 equiv. Methylamin. *e*) ≥ 2 equiv. Propylamin. *f*) ≥ 2 equiv. Benzylamin. *g*) konz. NH₃-Lösung.

herstellen, indem O,O-Keten-acetale mit mindestens 2 equiv. Alkylamin umgesetzt werden (\rightarrow **6a–c**, **7**). Diese Reaktionen verlaufen sehr schnell (5 min) unter milden Bedingungen (RT.) in guten Ausbeuten. Im Gegensatz dazu benötigen bisher bekannte Umsetzungen von Keten-acetalen mit Aminen meist erhöhte Temperatur (95–130°) und längere Reaktionszeiten (ca. 2 h) [16–20]. Die geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit von **2a–e** zeigt sich beeindruckend bei den Reaktionen mit NH₃ oder MeNH₂, die sich als wässrige Lösungen einsetzen lassen, ohne dass Nebenprodukte entstehen oder die Ausbeute sich verringert.

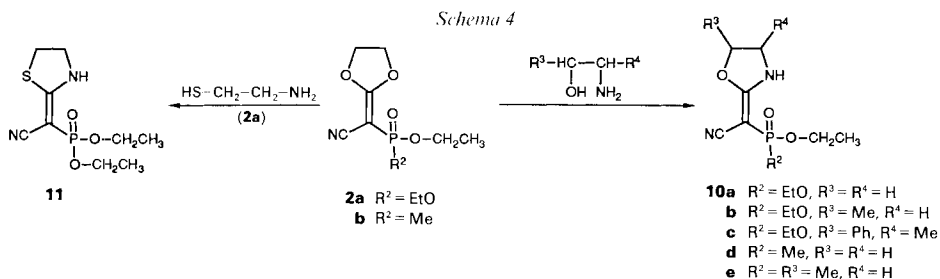
Cyclische Keten-aminale lassen sich gleichfalls gut aus Alkyldiaminen und **2a–f** herstellen (*Schema 3*).

Schema 3



Die Aminale **8f** und **9d** haben wir bereits auf anderem Weg aus **1f**, CS₂ und MeI über [2,2-Bis(methylthio)ethen-1,1-diyl]diphosphonsäure-tetraethylester synthetisiert, das mit dem entsprechenden Alkyldiamin reagiert [21]. Die Imidazolidin-Derivate **8a–f** und ihre Hexahydropyrimidin-Analoga **9a–d** zeichnen sich durch ihre besondere Kristallisationsfähigkeit aus.

Bemerkenswert sind die Ergebnisse der Umsetzungen von **2a, b** mit α -Aminoalkoholen. Wider Erwarten bilden sich anstelle substituierter N,O-Keten-acetale bzw. Ketenaminale ausschliesslich die Oxazolidine **10a–e** (Schema 4). Die Herstellung erfordert energiereichere Bedingungen als die der Verbindungen **3–9**, nämlich 1 h Rückfluss in EtOH. Analog reagiert **2a** mit 2-Aminoethanthiol (\rightarrow **11**).

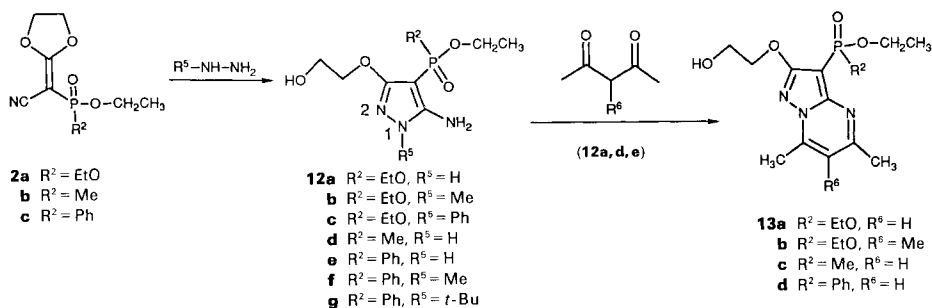


Für die Verbindungen **10a–e** sind zwei Strukturisomere denkbar, wobei sich das (*Z*)-Isomere aufgrund der spektroskopischen Daten ausschliessen lässt. Die ¹H-NMR-Spektren enthalten immer nur ein NH-Signal, das durch seine Lage bei tiefem Feld sowie durch seine Schärfe auf eine H-Brückenbindung zur P=O-Bindung hindeutet. Computergestützte Berechnungen (Alchemy II) ergeben, dass der Abstand NH zu P=O im Bereich der üblichen Bindungslängen von H-Brücken liegt, und damit das (*E*)-Isomere als die energiebegünstigte Form vorliegt. Die Durchführung eines heteronuklearen NOE-Experiments mit Bestrahlung der NH-Gruppe führt nur zu Effekten an C(2) und $c = \text{C}(2)$, jedoch nicht an der CN-Gruppe.

Die Umsetzungen der O,O-Keten-acetale **2a–c** mit verschiedenen Hydrazin-Derivaten analog [4] [22] liefern die substituierten (Pyrazol-4-yl)phosphonate und -phosphinate **12a–g** (Schema 5) als schwer zu reinigende Öle (nur **12f** und **12g** lassen sich kristallisieren). Diese Reaktionen verlaufen rasch und unter starker Erwärmung.

An N(1) nichtsubstituierte 5-Aminopyrazole lassen sich mit β -Dicarbonylverbindungen zu Pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidinen cyclisieren [23–25]. So ergeben **12a, d, e** mit Acetylaceton oder 3-Methylpentan-2,4-dion in Toluol bzw. ohne Lösungsmittel die Verbindungen **13a–d** (Schema 5). Auffallend ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Phosphi-

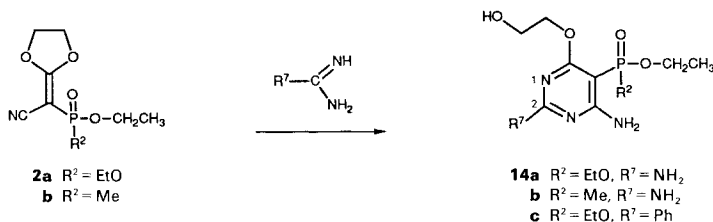
Schema 5



nate **12d, e** im Vergleich zum Phosphonat **12a**. Die Reaktionen von **12d** und **12e** liefern **13c** bzw. **13d** nach einer Reaktionszeit von 4 h in Ausbeuten von 41 bzw. 45% zunächst als Öle, die erst nach mehreren Tagen aus Et₂O bei –20° kristallisieren. Dagegen entsteht **13a** nach 2 h in 64% Ausbeute, und Kristalle bilden sich bereits beim Abkühlen auf RT.

Amidine reagieren mit den O,O-Keten-acetalen **2a, b** zu Pyrimidin-Derivaten [22]. So bilden Guanidin und **2a, b** nach 15 min die entsprechenden kristallinen Pyrimidin-5-phosphonate und -phosphinate **14a, b** (Schema 6). Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus Benzamidin und **2a** **14c** als Öl, das erst nach einigen Monaten kristallisiert.

Schema 6



Der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau *A. Schormann* sowie den Herren *Dr. Z. Sui*, *Dr. W. Kramer* und *Dr. R. Csuk* für ihre Hilfe bei der Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien sowie der *Fa. ICN Biomedicals GmbH*, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp.: *Reichert*-Schmelzpunkt-Mikroskop; nicht korrigiert. Chromatographie: bas. Al₂O₃ (*Fluka*), Typ 507 (Korngrösse 0,063–0,2 mm); FC = 'flash'-Chromatographie. UV/VIS (λ_{max}(log_e) in nm): *Carl-Zeiss-DMR-10*-Spektralphotometer. IR (cm⁻¹): *Perkin-Elmer*-Gerät 325. NMR-Spektren: *Bruker WM 250* (¹H und ¹³C) und *Joel XH-90* (³¹P); chemische Verschiebungen in δ-Werten rel. zu TMS (= 0 ppm) als internem Standard; ¹³C-Messungen als *J*-moduliertes Spin-Echo (Signal-Phase: '+' = C, CH₂; '-' = CH, CH₃); * bedeutet vertauschbare Zuordnungen; ' bezeichnet virtuelle Kopplungen. MS (*m/z* (%)): *Varian MAT-311 A*, Ionisationsenergie 80 eV. Elementaranalyse: *Heraeus*, autom. C-, H- und N-Analysator.

[(Cyanomethyl)(1,3-dioxolan-2-yliden)methyl]phosphonsäure-diethylester (**2a**): Typische Vorschrift für **2a-f**. Zur Suspension von 2,03 g (84,6 mmol; 80% in Mineralöl) NaH in 100 ml H₂O-freiem THF werden langsam 6,0 g (33,9 mmol) Cyanomethylphosphonsäure-diethylester (**1a**) in 20 ml THF getropft und 1 h bei RT. gerührt. Dann werden 4,81 g (33,9 mmol) Chloroameisensäure-(2-chloroethyl)ester in 10 ml THF so langsam zugegeben, dass die Reaktion nicht zu heftig abläuft. Danach wird 1 h unter Rückfluss erhitzt, überschüssiges NaH durch Zugabe von 20 ml H₂O vorsichtig vernichtet und die wässr. Lsg. mit CHCl₃ (3 × 50 ml) extrahiert. Trocknen der org. Phase (MgSO₄) und Eindampfen führen zu einem gelb-braunen Öl, das im Ölpumpenvakuum nach einigen h kristallisiert. Farblose Kristalle aus Et₂O (7,0 g, 83,6%). Schmp. 70°. UV/VIS (MeCN): 230 (4,198). IR (KBr): 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 2220 (CN), 1600 (C=C), 1480, 1420, 1480, 1420, 1255 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 970, 920. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,37 (t, J = 7,7, 2 CH₃CH₂O); 4,16 ('quint.', J' = 9,7, 2 CH₃CH₂O); 4,83–4,65 (m, CH₂(4), CH₂(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 15,9 (–, d, ³J(P,C) = 7,5, CH₃CH₂O); 50,1 (+, d, ¹J(P,C) = 217,7, C=C(2)); 62,6 (+, d, ²J(P,C) = 6,0, CH₃CH₂O); 68,2 (+, C(4)*); 69,9 (+, C(5)*); 115,1 (+, d, ²J(P,C) = 5,9, CN); 175,6 (+, d, ²J(P,C) = 13,6, C(2)). ³¹P-NMR (36,19 MHz, CDCl₃): 14,75. MS: 247 (12, M⁺), 111 (100, C₃H₅NO₂⁺). Anal. ber. für C₉H₁₄NO₃P (247,2): C 43,73, H 5,71, N 5,67, P 12,53; gef.: C 43,52, H 5,75, N 5,76, P 12,56.

[(Cyanomethyl)(1,3-dioxolan-2-yliden)methyl](methyl)phosphinsäure-ethylester (**2b**). Aus 1,45 g (60,4 mmol; 80% in Mineralöl) NaH, 3,55 g (24,2 mmol) Cyanomethyl(methyl)phosphinsäure-ethylester (**1b**) und 3,43 g (24,2 mmol) Chloroameisensäure-(2-chloroethyl)ester in 100 ml H₂O-freiem THF: farblose Kristalle aus Et₂O (4,13 g, 78,8%). Schmp. 116°. UV/VIS (MeCN): 229 (4,216). IR (KBr): 2990 (Alkyl-H), 2960, 2920, 2210 (CN), 1595 (C=C), 1470, 1260 (P=O), 1220, 1170, 1110, 1040 (P–O-Alkyl), 960. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,37 (t, J = 8,2, CH₃CH₂); 1,67 (d, J = 16,1, MeP), 4,24–3,98 (m, CH₃CH₂O); 4,86–4,67 (m, CH₂(4), CH₂(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 15,7 (–, d, ¹J(P,C) = 114,6, MeP); 16,1 (–, d, ³J(P,C) = 7,5, CH₃CH₂O); 53,5 (+, d, ¹J(P,C) = 141,9, C=C(2)); 60,8 (+, d, ²J(P,C) = 6,2, CH₃CH₂O); 67,9 (+, C(4)*); 69,8 (+, C(5)*); 115,5 (+, d, ²J(P,C) = 6,6, CN); 175,1 (+, d, ²J(P,C) = 11,7, C(2)). MS: 217 (43, M⁺), 158 (100, C₆H₉NO₂P⁺). Anal. ber. für C₈H₁₂NO₄P (217,2): C 44,24, H 5,57, N 6,45, P 14,26; gef.: C 44,35, H 5,66, N 6,42, P 14,36.

[(Cyanomethyl)(1,3-dioxolan-2-yliden)methyl](phenyl)phosphinsäure-ethylester (**2c**). Aus 0,63 g (26,3 mmol; 80% in Mineralöl) NaH, 2,0 g (9,57 mmol) Cyanomethylphenylphosphinsäure-ethylester (**1c**) und 1,36 g (9,57 mmol) Chloroameisensäure-(2-chloroethyl)ester in 50 ml H₂O-freiem THF: farblose Kristalle aus Et₂O (1,98 g, 74,3%). Schmp. 64°. UV/VIS (MeCN): 214 (4,099), 236 (4,195). IR (KBr): 3060 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 2210 (CN), 1600 (C=C), 1440, 1420, 1250 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 960, 920. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,25 (t, J = 7,5, CH₃CH₂O), 4,03 ('quint.', J' = 7,8, CH₃CH₂O); 4,68–4,41 (m, CH₂(4), CH₂(5)); 7,80–7,23 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 15,9 (–, d, ³J(P,C) = 7,4, CH₃CH₂O); 53,3 (+, d, ¹J(P,C) = 155,4, C=C(2)); 61,2 (+, d, ²J(P,C) = 6,1, CH₃CH₂O); 67,9 (+, C(4)*); 69,7 (+, C(5)*); 115,5 (+, d, ²J(P,C) = 6,0, CN); 128,1 (–, d, ³J(P,C) = 13,8, C_{ar}); 130,7 (–, d, ²J(P,C) = 10,5, C_{ar}); 131,3 (+, d, ¹J(P,C) = 152,8, C_{ipso}); 132,1 (–, d, ⁴J(P,C) = 2,6, C_{ip}); 175,1 (+, d, ²J(P,C) = 12,2, C(2)). MS: 279 (44, M⁺), 111 (100, C₃H₅NO₂⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₄NO₄P (279,2): C 55,92, H 5,05, N 5,02, P 11,09; gef.: C 55,85, H 5,05, N 4,89, P 10,68.

[(1,3-Dioxolan-2-yliden)(ethoxycarbonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (**2d**). Aus 1,61 g (67,1 mmol; 80% in Mineralöl) NaH, 6,0 g (26,8 mmol) [(Ethoxycarbonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (**1d**) und 3,8 g (26,8 mmol) Chloroameisensäure-(2-chloroethyl)ester in 100 ml H₂O-freiem THF. FC (bas. Al₂O₃, AcOEt/MeOH 9:1) über eine Fritte ergibt schwach gelbes Öl. (Reinigung durch Destillation unmöglich; 4,49 g 57,0%.) UV/VIS (MeCN): 232 (3,946). IR (Film): 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 1700 (C=O), 1580 (C=C), 1480, 1400, 1260 (P=O), 1080–1020 (P–O-Alkyl), 970. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,36–1,26 (m, 3 CH₃CH₂O); 4,24–4,03 (m, 3 CH₃CH₂O); 4,66 (s, CH₂(4), CH₂(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,9 (–, d, CH₃CH₂OOC); 15,9 (–, d, ³J(P,C) = 6,3, CH₃CH₂O); 59,6 (+, CH₃CH₂OOC); 61,5 (+, d, ²J(P,C) = 6,0, CH₃CH₂OP); 67,4 (+, C(4)*); 67,5 (+, C(5)*); 71,4 (+, d, ¹J(P,C) = 203,6, C=C(2)); 165,0 (+, d, ²J(P,C) = 7,2, COOEt); 172,8 (+, d, ²J(P,C) = 14,0, C(2)). MS: 294 (9, M⁺), 86 (100, C₄H₆O₂⁺). HA-MS: 294.0873 (C₁₁H₁₉O₇P, ber. 294.0868).

[(N,N-Diethylcarbamoyl)(1,3-dioxolan-2-yliden)methyl]phosphonsäure-diethylester (**2e**). Aus 1,2 g (50 mmol; 80% in Mineralöl) NaH, 5,0 g (19,9 mmol) [(N,N-Diethylcarbamoyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (**1e**) und 2,83 g (19,9 mmol) Chloroameisensäure-(2-chloroethyl)ester in 100 ml H₂O-freiem THF: farblose Kristalle aus Hexan/Et₂O 1:1 (4,0 g, 62,5%). Schmp. 85°. UV/VIS (MeCN): 208 (4,275). IR (KBr): 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 1650–1620 (Amid, C=C), 1430, 1430, 1250 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 960, 920. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,15 (t, J = 8,2, 2 CH₃CH₂O); 1,35–1,26 (m, (CH₃CH₂)₂N); 3,72–3,28 (m, (CH₃CH₂)₂N); 4,25–4,03 (m, 2 CH₃CH₂O); 4,60–4,32 (m, CH₂(4), CH₂(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 12,2 (–, CH₃CH₂N); 13,7 (–, CH₃CH₂N); 16,0 (–, d, ³J(P,C) = 7,0, CH₃CH₂O); 38,9 (+, CH₃CH₂N); 43,0 (+, CH₃CH₂N); 61,9 (+, d, ²J(P,C) = 5,4, CH₃CH₂O); 66,5 (+, C(4)*); 67,5 (+, C(5)*); 72,2 (+, d, ¹J(P,C) = 204,4, C=C(2)); 163,7 (+, d,

$^2J(\text{P,C}) = 4,5, \text{C}(\text{ONeEt}_2); 165,2 (+, d, ^2J(\text{P,C}) = 13,4, \text{C}(2))$. MS: 321 (14, M^+), 72 (100, $[(\text{Et})_2\text{N}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NO}_6\text{P}$ (321,3): C 48,59, H 7,53, N 4,36, P 9,64; gef.: C 48,77, H 7,59, N 4,51, P 9,46.

[1,3-Dioxolan-2-yliden]methylendiphosphonsäure-tetraethylester (**2f**). Aus 1,04 g (43,3 mmol; 80% in Mineralöl) NaH, 5,0 g (17,4 mmol) Methylendiphosphonsäure-tetraethylester (**1f**) und 2,47 g (17,4 mmol) Chloroacetyl-säure-(2-chloroethyl)ester: schwach gelbes Öl, nicht destillierbar (2,92 g, 47,3%). UV/VIS (MeCN): 216 (4,052). IR (Film): 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 1810 (C=C), 1750, 1600–1560, 1400, 1250 (P=O), 1060–1020 (P–O-Alkyl), 970. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,33 (*t*, $J = 7,1$, 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,24–4,03 (*m*, 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,66 (*s*, $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(5)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 15,6 (–, *t*, $^3J(\text{P,C}) = 2,9$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 60,9 (+, *t*, $^1J(\text{P,C}) = 187,7$, C=C(2)); 61,1 (+, *t*, $^2J(\text{P,C}) = 3,8$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 67,3 (+, C(4), C(5)); 172,9 (+, *t*, $^2J(\text{P,C}) = 8,2$, C(2)). MS: 358 (7, M^+), 86 (100, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^+$). HA-MS: 358,0945 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$, ber. 358,0946).

[1-Cyano-2-(2-hydroxyethoxy)-2-(pyrrolidin-1'-yl)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (**3**). Bei RT. werden 0,4 g (1,6 mmol), **2a** in 0,23 g (3,2 mmol) Pyrrolidin unter Rühren gelöst (leichte Erwärmung). Nach wenigen min (DC-Kontrolle) ist die Reaktion beendet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels FC (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1) über eine Fritte: gelbes Öl; gelbliche Kristalle aus Et_2O (0,258 g, 48,8%). Schmp. 83–85°. UV/VIS (MeCN): 266 (4,195). IR (KBr): 3340 (OH, NH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2920, 2180 (CN), 1550 (C=C), 1460, 1240 (P=O), 1025 (P–O-Alkyl), 970. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,37 (*t*, $J = 8,4$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,98 (*m*, $\text{CH}_2(3')$, $\text{CH}_2(4')$); 3,68 (*m*, $\text{CH}_2(2')$, $\text{CH}_2(5')$); 3,85 (*m*, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,15 ('*quint.*', $J = 8,4$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,32 (*m*, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,12 (br., OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,1 (–, *d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 25,2 (+, C(3'), C(4')); 50,1 (+, C(2'), C(5')); 50,5 (+, *d*, $^1J(\text{P,C}) = 221,4$, C=CP); 61,0 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 62,5 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,1$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 77,3 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 118,8 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 7,6$, CN); 171,0 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 9,8$, C=CP). MS: 318 (1, M^+), 70 (100, $[\text{Pyrrolidin} - \text{H}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5$ (318,3): C 49,05, H 7,28, N 8,80, P 9,73; gef.: C 49,08, H 7,28, N 8,88, P 9,51.

[2-(Allylamino)-1-cyano-2-(2-hydroxyethoxy)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (**4**). Zur Lsg. von 0,38 g (1,5 mmol) **2a** in 10 ml H_2O -freiem THF gibt man 0,09 g (1,6 mmol) Allylamin und rührt ca. 30 min bei RT. Das Lsgm. wird entfernt und das Rohprodukt mittels FC (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt: gelbes, viskoses Öl (0,217 g, 46,3%). UV/VIS (MeCN): 253 (4,205). IR (Film): 3450–3250 (OH, NH), 2990 (Alkyl-H), 2930, 2910, 2200 (CN), 1600 (C=C), 1420, 1210 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 970. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,37 (*t*, $J = 8,4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,86 (*t*, $^3J = 6,4$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,97 (*d*, $^3J = 4,5$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 4,18–4,06 (*m*, OH, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,57–4,50 (*m*, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,33–5,16 (*m*, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 5,92–5,76 (*m*, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 8,60 (br., NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 15,6 (–, *d*, $^3J(\text{P,C}) = 7,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 42,8 (+, *d*, $^1J(\text{P,C}) = 217,6$, C=CP); 43,4 (+, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 60,1 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 62,6 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 75,4 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 116,3 (+, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 118,2 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,9$, CN); 132,8 (–, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 172,7 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 19,5$, C=CP). MS: 304 (13, M^+), 41 (100, C_3H_5^+). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ (304,3): C 47,36, H 6,96, N 9,21, P 10,18; gef.: C 47,48, H 7,01, N 9,04, P 10,06.

[2,2-Bis(allylamino)-1-cyanoethenyl]phosphonsäure-diethylester (**5**). Zur Lsg. von 0,32 g (1,3 mmol) **2a** in 2 ml H_2O -freiem THF gibt man 0,5 g (8,8 mmol) Allylamin und erhitzt 2 h unter Rückfluss. Nach Eindampfen erfolgt die Aufarbeitung mittels FC (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1): gelbes, viskoses Öl (0,246 g, 63,5%). UV/VIS (MeCN): 205 (3,958), 254 (4,218). IR (KBr): 3300, 3140 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 2180 (CN), 1620–1570 (C=C), 1400, 1200 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 970, 920. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,35 (*t*, $J = 7,3$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,00–3,95 (*m*, 2 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 4,09 ('*quint.*', $J = 7,4$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,35–5,21 (*m*, 2 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 5,96–5,80 (*m*, 2 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 6,70 (br. *s*, 2 NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 15,7 (–, *d*, $^3J(\text{P,C}) = 7,3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 40,2 (+, *d*, $^1J(\text{P,C}) = 215,9$, C=CP); 45,8 (+, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 61,8 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,9$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 116,9 (+, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 120,7 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 7,6$, CN); 133,0 (–, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 165,3 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 15,4$, C=CP). MS: 299 (2, M^+), 41 (100, C_3H_5^+). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (299,3): C 52,16, H 7,41, N 14,04; gef.: C 52,14, H 7,32, N 13,73.

[1-Cyano-2,2-bis(methylamino)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (**6a**). Eine Lsg. von 0,38 g (1,5 mmol) **2a** in 6 ml 40% wässr. MeNH_2 -Lsg. wird 1 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wird mit CHCl_3 (3 × 30 ml) extrahiert, die org. Phase getrocknet (MgSO_4) und eingedampft und das Rohprodukt durch FC (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt: gelbes, viskoses Öl (0,27 g, 71,1%). UV/VIS (MeCN): 206 (3,958), 253 (4,251). IR (Film): 3300 (NH), 3170, 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 2180 (CN), 1600 (C=C), 1380, 1200 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 960. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,36 (*t*, $J = 8,6$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,01 ('*d*', 2 MeN); 4,08 ('*quint.*', $J = 6,8$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 6,84 (br. *s*, 2 NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 15,8 (–, *d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 30,2 (–, MeN); 37,7 (+, *d*, $^1J(\text{P,C}) = 216,7$, C=CP); 61,9 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 121,5 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 7,1$, CN); 165,9 (+, *d*, $^2J(\text{P,C}) = 15,8$, C=CP). MS: 247 (0,5, M^+), 44 (100, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$). HA-MS: 247,1086 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$, ber. 247,1086).

[1-Cyano-2,2-bis(propylamino)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (**6b**). In 0,3 g (5,1 mmol) Propylamin werden 0,6 g (2,4 mmol) **2a** gelöst (Erwärmung). Die Reaktion ist nach wenigen min beendet. Die Reinigung des

Rohproduktes erfolgt mittels FC (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1): gelbes, viskoses Öl (0,50 g, 67,9%). UV/VIS (MeCN): 206 (3,958), 253 (4,251). IR (Film): 3300 (NH), 3160 (OH), 2980 (Alkyl-H), 2940, 2180 (CN), 1610–1590 (C=C), 1340, 1200 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 965, 920. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 0,87 (*t*, $J = 8,1$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,23 (*t*, $J = 8,8$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,52 (*sext.*, $J = 7,4$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,21 (*q*, $J = 7,7$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,93 (*quint.*, $J = 7,1$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 7,27 (*s*, 2 NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 10,8 (–, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 15,8 (–, d , $^3J(\text{P,C}) = 7,6$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 22,7 (+, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 39,4 (+, d , $^1J(\text{P,C}) = 216,9$, C=CP); 45,6 (+, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 61,7 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 5,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 121,1 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 7,7$, CN); 165,4 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 16,6$, C=CP). MS: 304 (55, M^+), 58 (100, PrNH^+). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (303,3): C 51,47, H 8,64, N 13,86, P 10,21; gef.: C 51,41, H 8,91, N 13,88, P 10,38.

[2,2-Bis(benzylamino)-1-cyanoethenyl]phosphonsäure-diethylester (6c). Eine Lsg. von 0,3 g (1,2 mmol) **2a** in 0,28 g (2,6 mmol) Benzylamin wird 30 min bei RT. gerührt. Das Rohprodukt wird über eine Fritte mittels FC gereinigt (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1): farbloses Öl; farblose Kristalle aus Et_2O bei -20° (0,192 g, 39,6%). Schmp. 112–113°. UV/VIS (MeCN): 200 (4,466), 256 (4,246). IR (KBr): 3280, 3240 (NH, OH), 3100 (Aryl-H), 2980 (Alkyl-H), 2940, 2910, 2170 (CN), 1600 (C=C), 1570, 1380, 1220 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 955, 920, 740, 695 (monosubst. Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,36 (*t*, $J = 8,2$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,08 (*quint.*, $J = 8,3$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,46 (br. *s*, 2 PhCH_2); 7,37–7,12 (*m*, 10 arom. H); 8,90 (br. *s*, 2 NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,2 (–, d , $^3J(\text{P,C}) = 7,6$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 42,3 (+, d , $^1J(\text{P,C}) = 215,1$, C=CP); 48,4 (+, PhCH_2); 62,4 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 5,6$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 120,7 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 7,6$, CN); 127,2 (–, C_p); 128,2 (–, C_o); 129,0 (–, C_m); 136,6 (+, C_{ipso}); 166,0 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 16,6$, C=CP). MS: 399 (18, M^+), 91 (100, C_7H_7^+). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (399,4): C 63,14, H 6,56, N 10,52; gef.: C 62,95, H 6,65, N 10,52.

(2,2-Diamino-1-cyanoethenyl)phosphonsäure-diethylester (7). Eine Lsg. von 0,5 g (2,0 mmol) **2a** in 15 ml konz. NH_3 -Lsg. wird 1 h bei RT. gerührt und dann unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. werden erneut 15 ml konz. NH_3 -Lsg. zugegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lsg. wird mit HCl (3 × 30 ml) extrahiert und die org. Phase getrocknet (MgSO_4) und eingedampft. Farblose Kristalle aus Et_2O (0,326 g, 73,5%). Schmp. 165–168°. UV/VIS (MeCN): 252 (4,145). IR (KBr): 3420, 3300, 3240 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 2180 (CN), 1620 (C=C), 1540, 1220 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 970. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,36 (*t*, $J = 7,2$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,08 (*quint.*, $J = 8,1$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,85 (*s*, 3 H, NH); 6,77 (*s*, 1 H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,1 (–, d , $^3J(\text{P,C}) = 7,4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 39,1 (+, d , $^1J(\text{P,C}) = 224,6$, C=CP); 62,5 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 5,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 120,7 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 8,3$, CN); 166,0 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 14,4$, C=CP). MS: 219 (11, M^+), 58 (100, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (219,2): C 38,36, H 6,44, N 19,18; gef.: C 38,61, H 6,70, N 19,16.

[(Cyano)(imidazolidin-2-yliden)methyl]phosphonsäure-diethylester (8a): Typische Vorschrift für **8a–f** und **9a–d**. In 0,10 g (1,67 mmol) Ethylendiamin werden 0,30 g (1,2 mmol) **2a** gelöst (Erwärmung). Nach vollständiger Umsetzung (5 min) wird mittels FC (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1) über eine Fritte gereinigt: farblose Kristalle aus Et_2O (0,269 g, 90,4%). Schmp. 127°. UV/VIS (MeCN): 246 (4,515), 272 (4,548). IR (KBr): 3350, 3240 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2930, 2180 (CN), 1600 (C=C), 1390, 1210 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 960, 920. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,35 (*t*, $J = 8,6,2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,67 (*s*, $\text{CH}_2(4), \text{CH}_2(5)$); 4,08 (*quint.*, $J = 8,3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 6,68 (*s*, NH(3)); 7,54 (*s*, NH(1)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,0 (–, d , $^3J(\text{P,C}) = 7,6$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 35,9 (+, d , $^1J(\text{P,C}) = 225,9$, C=C(2)); 43,0 (+, C(4)*); 43,8 (+, C(5)*); 61,8 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 4,7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 120,1 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 8,0$, CN); 167,9 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 15,2$, C(2)). MS: 245 (24, M^+), 84 (100, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3^+$). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (245,2): C 44,08, H 6,58, N 17,14, P 12,63; gef.: C 44,33, H 6,71, N 17,32, P 12,89.

[(Cyano)(imidazolidin-2-yliden)methyl](methyl)phosphonsäure-ethylester (8b). Aus 0,3 g **2b** und 0,30 g (5 mmol) Ethylendiamin: farblose Kristalle aus Et_2O (0,259 g, 87,2%). Schmp. 136°. UV/VIS (MeCN): 241 (4,279). IR (KBr): 3360, 3240 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2900, 2180 (CN), 1605 (C=C), 1520, 1400, 1290, 1180 (P=O), 1035 (P–O-Alkyl), 950. $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,34 (*t*, $J = 9,4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,59 (*d*, $J = 16,4$, MeP); 3,66 (*s*, $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(5)$); 4,10–3,93 (*m*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 6,09 (*s*, 1 H, NH); 7,85 (*s*, 1 H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 15,7 (–, d , $^1J(\text{P,C}) = 116,1$ MeP); 16,3 (–, d , $^3J(\text{P,C}) = 6,8$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 39,3 (+, d , $^1J(\text{P,C}) = 157,2$, C=C(2)); 42,8 (+, C(4)*); 44,0 (+, C(5)*); 59,9 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 7,1$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 120,7 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 11,3$, CN); 168,0 (+, d , $^2J(\text{P,C}) = 10,8$, C(2)). MS: 215 (41, M^+), 109 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3^+$). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (215,2): C 44,65, H 6,56, N 19,53, P 14,39; gef.: C 44,92, H 6,61, N 19,42, P 14,33.

[(Cyano)(imidazolidin-2-yliden)methyl](phenyl)phosphonsäure-ethylester (8c). Aus 0,15 g (0,5 mmol) **2c** und 0,30 g (5 mmol) Ethylendiamin: farblose Kristalle aus $\text{Et}_2\text{O/Hexan}$ 10:1 (0,122 g, 82,2%). Schmp. 130°. UV/VIS (MeCN): 209 (4,110), 245 (4,175). IR (KBr): 3340, 3220 (NH, OH), 3140 (Aryl-H), 2290 (Alkyl-H), 2940, 2900, 2180 (CN), 1590 (C=C), 1440 (P–Ph), 1280, 1180 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 940, 920, 715, 695 (monosubst. Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,42 (*t*, $J = 7,8$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,75–3,57 (*m*, $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(5)$); 4,16 (*quint.*, $J = 7,8$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,59 (*s*, NH); 7,53–7,40 (*m*, 2 H_{ip} , H_p); 7,89–7,80 (*m*, 2 H_o); 7,94 (*s*, NH). $^{13}\text{C-NMR}$

(62,89 MHz, CDCl₃): 16,4 (–, *d*, ³*J*(P,C) = 7,2, CH₃CH₂O); 35,9 (+, *d*, ¹*J*(P,C) = 169,2, C=C(2)); 42,8 (+, C(4)*); 44,0 (+, C(5)*); 60,7 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 6,1, CH₃CH₂O); 120,7 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 10,4, CN); 128,3 (–, *d*, ³*J*(P,C) = 13,8, C_m); 130,5 (–, *d*, ²*J*(P,C) = 10,5, C_p); 131,6 (–, *d*, ⁴*J*(P,C) = 2,3, C_p); 133,0 (+, *d*, ¹*J*(P,C) = 155,2, C_{para}); 168,0 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 12,2, C(2)). MS: 277 (48, M⁺), 109 (100, C₇H₇N₂⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₆N₃O₂P (277,3): C 56,31, H 5,82, N 15,16, P 11,17; gef.: C 56,52, H 6,07, N 15,38, P 11,01.

[(*Ethoxycarbonyl*)(*imidazolidin-2-yliden*)methyl]phosphonsäure-diethylester (**8d**). Aus 0,50 g (1,7 mmol) **2d** und 0,30 g (5 mmol) Ethylendiamin: farblose Kristalle aus Et₂O (0,328 g, 73,4%). Schmp. 74°. UV/VIS (MeCN): 246 (4,343). IR (KBr): 3320 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2930, 1645 (C=O), 1580 (C=C), 1300, 1190 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 950. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,33–1,23 (*m*, 3 CH₃CH₂O); 3,72–3,58 (*m*, CH₂(4), CH₂(5)); 4,21–3,92 (*m*, 3 CH₂CH₃O); 8,38 (*s*, NH); 8,56 (*s*, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 14,6 (–, CH₃CH₂OOC); 16,2 (–, *d*, ³*J*(P,C) = 7,2, CH₃CH₂OP); 42,8 (+, C(4)*); 43,3 (+, C(5)*); 58,8 (+, CH₃CH₂OOC); 59,6 (+, *d*, ¹*J*(P,C) = 208,9, C=C(2)); 61,2 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 4,6, CH₃CH₂OP); 168,5 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 18,3, C(2)); 170,0 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 9,0, COOEt). MS: 292 (29, M⁺), 84 (100, C₄H₈N₂⁺). Anal. ber. für C₁₁H₂₁N₂O₅P (292,3): C 45,20, H 7,24, N 9,59, P 10,60; gef.: C 45,06, H 7,23, N 9,68, P 10,84.

[(*N,N*-Diethylcarbamoyl)(*imidazolidin-2-yliden*)methyl]phosphonsäure-diethylester (**8e**). Aus 0,20 g (0,6 mmol) **2e** und 0,20 g (3,3 mmol) Ethylendiamin: farblose Kristalle aus Hexan (0,137 g, 68,9%). Schmp. 50°. UV/VIS (MeCN): 261 (3,826). IR (KBr): 3350 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 1620–1580 (C=O, C=C), 1270 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 950. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,00 (*t*, *J* = 9,3, 2 CH₃CH₂N); 1,16 (*t*, *J* = 8,4, 2 CH₃CH₂O); 3,32 (*q*, *J* = 7,8, 2 CH₃CH₂N); 3,43 (*s*, CH₂(4), CH₂(5)); 3,90 (*quint.*, *J* = 7,1, 2 CH₃CH₂O); 6,06 (*s*, NH); 7,07 (*s*, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,2 (–, CH₃CH₂N); 16,0 (–, *d*, ³*J*(P,C) = 7,3, CH₃CH₂O); 41,3 (+, CH₃CH₂N); 43,0 (+, C(4)*); 43,2 (+, C(5)*); 60,9 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 4,9, CH₃CH₂O); 62,0 (+, *d*, ¹*J*(P,C) = 210,6, C=C(2)); 166,6 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 15,9, C(2)); 170,3 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 9,2, CONEt₂). MS: 319 (35, M⁺), 84 (100, C₄H₈N₂⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₆N₃O₄P (319,2): C 48,89, H 8,21, N 13,16; gef.: C 48,56, H 8,14, N 12,68. HA-MS: 319, 1659 (ber. 319,1661).

[(*Imidazolidin-2-yliden*)methylen]diphosphonsäure-tetraethylester (**8f**). Aus 0,50 g (1,4 mmol) **2f** und 0,20 g (3,3 mmol) Ethylendiamin: farblose Nadeln aus Hexan (0,462 g, 93,0%). Schmp. 83°. UV/VIS (MeCN): 228 (4,237). IR (KBr): 3320 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2910, 1590 (C=C), 1360, 1280 (P=O), 1190, 1060–1030 (P–O-Alkyl), 960, 870, 810. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,32 (*t*, *J* = 7,8, 4 CH₃CH₂O); 3,57 (*s*, CH₂(4), CH₂(5)); 4,10–3,93 (*m*, 4 CH₃CH₂O); 8,05 (*s*, 2 NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,0 (–, *t*, ³*J*(P,C) = 3,7, CH₃CH₂O); 42,8 (+, C(4), C(5)); 44,5 (+, *t*, ¹*J*(P,C) = 196,1, C=C(2)); 60,9 (+, *t*, ²*J*(P,C) = 2,7, CH₃CH₂O); 168,9 (+, *t*, ²*J*(P,C) = 10,7, C(2)). MS: 356 (53, M⁺), 84 (100, C₄H₈N₂⁺). Anal. ber. für C₁₂H₂₆N₂O₆P₂ (356,3): C 40,45, H 7,36, N 7,86; gef.: C 40,22, H 7,66, N 7,68.

[(*Cyano*)(*hexahydropyrimidin-2-yliden*)methyl]phosphonsäure-diethylester (**9a**). Aus 0,40 g (1,6 mmol) **2a** und 0,20 g (4,1 mmol) Propan-1,3-diamin: Farblose Kristalle aus Et₂O (0,368 g, 87,8%). Schmp. 117–118°. UV/VIS (MeCN): 200 (3,936), 244 (4,259). IR (KBr): 3260 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2950, 2910, 2170 (CN), 1615 (C=C), 1570, 1380, 1280 (P=O), 1200, 1030 (P–O-Alkyl), 960. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,35 (*t*, *J* = 8,1, 2 CH₃CH₂O); 1,94 (*quint.*, *J* = 7,3, CH₂(5)); 3,34 (br. *s*, CH₂(4), CH₂(6)); 4,16 (*quint.*, *J* = 8,0, 2 CH₃CH₂O); 6,20 (br. *s*, NH); 8,28 (br. *s*, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,0 (–, *d*, ³*J*(P,C) = 7,6, CH₃CH₂O); 20,0 (+, C(5)); 35,8 (+, *d*, ¹*J*(P,C) = 225,8, C=C(2)); 38,6 (+, C(4), C(6)); 61,7 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 4,6, CH₃CH₂O); 121,1 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 7,7, CN); 161,0 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 16,1, C(2)). MS: 259 (20, M⁺), 98 (100, C₅H₁₀N₃⁺). Anal. ber. für C₁₀H₁₈N₃O₃P (259,2): C 46,33, H 7,00, N 16,21, P 11,95; gef.: C 46,39, H 6,99, N 16,29, P 12,09.

[(*Cyano*)(*hexahydropyrimidin-2-yliden*)methyl](*methyl*)phosphonsäure-ethylester (**9b**). Aus 0,30 g (1,4 mmol) **2b** und 0,30 g (4,1 mmol) Propan-1,3-diamin: farblose Kristalle aus Et₂O (0,280 g, 88,5%). Schmp. 141°. UV/VIS (MeCN): 250 (4,153). IR (KBr): 3260 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2930, 2160 (CN), 1615 (C=C), 1570, 1380, 1275 (P=O), 1170, 1040 (P–O-Alkyl), 960. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,33 (*t*, *J* = 8,8, CH₃CH₂O); 1,58 (*d*, *J* = 16,0, MeP), 1,93 (*quint.*, *J* = 7,2, CH₂(5)); 3,32 (br. *s*, CH₂(4), CH₂(6)); 4,08–3,95 (*m*, CH₃CH₂O); 6,02 (*s*, NH); 8,60 (*s*, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 15,9 (–, *d*, ¹*J*(P,C) = 116,1, MeP); 16,2 (–, *d*, ³*J*(P,C) = 7,3, CH₃CH₂O); 20,2 (+, C(5)); 38,4 (+, C(4)*); 38,6 (+, *d*, ¹*J*(P,C) = 159,8, C=C(2)); 38,8 (+, C(6)*); 59,5 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 6,2, CH₃CH₂O); 121,8 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 11,3, CN); 161,2 (+, *d*, ²*J*(P,C) = 11,1, C(2)). MS: 229 (43, M⁺), 123 (100, C₆H₉N₃⁺). Anal. ber. für C₉H₁₆N₃O₂P (229,2): C 47,16, H 7,04, N 18,34, P 13,51; gef.: C 47,36, H 6,87, N 18,38, P 13,34.

[(*Cyano*)(*hexahydropyrimidin-2-yliden*)methyl](*phenyl*)phosphonsäure-ethylester (**9c**). Aus 0,30 g (1,1 mmol) **2c** und 0,30 g (4,1 mmol) Propan-1,3-diamin: farblose Kristalle aus Et₂O/Hexan 10:1 (0,243 g, 77,5%). Schmp. 119°. UV/VIS (MeCN): 200 (4,091), 248 (4,082). IR (KBr): 3270 (NH), 3060 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2940, 2900, 2170 (CN), 1610 (C=C), 1570, 1440 (P–Ph), 1380, 1275 (P=O), 1180, 1030 (P–O-Alkyl), 950, 920, 720, 700 (monosubst. Aromat). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,41 (*t*, *J* = 7,1, CH₃CH₂O); 1,95 (*quint.*, *J* = 6,5,

CH₂(5)); 3,35 (br. s, CH₂(4), CH₂(6)); 4,22–4,10 (m, CH₃CH₂O); 5,56 (s, NH); 7,53–7,39 (m, 2 H_m, H_p); 7,92, 7,82 (m, 2 H_o); 8,75 (s, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,4 (–, d, ³J(P,C) = 7,2, C₁H₃CH₂O); 20,2 (+, C(5)); 38,6 (+, C(4)*); 39,2 (+, C(5)*); 45,8 (+, d, ¹J(P,C) = 166,7, C=C(2)); 60,7 (+, d, ²J(P,C) = 6,1, CH₃CH₂O); 121,8 (+, d, ²J(P,C) = 10,1, CN); 128,3 (–, d, ³J(P,C) = 13,8, C_m); 130,5 (–, d, ²J(P,C) = 9,4, C_o); 131,5 (–, d, ⁴J(P,C) = 2,7, C_p); 133,5 (–, d, ¹J(P,C) = 154,7, C_{ipso}); 161,3 (+, d, ²J(P,C) = 13,7, C(2)). MS: 291 (47, M⁺), 123 (100, C₆H₉N₃⁺). Anal. ber. für C₁₄H₁₆N₃O₂P (291,3): C 57,72, H 6,23, N 14,43, P 10,63; gef.: C 57,63, H 6,28, N 14,50, P 10,53.

[(Hexahydropyrimidin-2-yliden)methylen]diphosphorsäure-tetraethylester (**9d**). Aus 0,50 g (1,4 mmol) **2f** und 0,30 g (4,1 mmol) Propan-1,3-diamin: farblose Nadeln aus Hexan (0,46 g, 89,0%). Schmp. 87–88°. UV/VIS (MeCN): 236 (4,237). IR (KBr): 3160 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2910, 1630 (C=C), 1565, 1380, 1325, 1275 (P=O), 1170, 1060–1020 (P–O-Alkyl), 970, 810. MS: 370 (43, M⁺), 98 (100, C₅H₁₀N₂⁺). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,32 (t, J = 7,9, 4 CH₃CH₂O); 1,87 (quint., J = 7,5, CH₂(5)); 3,29 (t, J = 7,9, CH₂(4), CH₂(6)); 4,12–3,94 (m, 4 CH₃CH₂O); 8,98 (s, 2 NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,0 (–, d, ³J(P,C) = 3,5, CH₃CH₂O); 20,0 (+, C(5)); 38,5 (+, C(4), C(6)); 42,3 (+, d, ¹J(P,C) = 196,1, C=C(2)); 60,7 (+, d, ²J(P,C) = 2,6, CH₃CH₂O); 161,8 (+, d, ²J(P,C) = 11,5, C(2)). Anal. ber. für C₁₃H₂₈N₂O₆P₂ (370,3): C 42,16, H 7,62, N 7,57, P 16,73; gef.: C 42,01, H 7,56, N 7,54, P 16,62.

(E)-[(Cyano)(oxazolidin-2-yliden)methyl]phosphorsäure-diethylester (**10a**): Typische Vorschrift für **10a-e**. Eine Lsg. von 0,50 g (2 mmol) **2a** und 0,15 g (2,5 mmol) 2-Aminoethanol in 10 ml H₂O-freiem EtOH wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen wird das ölige Rohprodukt mittels FC (bas. Al₂O₃, AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt: gelbes Öl; kristallisiert aus Et₂O nach Abkühlen auf –20°: lange, farblose Nadeln (0,36 g, 72,3%). Schmp. 101°. UV/VIS (MeCN): 239 (4,264). IR (KBr): 3300 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2910, 2200 (CN), 1620 (C=C), 1430, 1280, 1220 (P=O), 1040 (P–O-Alkyl), 970. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,38 (t, J = 8,1, 2 CH₃CH₂O); 3,81 (t, J = 8,1, CH₂(4)); 4,11 (quint., J = 7,4, 2 CH₃CH₂O); 4,68 (t, J = 8,1, CH₂(5)); 8,32 (s, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,0 (–, d, ³J(P,C) = 7,5, CH₃CH₂O); 40,8 (+, d, ¹J(P,C) = 218,1, C=C(2)); 43,2 (+, C(4)); 62,5 (+, d, ²J(P,C) = 6,0, CH₃CH₂O); 69,4 (+, C(5)); 116,7 (+, d, ²J(P,C) = 5,9, CN); 173,4 (+, d, ²J(P,C) = 21,5, C(2)). MS: 246 (18, M⁺), 85 (100, C₄H₇NO⁺). Anal. ber. für C₉H₁₅N₂O₄P (246,4): C 43,91, H 6,14, N 11,38; gef.: C 44,13, H 6,28, N 11,40.

(E)-[(Cyano)(5-methyloxazolidin-2-yliden)methyl]phosphorsäure-diethylester (**10b**). Aus 0,40 g (1,6 mmol) **2a** und 0,125 g (1,7 mmol) 1-Aminopropan-2-ol: lange, farblose Nadeln aus Et₂O (0,270 g, 64,1%). Schmp. 130°. UV/VIS (MeCN): 236 (4,311). IR (KBr): 3320 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2910, 2200 (CN), 1620 (C=C), 1440, 1270, 1220 (P=O), 1035 (P–O-Alkyl), 975. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,38 (t, J = 8,6, 2 CH₃CH₂O); 1,54 (d, J = 7,1, Me–C(5)); 3,36 (t, J = 9,3, 1 H, H–C(4)); 3,88 (t, J = 9,3, 1 H, H–C(4)); 4,19–4,05 (m, 2 CH₃CH₂O); 5,04 (sext., J = 6,4, H–C(5)); 8,23 (s, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,0 (–, d, ³J(P,C) = 7,1, CH₃CH₂O); 19,5 (+, Me–C(5)); 40,4 (+, d, ¹J(P,C) = 219,3, C=C(2)); 49,5 (+, C(4)); 62,4 (+, d, ²J(P,C) = 4,7, CH₃CH₂O); 79,1 (+, C(5)); 116,9 (+, d, ²J(P,C) = 6,2, CN); 172,9 (+, d, ²J(P,C) = 21,5, C(2)). MS: 260 (20, M⁺), 99 (100, C₅H₉NO⁺). Anal. ber. für C₁₀H₁₇N₂O₄P (260,2): C 46,15, H 6,59, N 10,77; gef.: C 46,34, H 6,57, N 10,80.

(E)-[(Cyano)(4-methyl-5-phenyloxazolidin-2-yliden)methyl]phosphorsäure-diethylester (**10c**). Eine Lsg. von 0,040 g (1,7 mmol) Na in 10 ml H₂O freiem EtOH und 0,325 g (1,7 mmol) D-Norpseudoephedrinhydrochlorid wird 15 min bei RT. gerührt. Dann wird **2a** in 3 ml EtOH zugetropft und die Lsg. 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird entstandenes NaCl abfiltriert, das Lsgm. abgedampft und das ölige Rohprodukt mittels FC (bas. Al₂O₃, AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt: hellgelbes Öl; kristallisiert aus Et₂O bei –20°: lange farblose Nadeln aus Et₂O/Hexan 1:1 (0,212 g, 36,7%). Schmp. 28°. UV/VIS (MeCN): 242 (4,283). IR (KBr): 3300 (NH), 3010 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2900, 2200 (CN), 1620 (C=C), 1430, 1250 (P=O), 1220, 1030 (P–O-Alkyl), 960, 720, 700 (monosubst. Aromat). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,45–1,37 (m, 2 CH₃CH₂O, Me–C(4)); 4,00 (quint., J = 7,3, H–C(4)); 4,21–4,09 (m, 2 CH₃CH₂O); 5,21 (d, J = 7,7, H–C(5)); 7,45–7,32 (m, 5 arom. H); 8,35 (s, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,1 (–, d, ³J(P,C) = 7,1, CH₃CH₂O); 18,9 (–, Me–C(4)); 41,2 (+, d, ¹J(P,C) = 217,3, C=C(2)); 59,2 (–, C(4)); 62,7 (+, d, ²J(P,C) = 5,6, CH₃CH₂O); 89,9 (–, C(5)); 116,6 (+, d, ²J(P,C) = 6,1, CN); 126,2 (–, C_o); 129,0 (–, C_p); 129,7 (–, C_m); 135,4 (+, C_{ipso}); 172,4 (+, d, ²J(P,C) = 21,5, C(2)). MS: 336 (58, M⁺), 133 (100, C₈H₇NO⁺). Anal. ber. für C₁₆H₂₁N₂O₄P (336,3): C 57,14, H 6,29, N 8,33; gef.: C 57,08, H 6,42, N 8,19.

(E)-[(Cyano)(oxazolidin-2-yliden)methyl](methyl)phosphinsäure-ethylester (**10d**). Aus 0,40 g (1,8 mmol) **2b** und 0,15 g (2,5 mmol) 2-Aminoethanol: farblose Kristalle aus Et₂O (0,312 g, 78,3%). Schmp. 87°. UV/VIS (MeCN): 240 (4,188). IR (KBr): 3320 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2910, 2190 (CN), 1630 (C=C), 1440, 1290, 1190 (P=O), 1170, 1030 (P–O-Alkyl), 950. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,36 (t, J = 8,2, CH₃CH₂O); 1,61 (d, J = 16,4, MeP); 3,79 (t, J = 8,2, 1 H, H–C(4)); 3,77 (t, J = 8,2, 1 H, H–C(4)); 4,08–3,93 (m, CH₃CH₂O); 4,62 (t, J = 9,3, CH₂(5)); 8,60 (s, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 15,1 (–, d, ¹J(P,C) = 124,0, MeP); 15,9 (–, d, ³J(P,C) = 7,2, CH₃CH₂O); 43,1 (+, C(4)); 43,2 (+, d, ¹J(P,C) = 150,2, C=C(2)); 60,1 (+, d, ²J(P,C) = 6,5,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 68,8 (+, C(5)); 117,2 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 9,6$, CN); 172,8 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 15,8$, C(2)). MS: 216 (52, M^+), 110 (100, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (216,2): C 44,45, H 6,06, N 12,96, P 14,33; gef.: C 44,66, H 6,11, N 12,83, P 14,15.

(E)-[(Cyano) (5-methyloxazolidin-2-yliden)methyl] (methyl)phosphinsäure-ethylester (**10e**). Aus 0,40 g (1,8 mmol) **2b** und 0,20 g (2,7 mmol) 1-Aminopropan-2-ol: lange farblose Nadeln (0,277 g, 65,3%). Schmp. 68°. UV/VIS (MeCN): 241 (4,309). IR (KBr): 3320 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2900, 2200 (CN), 1630–1610 (C=C), 1440, 1270, 1190 (P=O), 1040 (P–O-Alkyl), 960, 900. ${}^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,40–1,32 (*m*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,71, 1,53 (*m*, MeP, Me–C(5)); 3,33 (*q'*, $J' = 7,9$, 1 H, H–C(4)); 3,90–3,80 (*m*, 1 H, H–C(4)); 4,11–3,96 (*m*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,06–4,92 (*m*, H–C(5)); 8,48 (*s*, NH). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 15,2 (–, *d*, ${}^1J(\text{P,C}) = 115,9$, MeP); 16,2 (–, $d, {}^3J(\text{P,C}) = 7,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 19,6 (–, Me–C(5)); 43,1 (+, *d*, ${}^1J(\text{P,C}) = 149,7$, C=C(2)); 49,5 (+, C(4)); 60,3 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 3,8$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 78,5 (–, C(5)); 117,5 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 7,9$, CN); 172,6 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 15,1$, C(2)). MS: 230 (58, M^+), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}^+$). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (230,2): C 46,95, H 6,57, N 12,17; gef.: C 46,98, H 6,64, N 12,08.

(E)-[(Cyano) (thiazolidin-2-yliden)methyl]phosphonsäure-diethylester (**11**). Aus 0,038 g (1,65 mmol) Na, 0,186 g (1,6 mmol) Cysteamin-hydrochlorid und 0,405 g (1,6 mmol) **2a** analog **10c**: lange farblose Nadeln aus Et_2O (0,212 g, 49,3%). Schmp. 82–83°. UV/VIS (MeCN): 265 (4,199). IR (KBr): 3270 (NH), 2990 (Alkyl-H), 2970, 2910, 2180 (CN), 1570 (C=C), 1375, 1270, 1245 (P=O), 1210, 1030 (P–O-Alkyl), 970. ${}^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,38 (*t*, $J = 8,0$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (*t*, $J = 7,6$, $\text{CH}_2(5)$); 3,92 (*t*, $J = 7,6$, $\text{CH}_2(4)$); 4,11 (*quint.*, $J' = 8,0$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 8,73 (*s*, NH). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,0 (–, $d, {}^3J(\text{P,C}) = 7,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 30,2 (+, C(5)); 50,3 (+, C(4)); 54,7 (+, $d, {}^1J(\text{P,C}) = 207,1$, C=C(2)); 62,7 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 6,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 118,5 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 9,0$, CN); 177,5 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 12,3$, C(2)). MS: 262 (28, M^+), 101 (100, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}^+$). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (262,3): C 41,21, H 5,77, N 10,68, S 12,22; gef.: C 41,40, H 5,57, N 10,61, S 12,34.

[5-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol-4-yl]phosphonsäure-diethylester (**12a**). Zu einer Lsg. von 0,30 g (1,2 mmol) **2a** in 10 ml H_2O -freiem THF werden unter Rühren bei RT. 0,15 g (3 mmol) Hydrazin-hydrat (100%) gegeben (Erwärmung). Nach 15 min wird das Lsgm. entfernt und der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie (bas. Al_2O_3 , AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt; schwach gelbes, viskoses Öl, nicht destillierbar (0,229 g, 67,5%). UV/VIS (MeCN): 208 (3,000). IR (Film): 3500–3200 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2970, 2900, 1700, 1620 (C=C), 1490, 1250 (P=O), 1050–1020 (P–O-Alkyl), 970. ${}^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,32 (*t*, $J = 8,1$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,86 (*t*, $J = 5,3$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,15–3,98 (*m*, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, OH); 4,31 (*t*, $J = 5,3$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,30 (br. *s*, NH); 6,10 (*s*, NH_2). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,1 (–, $d, {}^3J(\text{P,C}) = 7,3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 61,5 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 61,9 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 4,7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 70,8 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 71,6 (+, $d, {}^1J(\text{P,C}) = 225,9$, C(4)); 154,4 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 19,8$, C(5)); 162,8 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 9,1$, C(3)). MS: 279 (19, M^+), 161 (100, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{P}^+$). HA-MS: 279,0984 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$, ber. 279,0984).

[5-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl]phosphonsäure-diethylester (**12b**). Aus 0,50 g (2 mmol) **2a** und 0,10 g (2,2 mmol) Methylhydrazin analog **12a**: gelb-braunes, viskoses Öl (0,343 g, 57,8%). UV/VIS (MeCN): 210 (3,869). IR (Film): 3400–3300 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2970, 2940, 1630 (C=C), 1570, 1490, 1440, 1200 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 970. ${}^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,32 (*t*, $J = 7,6$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,90 (br. *s*, OH); 3,48 (*s*, Me–N(1)); 3,87 (*t*, $J = 5,8$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,13–3,98 (*m*, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,31 (*t*, $J = 5,8$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,90 (*s*, NH_2). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,1 (–, $d, {}^3J(\text{P,C}) = 7,4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 33,6 (–, Me–N(1)); 61,8 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 4,7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 61,8 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 70,8 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 72,7 (+, $d, {}^1J(\text{P,C}) = 209,1$, C(4)); 152,5 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 21,1$, C(5)); 161,4 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 6,5$, C(3)). MS: 293 (29, M^+), 175 (100, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}^+$). HA-MS: 293,1137 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$, ber. 293,1140).

[5-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl]phosphonsäure-diethylester (**12c**). Zu einer Lsg. von 0,50 g (2 mmol) **2a** in 10 ml H_2O -freiem CHCl_3 werden 0,220 g (2 mmol) Phenylhydrazin gegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lsgm. wird eingedampft und das verbleibende tiefrote Öl mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 4:1) gereinigt; brauens, viskoses Öl (0,346 g, 48,1%). UV/VIS (MeCN): 232 (4,208), 269 (4,558). IR (Film): 3300 (br., NH, OH), 3060 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2960, 2910, 1610 (C=C), 1500, 1230 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 970, 690 (monosubst. Aromat). ${}^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,36 (*t*, $J = 8,2$, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,81 (*t*, $J = 4,6$, OH); 3,90 (*t*, $J = 5,1$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,21–4,04 (*m*, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,40 (*t*, $J = 5,1$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,15 (*s*, NH_2); 7,52–7,30 (*m*, 5 arom. H). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 16,2 (–, $d, {}^3J(\text{P,C}) = 6,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 61,9 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 62,0 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 4,7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 71,0 (+, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 73,7 (+, $d, {}^1J(\text{P,C}) = 224,6$, C(4)); 123,3 (–, C_o); 127,5 (–, C_p); 129,7 (–, C_m); 137,5 (+, C_{ipso}); 152,3 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 20,5$, C(5)); 162,6 (+, $d, {}^2J(\text{P,C}) = 6,4$, C(3)). MS: 355 (36, M^+), 77 (100, C_6H_5^+). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (355,1): C 50,70, H 6,24, N 11,83; gef.: C 50,75, H 6,44, N 10,08. HA-MS: 355,1298 (ber. 355,1297).

[5-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol-4-yl] (methyl)phosphinsäure-ethylester (**12d**). Aus 0,30 g (1,4 mmol) **2b** und 0,15 g (3 mmol) Hydrazin-hydrat (100%) analog **12a**: gelbes, viskoses Öl (0,236 g, 68,5%). UV/VIS

(MeCN): 211 (3,536). IR (Film): 3300–3200 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2930, 1620 (C=C), 1550, 1380, 1220 (P=O), 1170, 1040 (P–O-Alkyl), 950, 900. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,31–1,19 (*m*, CH₃CH₂O); 1,63 (*d*, *J* = 16,5, MeP); 3,88 (*t*, *J* = 6,3, OHCH₂CH₂O); 4,14–3,92 (*m*, CH₃CH₂O); 4,20 (*s*, OH), 4,32 (*t*, *J* = 6,3, OHCH₂CH₂O); 5,20 (*br. s*, NH); 6,80 (*s*, NH₂). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,3 (+, *d*, ¹J(P,C) = 111,4, MeP); 16,3 (–, *d*, ³J(P,C) = 7,1, CH₃CH₂O); 60,3 (+, *d*, ²J(P,C) = 6,6, CH₃CH₂O); 62,0 (+, OHCH₂CH₂O); 70,8 (+, OHCH₂CH₂O); 74,7 (+, *d*, ¹J(P,C) = 159,0, C(4)); 154,5 (+, *d*, ²J(P,C) = 15,1, C(5)); 162,7 (+, *d*, ²J(P,C) = 9,2, C(3)). MS: 249 (28, M⁺), 159 (100, C₆H₁₀NO₂P⁺). HA-MS: 249,9877 (C₆H₁₆N₃O₄P, ber. 249,0878).

[5-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol-4-yl](phenyl)phosphinsäure-ethylester (**12e**). Aus 0,40 g (1,4 mmol) **2c** und 0,15 g (3 mmol) Hydrazin-hydrat (100%) analog **12a**: braunes, viskoses Öl (0,276 g, 61,9%). UV/VIS (MeCN): 212 (3,600). IR (Film): 3300–3200 (NH, OH), 3060 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2940, 1630 (C=C), 1550, 1440, 1180 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 960, 710, 700 (monosubst. Aromat). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 1,25 (*t*, *J* = 8,2, CH₃CH₂O); 3,40 (*s*, OH); 3,66 (*t*, *J* = 6,1, OHCH₂CH₂O); 3,98–3,87 (*m*, CH₃CH₂O); 4,10–4,03 (*m*, OHCH₂CH₂O); 5,92 (*s*, NH₂); 7,87–7,22 (*m*, 5 arom. H); 8,95 (*br. s*, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 16,2 (–, *d*, ³J(P,C) = 6,1, CH₃CH₂O); 59,5 (+, OHCH₂CH₂O); 60,0 (+, *d*, ²J(P,C) = 6,1, CH₃CH₂O); 69,1 (+, OHCH₂CH₂O); 72,7 (+, *d*, ¹J(P,C) = 167,8, C(4)); 128,1 (–, *d*, ³J(P,C) = 13,7, C_m); 130,4 (–, *d*, ²J(P,C) = 10,7, C_p); 131,4 (–, *d*, ⁴J(P,C) = 2,6, C_p); 134,2 (+, *d*, ¹J(P,C) = 150,0, C_{ipso}); 154,8 (+, *d*, ²J(P,C) = 17,0, C(5)); 161,2 (+, *d*, ²J(P,C) = 7,7, C(3)). MS: 311 (29, M⁺), 221 (100, C₁₁H₁₂NO₂P⁺). HA-MS: 311,1035 (C₁₃H₁₈N₃O₄P, ber. 311,1035).

[5-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl](phenyl)phosphinsäure-ethylester (**12f**). Zur Lsg. von 0,40 g (1,4 mmol) **2c** in 10 ml H₂O-freiem CHCl₃ werden 0,10 g (2,2 mmol) Methylhydrazin gegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen wird das ölige Rohprodukt mittels FC (bas. Al₂O₃, AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt: blassgelbes Öl; kristallisiert aus Et₂O/Toluol 3:1 bei –20°; farblose Kristalle (0,278 g, 59,7%). Schmp. 130°. UV/VIS (MeCN): 200 (4,334), 228 (3,846). IR (KBr): 3400–3300, 3200 (NH, OH), 3060 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2960, 1640 (C=C), 1540, 1490, 1440 (P–Ph), 1180 (P=O), 1030 (P–O-Alkyl), 960, 720, 695 (monosubst. Aromat). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,33 (*t*, *J* = 7,1, CH₃CH₂O); 3,39 (*s*, Me–N(1)); 3,65 (*s*, OH); 3,78 (*br. s*, OHCH₂CH₂O); 4,14–3,98 (*m*, CH₃CH₂O); 4,24–4,20 (*m*, OHCH₂CH₂O); 5,40 (*s*, NH₂); 7,48–7,35 (*m*, 2 H_m, H_p); 7,92–7,82 (*m*, 2 H_p). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,4 (–, *d*, ³J(P,C) = 6,3, CH₃CH₂O); 33,6 (–, Me–N(1)); 60,9 (+, *d*, ²J(P,C) = 6,1, CH₃CH₂O); 61,7 (+, OHCH₂CH₂O); 70,4 (+, OHCH₂CH₂O); 74,8 (+, *d*, ¹J(P,C) = 169,1, C(4)); 128,2 (–, *d*, ³J(P,C) = 13,8, C_m); 130,8 (–, *d*, ²J(P,C) = 10,8, C_p); 131,8 (–, *d*, ⁴J(P,C) = 2,7, C_p); 133,5 (+, *d*, ¹J(P,C) = 152,6, C_{ipso}); 152,9 (+, *d*, ²J(P,C) = 15,6, C(5)); 161,1 (+, *d*, ²J(P,C) = 7,0, C(3)). MS: 325 (73, M⁺), 141 (100, C₆H₆O₂P⁺). Anal. ber. für C₁₄H₂₀N₃O₄P (325,3): C 51,69, H 6,20, N 12,92, P 9,52; gef.: C 51,84, H 6,25, N 13,03, P 9,50.

[5-Amino-1-(tert-butyl)-3-(2-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol-4-yl](phenyl)phosphinsäure-ethylester (**12g**). Zur Lsg. von 0,035 g (1,5 mmol) Na in 10 ml H₂O-freiem EtOH werden 0,189 g (1,5 mmol) *tert*-Butylhydrazin-hydrochlorid gegeben und 15 min bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 0,424 g **2c** wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Abfiltrieren vom entstandenen NaCl und Eindampfen führen zu einem braunen Öl, das mittels FC (bas. Al₂O₃, AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt wird: gelbliches Öl; kristallisiert aus Hexan/Et₂O 1:1 bei –20°; farblose Kristalle aus Toluol (0,225 g, 40,3%). Schmp. 103–106°. UV/VIS (MeCN): 204 (4,247), 226 (3,968). IR (KBr): 3420, 3300 (*br.*, NH, OH), 3060 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2960, 1630 (C=C), 1550, 1460, 1440 (P–Ph), 1180 (P=O), 1060–1030 (P–O-Alkyl), 950, 730, 700 (monosubst. Aromat). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,36 (*t*, *J* = 8,7, CH₃CH₂O); 1,54 (*s*, *t*-Bu); 3,83–3,79 (*m*, OHCH₂CH₂O); 4,15–3,98 (*m*, CH₃CH₂O, OH); 4,31–4,25 (*m*, OHCH₂CH₂O); 5,31 (*s*, NH₂); 7,50–7,37 (*m*, 2 H_m, H_p); 7,94–7,85 (*m*, 2 H_p). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,3 (–, *d*, ³J(P,C) = 7,4, CH₃CH₂O); 28,9 (–, Me₃C); 58,9 (+, Me₃C); 60,7 (+, *d*, ²J(P,C) = 6,0, CH₃CH₂O); 62,6 (+, OHCH₂CH₂O); 70,9 (+, OHCH₂CH₂O); 76,4 (+, *d*, ¹J(P,C) = 165,4, C(4)); 128,0 (–, *d*, ³J(P,C) = 14,0, C_m); 130,8 (–, *d*, ²J(P,C) = 10,7, C_p); 131,6 (–, *d*, ⁴J(P,C) = 2,1, C_p); 133,3 (+, *d*, ¹J(P,C) = 152,2, C_{ipso}); 152,5 (+, *d*, ²J(P,C) = 16,9, C(5)); 159,6 (+, *d*, ²J(P,C) = 7,6, C(3)). MS: 367 (24, M⁺), 267 (100, C₁₂H₁₈N₃O₂P⁺). Anal. ber. für C₁₇H₂₆N₃O₄P (367,4): C 55,57, H 7,13, N 11,44, P 8,43; gef.: C 55,61, H 7,22, N 11,19, P 8,14.

[2-(2-Hydroxyethoxy)-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl]phosphonsäure-diethylester (**13a**). Die Lsg. aus 0,30 g (1,1 mmol) **12a**, 0,50 g (5 mmol) Acetylaceton und 5 ml H₂O-freiem Toluol wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wird der gebildete Niederschlag filtriert: weisse Nadeln aus Toluol (0,236 g, 64,1%). Schmp. 138°. UV/VIS (MeCN): 200 (3,936), 233 (4,592), 290 (3,307). IR (KBr): 3400–3340 (OH), 2990 (Alkyl-H), 2910, 1625, 1560 (C=C), 1500, 1360, 1240 (P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 965. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,36 (*t*, *J* = 6,6, 2 CH₃CH₂O); 2,58 (*s*, Me–C(5)*); 2,65 (*s*, Me–C(7)*); 3,96 (*t*, *J* = 5,2, OHCH₂CH₂O); 4,28–4,12 (*m*, 2 CH₃CH₂O, OH); 4,54 (*t*, *J* = 5,2, OHCH₂CH₂O); 6,63 (*s*, H–C(6)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,2 (–, *d*, ³J(P,C) = 7,5, CH₃CH₂O); 17,1 (–, Me–C(5)); 24,8 (–, Me–C(7)); 60,8 (+, OHCH₂CH₂O); 62,2 (+, *d*, ²J(P,C) = 4,7, CH₃CH₂O); 72,0 (+, OHCH₂CH₂O); 79,8 (+, *d*, ¹J(P,C) = 225,3, C(3)); 109,2 (–, C(6));

145,6 (+, C(5)); 150,6 (+, d , 2J (P,C) = 19,5, C(3a)); 161,4 (+, C(7)); 168,2 (+, d , 2J (P,C) = 7,9, C(2)). MS: 343 (2, M^+), 312 (100, C₁₃H₁₉N₃O₄P⁺). Anal. ber. für C₁₄H₂₂N₃O₅P (343,3): C 48,98, H 6,46, N 12,24, P 9,02; gef.: C 48,69, H 6,71, N 12,16, P 9,17.

[2-(2-Hydroxyethoxy)-5,6,7-trimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl]phosphorsäure-diethylester (**13b**). Die Lsg. aus 0,45 g (1,6 mmol) **12** in 0,80 g (7 mmol) 3-Methylpentan-2,4-dion wird 1 h bei RT. gerührt (leichte Erwärmung). Nach Zugabe von 5 ml H₂O-freiem Toluol wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die öligen Bestandteile und das Lsgm. werden entfernt. Das rot-braune Öl wird in Et₂O gelöst und solange mit Hexan versetzt, bis ein schwach gelber Niederschlag entsteht: farblose Kristalle aus Toluol (0,292 g, 50,7%). Schmp. 156°. UV/VIS (MeCN): 212 (4,438), 234 (4,275), 257 (3,716). IR (KBr): 3360 (OH), 2990 (Alkyl-H), 2910, 1620, 1540 (C=C), 1500, 1450, 1235 P=O), 1020 (P–O-Alkyl), 970, 810, 780. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,34–1,24 (m , 2 CH₃CH₂O); 2,22 (d , J = 4,1, Me–C(6)); 2,51 (d , J = 4,1, Me–C(5)*); 2,62 (d , J = 4,1 Me–C(7)*); 3,90–3,85 (m , OHCH₂CH₂O); 4,20–4,08 (m , 2 CH₃CH₂O, OH); 4,52–4,46 (m , OHCH₂CH₂O). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,7 (–, Me–C(5)); 13,7 (–, Me–C(6)); 16,1 (–, d , 3J (P,C) = 6,7, CH₃CH₂O); 24,1 (–, Me–C(7)); 60,8 (+, OHCH₂–CH₂O); 61,9 (+, d , 2J (P,C) = 4,6 CH₃CH₂O); 71,8 (+, OHCH₂CH₂O); 79,1 (+, d , 1J (P,C) = 225,9, C(3)); 115,2 (+, C(6)); 142,8 (+, C(5)); 148,6 (+, d , 2J (P,C) = 18,6, C(3a)); 161,0 (+ C(7)); 167,5 (+, d , 2J (P,C) = 9,0, C(2)). MS: 357 (27, M^+), 327 (100, C₁₄H₂₂N₃O₄P⁺). Anal. ber. für C₁₅H₂₄N₃O₅P (357,3): C 50,41, H 6,77, N 11,76, P 8,67; gef.: C 50,62, H 6,90, N 11,84, P 8,67.

[2-(2-Hydroxyethoxy)-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl](methyl)phosphorsäure-ethylester (**13c**). Die Lsg. aus 0,34 g (1,4 mmol) **12d**, 0,20 g (2 mmol) Acetylaceton und 3 ml H₂O-freiem Toluol wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lsgm. wird das braune, ölige Rohprodukt in 10 ml Et₂O in die Wärme gelöst und dann auf –20° abgekühlt: farblose Kristalle (0,175 g, 40,9%). Schmp. 137°. UV/VIS (MeCN): 231 (4,589), 289 (3,502). IR (KBr): 3350 (br., OH), 2990 (Alkyl-H), 2910, 1620, 1560 (C=C), 1500, 1450, 1220 (P=O), 1040 (P–O-Alkyl), 960, 790. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,31 (t , J = 6,9, CH₃CH₂O); 1,87 (d , J = 17,1, MeP); 2,56 (s , Me–C(5)*); 2,65 (s , Me–C(7)*); 4,26–3,93 (m , CH₃CH₂O, OHCH₂CH₂O, OH); 4,55 (t , J = 6,1, OHCH₂CH₂O); 6,62 (s , H–C(6)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,2 (–, d , 3J (P,C) = 7,1, CH₃CH₂O); 16,3 (–, d , 1J (P,C) = 110,0, MeP); 17,2 (–, Me–C(5)); 24,7 (–, Me–C(7)); 60,4 (+, d , 2J (P,C) = 6,0, CH₃CH₂O); 61,2 (+, OHCH₂CH₂O); 71,9 (+, OHCH₂CH₂O); 82,9 (+, d , 1J (P,C) = 154,1, C(3)); 108,9 (–, C(6)); 145,4 (+, C(5)); 150,2 (+, d , 2J (P,C) = 16,9, C(3)); 160,9 (+, C(7)); 167,9 (+, d , 2J (P,C) = 6,1, C(2)). MS: 313 (0,40, M^+), 283 (100, C₁₂H₁₈N₃O₃P⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₀N₃O₄P (313,3): C 49,84, H 6,43, N 13,42; gef.: C 50,02, H 6,51, N 13,25.

[2-(2-Hydroxyethoxy)-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl](phenyl)phosphorsäure-ethylester (**13d**). Die Lsg. aus 0,32 g (1 mmol) **12e** und 0,50 g (5 mmol) Acetylaceton wird 1 h bei RT. und dann 4 h bei 100° Ölbadtemp. gerührt. Das braune Öl kristallisiert aus Hexan/Et₂O 1:1: farblose Nadeln aus Et₂O (0,174 g, 45,1%). Schmp. 77°. UV/VIS (MeCN): 200 (3,982), 232 (4,464), 284 (3,223). IR (KBr): 3470, 3280 (OH), 3080 (Aryl-H), 2990 (Alkyl-H), 2920, 1560 (C=C), 1500, 1440 (P–Ph), 1355, 1230 (P=O), 1035 (P–O-Alkyl), 940, 780, 720, 700 (monosubst. Aromat). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,39 (t , J = 7,0, CH₃CH₂O); 2,56 (s , Me–C(5)*); 2,62 (s , Me–C(7)*); 3,88 (t , J = 4,9, OHCH₂CH₂O); 4,29–4,11 (m , CH₃CH₂O); 4,58–4,42 (m , OHCH₂CH₂O, OH); 6,60 (s , H–C(6)); 7,49–7,34 (m , 2 H_m, H_p); 8,07–7,95 (m , 2 H_p). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 16,5 (–, d , 3J (P,C) = 7,6, CH₃CH₂O); 17,2 (–, Me–C(5)); 25,0 (–, Me–C(7)); 61,1 (+, OHCH₂CH₂O); 61,3 (+, d , 2J (P,C) = 6,0, CH₃CH₂O); 72,6 (+, OHCH₂CH₂O); 83,5 (+, d , 1J (P,C) = 164,5, C(3)); 109,3 (–, C(6)); 128,1 (–, d , 3J (P,C) = 13,8, C_m); 131,4 (–, d , 2J (P,C) = 10,7, C_o); 131,7 (–, d , 4J (P,C) = 2,7, C_p); 133,5 (+, d , 1J (P,C) = 152,2, C_{ipso}); 145,6 (+, C(5)); 150,4 (+, d , 2J (P,C) = 15,5, C(3a)); 161,3 (+, C(7)); 168,4 (+, d , 2J (P,C) = 7,6, C(2)). MS: 375 (3, M^+), 345 (100, C₁₇H₂₀N₃O₃P⁺). Anal. ber. für C₁₈H₂₂N₃O₄P (375,4): C 57,59, H 5,91, N 11,20, P 8,25; gef.: C 57,62, H 5,84, N 11,29, P 8,20.

[2,4-Diamino-6-(2-hydroxyethoxy)pyrimidin-5-yl]phosphorsäure-diethylester (**14a**): Typische Vorschrift für **14a-c**. Zu einer Lsg. von 0,022 g (1 mmol) Na in 10 ml H₂O-freiem EtOH werden 0,090 g (0,9 mmol) Guanidinhydrochlorid gegeben und 15 min bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 0,23 g (0,9 mmol) **2a** in 3 ml EtOH wird wieder 15 min bei RT. gerührt und dann vom entstandenen NaCl abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lsgm. i. V. erhält man ein gelbes Rohprodukt. Farblose Nadeln aus Toluol (0,212 g, 74,4%). Schmp. 161–162°. UV/VIS (MeCN): 200 (3,763), 270 (4,134). IR (KBr): 3440, 3300, 3200–3150 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 1640, 1610 (C=C), 1560, 1530, 1420, 1330, 1170 (P=O), 1050 (P–O-Alkyl), 960, 800. ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 1,20 (t , J = 7,9, 2 CH₃CH₂O); 3,63 (q , J = 6,5, OHCH₂CH₂O); 4,01 3,83 (m , 2 CH₃CH₂O); 4,24 (t , J = 6,8, OHCH₂CH₂O); 4,61 (t , J = 5,1, OH); 6,58 (s , 3 H, NH); 7,72 (br. s , 1 H, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 16,1 (–, d , 3J (P,C) = 7,7, CH₃CH₂O); 59,2 (+, OHCH₂CH₂O); 61,2 (+, d , 2J (P,C) = 5,2, CH₃CH₂O); 66,8 (+, OHCH₂CH₂O); 71,7 (+, d , 1J (P,C) = 196,8, C(5)); 163,6 (+, d , 4J (P,C) = 2,8, C(2)); 167,7 (+, d , 2J (P,C) = 12,0, C(4)); 171,1 (+, d , 2J (P,C) = 4,6, C(6)). MS: 306 (35, M^+), 126 (100,

C₅H₆N₂O₂[±]). Anal. ber. für C₁₀H₁₉N₄O₅P (306,3): C 39,21, H 6,25, N 18,30, P 10,11; gef.: C 39,42, H 6,30, N 18,47, P 10,27.

[2,4-Diamino-6-(2-hydroxyethoxy)pyrimidin-5-yl](methyl)phosphinsäureethylester (**14b**). Aus 0,037 g (1,6 mmol) Na, 0,153 (1,6 mmol) Guanidin-hydrochlorid und 0,349 g (1,6 mmol) **2b**: farblose Nadeln aus Toluol (0,313 g, 70,5%). Schmp. 191–192°. UV/VIS (MeCN): 210 (4,467), 236 (4,079), 254 (3,806). IR (KBr): 3430, 3300, 3200 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2920, 1655, 1610 (C=C), 1570, 1420, 1335 (P=O), 1060 (P–O-Alkyl), 965, 900, 800. ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 1,17 (t, J = 7,2, CH₃CH₂O); 1,64 (d, J = 14,5, MeP); 3,90–3,62 (m, CH₃CH₂O, OHCH₂CH₂O); 4,35–4,12 (m, HOCH₂CH₂O); 4,71 (t, J = 5,4, OH); 6,50 (s, 3 H, NH); 8,07 (s, 1 H, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 16,2 (–, d, ³J(P,C) = 6,4, CH₃CH₂O); 16,5 (–, d, ¹J(P,C) = 110,1, MeP); 59,2 (+, OHCH₂CH₂O); 59,3 (+, d, ²J(P,C) = 4,9, CH₃CH₂O); 67,0 (+, OHCH₂CH₂O); 74,4 (+, d, ¹J(P,C) = 137,2, C(5)); 163,6 (+, d, ⁴J(P,C) = 2,1, C(2)); 167,9 (+, d, ²J(P,C) = 7,6, C(4)); 170,7 (+, d, ²J(P,C) = 6,0, C(6)). MS: 276 (60, M⁺), 246 (100, C₈H₁₅N₄O₃P⁺). Anal. ber. für C₉H₁₇N₄O₄P (276,2): C 39,13, H 6,20, N 20,29; gef.: C 39,24, H 6,29, N 20,34.

[4-Amino-6-(2-hydroxyethoxy)-2-phenylpyrimidin-5-yl]phosphonsäure-diethylester (**14c**). Aus 0,042 g (1,8 mmol) Na, 0,310 g (2 mmol) Benzamidin-hydrochlorid-hydrat und 0,450 g (1,8 mmol) **2a**. Das ölige Rohprodukt wird mittels FC (bas. Al₂O₃, AcOEt/MeOH 9:1) gereinigt: gelbes, viskoses Öl, das nach mehreren Monaten kristallisiert; gelbliche Kristalle (0,48 g, 71,8%). Schmp. 90°. UV/VIS (MeCN): 236 (4,148), 264 (4,164). IR (Film): 3420, 3300, 3200 (NH, OH), 2990 (Alkyl-H), 2960, 1620, 1570 (C=C), 1530, 1420, 1340, 1270 (P=O), 1190, 1050 1030 (P–O-Alkyl), 975. ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 1,32 (t, J = 7,6, 2 CH₃CH₂O); 3,60 (s, OH); 3,94 (t, J = 5,0, OHCH₂CH₂O); 4,25–4,30 (m, 2 CH₃CH₂O); 4,64 (t, J = 5,0, OHCH₂CH₂O); 6,07 (br. s, 1 H, NH); 7,49–7,38 (m, 3 arom. H); 8,10 (br. s, 1 H, NH); 8,39–8,33 (m, 2 arom. H). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 15,8 (–, d, ³J(P,C) = 6,3, CH₃CH₂O); 60,7 (+, OHCH₂CH₂O); 62,0 (+, d, ²J(P,C) = 5,0, CH₃CH₂O); 67,9 (+, OHCH₂CH₂); 80,8 (+, d, ¹J(P,C) = 190,8, C(5)); 127,9 128,1 131,0 (–, C_o, C_m); 136,4 (C_{ipso}); 165,7 (+, d, ⁴J(P,C) = 2,5, C(2)); 167,1 (+, d, ²J(P,C) = 10,7, C(4)); 170,6 (+, d, ²J(P,C) = 2,4, C(6)). MS: 367 (5, M⁺), 214 (100, C₁₂H₁₀N₂O₂[±]). Anal. ber. für C₁₆H₂₂N₃O₅P (367,1): C 52,31, H 6,04, N 11,44; gef.: C 52,42, H 6,15, N 11,18.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th. Eichinger, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991.
- [2] C. L. Dickinson, L. R. Melby, 'Org. Synth. Coll. Vol. IV', J. Wiley & Sons, New York, 1963, S. 276.
- [3] W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2788.
- [4] W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2829.
- [5] K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3287.
- [6] S. M. McElvain, M. J. Curry, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3781.
- [7] W. C. Kuryla, D. G. Leis, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2773.
- [8] W. C. Kuryla, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3926.
- [9] S. M. McElvain, R. E. Starn, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4571.
- [10] S. M. McElvain, C. L. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3993.
- [11] R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861.
- [12] 'Houben-Weyl', 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart–New York, 1968, Band VII/4, S. 355f.
- [13] M. Menge, K. J. Münzenberg, E. Reimann, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1981**, *314*, 218.
- [14] H. Takahashi, K. Fujiwara, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1498.
- [15] R. Neidlein, D. Kikelj, *Synthesis* **1988**, 981.
- [16] H. M. Barnes, D. Kundiger, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1281.
- [17] H. D. Stachel, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1059.
- [18] H. Böhme, F. Soldan, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3109.
- [19] S. M. McElvain, B. E. Tate, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 202.
- [20] G. Opitz, F. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1266.
- [21] R. Neidlein, Th. Eichinger, *Synthesis* **1991**, 1228.
- [22] R. Neidlein, D. Kikelj, W. Kramer, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1335.
- [23] T. Kuribara, K. Nasu, F. Ishimori, T. Tani, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 163.
- [24] M. H. Elnagdi, F. M. Abdel-Galil, B. Y. Riad, G. E. H. Elgemeie, *Heterocycles* **1983**, *20*, 2437.
- [25] M. A. Khan, B. M. Lynch, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 247.