

135. Synthesen, chemische Reaktionen und NMR-spektroskopische Untersuchungen substituierter Phosphonopyruvate

von Helmut Feistauer und Richard Neidlein*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-69120 Heidelberg

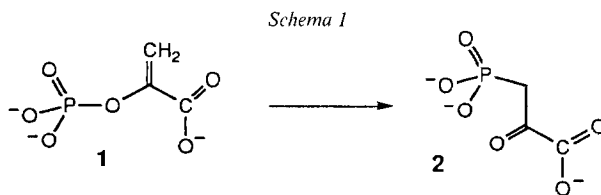
Hans-Jürgen Bestmann, Erlangen, mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet

(25.IV.95)

Phosphonopyruvates: Syntheses, NMR Investigations, and Reactions

The new 3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoates **5–24** and -propanamides **25–38** with various substituents at C(3) were prepared in moderate-to-good yields (*Schemes 2 and 3, Tables 1 and 2*). It was shown that they adopt a preferred conformation in which the diethoxyphosphoryl group and the substituent at C(4) are antiperiplanar to each other (see **B**). The keto-enol tautomerization of phosphonopyruvates with Ph–C(3) (see **20**) and MeS–C(3) (see **24** and **33**) was examined. In CHCl₃, two tautomeric species exist, whereas in dimethylsulfoxide (DMSO), three tautomeric forms are observed. Oxime ethers, an oxime, and a phenylhydrazone of unsubstituted phosphonopyruvates were prepared (see **40–44**), and quinoxalin-2(1*H*)-ones could be obtained from the reaction of pyruvates with 4,5-dimethylbenzene-1,2-diamine (see **45–47**).

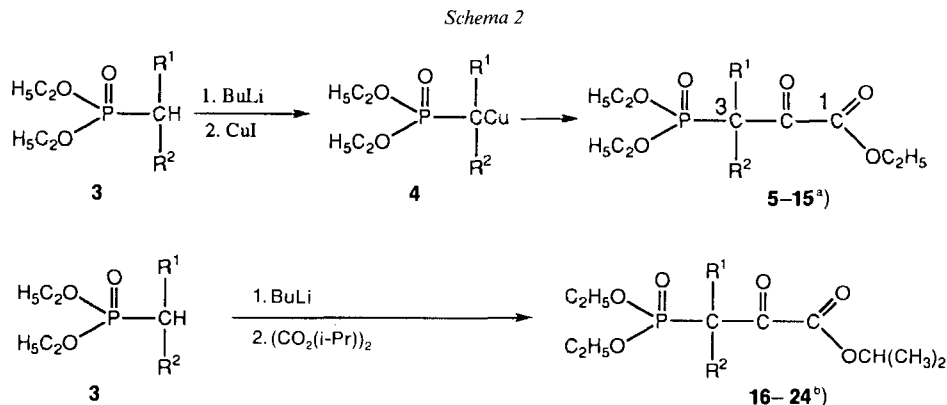
Einleitung. – In den letzten Jahren wurden einige Antibiotika sowie physiologisch aktive P-haltige Verbindungen wie Fosfomycin [1], Bialaphos, FR-33289 [2], Plumbemycin [3] und Fosfazinomycin [4] beschrieben, die als gemeinsames Strukturmerkmal eine (C–P)-Bindung aufweisen. Biosynthetische Studien [5] deuten darauf hin, dass beispielsweise die (C–P)-Bindung von Fosfomycin durch eine intramolekulare Umlagerung von *O*-Phosphoenolpyruvat (= 2-(Phosphoryloxy)prop-2-enoat) **1** zu 3-Phosphonopyruvat (= 2-Oxo-3-phosphorylpropanoat) **2** gebildet wird (*Schema 1*). Das 3-Phosphonopyru-



vat sollte demnach der Vorläufer für einige in der Natur vorkommenden Phosphonate sein. Kürzlich wurde ein Enzym isoliert [6], welches diese Umlagerung katalysiert: Phosphoenolpyruvat-Mutase (E. C. 6.4.2.9). Der Mechanismus dieser sehr interessanten Umlagerung ist zur Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen [7].

In Fortsetzung der Untersuchungen über phosphono- sowie phosphino-substituierter Heterocyclen und anderer derartiger Molekülsysteme [8] richtete sich unser Interesse auf Synthesen 3-alkyl-substituierter 3-Phosphonopyruvate.

Ergebnisse und Diskussion. – 1. *Synthesen von 3-substituierten 3-Phosphonopyruvaten.* Eine Herstellungsmethode für Phosphonopyruvate wurde 1978 von *Coutrot et al.* beschrieben [9]: Die Metallierung der Phosphonate **3** mit BuLi und nachfolgende Reaktion mit Kupfer(I)iodid führte zu (Cuprioalkyl)phosphonaten **4** (*Schema 2*); durch anschließende Reaktion mit dem Acyl-chlorid von Monoethyl-oxalat konnten 3-alkyl-substituierte 3-Phosphonopyruvate erhalten werden. Die Methode dürfte allgemein anwendbar sein, liessen sich doch damit die in *Tab. 1* angegebene 3-alkyl-substituierten Ethyl-3-phosphonopyruvate **5–15** in zufriedenstellenden Ausbeuten synthetisieren.



^{a)} Für R¹ und R² s. *Tab. 1*.

^{b)} Für R¹ und R² s. *Tab. 2*.

Tab. 1. *Phosphonopyruvate aus (Cuprioalkyl)phosphonaten: Ausbeuten und NMR-Daten*

	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	δ(H–C(3))	δ(³¹ P)
5	Et	H	57	4,11	20,3
6	Pr	H	58	4,21	20,6
7	i-Pr	H	56	4,01	20,3
8	Bu	H	61	4,19	20,7
9	Pentyl	H	62	4,19	20,5
10	Et ₂ CH	H	51	4,30	21,2
11	Cyclohexyl	H	56	4,11	20,5
12	Cycloheptyl	H	54	4,20	20,8
13	PhCH ₂	H	50	4,59	19,6
14	Me	Et	45		24,8
15	Et	Et	49		24,2

Ein anderer Syntheseweg besteht in der direkten Reaktion von Phosphonat-Carbanionen mit Oxalsäure-estern; die Reaktion von Methylphosphonat bzw. (Chloromethyl)phosphonat mit Diethyl-oxalat [10] konnte von uns jedoch nicht nachvollzogen werden. Reproduzierbare Ausbeuten an **16–24** wurden dagegen bei Verwendung von Diisopropyl-oxalat erzielt (*Schema 2, Tab. 2*). Dieser direkte Weg zu Phosphonopyruvaten besitzt einige Vorteile gegenüber der (Cuprioalkyl)phosphonat-Methode: Die Reak-

Tab. 2. Phosphonopyruvate durch Reaktion von Carbanionen mit Diisopropyl-oxalat: Ausbeuten und NMR-Daten

	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	$\delta(\text{H}-\text{C}(3))$	$\delta(^{31}\text{P})$
16	H	H	54	3,56	18,3
17	Me	H	60	4,21	21,9
18	Me	Me	48		25,8
19	Cl	H	40	5,66	10,7
20	Ph	H	65	5,41	17,4
21	(EtO) ₂ P(O)CH ₂	H	56	4,55	19,1, 27,1
22	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ CH ₂	H	55	4,29	19,8, 30,4
23	Cyclopentyl	H	61	4,07	20,2
24	MeS	H	66	4,51	17,2

tionszeit ist wesentlich kürzer (ca. 15–60 min gegenüber ca. 10 h) und die Aufarbeitung ist erheblich einfacher. Zudem können labile Phosphonat-Carbanionen, die nur unterhalb von -60° beständig sind, eingesetzt werden, beispielsweise das Carbanion von Diethyl-(chloromethyl)phosphonat. Auch diese Methode dürfte sehr allgemein anwendbar sein; es können auch 3-heteroatom-substituierte 3-Phosphonopyruvate hergestellt werden (s. **24**).

Die hergestellten Phosphonopyruvate sind farblose bis leicht gelbliche Öle; sie weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Sogar die Bisphosphonate **21** und **22** können im Hochvakuum (10^{-3} mbar) durch Kugelrohr-Destillation gereinigt werden.

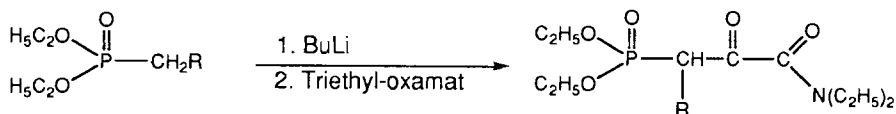
Die in diesen Reaktionen eingesetzten Edukte wurden nach bekannten Methoden (*Michaelis-Arbuzow*- und *Michaelis-Becker*-Reaktionen) hergestellt. Die Synthese von Diethyl-(cycloheptylmethyl)phosphonat erfolgte durch eine *Horner-Emmons*-Reaktion aus Cycloheptanon und Tetraethyl-methylenbis[phosphonat] mit anschliessender katalytischer Hydrierung. Diethyl-(1-ethylpropyl)phosphonat wurde durch Metallierung von Diethyl-propylphosphonat und Alkylierung mit EtI erhalten. Diethyl-(cyclopentylmethyl)phosphonat war aus (Bromomethyl)cyclopentan und Diethyl-phosphit zugänglich.

Die Reaktion von Phosphonat-Carbanionen mit einem Monoester von Oxalmonoamiden ergibt 3-substituierte 3-Phosphonopyruvamide. So wurden bei Verwendung des Monoethylesters von *N,N*-Diethyloxalmonoamid die 3-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N*-diethyl-2-oxocarboxamide **25–35** erhalten (*Schema 3*). Die Ausbeuten waren denjenigen der Reaktionen von Phosphonaten mit Diisopropyl-oxalat ähnlich (vgl. *Tab. 2*). Analog erhielt man bei der Reaktion mit dem Ethylester von cyclischen Oxalmonoamiden die entsprechenden Phosphonopyruvamide **36–38**.

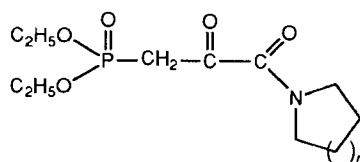
2. NMR-spektroskopische Untersuchungen. 2.1. Konformationsanalyse. Mittels der Kopplungskonstanten der beiden diastereotopen H–C(4) (s. **A**) in den NMR-Spektren¹⁾ der Ethyl-phosphonopyruvate **5**, **6**, **8**, **9** und **13** (s. *Schema 2* und *Tab. 1*) lassen sich die bevorzugten Konformationen herleiten. Von besonderer Bedeutung sind die

¹⁾ Bei einer Messfrequenz von 500 MHz ist die Differenz zwischen $\delta(\text{H}-\text{C}(4))$ und $\delta(\text{H}'-\text{C}(4))$ gross gegenüber den auftretenden Kopplungskonstanten, so dass eine Auswertung der ¹H-NMR-Spektren nach den Regeln erster Ordnung zulässig ist. Dies wurde an Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxo-4-phenylbutanoat (**13**) überprüft: Alle Kopplungskonstanten (²J(P,H), ³J(P,H), ²J(H,H), ³J(H,H)) wurden aus den Liniabständen erhalten und in ein Simulationsprogramm (PANIC, Bruker-Standardsoftware) eingesetzt; das experimentelle stimmte mit dem errechneten Spektrum sehr gut überein.

Schema 3

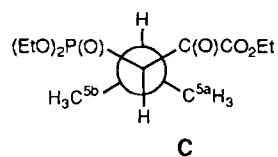
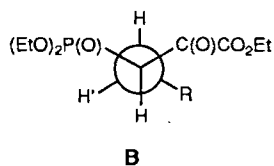
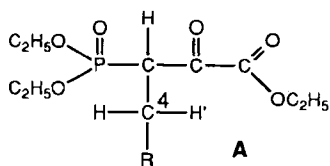


25 R = H (62%)	31 R = C ₅ H ₁₁ (56%)
26 R = M (60%)	32 R = Cl (38%)
27 R = Et (56%)	33 R = MeS (62%)
28 R = Pr (56%)	34 R = Ph (63%)
29 R = i-Pr (55%)	35 R = PhCH ₂ (55%)
30 R = Bu (57%)	



36 n = 1 (53%)
37 n = 2 (54%)
38 n = 3 (50%)

stark unterschiedlichen vicinalen H,H-Kopplungskonstanten $^3J(\text{H}-\text{C}(3),\text{H}-\text{C}(4))$ und $^3J(\text{H}-\text{C}(3),\text{H}'-\text{C}(4))$ (10,4 bzw. 4,0 Hz für **5**, **6**, **8** und **9** ($\text{R}^1 = \text{Alkyl}$) und 10,9 bzw. 3,7 Hz für **13** ($\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$)), die typisch für eine Konformation sind, in der die Diethoxyphosphoryl-Gruppe und der Substituent R antiperiplanar angeordnet sind (s. Konformation **B**). Auch die vicinalen P,H-Kopplungskonstanten ($^3J(\text{P},\text{H}-\text{C}(4)) = 8,6$ und $^3J(\text{P},\text{H}'-\text{C}(4)) = 10,8$ Hz) von **13** ($\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$) sind mit einer solchen Konformation (Diederwinkel $\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 60°) vereinbar [11]. Zusätzliche Beweise für das Vorliegen einer bevorzugten Konformation ergeben sich aus den vicinalen P,C-Kopplungskonstanten. So werden für unverzweigte Diethyl-alkylphosphonate, die als antiperiplanare Rota-



mere vorliegen, für $^3J(\text{P},\text{C})$ Werte von 16–17 Hz gefunden. Bei den entsprechenden Phosphonopyruvaten ist $^3J(\text{P},\text{C})$ mit 13,1–14,7 Hz nur unwesentlich kleiner, was darauf schliessen lässt, dass auch sie bevorzugt eine Konformation mit antiperiplanarer Anordnung von $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ und R einnehmen.

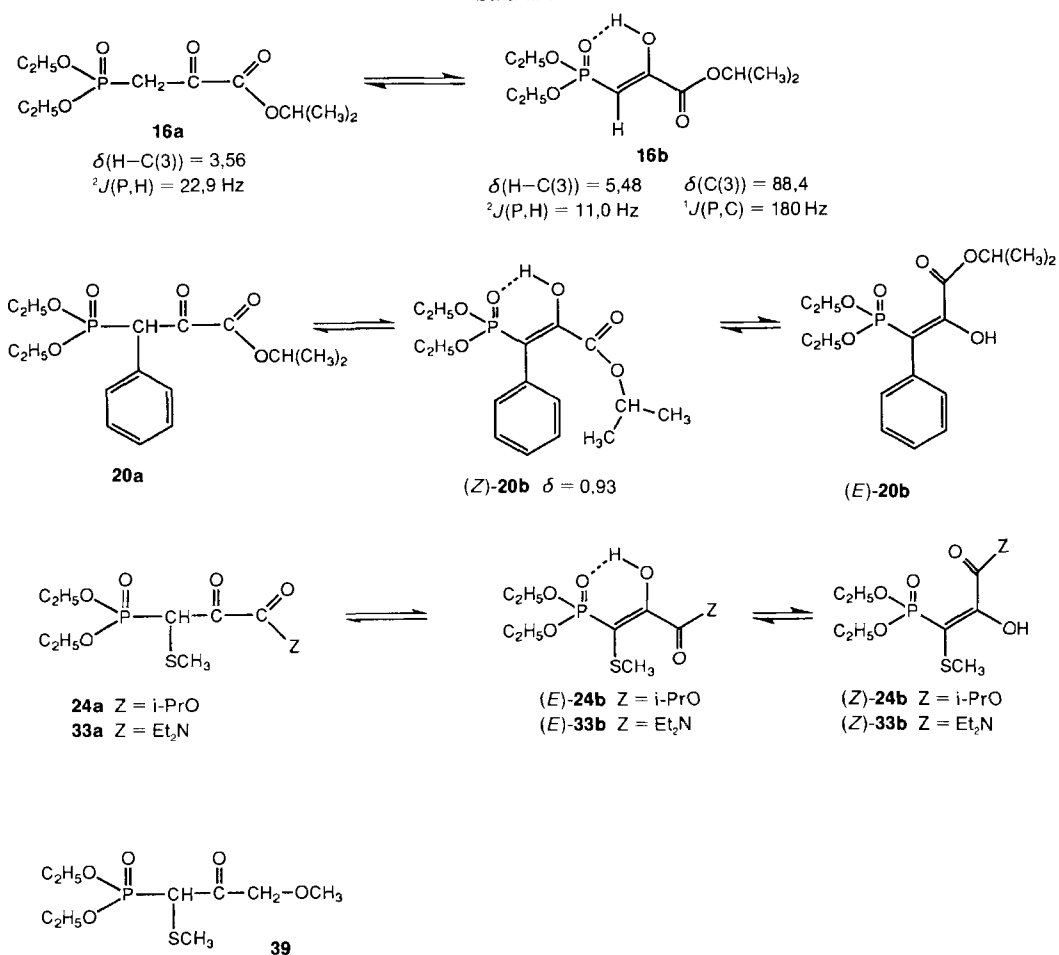
Analoge Verhältnisse liegen vor, wenn das Kohlenstoffatom C(4) wie in **7** und **10–12** (s. Schema 2 und Tab. 1) verzweigt ist (s. Konformation C). So beträgt bei **7** ($\text{R}^1 = \text{i-Pr}$)

$^3J(\text{P},\text{C}(5\text{a}))$ 15,4 Hz, während für $^3J(\text{P},\text{C}(5\text{b}))$ ein Wert von 3,4 Hz registriert wird, wie erwartet für einen Diederwinkel P–C–C–C von 180° bzw. 60° [12]. Ähnliche $^3J(\text{P},\text{C})$ -Werte findet man für **10** ($\text{R}^1 = \text{Et}_2\text{CH}$), **11** und **12** ($\text{R}^1 = \text{Cycloalkyl}$).

2.2. ^{13}C -NMR-Daten. Die ^{13}C -NMR-Signale für C(3) von Phosphonopyruvaten sind um 18,7–23,2 ppm tieffeldverschoben gegenüber den entsprechenden Phosphonaten ohne die α -Oxoester-Gruppe. Für den einfachsten Vertreter, Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$), beobachtet man eine Tieffeldverschiebung von 26,8 ppm gegenüber Diethyl-methylphosphonat. C(4) erfährt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, die aber mit $\Delta\delta = 2,1\text{--}4,7$ ppm wesentlich kleiner ist. Dagegen ist für die ^{13}C -NMR-Signale von C(5) eine leichte Hochfeldverschiebung von 1,5–3,9 ppm zu beobachten.

2.3. Tautomerie bei 3-Phosphonopyruvaten. Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat (**16**) liegt in CDCl_3 gemäss dem ^1H -NMR-Spektrum zu ca. 5% in der Enolform **16b** vor (s. Schema 4). In (D_6)DMSO dagegen ist nur die Ketoform **16a** zu beobach-

Schema 4



ten. Die beiden Formen stehen jedoch miteinander im Gleichgewicht, denn in beiden Lösungsmitteln findet bei Zugabe von D₂O ein H/D-Austausch statt. Bei Phosphonopyruvaten mit einem Alkylsubstituenten an C(3) ist NMR-spektroskopisch nur die Ketoform nachweisbar; auch hier wird H–C(3) gegen D ausgetauscht (in (D₆)DMSO).

Das 3-Ph-substituierte Phosphonopyruvat **20** liegt ebenfalls als Keto-Enol-Gemisch **20a/20b** vor. Der Enolgehalt ist aufgrund der Konjugation mit Ph wesentlich höher (30% in CDCl₃) als bei **16**. Die (*Z*)-Konfiguration (*Z*)-**20b** für das Enol erscheint aus folgenden Gründen plausibel: 1) Die Me-Protonen des (i-Pr)-Restes erfahren im Enol eine Hochfeldverschiebung. Nur im (*Z*)-Enol ist eine Konformation möglich, in der diese Me-Gruppen in den abschirmenden Bereich des magnetisch anisotropen Ph-Restes geraten. 2) Im unpolaren CDCl₃ nimmt das Enol vermutlich die (*Z*)-Form ein, die durch eine innere H-Brücke zur (P=O)-Gruppe stabilisiert wird. (D₆)DMSO bricht die innere H-Brücke auf, so dass das Enol sowohl (*E*)- als auch (*Z*)-konfiguriert vorliegen kann. In (D₆)DMSO liegen deshalb drei Tautomere vor: die Ketoform **20a** (70%) und die Enolformen (*Z*)-**20b** mit der inneren H-Brücke und (*E*)-**20b** ((*Z*)/(*E*) ca. 4:1). Das **20** entsprechende Pyruvamid **34** (s. *Schema 3*) liegt unabhängig vom Lösungsmittel ausschliesslich in der Ketoform vor; sein ³¹P-Signal erscheint bei 18,3 ppm. Damit lassen sich die ³¹P-Resonanzen bei 17,4 (in CDCl₃) und 18,3 ppm (in (D₆)DMSO) **20a** zuordnen (s. *Tab. 3*). Zwischen den Enolen (*E*)-**20b** (δ 27,6) und (*Z*)-**20b** (δ 23,0) kann aufgrund der relativen Intensität unterschieden werden.

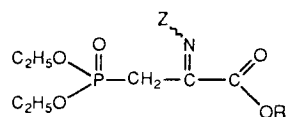
Tab. 3. NMR-Spektroskopische Daten der tautomeren Formen von **20**, **24** und **33**. δ in ppm, *J* in Hz.

	Lösungsmittel	Ketoform		Enolform mit H-Brücke		Enolform ohne H-Brücke	
		δ (C(3))	δ (P)	δ (C(3))	δ (P)	δ (C(3))	δ (P)
20	CDCl ₃	53,2	17,4	100,7	22,6		
	(D ₆)DMSO	52,8 (¹ J(P,C) = 135)	18,3	100,8 (¹ J(P,C) = 173)	23,0	100,8 (¹ J(P,C) = 194)	27,6
24	CDCl ₃	44,8	17,2	87,4	23,7		
	(D ₆)DMSO	46,0 (¹ J(P,C) = 142)	16,6	88,2 (¹ J(P,C) = 186)	21,7	92,7 (¹ J(P,C) = 204)	17,1
33	CDCl ₃	47,1	17,4	86,1	23,9		
	(D ₆)DMSO	47,3 (¹ J(P,C) = 139)	17,4	86,2 (¹ J(P,C) = 184)	23,9	91,2 (¹ J(P,C) = 208)	17,8

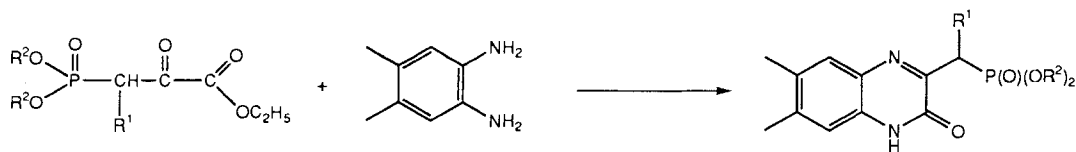
Beim 3-MeS-substituierten Ester **24** und Amid **33** ist das Tautomerengleichgewicht ebenfalls vom Lösungsmittel abhängig (s. *Tab. 3*). Auch hier liegt in CDCl₃ neben der Ketoform **a** nur eine Enolform **b** vor (vermutlich (*E*)-**24b** bzw. (*E*)-**33b** mit einer intramolekularen H-Brücke); der Enolgehalt beträgt 30% bei **24** bzw. 50% bei **33**. In (D₆)DMSO dagegen existieren alle drei Tautomere (*Schema 4*). Das ³¹P-NMR-Signal des verwandten Diethyl-[3-methoxy-1-(methylthio)-2-oxopropyl]phosphonats (**39**) – es liegt fast ausschliesslich in der Ketoform vor – erscheint bei 17,9 ppm; den Ketoformen **24a** und **33a** dürfen deshalb die Resonanzen bei 16,6–17,4 ppm zugeordnet werden (*Tab. 3*).

3. *Derivate der 3-Phosphonopyruvate*. Die Oxim-*O*-ether **41–43** und das Oxim **40** konnten nur von Phosphonopyruvaten erhalten werden, die an C(3) zwei Atome tragen. Es bildete sich hierbei nur ein Isomeres, wobei dessen Konfiguration noch nicht bestimmt werden konnte (*Schema 5*). Pyruvate mit Alkyl-Substituenten an C(3) ergaben Oxim-*O*-ether nur in sehr geringer Ausbeute und als (*E*)/(*Z*)-Gemische. Von *Elder* und Mitarbeitern [13] wurde das mit **41** verwandte Methyl-3-(dimethoxyphosphoryl)-2-(methoxyimino)propanoat durch eine *Arbuzov*-Reaktion zwischen Methyl-3-bromo-2-(methoxyimino)propanoat im Trimethyl-phosphit erhalten und zur Synthese von Vinylglycinen verwendet. Das Phenylhydrazono-Derivat **44** wurde durch Reaktion mit Phenylhydrazin erhalten.

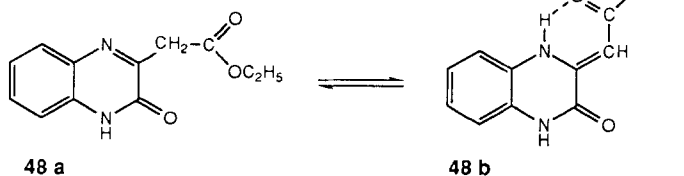
Schema 5



- 40** R = Et, Z = OH (90%)
41 R = Et, Z = MeO (83%)
42 R = Et, Z = PhCH₂O (92%)
43 R = *i*-Pr, Z = PrO (84%)
44 R = Et, Z = PhNH (80%)



- 45** R¹ = H, R² = *i*-Pr (59%)
46 R¹ = Me, R² = Et (57%)
47 R¹ = Et, R² = Et (55%)



Aus 4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin und Phosphonopyruvaten wurden die Chinoxalin-2(1*H*)-one **45–47** in Ausbeuten von 50 bis 60% erhalten (*Schema 5*). Die Tautomerie von Chinoxalin-2(1*H*)-onen mit unterschiedlichen Substituenten in 3-Stellung ist gut untersucht [14]: Sofern die Seitenkette elektronegative Molekülgruppen in β -Stellung enthält, tritt infolge der H-Brückenbildung eine Bevorzugung der tautomeren Form **b** mit exocyclischer Doppelbindung auf, wie im Fall von 3,4-Dihydro-3-oxochinoxalin-2-acetat **48**, dessen bevorzugtes Tautomere in CDCl₃ als Lösungsmittel **48b** ist. Im Fall des analogen Phosphonats **45** wird aber nur das Tautomere mit endocyclischer Doppelbindung ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der *BASF AG*, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Für hilfreiche Diskussionen danke ich herzlich Herrn Dr. *W. Kramer*; besonders danke ich Frau *U. Hertle*, Frau Dipl.-Chem. *M. Jochheim*, Frau *A. Bryand-Friedrich*, M.Sc., Frau *C. Sauer* und Herrn Dr. *W. Kramer* für die Aufnahme der NMR-Spektren, und den Herren *H. Rudy* und *P. Weyrich* für die Anfertigung der Massenspektren und der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Lsgm. und Reagentien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet und die Reaktionen in ausgeheizten Apparaturen unter Ar durchgeführt. Schmp. (nicht korrigiert): Schmelzpunkt-Tisch der Fa. *Reichert*, Wien. UV/VIS-Spektren (λ_{\max} (lge) in nm): Spektralphotometer *PE 320* der Fa. *Perkin-Elmer*, Überlingen. IR-Spektren (in cm^{-1}): Spektrometer *PE 1600 FT-IR* der Fa. *Perkin-Elmer*, Überlingen. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (δ in ppm, J in Hz): *WM 250* (250 MHz für ^1H und 62,89 MHz für ^{13}C) und *AM 500* (500 MHz für ^1H) der Fa. *Bruker*, Karlsruhe, und *XL 300* (300 MHz für ^1H , 75,43 MHz für ^{13}C und 121,42 MHz für ^{31}P) der Fa. *Varian*, Bremen. Massenspektren (m/z (rel. %); Ionisierungsenergie 70 eV): *MAT 311 A* der Fa. *Varian*, Bremen. C,H,N,S-Elementaranalysen: Automatischer Mikroanalysator *Foss-Heraeus Vario EL* der Fa. *Heraeus*, Hanau.

Diethyl-(cyclopentylmethyl)phosphonat. Eine Lsg. von 13,8 g (0,1 mol) Diethyl-phosphit in 200 ml THF wird zu 0,1 mol NaH in 50 ml THF getropft (H_2 -Entwicklung). Nach 30 min wird erhitzt, und zur siedenden Lsg. werden 16,3 g (0,1 mmol) (Bromomethyl)cyclopentan in 30 ml THF getropft. Nach 5 h Rückfluss wird eingedampft, der Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die org. Phase mit H_2O gewaschen (4×20 ml), getrocknet (MgSO_4), eingedampft und der Rückstand destilliert: farblose Flüssigkeit. Sdp. $130^\circ/1$ mbar. IR (Film): 2952 (C–H); 1249 (P=O), 1032 (P–O–Alkyl), 960. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): 1,1–2,3 (m , 11 H); 1,33 (t , $^3J = 7,1$, 2 MeCH_2O); 4,03–4,25 (m , 2 MeCH_2O). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CDCl_3): 16,4 (d , $^3J(\text{P,C}) = 6,1$, MeCH_2O); 24,6 (s , C(3)); 31,5 (d , $^1J(\text{P,C}) = 139$, CH_2P); 33,9 (d , $^3J(\text{P,C}) = 11,1$, C(2)); 34,3 (d , $^2J(\text{P,C}) = 5,5$, C(1)); 61,1 (d , $^2J(\text{P,C}) = 6,8$, MeCH_2O). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 31,7. Anal. ber für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (220,25): C 54,53, H 9,61; gef.: C 54,35, H 9,48.

Diethyl-(1-ethylpropyl)phosphonat. Zu einer Lsg. von 18 g (0,1 mol) Diethyl-propylphosphonat in 100 ml THF bei -78° wird BuLi (0,1 mol) getropft und 30 min bei -60° gerührt. Bei -78° werden 15,6 g (0,1 mol) EtI in 15 ml THF zugegeben. Innerhalb von 3 h lässt man die Lsg. auf RT. erwärmen, versetzt mit 10 ml verd. AcOH und dampft das THF ab. Der Rückstand wird in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die org. Phase mit H_2O (3×20 ml) gewaschen, getrocknet und über eine *Vigreux*-Kolonnen destilliert: 8,6 g (41%) farblose Flüssigkeit. Sdp. $115^\circ/1$ mbar. IR (Film): 2967 (C–H), 2936, 1247 (P=O), 1029 (P–O–Alkyl), 958. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 1,01 (t , $^3J = 7,2$, $(\text{MeCH}_2)_2\text{CHP}$); 1,32 (t , $^3J = 7,1$, 2 MeCH_2O); 1,50–1,85 (m , $(\text{MeCH}_2)_2\text{CHP}$); 4,03–4,15 (m , 2 MeCH_2O). ^{13}C -NMR (75,43 MHz, CDCl_3): 12,1 (d , $^3J(\text{P,C}) = 9,6$, $(\text{MeCH}_2)_2\text{CHP}$); 16,5 (d , $^3J(\text{P,C}) = 5,8$, MeCH_2O); 20,6 (d , $^2J(\text{P,C}) = 3,5$, $(\text{MeCH}_2)_2\text{CHP}$); 39,0 (d , $^1J(\text{P,C}) = 138$, $(\text{MeCH}_2)_2\text{CHP}$); 61,2 (d , $^2J(\text{P,C}) = 6,9$, MeCH_2O). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 34,7. Anal. ber für $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (208,24): C 51,91, H 10,16; gef.: C 51,64, H 9,95.

Diethyl-(cycloheptylmethyl)phosphonat. Zu einer Suspension von NaH (50 mmol; ölfrei gewaschen) in 80 ml THF wird eine Lsg. von 14,4 g (50 mmol) Tetraethyl-methylenbis[phosphonat] in 30 ml THF getropft. Nach 15 min fügt man 5,6 g (50 mmol) Cycloheptanon in 20 ml THF dazu, rührt 30 min bei RT. und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Das THF wird abgedampft, der Rückstand in 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die org. Phase mit H_2O (4×20 ml) gewaschen und getrocknet. Die Destillation ergibt ein farbloses Öl (5,9 g; Sdp. $130^\circ/0,1$ mbar), welches in 70 ml EtOH gelöst und nach Zugabe von 0,3 g 10% Pd/C hydriert wird (5 bar H_2 -Partialdruck). Nach 6 h wird der Katalysator abfiltriert, das EtOH abgedampft und der Rückstand destilliert: 5,57 g (45%) farbloses Öl. Sdp. $130^\circ/0,1$ mbar. IR (Film): 2923 (C–H), 1246 (P=O), 1030 (P–O–Alkyl), 958. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): 1,32 (t , $^3J = 7,1$, 2 MeCH_2O); 1,25–2,0 (m , 15 H); 4,0–4,2 (m , 2 MeCH_2O). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 16,5 (d , $^3J(\text{P,C}) = 6,1$, MeCH_2O); 26,0, 28,2 (2s, C(3), C(4)); 33,9 (d (P,C) = 137, CH_2P); 34,4 (d , $^1J(\text{P,C}) = 3,2$, C(1)); 36,0 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,7$, C(2)); 61,2 (d , $^2J(\text{P,C}) = 6,4$, MeCH_2O). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 32,6. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (248,30): C 58,05, H 10,15; gef.: C 57,84, H 9,89.

Ethyl-3-phosphonopyruvate: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1). Zu einer Lsg. von 25 mmol Diethylphosphonat in 50 ml THF bei -78° werden 25 mmol BuLi getropft und 30 min bei -78 bis -65° gerührt (bei Phosphonaten mit einem tertiären C(1) 60 min). Dann werden schnell 28 mmol CuI im Ar-Gegenstrom zugegeben, und die Mischung wird 60 min bei -30° gerührt (Schwarzfärbung). Dann tropft man 28 mmol ClCOCOOEt in 20 ml THF bei -40° zu, lässt 3 h bei -30° rühren und über Nacht auf RT. erwärmen (\rightarrow gelbe Lsg.; bei Phosphonaten

mit einem tertiären C(1) schwarze Lsg.), fügt 30 ml H₂O hinzu und rührt 10 min kräftig. Durch Abpipettieren und Zentrifugieren wird das ausgefallene CuI entfernt und dann mit 20 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigte org. Phase wird nacheinander mit H₂O (3 × 30 ml), NaHCO₃-Lsg. (30 ml) und H₂O (30 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO₄), eingedampft und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Isopropyl-(3-phosphonopyruvate): Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2). Zu einer Lsg. von 25 mmol Phosphonat in 50 ml THF bei –78° tropft man 25 mmol BuLi und rührt 30 min bei –78 bis –65° (bei Phosphonaten mit tertiärem C(1) 60 min). Eine Lsg. von 25 mmol (COO(i-Pr))₂ in 15 ml THF wird bei –90° zugegeben. Nach 2 h Rühren bei –80– bis –50° (15 min bei –80° bei (Chloromethyl)phosphonat) wird mit AcOH gequencht. Man fügt 20 ml H₂O zu, lässt auf RT. erwärmen, dampft das THF ab und nimmt den Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ auf. Man wäscht nacheinander mit H₂O, NaHCO₃-Lsg. (bis die org. Phase säurefrei ist) und wieder mit H₂O. Nach dem Trocknen (MgSO₄) wird eingedampft und das zurückbleibende Öl durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

3-Phosphonopyruvamide: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3). Analog zu AAV2, anstelle von (COO(i-Pr))₂ wird CO(OEt)CONEt₂ verwendet.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopentanoat (5). Aus 4,5 g (25 mmol) Diethyl-propylphosphonat nach AAV1: 4,0 g (57%) farbloses Öl. Sdp. 135°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2982 (C–H), 1731 (C=O), 1257 (P=O), 1026 (P–O–Alkyl), 968. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,96 (t, ³J = 7,4, H–C(5)); 1,30, 1,32 (2t, je ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,39 (t, ³J = 7,1 MeCH₂OC); 1,87–1,99 (m, 1 H–C(4)); 2,02–2,14 (m, 1 H–C(4)); 4,11 (ddd, ³J = 4,0, 10,3, H–C(3)); 4,10–4,17 (m, 2 MeCH₂OP); 4,34 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 12,6 (d, ³J(P,C) = 14,0, C(5)); 13,6 (s, MeCH₂OC); 15,9 (d, ³J(P,C) = 5,7, MeCH₂OP); 18,8 (d, ²J(P,C) = 4,9, C(4)); 48,9 (d, ¹J(P,C) = 125, C(3)); 62,5 (s, MeCH₂OC); 62,7 (d, ²J(P,C) = 6,9, MeCH₂OP); 160,9 (C(1)); 189,6 (d, ²J(P,C) = 5,3, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,3. FAB-MS: 281 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₁H₂₁O₆P (280,25): C 47,14, H 7,55; gef.: C 46,84, H 7,59.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxohexanoat (6). Aus 4,85 g (25 mmol) Diethyl-butylphosphonat nach AAV1: 4,27 g (58%) farbloses Öl. Sdp. 140°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2963 (C–H), 1728 (C=O), 1255 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 966. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,91 (t, ³J = 7,3, 3 H–C(6)); 1,3–1,37 (m, 2 H–C(5)); 1,30, 1,32 (2t, je ³J = 7,0, 2 MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 1,78–1,88 (m, 1 H–C(4)); 2,01–2,13 (m, 1 H–C(4)); 4,05–4,17 (m, 2 MeCH₂OP); 4,21 (ddd, ³J = 4,0, 10,4, ²J(P,C) = 26,9, H–C(3)); 4,34 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,3 (s, C(6)); 13,5 (s, MeCH₂OC); 15,8 (d, ³J(P,C) = 5,7, MeCH₂OP); 21,1 (d, ³J(P,C) = 13,9, C(5)); 27,0 (d, ²J(P,C) = 3,8, C(4)); 46,9 (d, ¹J(P,C) = 125, C(3)); 62,3 (s, MeCH₂OC); 62,5 (d, ²J(P,C) = 7,1, MeCH₂OP); 160,8 (s, C(1)); 189,6 (d, ²J(P,C) = 5,2, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,6. FAB-MS: 295 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₂H₂₃O₆P (294,28): C 48,98, H 7,88; gef.: C 48,80, H 7,85.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-4-methyl-2-oxopentanoat (7). Aus 4,85 g (25 mmol) Diethyl-(2-methylpropyl)phosphonat nach AAV1: 4,12 g (56%) farbloses Öl. Sdp. 140°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1728 (C=O), 1248 (P=O), 1022 (P–O–Alkyl), 968. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,94 (dd, ³J = 7,0, ⁴J(P,H) = 1,5, 3 H–C(5)); 1,18 (d, ³J = 7,0, Me–C(4)); 1,29, 1,31 (2t, je ³J = 7,0, 2 MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 2,44–2,55 (m, H–C(4)); 4,08–4,16 (m, 2 MeCH₂OP); 4,01 (dd, ³J = 10,1, ²J(P,C) = 24,1, H–C(3)); 4,33 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 14,0 (s, MeCH₂OC); 16,3 (d, ³J(P,C) = 5,5, MeCH₂OP); 21,5 (d, ³J(P,C) = 3,4, C(5)); 22,0 (d, ³J(P,C) = 15,4, Me–C(4)); 27,9 (d, ²J(P,C) = 4,7, C(4)); 54,1 (d, ¹J(P,C) = 125, C(3)); 62,6–62,8 (m, MeCH₂OP); 62,8 (s, MeCH₂OC); 161,0 (s, C(1)); 190,2 (d, ²J(P,C) = 5,2, C(2)); ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,3. FAB-MS: 295 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₃H₂₅O₆P (294,28): C 48,98, H 7,88; gef.: C 48,99, H 7,88.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxoheptanoat (8). Aus 5,2 g (25 mmol) Diethyl-pentylphosphonat nach AAV1: 4,70 g (61%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2960 (C–H), 1729 (C=O), 1258 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 968. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,86–0,91 (m, 3 H–C(7)); 1,25–1,35 (m, CH₂(5), CH₂(6)); 1,30, 1,32 (2t, je ³J = 7,0, 2 MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 1,77–1,95 (m, 1 H–C(4)); 1,97–2,16 (m, 1 H–C(4)); 4,08–4,18 (m, 2 MeCH₂OP); 4,19 (ddd, ³J = 4,0, 10,4, ²J(P,H) = 26,9, H–C(3)); 4,34 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,5, 13,7 (2s, C(7), MeCH₂OC); 16,1 (d, ³J(P,C) = 6,0, MeCH₂OP); 22,0 (s, C(6)); 24,9 (d, ²J(P,C) = 4,6, C(4)); 30,2 (d, ³J(P,C) = 13,1, C(5)); 47,2 (d, ¹J(P,C) = 125, C(3)); 62,5 (s, MeCH₂OC); 62,6–62,7 (m, MeCH₂OP); 160,7 (s, C(1)); 189,5 (d, ²J(P,C) = 5,5, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,7. FAB-MS: 309 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₃H₂₅O₆P (308,31): C 50,65, H 8,17; gef.: C 50,49, H 8,29.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxooctanoat (9). Aus 5,55 g (25 mmol) Diethyl-hexylphosphonat nach AAV1: 5,00 g (62%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2933 (C–H), 1728 (C=O), 1258 (P=O), 1024 (P–O–Alkyl), 969. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,84–0,89 (m, 3 H–C(8)); 1,23–1,34 (m, CH₂(5), CH₂(6), CH₂(7)); 1,30, 1,32 (2t, je ³J = 7,0, MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,0, MeCH₂OC); 1,70–1,90 (m, 1 H–C(4)); 1,92–2,11 (m, 1 H–C(4)); 4,08–4,17 (m, 2 MeCH₂OP); 4,19 (ddd, ³J = 4,0, 10,4, ²J(P,H) = 26,9, H–C(3)); 4,34 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,9, 14,0 (2s, C(8), MeCH₂OC); 16,3 (d, ³J(P,C) = 5,7,

MeCH₂OP); 22,3 (s, C(7)); 25,2 (d, ²J(P,C) = 4,5, C(4)); 28,0 (d, ³J(P,C) = 13,3, C(5)); 31,4 (s, C(6)); 47,6 (d, ¹J(P,C) = 124, C(3)); 62,7 (s, MeCH₂OC); 62,8–62,9 (m, MeCH₂OP); 161,0 (s, C(1)); 189,8 (d, ²J(P,C) = 5,6, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,5. FAB-MS: 323 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₄H₂₇O₆P (322,34): C 52,17, H 8,44; gef.: C 52,10, H 8,67.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-4-ethyl-2-oxohexanoat (10). Aus 2,22 g (10 mmol) Diethyl-(2-ethylbutyl)phosphonat nach AAV1: 1,64 g (51%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2968 (C–H), 1728 (C=O), 1256 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 964. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,81, 0,91 (2t, je ³J = 7,4, 3 H–C(6), MeCH₂–C(4)); 1,3–1,8 (m, CH₂(5), MeCH₂–C(4)); 1,29, 1,31 (2t, je ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 2,14–2,32 (m, H–C(4)); 4,08–4,17 (m, 2 MeCH₂OP); 4,30 (dd, ³J = 9,6, ²J(P,H) = 24,5 H–C(3)); 4,33, 4,34 (2q, je ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 9,9, 10,2 (2s, C(6), MeCH₂–C(4)); 14,0 (s, MeCH₂OC); 16,3 (d, ³J(P,C) = 5,6, MeCH₂OP); 22,4 (d, ³J(P,C) = 4,4, C(5)); 22,6 (d, ³J(P,C) = 13,5, MeCH₂–C(4)); 39,2 (d, ²J(P,C) = 3,8, C(4)); 49,7 (d, ¹J(P,C) = 127, C(3)); 62,4–62,6 (m, MeCH₂OP); 62,7 (s, MeCH₂OC); 160,7 (s, C(1)); 189,9 (d, ²J(P,C) = 6,1, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21,2. FAB-MS: 323 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₄H₂₇O₆P (322,34): C 52,17, H 8,44; gef.: C 52,01, H 8,50.

Ethyl-3-cyclohexyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat (11). Aus 2,34 g (10 mmol) Diethyl-(cyclohexylmethyl)phosphonat nach AAV1: 1,87 g (56%) farbloses Öl. Sdp. 150°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2927 (C–H), 1728 (C=O), 1256 (P=O), 1022 (P–O–Alkyl), 963. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,9–1,85 (m, 10 H); 1,29, 1,32 (2t, je ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 2,05–2,32 (m, H–C(1')); 4,07–4,16 (m, 2 MeCH₂OP, H–C(3)); 4,33 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,9 (s, MeCH₂OC); 16,3 (d, ³J(P,C) = 6,0, MeCH₂OP); 25,83–25,90 (C(3'), C(4'), C(5')); 31,4 (d, ³J(P,C) = 3,6, C(2')); 31,9 (d, ³J(P,C) = 15,0, C(6')); 37,0 (d, ²J(P,C) = 3,9, C(1')); 53,0 (d, ¹J(P,C) = 126, C(3)); 62,4–62,6 (m, MeCH₂OP); 62,7 (s, MeCH₂OC); 160,6 (s, C(1)); 189,9 (d, ²J(P,C) = 5,8, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,5. FAB-MS: 335 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₅H₂₇O₆P (334,35): C 53,89, H 8,14; gef.: C 53,84, H 8,24.

Ethyl-3-cycloheptyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat (12). Aus 2,48 g (10 mmol) Diethyl-(cycloheptylmethyl)phosphonat nach AAV1: 1,88 g (54%) farbloses Öl. Sdp. 160°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2925 (C–H), 1728 (C=O), 1256 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 965. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 1,3–2,2 (m, 12 H); 1,29, 1,31 (2t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,38 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 2,34–2,52 (m, H–C(1')); 4,06–4,16 (m, 2 MeCH₂OP); 4,20 (dd, ³J = 9,7, ²J(P,H) = 24,1, H–C(3)); 4,33 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,8 (s, MeCH₂OC); 16,2 (d, ³J(P,C) = 6,0, MeCH₂OP); 25,8, 26,0, 27,7, 27,9 (4s, C(3'), C(4'), C(5'), C(6')); 32,2 (d, ³J(P,C) = 4,5, C(2')); 33,0 (d, ³J(P,C) = 13,9, C(7')); 38,2 (d, ²J(P,C) = 3,7, C(1')); 52,7 (d, ¹J(P,C) = 126, C(3)); 62,2–62,4 (m, MeCH₂OP); 62,5 (s, MeCH₂OC); 160,5 (s, C(1)); 189,8 (d, ²J(P,C) = 5,6, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 20,8. FAB-MS: 349 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₆H₂₉O₆P (348,37): C 55,16, H 8,39; gef.: C 54,95, H 8,49.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxo-4-phenylbutanoat (13). Aus 6,05 g (25 mmol) Diethyl-(2-phenylethyl)phosphonat nach AAV1: 4,28 g (50%) farbloses Öl. Sdp. 160°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1728 (C=O), 1257 (P=O), 1024 (P–O–Alkyl), 971, 701. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 1,306 (t, ³J = 7,1, 3 H); 1,315 (t, ³J = 7,1, 3 H); 1,33 (t, ³J = 7,1, 3 H); 3,20 (ddd, ³J = 3,8, ²J(H,H) = 14,3, ³J(P,H) = 10,8, 1 H–C(4)); 3,35 (ddd, ³J = 10,9, ²J(H,H) = 14,3, ³J(P,H) = 8,6, 1 H–C(4)); 4,59 (ddd, ³J = 3,8, 10,9, ²J(P,H) = 26,2, H–C(3)); 4,10–4,20 (m, 2 MeCH₂OP); 4,25, 4,26 (2q, je ³J = 7,1, MeCH₂OC); 7,15–7,30 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,8 (s, MeCH₂OC); 16,1 (d, ³J(P,C) = 6,0, MeCH₂OP); 30,9 (d, ²J(P,C) = 4,4, C(4)); 48,8 (d, ¹J(P,C) = 123, C(3)); 62,5 (s, MeCH₂OC); 62,9 (d, ²J(P,C) = 6,8, MeCH₂OP); 126,3, 128,2, 128,3 (3s, C_o, C_m, C_p); 137,8 (d, ³J(P,C) = 14,7, C_{ipso}); 160,2 (s, C(1)); 188,6 (d, ²J(P,C) = 5,4, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 19,6. FAB-MS: 343 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₆H₂₃O₆P (342,33): C 56,14, H 6,77; gef.: C 56,10, H 6,81.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-3-methyl-2-oxopentanoat (14). Aus 1,94 g (10 mmol) Diethyl-(1-methylpropyl)phosphonat nach AAV1: 1,32 g (45%) farbloses Öl. Sdp. 140°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1735 (C=O), 1708 (C=O), 1252 (P=O), 1024 (P–O–Alkyl), 966. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,94 (t, ³J = 7,4, 3 H–C(5)); 1,33 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,37 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 1,46 (d, ³J(P,H) = 16,1, Me–C(3)); 1,75–1,97 (m, 1 H–C(4)); 2,37–2,57 (m, 1 H–C(4)); 4,05–4,25 (m, 2 MeCH₂OP); 4,31 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 8,7 (d, ³J(P,C) = 13,4, C(5)); 14,0 (s, MeCH₂OC); 15,2 (d, ²J(P,C) = 4,6, Me–C(3)); 16,4 (d, ³J(P,C) = 6,0, MeCH₂OP); 26,3 (d, ²J(P,C) = 4,3, C(4)); 53,8 (d, ¹J(P,C) = 131, C(3)); 61,9 (s, MeCH₂OC); 63,0 (d, ³J(P,C) = 7,0, 63,2 (d, ³J(P,C) = 7,5, MeCH₂OP); 163,1 (s, C(1)); 192,0 (s, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 24,8. FAB-MS: 295 ([M + 1]⁺). Anal. ber für C₁₂H₂₃O₆P (294,28): C 48,98, H 7,88; gef.: C 48,69, H 7,78.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-3-ethyl-2-oxopentanoat (15). Aus 2,08 g (10 mmol) Diethyl-(1-ethylpropyl)phosphonat nach AAV1: 1,51 g (49%) farbloses Öl. Sdp. 150°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2982 (C–H), 1737 (C=O), 1705 (C=O), 1250 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 965. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,99 (t, ³J = 7,4, 3 H–C(5), MeCH₂–C(3)); 1,33 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,36 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 1,95–2,3 (m, 2 H–C(4), MeCH₂–C(3)); 4,08–4,21 (m, 2 MeCH₂OP); 4,30 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 8,8

(*d*, $^3J(\text{P,C}) = 7,8$, C(5), *MeCH*₂-C(3)); 13,9 (*s*, *MeCH*₂OC); 16,4 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,9$, *MeCH*₂OP); 22,7 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 3,5$, C(4), *MeCH*₂-C(3)); 57,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 131$, C(3)); 61,8 (*s*, *MeCH*₂OC); 62,7, (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 7,4$, *MeCH*₂OP); 162,8 (*s*, C(1)); 195,4 (*s*, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 24,2. FAB-MS: 309 ($[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}$ (308,31): C 50,65, H 8,17; gef.: C 50,26, H 8,05.

Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat (**16**). Aus 3,8 g (25 mmol) Diethyl-methylphosphonat nach *AAV2*: 3,6 g (54%) leicht gelbliches Öl. Sdp. $130^\circ/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1728 (C=O), 1615_w (C=C), 1262 (P=O), 1184, 1105, 1023 (P–O–Alkyl), 972. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,34 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 *MeCH*₂O); 1,36 (*d*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH); 3,56 (*d*, $^2J = 22,9$, 2 H–C(3)); 4,0–4,2 (*m*, 2 *MeCH*₂O); 5,15 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH); 5,48 (*d*, $^2J = 11,0$, H–C(3) von **16b**). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, (D_6)DMSO): 1,22 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 *MeCH*₂O); 1,28 (*d*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH); 3,61 (*d*, $^2J = 22,1$, 2 H–C(3)); 4,0–4,1 (*m*, 2 *MeCH*₂O); 5,01 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 16,2 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,3$, *MeCH*₂O); 21,5 (*s*, *Me*₂CH); 38,0 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 128$, C(3)); 62,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,5$, *MeCH*₂O); 71,3 (*s*, *Me*₂CH); 159,5 (*s*, C(1)); 186,0 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 7,5$, C(2)); 88,4 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 180$, C(3) von **16b**). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 18,3. FAB-MS: 267 ($[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{P}$ (266,23): C 45,12, H 7,19; gef.: C 45,18, H 7,26.

Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxobutanoat (**17**). Aus 4,15 g (25 mmol) Diethyl-ethylphosphonat nach *AAV2*: 4,20 g (60%) leicht gelbliches Öl. Sdp. $130^\circ/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1727 (C=O), 1261 (P=O), 1100, 1025 (P–O–Alkyl), 967. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,32 (*q*, $^3J = 7,1$, 2 *MeCH*₂O); 1,36 (*t*, $^3J = 6,1$, *Me*₂CH); 1,41 (*dd*, $^3J = 7,0$, $^3J(\text{P,H}) = 17,3$, 3 H–C(4)); 4,05–4,17 (*m*, 2 *MeCH*₂O); 4,21 (*dq*, $^3J = 7,0$, $^2J(\text{P,H}) = 27,1$, H–C(3)); 5,15 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 9,8, (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,9$, C(4)); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,4$, *MeCH*₂O); 21,5, 21,6 (2*s*, *Me*₂CH); 41,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 127$, C(3)); 62,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,2$, *MeCH*₂O); 70,9 (*s*, *Me*₂CH); 160,6 (*s*, C(1)); 190,4 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,9$, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 21,9. FAB-MS: 281 ($[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}$ (280,25): C 47,14, H 7,55; gef.: C 47,06, H 7,59.

Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-3-methyl-2-oxobutanoat (**18**). Aus 4,50 g (25 mmol) Diethyl-(1-methyl-ethyl)phosphonat nach *AAV2*: 3,53 g (48%) leicht gelbliches Öl. Sdp. $135^\circ/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1732 (C=O), 1710 (C–O), 1289, 1254 (P=O), 1104, 1033 (P–O–Alkyl), 968. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,33 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 *MeCH*₂O); 1,35 (*d*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH); 1,55 (*d*, $^3J(\text{P,H}) = 16,4$, 3 H–C(4), *Me*-C(3)); 4,05–4,25 (*m*, 2 *MeCH*₂O); 5,16 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,6$, *MeCH*₂O); 19,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,4$, 2 *Me*-C(3)); 21,5 (*s*, *Me*₂CH); 48,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 135$, C(3)); 62,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 7,3$, *MeCH*₂O); 70,2 (*s*, *Me*₂CH); 162,4 (*s*, C(1)); 195,6 (*s*, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 25,8. FAB-MS: 295 ($[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}$ (294,28): C 48,98, H 7,88; gef.: C 49,23, H 8,10.

Isopropyl-3-chloro-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat (**19**). Aus 4,66 g (25 mmol) Diethyl-(chloromethyl)phosphonat nach *AAV2*: 3,0 g (40%) farbloses Öl. Sdp. $150^\circ/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2985 (C–H), 1732 (C=O), 1270 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,35, 1,38 (2*t*, je $^3J = 7,1$, 2 *MeCH*₂O); 1,38, 1,39 (2*d*, je $^3J = 6,3$, *Me*₂CH); 4,1–4,4 (*m*, 2 *MeCH*₂O); 5,19 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH); 5,66 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 19,3$, H–C(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 16,3 (*t*, $^3J(\text{P,C}) = 6,0$, *MeCH*₂O); 21,46, 21,51 (2*s*, *Me*₂CH); 53,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 139$, C(3)); 64,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,5$), 65,1 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,7$, *MeCH*₂O); 72,0 (*s*, *Me*₂CH); 159,2 (*s*, C(1)); 183,6 (*s*, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 10,7. FAB-MS: 301 ($[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClO}_6\text{P}$ (300,67): C 39,95, H 6,03, Cl 11,79; gef.: C 39,93, H 5,98, Cl 11,60.

Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxo-3-phenylpropanoat (**20**). Aus 5,7 g (25 mmol) Diethyl-benzylphosphonat nach *AAV2*: 5,56 g (65%) farbloses Öl. Sdp. $160^\circ/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1732 (C=O), 1260 (P=O), 1027 (P–O–Alkyl), 969, 700. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 0,93 (*d*, $^3J = 6,3$, *MeCH* von **20b**); 1,277, 1,286 (2*d*, je $^3J = 6,3$, *Me*₂CH von **20a**); 1,21, 1,25, 1,28 (3*t*, je $^3J = 7,1$, *MeCH*₂O von **20a** und **20b**); 3,9–4,2 (*m*, 2 *MeCH*₂O); 4,84 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH von **20b**); 5,07 (*sept.*, $^3J = 6,3$, *Me*₂CH von **20a**); 5,41 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 24,3$, H–C(3) von **20a**); 7,17–7,69 (*m*, 5 arom. H); 11,7 (*br.*, OH von **20b**). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): soweit Zuordnung möglich: **20a**: 16,21 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,8$), 16,24 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,0$, *MeCH*₂O); 21,44, 21,54 (2*s*, *Me*₂CH); 53,2 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 135$, C(3)); 63,2 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,9$), 63,4 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,8$, *MeCH*₂O); 71,3 (*s*, *Me*₂CH); 128,1 (*d*, $J(\text{P,C}) = 2,9$), 128,5 (*d*, $J(\text{P,C}) = 2,3$), 130,0 (*d*, $J(\text{P,C}) = 5,9$, C_{ipso} , C_{m} , C_{p}); 129,1 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 8,3$, C_{ipso}); 159,7 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,1$, C(1)); 186,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,8$, C(2)); (*Z*)-**20b**: 21,0 (*s*, *Me*₂CH); 62,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,1$, *MeCH*₂O); 69,5 (*s*, *Me*₂CH); 100,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 173$, C(3)); 132,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 3,7$, C_{ipso}); 162,4 (*d*, $J = 24,6$). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, (D_6)DMSO): soweit Zuordnung möglich: **20a**: 21,11, 21,15 (2*s*, *Me*₂CH); 52,8 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 129$, C(3)); 70,8 (*s*, *Me*₂CH); 132,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,1$, C_{ipso}); 159,9 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 4,2$, C(1)); 187,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,7$, C(2)); (*Z*)-**20b**: 20,7 (*s*, *Me*₂CH); 69,3 (*s*, *Me*₂CH); 100,8 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 173$, C(3)); 133,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,6$, C_{ipso}); 159,3 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 7,3$, C(2)); 162,2 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 24,3$, C(1)); (*E*)-**20b**: 21,3 (*s*, *Me*₂CH); 68,9 (*s*, *Me*₂CH); 100,8 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 194$, C(3)); 157,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 26$, C(2)); 163,9 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 3,1$, C(1)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 17,4 (**20a**); 22,6 ((*Z*)-**20b**). $^{31}\text{P-NMR}$ ((D_6)DMSO): 18,3 (**20a**); 23,0 ((*Z*)-**20b**); 27,6 ((*E*)-**20b**). FAB-MS: 343 ($[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}$ (342,33): C 56,14, H 6,77; gef.: C 56,07, H 6,81.

Isopropyl-3,4-bis(diethoxyphosphoryl)-2-oxobutanoat (21). Aus 3,02 g (10 mmol) Tetraethyl-(ethan-1,2-diyl)bis[phosphonat] nach AAV2: 2,33 g (56%) farbloses Öl. Sdp. $165^{\circ}/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1731 (C=O), 1260 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 968, 794. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,23–1,39 (*m*, 4 MeCH_2O , Me_2CH); 2,15–2,30 (*m*, 1 H–C(4)); 2,55–2,70 (*m*, 1 H–C(4)); 3,95–4,20 (*m*, 4 MeCH_2O); 4,45–4,65 (*m*, H–C(3)); 5,17 (*sept.*, $^3J = 6,3$, Me_2CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 16,2–16,3 (*m*, MeCH_2O); 21,5 (*s*, Me_2CH); 22,3 (*dd*, $^2J(\text{P,C}) = 4,8$, $^1J(\text{P,C}) = 143$, C(4)); 41,2 (*dd*, $^2J(\text{P,C}) = 4,7$, $^1J(\text{P,C}) = 125$, C(3)); 61,97 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,3$), 62,16 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,2$), 63,28 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,8$), 63,45 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,6$, MeCH_2O); 71,2 (*s*, Me_2CH); 159,2 (*s*, C(1)); 187,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,9$, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 19,1 (*d*, $^3J(\text{P,P}) = 65,7$, P–C(3)); 27,1 (*d*, $^3J(\text{P,P}) = 65,7$, P–C(4)). FAB-MS: (417 [$M + 1$] $^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{P}_2$ (416,34): C 43,27, H 7,26; gef.: C 42,98, H 7,15.

Isopropyl-3,5-bis(diethoxyphosphoryl)-2-oxopentanoat (22). Aus 3,16 g (10 mmol) Tetraethyl-(propan-1,3-diyl)bis[phosphonat] nach AAV2: 2,36 g (55%) farbloses Öl. Sdp. $170^{\circ}/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1728 (C=O), 1255 (P=O), 1028 (P–O–Alkyl), 965, 788. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,25–1,40 (*m*, 4 MeCH_2O , Me_2CH); 1,77 (*dt*, $^2J(\text{P,H}) = 18,7$, $^3J = 7,9$, 2 H–C(5)); 2,1–2,35 (*m*, 2 H–C(4)); 4,0–4,15 (*m*, 4 MeCH_2O); 4,29 (*ddd*, $^3J = 4,9$, $^2J(\text{P,H}) = 26,9$, H–C(3)); 5,17 (*sept.*, $^3J = 6,3$, Me_2CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,8$), 16,4 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,9$, MeCH_2O); 18,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 3,9$, C(4)); 21,5 (*s*, Me_2CH); 23,9 (*dd*, $^3J(\text{P,C}) = 12,3$, $^1J(\text{P,C}) = 141$, C(5)); 47,5 (*dd*, $^3J(\text{P,C}) = 14,6$, $^1J(\text{P,C}) = 124$, C(3)); 61,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,8$), 63,0 (*t*, $^2J(\text{P,C}) = 7,2$, MeCH_2O); 71,1 (*s*, Me_2CH); 160,3 (*s*, C(1)); 189,3 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,1$, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 19,8 (P–C(3)); 30,4 (P–C(5)). FAB-MS: 431 ($[M + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{P}_2$ (430,37): C 44,65, H 7,49; gef.: C 44,67, H 7,45.

Isopropyl-3-cyclopentyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat (23). Aus 2,20 g (10 mmol) Diethyl-(cyclopentylmethyl)phosphonat nach AAV2: 2,04 g (61%) farbloses Öl. Sdp. $155^{\circ}/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2982 (C–H), 1725 (C=O), 1251 (P=O), 1022 (P–O–Alkyl), 966. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 9,2–2,1 (*m*, 8 H); 1,29, 1,31 (2*t*, je $^3J = 7,1$, 2 MeCH_2O); 1,35, 1,36 (2*d*, je $^3J = 6,3$, Me_2CH); 2,40–2,62 (*m*, H–C(4)); 4,07 (*dd*, $^3J = 10,9$, $^2J(\text{P,H}) = 24,2$, H–C(3)); 5,13 (*sept.*, $^3J = 6,3$, Me_2CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,4$, MeCH_2O); 21,5 (*s*, Me_2CH); 24,3, 24,8 (2*s*, C(3'), C(4)); 31,3 (*s*, C(2'')); 32,1 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 15,8$, C(5'')); 38,1 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,3$, C(1'')); 52,4 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 126$, C(3)); 62,5 (*t*, $^2J(\text{P,C}) = 6,4$, MeCH_2O); 70,9 (*s*, Me_2CH); 160,3 (*s*, C(1)); 190,0 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,3$, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 20,2. FAB-MS: 335 ($[M + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{P}$ (334,35): C 53,89, H 8,14; gef.: C 53,92, H 8,30.

Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-3-(methylthio)-2-oxobutanoat (24). Aus 4,95 g (25 mmol) Diethyl-[(methylthio)methyl]phosphonat nach AAV2: 5,15 g (66%) leicht gelbliches Öl. Sdp. $160^{\circ}/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1738 (C=O), 1588 (C=C), 1307, 1204 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,30–1,45 (*m*, 2 MeCH_2O , Me_2CH); 2,25 (*d*, $^4J(\text{P,H}) = 0,9$, MeS von **24a**); 2,23 (*d*, $^4J(\text{P,H}) = 0,9$, Me S von **24b**); 4,02–4,33 (*m*, 2 MeCH_2O); 4,51 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 18,4$, H–C(3) von **24a**); 5,17 (*sept.*, $^3J = 6,3$, Me_2CH von **24a**); 5,25 (*sept.*, $^3J = 6,3$, Me_2CH von **24b**). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): **24a**: 14,8 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 2,7$, MeS); 16,2 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,7$, MeCH_2O); 21,3, 21,4 (2*s*, Me_2CH); 44,8 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 148$, C(3)); 63,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,0$, MeCH_2O); 71,4 (*s*, Me_2CH); 159,8 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 8,4$, C(1)); 182,5 (*s*, C(2)); (*E*)-**24b**: 16,0 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,8$, MeCH_2O); 19,9 (*s*, MeS); 21,4 (*s*, Me_2CH); 63,0 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,3$, MeCH_2O); 70,1 (*s*, Me_2CH); 87,4 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 185$, C(3)); 161,7 (*d*, $J(\text{P,C}) = 23,0$), 170,0 (*d*, $J(\text{P,C}) = 17,1$, C(1), C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 17,2 (**24a**); 23,7 ((*E*)-**24b**). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, (D_6)DMSO): **24a**: 14,9 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 3,5$, MeS); 46,0 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 142$, C(3)); 71,1 (*s*, Me_2CH); 160,0 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,0$, C(1)); 184,6 (*s*, C(2)); (*E*)-**24b**: 19,7 (*s*, MeS); 70,9 (*s*, Me_2CH); 88,2 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 186$, C(3)); 161,9 (*d*, $J(\text{P,C}) = 22,8$), 168,7 (*d*, $J(\text{P,C}) = 16,4$ (C(1), C(2)); (*Z*)-**24b**: 17,0 (*s*, MeS); 70,2 (*s*, Me_2CH); 92,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 204$, C(3)); 163,2 (*s*, C(1)); 163,2 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 33,5$ C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ ($(\text{D}_6$)DMSO): 16,6 (**24a**); 21,7 ((*E*)-**24b**); 17,2 ((*Z*)-**24b**). FAB-MS: 313 ($[M + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{PS}$ (312,32): C 42,30, H 6,78, S 10,27; gef.: C 42,57, H 6,85, S 10,15.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxopropanamid (25). Aus 3,8 g (25 mmol) Diethyl-methylphosphonat nach AAV3: 4,32 g (62%) farbloses Öl. Sdp. $130^{\circ}/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1712 (C=O), 1640 (C=O), 1264 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 970. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,19, 1,24 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH_2)₂N); 1,34 (*t*, $^3J = 7,0$, 2 MeCH_2O); 3,30–3,50 (*m*, (MeCH_2)₂N); 3,56 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 22,4$, 2 H–C(3)); 4,1–4,25 (*m*, 2 MeCH_2O). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,43 MHz, CDCl_3): 12,2 13,9 (2*s*, (MeCH_2)₂N); 16,0 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,0$, MeCH_2O); 38,8 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 128$, C(3)); 39,7, 42,1 (2*s*, (MeCH_2)₂N); 62,3 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,1$, MeCH_2O); 164,4 (*s*, C(1)); 190,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,8$, C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 19,0. FAB-MS: 280 ($[M + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ (279,27): C 47,31, H 7,94, N 5,02; gef.: C 47,25, H 7,96, N 5,21.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxobutanamid (26). Aus 1,66 g (10 mmol) Diethyl-ethylphosphonat nach AAV3: 1,76 g (60%) farbloses Öl. Sdp. $130^{\circ}/10^{-3}$ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1709 (C=O), 1643 (C=O), 1258 (P=O), 1021 (P–O–Alkyl), 963. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,20, 1,25 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH_2)₂N); 1,32

(*t*, $^3J = 7,1$, 2 *MeCH*₂O); 1,41 (*dd*, $^3J = 7,1$, $^3J(\text{P,H}) = 17,3$, 3 H–C(4)); 3,1–3,6 (*m*, (MeCH₂)₂N); 4,05–4,20 (*m*, 2 MeCH₂O); 4,26 (*dq*, $^3J = 7,1$, $^2J(\text{P,H}) = 27,5$, H–C(3)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 9,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 5,6$, C(4)); 12,4, 14,0 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,8$, MeCH₂O); 39,8, 42,3 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 42,1 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 128$, C(3)); 62,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,7$), 62,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,4$, MeCH₂O); 165,5 (*s*, C(1)); 194,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 2,9$, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 22,6. FAB-MS: 294 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₂₄NO₅P (293,30): C 49,14, H 8,25, N 4,78; gef.: C 49,24, H 8,28, N 5,02.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxopentanamid (27). Aus 1,80 g (10 mmol) Diethyl-propylphosphonat nach AAV3: 1,72 g (56%) farbloses Öl. Sdp. 135°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2978 (C–H), 1711 (C=O), 1643 (C=O), 1257 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 967. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,99 (*t*, $^3J = 7,4$, 3 H–C(5)); 1,20, 1,25 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH₂)₂N); 1,32 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 MeCH₂O); 1,8–2,0 (*m*, 1 H–C(4)); 2,0–2,2 (*m*, 1 H–C(4)); 3,1–3,6 (*m*, (MeCH₂)₂N); 4,0–4,2 (*m*, 2 MeCH₂O, H–C(3)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 12,4, 14,0 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 12,7 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 14,7$, C(5)); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,8$, MeCH₂O); 40,0, 42,4 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 49,6 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 125$, C(3)); 62,4 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,5$), 62,7 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,4$, MeCH₂O); 165,5 (*s*, C(1)); 194,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 3,0$, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21,7. FAB-MS: 308 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₆NO₅P (307,32): C 50,81, H 8,53, N 4,56; gef.: C 50,82, H 8,61, N 4,75.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxohexanamid (28). Aus 1,94 g (10 mmol) Diethyl-butylphosphonat nach AAV3: 1,80 g (56%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (film): 2967 (C–H), 1713 (C=O), 1641 (C=O), 1255 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 964. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,91 (*t*, $^3J = 7,3$, 3 H–C(6)); 1,18, 1,23 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH₂)₂N); 1,32 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 MeCH₂O); 1,2–1,5 (*m*, 2 H–C(5)); 1,7–1,82 (*m*, 1 H–C(4)); 1,98–2,12 (*m*, 1 H–C(4)); 3,1–3,5 (*m*, (MeCH₂)₂N); 4,05–4,15 (*m*, 2 MeCH₂O). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,6 (*s*, C(6)); 12,4, 14,0 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,3$, MeCH₂O); 39,9, 42,4 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 47,7 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 125$, C(3)); 62,3 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,7$), 62,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,3$, MeCH₂O); 165,5 (*s*, C(1)); 194,1 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 2,6$, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 22,5. FAB-MS: 322 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₂₈NO₅P (321,35): C 52,33, H 8,78, N 4,36; gef.: C 52,28, H 8,85, N 4,57.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-4-methyl-2-oxopentanamid (29). Aus 1,94 g (10 mmol) Diethyl-(2-methylpropyl)phosphonat nach AAV3: 1,76 g (55%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2980 (C–H), 1712 (C=O), 1639 (C=O), 1257 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 967. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 1,02 (*dd*, $^3J = 6,7$, $^4J(\text{P,H}) = 1,2$, 3 H–C(5)); 1,16 (*d*, $^3J = 6,7$, Me–C(4)); 1,17, 1,24 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH₂)₂N); 1,29, 1,30 (2*t*, je $^3J = 7,1$, 2 MeCH₂O); 2,35–2,50 (*m*, H–C(4)); 3,1–3,6 (*m*, (MeCH₂)₂N); 4,04 (*dd*, $^3J = 8,7$, $^2J(\text{P,H}) = 24,7$, H–C(3)); 4,05–4,17 (*m*, 2 MeCH₂O). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 12,3, 14,1 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,0$, MeCH₂O); 21,2 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,1$, C(5)); 21,7 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 13,4$, Me–C(4)); 27,5 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 3,9$, C(4)); 40,2, 42,5 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 54,1 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 125$, C(3)); 61,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,8$); 62,4 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,5$, MeCH₂O); 165,1 (*s*, C(1)); 194,3 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 2,7$, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21,8. FAB-MS: 322 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₂₈NO₅P (321,35): C 52,33, H 8,78, N 4,36; gef.: C 52,24, H 8,85, N 4,56.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxoheptanamid (30). Aus 2,08 g (10 mmol) Diethyl-pentylphosphonat nach AAV3: 1,90 g (57%) farbloses Öl. Sdp. 150°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2935 (C–H), 1712 (C=O), 1643 (C=O), 1258 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 964. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,84–0,92 (*m*, 3 H–C(7)); 1,18, 1,23 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH₂)₂N); 1,30 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 MeCH₂O); 1,1–1,14 (*m*, 2 H–C(5), 2 H–C(6)); 1,73–1,87 (*m*, 1 H–C(4)); 2,00–2,12 (*m*, 1 H–C(4)); 3,1–3,5 (*m*, (MeCH₂)₂N); 4,05–4,15 (*m*, 2 MeCH₂O); 4,18 (*ddd*, $^3J = 3,5$, 10,4, $^2J(\text{P,H}) = 26,7$, H–C(3)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,7 (*s*, C(7)); 12,4, 14,0 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,1$, MeCH₂O); 22,3 (*s*, C(6)); 24,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,4$, C(4)); 30,2 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 13,4$, C(5)); 40,0, 42,4 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 47,9 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 125$, C(3)); 62,4 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,8$), 62,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,4$, MeCH₂O); 165,5 (*s*, C(1)); 194,1 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 2,6$, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 22,0. FAB-MS: 336 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₃₀NO₅P (335,38): C 53,72, H 9,02, N 4,18; gef.: C 53,73, H 9,16, N 4,37.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxooctanamid (31). Aus 2,22 g (10 mmol) Diethyl-hexylphosphonat nach AAV3: 1,95 g (56%) farbloses Öl. Sdp. 150°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2933 (C–H), 1713 (C=O), 1643 (C=O), 1259 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 965. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 0,82–0,93 (*m*, 3 H–C(8)); 1,18, 1,23 (2*t*, je $^3J = 7,1$, (MeCH₂)₂N); 1,30 (*t*, $^3J = 7,1$, 2 MeCH₂O); 1,1–1,4 (*m*, CH₂(5), CH₂(6), CH₂(7)); 1,72–1,83 (*m*, 1 H–C(4)); 2,00–2,12 (*m*, 1 H–C(4)); 3,1–3,5 (*m*, (MeCH₂)₂N); 4,05–4,15 (*m*, 2 MeCH₂O); 4,18 (*ddd*, $^3J = 3,4$, 10,4, $^2J(\text{P,H}) = 26,8$, H–C(3)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,9 (*s*, C(8)); 12,5, 14,1 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 16,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,8$, MeCH₂O); 22,3 (*s*, C(7)); 24,9 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 4,4$, C(4)); 27,8 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 13,5$, C(5)); 31,4 (*s*, C(6)); 40,0, 42,4 (2*s*, (MeCH₂)₂N); 48,0 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 125$, C(3)); 62,4 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,6$), 62,7 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,5$, MeCH₂O); 165,6 (*s*, C(1)); 194,2 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 2,5$, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 22,0. FAB-MS: 350 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₃₂NO₅P (349,40): C 55,00, H 9,23, N 4,01; gef.: C 54,97, H 9,22, N 4,12.

3-Chloro-3-(diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxopropanamid (32). Aus 1,87 g (10 mmol) Diethyl-(chloromethyl)phosphonat nach AAV3: 1,19 g (38%) farbloses Öl. Sdp. 150°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1728

(C=O), 1648 (C=O), 1270 (P=O), 1022 (P–O–Alkyl). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,21, 1,26 (2t, je ³J = 7,1, (MeCH₂)₂N); 1,36, 1,37 (2t, je ³J = 7,1, 2 MeCH₂O); 3,2–3,6 (m, (MeCH₂)₂N); 4,2–4,4 (m, 2 MeCH₂O); 5,74 (d, ²J(P,H) = 19,1, H–C(3)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 12,1, 13,8 (2s, (MeCH₂)₂N); 16,1 (d, ³J(P,C) = 5,7, MeCH₂O); 39,9, 42,2 (2s, (MeCH₂)₂N); 55,0 (d, ¹J(P,C) = 142, C(3)); 62,4 (t, ²J(P,C) = 6,4, MeCH₂O); 163,3 (s, C(1)); 187,0 (s, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 12,3. FAB-MS: 314 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₁H₂₁ClNO₅P (313,72): C 42,11, H 6,75, Cl 11,30, N 4,46; gef.: C 42,18, H 6,67, Cl 11,03, N 4,57.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-3-(methylthio)-2-oxopropanamid (33). Aus 4,95 g (25 mmol) Diethyl-[(methylthio)methyl]phosphonat nach AAV3: 5,04 g (62%) leicht gelbliches Öl. Sdp. 160°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2983 (C–H), 1713 (C=O), 1651 (C=O), 1585 (C–C), 1245 (P=O), 1022 (P–O–Alkyl), 975. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,15–1,45 (m, 2 MeCH₂O, (MeCH₂)₂N); 2,25 (d, ⁴J(P,H) = 0,9), 2,30 (d, ⁴J(P,H) = 0,9, MeS von 33a und 33b); 3,25–3,55 (m, (MeCH₂)₂N); 4,05–4,30 (m, 2 MeCH₂O); 4,70 (d, ²J(P,H) = 20,2, H–C(3) von 33a). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 33a: 15,8 (d, ³J(P,C) = 3,9, MeS); 16,2 (d, ³J(P,C) = 5,9, MeCH₂O); 47,1 (d, ¹J(P,C) = 143, C(3)); 63,3 (d, ²J(P,C) = 6,8), 63,5 (d, ²J(P,C) = 6,0, MeCH₂O); 164,2 (d, ³J(P,C) = 5,3, C(1)); 188,1 (s, C(2)); (E)-33b: 16,0 (d, ³J(P,C) = 6,6, MeCH₂O); 19,6 (s, MeS); 62,8 (d, ²J(P,C) = 5,3, MeCH₂O); 86,1 (d, ¹J(P,C) = 186, C(3)); 162,8 (d, J(P,C) = 19,3), 173,8 (d, J(P,C) = 16,3, C(1), C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 17,4 (33a); 23,9 ((E)-33b). ¹³C-NMR (75,43 MHz, (D₆)DMSO): 33a: 47,3 (s, ¹J(P,C) = 139, C(3)); 164,3 (d, ³J(P,C) = 4,4 C(1)); 189,6 (s, C(2)); (E)-33b: 86,2 (d, ¹J(P,C) = 184, C(3)); 162,2 (d, J(P,C) = 18,7); 173,0 (d, J(P,C) = 15,2, C(1), C(2)); (Z)-33b: 91,2 (d, ¹J(P,C) = 208, C(3)); 163,6 (s, C(1)); 166,0 (d, ²J(P,C) = 34,7, C(2)). ³¹P-NMR ((D₆)DMSO): 17,4 (33a); 23,9 ((E)-33b); 17,8 ((Z)-33b). FAB-MS: 326 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₂₄NO₅PS (325,36): C 44,30, H 7,43, N 4,31, S 9,86; gef.: C 44,37, H 7,41, N 4,50, S 9,98.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxo-3-phenylpropanamid (34). Aus 2,28 g (10 mmol) Diethyl-benzylphosphonat nach AAV3: 2,24 g (63%) farbloses Öl. Sdp. 160°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2982 (C–H), 1716 (C=O), 1644 (C=O), 1259 (P=O), 1026 (P–O–Alkyl), 967, 700. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,05–1,35 (m, 2 MeCH₂O, (MeCH₂)₂N); 3,1–3,4 (m, (MeCH₂)₂N); 3,8–4,2 (m, 2 MeCH₂O); 5,37 (d, ²J(P,H) = 24,9, H–C(3)); 7,2–7,6 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 12,3, 14,0 (2s, (MeCH₂)₂N); 16,1 (d, ³J(P,C) = 6,4), 16,3 (d, ³J(P,C) = 6,0, MeCH₂O); 39,8, 42,3 (2s, (MeCH₂)₂N); 54,3 (d, ¹J(P,C) = 133, C(3)); 62,8 (d, ²J(P,C) = 7,1), 63,3 (d, ²J(P,C) = 6,6, MeCHO); 128,0 (d, J = 2,7), 128,4 (d, J = 2,8), 130,2 (d, J = 6,6, C_o, C_m, C_p); 129,4 (d, ²J(P,C) = 7,0, C_{ipso}); 164,8 (d, ³J(P,C) = 3,5, C(1)); 191,4 (d, ²J(P,C) = 2,7, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 18,3. FAB-MS: 356 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₇H₂₆NO₅P (355,37): C 57,46, H 7,37, N 3,94; gef.: C 57,25, H 7,44, N 4,09.

3-(Diethoxyphosphoryl)-N,N-diethyl-2-oxo-4-phenylbutanamid (35). Aus 2,42 g (10 mmol) Diethyl-(2-phenylethyl)phosphonat nach AAV3: 2,03 g (55%) farbloses Öl. Sdp. 160°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2982 (C–H), 1713 (C=O), 1643 (C=O), 1257 (P=O), 1049, 1025 (P–O–Alkyl), 967. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 1,13, 1,18 (2t, je ³J = 7,1, 3 H, (MeCH₂)₂N); 1,29, 1,30 (2t, je ³J = 7,1, 2 MeCH₂O); 3,05–3,45 (m, (MeCH₂)₂N, 2 H–C(4)); 4,05–4,20 (m, 2 MeCH₂O); 4,64 (ddd, ³J = 3,8, 10,5, ²J(P,H) = 26,9, H–C(3)); 7,10–7,30 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 12,3, 14,1 (2s, (MeCH₂)₂N); 16,3 (d, ³J(P,C) = 5,9, MeCH₂O); 30,4 (d, ²J(P,C) = 3,6, C(4)); 40,0, 42,3 (2s, (MeCH₂)₂N); 49,1 (d, ¹J(P,C) = 124, C(3)); 62,6 (d, ²J(P,C) = 6,7), 62,9 (d, ²J(P,C) = 6,4, MeCH₂O); 126,3, 128,2, 128,4 (C_o, C_m, C_p); 138,2 (d, ³J(P,C) = 14,3, C_{ipso}); 165,0 (s, C(1)); 193,1 (d, ²J(P,C) = 2,8, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21,0. FAB-MS: 370 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₈H₂₈NO₅P (369,40): C 58,53, H 7,64, N 3,79; gef.: C 58,33, H 7,67, N 3,74.

1-[3-(Diethoxyphosphoryl)-1,2-dioxopropyl]pyrrolidin (36). Aus 3,8 g (25 mmol) Diethyl-methylphosphonat und Ethyl-α-oxopyrrolidin-1-acetat nach AAV3: 3,67 g (53%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2981 (C–H), 1716 (C=O), 1644 (C=O), 1263 (P=O), 1025 (P–O–Alkyl), 970. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,34 (t, ³J = 7,0, 2 MeCH₂O); 1,85–2,00 (m, 4 H); 3,48–3,70 (m, 4 H, C₄H₈N); 3,60 (d, ²J(P,H) = 22,5, 2 H–C(3)); 4,1–4,25 (m, 2 MeCH₂O). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 16,3 (d, ³J(P,C) = 6,3, MeCH₂O); 23,7, 26,3, 46,4, 47,2 (4s, C₄H₈N); 38,1 (d, ¹J(P,C) = 127, C(3)); 62,6 (d, ²J(P,C) = 6,1, MeCH₂O); 161,7 (s, C(1)); 191,4 (d, ²J(P,C) = 5,5, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 19,6. FAB-MS: 278 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₁H₂₀NO₅P (277,26): C 47,65, H 7,27, N 5,05; gef.: C 47,88, H 7,23, N 5,33.

1-[3-(Diethoxyphosphoryl)-1,2-dioxopropyl]piperidin (37). Aus 3,8 g (25 mmol) diethyl-methylphosphonat und Ethyl-α-oxopiperidin-1-acetat nach AAV3: 3,93 g (54%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2939 (C–H), 1713 (C=O), 1642 (C=O), 1264 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 970. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,34 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂O); 1,55–1,75 (m, 6 H); 3,4–3,6 (m, 4 H, C₅H₁₀N); 3,54 (d, ²J(P,H) = 22,3, 2 H–C(3)); 4,10–4,22 (m, 2 MeCH₂O). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 16,3 (d, ³J(P,C) = 6,1, MeCH₂O); 24,3, 25,4, 26,1, 42,8, 46,9 (C₅H₁₀N); 39,3 (d, ¹J(P,C) = 127, C(3)); 62,6 (d, ²J(P,C) = 6,0, MeCH₂O); 163,8 (s, C(1)); 191,2 (d, ²J(P,C) = 4,5, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 18,7. FAB-MS: 292 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₂₂NO₅P (291,28): C 49,48, H 7,61, N 4,81; gef.: C 49,45, H 7,55, N 5,02.

1-[3-(Diethoxyphosphoryl)-1,2-dioxopropyl]hexahydro-1H-azepin (38). Aus 3,8 g (25 mmol) Diethyl-methylphosphonat und Ethyl-hexahydro- α -oxo-1H-azepin-1-acetat (hergestellt aus (COOEt)₂ und Hexahydro-1H-azepin analog zu [15]) nach AAV3: 3,82 g (50%) farbloses Öl. Sdp. 150°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2931 (C–H), 1713 (C=O), 1639 (C=O), 1264 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 970. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,34 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂O); 1,5–1,9 (m, 8 H); 3,43–3,58 (m, 4 H, C₆H₁₂N); 3,55 (d, ²J(P,H) = 21,8, 2 H–C(3)); 4,1–4,2 (m, 2 MeCH₂O). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 16,3 (d, ³J(P,C) = 6,2, MeCH₂O); 26,3, 26,8, 27,5, 29,1, 46,3, 48,1 (C₆H₁₂N); 39,1 (d, ¹J(P,C) = 128, C(3)); 62,6 (d, ²J(P,C) = 6,1, MeCH₂O); 165,1 (s, C(1)); 191,3 (d, ²J(P,C) = 4,8, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 18,9. FAB-MS: 306 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₄NO₅P (305,31): C 51,14, H 7,92, N 4,59; gef.: C 51,22, H 7,94, N 4,80.

Diethyl-[3-methoxy-1-(methylthio)-2-oxopropyl]phosphonat (39). Zu einer Lsg. von 1,98 g (10 mmol) Diethyl[(methylthio)methyl]phosphonat in 50 ml THF werden bei –78° 10 mmol BuLi getropft. Man rührt 30 min bei –60° und gibt dann bei 78° 1,04 g (10 mmol) Methyl-methoxyacetat in 10 ml THF dazu. Nach 3 h bei –70 bis –50° wird mit verd. AcOH gequenchet, das THF abgedampft und der Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Man wäscht nacheinander mit H₂O (10 ml), NaHCO₃-Lsg. (2 × 10 ml) und H₂O. Nach dem Trocknen (MgSO₄) wird im Kugelrohr destilliert: 1,73 g (64%) farbloses Öl. Sdp. 145°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 2928, 1726 (C=O), 1254 (P=O), 1023 (P–O–Alkyl), 969. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,35, 1,36 (2t, je ³J = 7,1, 2 MeCH₂O); 2,26 (d, ⁴J(P,H) = 1,0, MeS); 3,45 (s, MeO); 3,90 (d, ²J(P,H) = 19,1, H–C(1)); 4,1–4,3 (m, 2 MeCH₂O); 4,24, 4,39 (AB, J_{AB} = 17,3, 2 H–C(3)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 15,7 (d, ³J(P,C) = 4,7, MeS); 16,4 (d, ³J(P,C) = 5,9, MeCH₂O); 47,0 (d, ¹J(P,C) = 141, C(1)); 59,2 (s, MeO); 63,6 (t, ²J(P,C) = 7,0, MeCH₂O); 75,4 (s, C(3)); 199,2 (s, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 17,9. Anal. ber. für C₉H₁₉O₅PS (270,28): C 39,99, H 7,09, S 11,86; gef.: C 40,05, H 7,15, S 12,05.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-(hydroxyimino)propanoat (40). Über Nacht werden 1,26 g (5 mmol) Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat, 0,42 g (6 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,82 g (6 mmol) Natriumacetat-trihydrat in 30 ml EtOH gerührt. Nach dem Abdampfen des EtOH nimmt man den Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ auf und wäscht mit wenig NaHCO₃-Lsg. und mit H₂O. Nach dem Trocknen (MgSO₄) und Abdampfen verbleibt ein farbloser Sirup, der im Kühlschranks nach einigen Tagen erstarrt: 1,20 g (90%). Schmp. 52–53°. IR (KBr): 3145, 2984 (C–H), 1717 (C=O), 1477 (C=N), 1240, 1214 (P=O), 1187, 1018 (P–O–Alkyl), 979. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,30 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,33 (t, ³J = 7,0, MeCH₂OC); 3,39 (d, ²J(P,H) = 23,4, 2 H–C(3)); 4,05–4,25 (m, 2 MeCH₂OP); 4,30 (q, ³J = 7,1, MeCH₂O). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 14,1 (s, MeCH₂OC); 16,2 (d, ³J(P,C) = 6,2, MeCH₂OP); 23,4 (d, ¹J(P,C) = 138, C(3)); 61,8 (s, MeCH₂OC); 62,7 (d, ²J(P,C) = 5,8, MeCH₂OP); 143,4 (d, ²J(P,C) = 12,0, C(2)); 163,4 (s, C(1)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 23,1. MS: 267 (30, M⁺), 221 (26), 193 (31), 165 (100), 122 (59). Anal. ber. für C₉H₁₈NO₆P (267,22): C 40,45, H 6,79, N 5,24; gef.: C 40,21, H 6,49, N 4,98.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-(methoxyimino)propanoat (41). Aus 1,26 g (5 mmol) Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat und 0,50 g (6 mmol) O-Methylhydroxylamin-hydrochlorid analog zu 40. Nach Kugelrohrdestillation wird eine farblose Flüssigkeit erhalten: 1,16 g (83%). Sdp. 125°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2984 (C–H), 1719 (C=O), 1265 (P=O), 1041 (P–O–Alkyl), 969. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,31 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,36 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 3,33 (d, ²J(P,H) = 23,5, 2 H–C(3)); 4,0–4,2 (m, MeCH₂OP); 4,11 (s, MeO); 4,35 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 14,2 (s, MeCH₂OC); 16,3 (d, ³J(P,C) = 5,5, MeCH₂OP); 24,3 (d, ²J(P,C) = 137, C(3)); 62,0 (s, MeCH₂OC); 62,2 (d, ²J(P,C) = 5,8, MeCH₂OP); 63,4 (s, MeO); 143,9 (d, ²J(P,C) = 11,3, C(2)); 162,4 (s, C(1)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21,2. FAB-MS: 282 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₀H₂₀NO₆P (281,24): C 42,71, H 7,17, N 4,98; gef.: C 42,75, H 7,12, N 5,16.

Ethyl-2-(benzyloxyimino)-3-(diethoxyphosphoryl)propanoat (42). Aus 1,26 g (5 mmol) Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat, 0,62 g (5 mmol) O-Benzylhydroxylamin und 5 mmol AcOH analog zu 40. Alle flüchtigen Komponenten werden bei 100°/10⁻³ mbar entfernt: 1,64 g (92%) farbloses Öl. IR (Film): 2983 (C–H), 1721 (C=O), 1265 (P=O), 1188, 1023 (P–O–Alkyl), 970, 702. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,22 (t, ³J = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,36 (t, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 3,35 (d, ²J(P,H) = 23,4, 2 H–C(3)); 3,9–4,1 (m, 2 MeCH₂OP); 4,33 (q, ³J = 7,1, MeCH₂OC); 5,30 (s, PhCH₂); 7,25–7,40 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 14,1 (s, MeCH₂OC); 16,2 (d, ³J(P,C) = 6,2, MeCH₂OP); 24,5 (d, ¹J(P,C) = 136, C(3)); 62,0 (s, MeCH₂OC); 62,2 (d, ²J(P,C) = 6,1, MeCH₂OP); 78,0 (s, PhCH₂); 128,3 (s, C_{ar}, C_m, C_p); 135,9 (s, C_{para}); 144,2 (d, ²J(P,C) = 11,1, C(2)); 162,5 (s, C(1)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21,3. FAB-MS: 358 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₂₄NO₆P (357,34): C 53,78, H 6,77, N 3,92; gef.: C 53,77, H 6,81, N 4,02.

Isopropyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-(propoxyimino)propanoat (43). Aus 1,33 g (5 mmol) 16 und 0,67 g (6 mmol) O-Propylhydroxylamin-hydrochlorid analog zu 40. Nach Kugelrohrdestillation wird eine farblose Flüssigkeit erhalten: 1,35 g (84%). Sdp. 135°/10⁻³ mbar. IR (Film): 2980 C–H), 1716 (C=O), 1266 (P=O), 1191,

1104, 1024 (P–O–Alkyl), 967. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,00 (*t*, ³*J* = 7,4, Me(CH₂)₂ON); 1,34 (*t*, ³*J* = 7,1, 2 MeCH₂O); 1,37 (*d*, ³*J* = 6,3, Me₂CH); 1,72–1,83 (*m*, MeCH₂CH₂ON); 3,37 (*d*, ²*J*(P,H) = 23,4, 2 H–C(3)); 4,05–4,2 (*m*, 2 MeCH₂O); 4,30 (*t*, ³*J* = 6,7, MeCH₂CH₂ON); 5,20 (*sept.*, ³*J* = 6,3, Me₂CH). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 10,2 (*s*, Me(CH₂)₂ON); 16,3 (*d*, ³*J*(P,C) = 6,2, MeCH₂OP); 21,7 (*s*, Me₂CH); 22,3 (*s*, MeCH₂CH₂ON); 24,2 (*d*, ¹*J*(P,C) = 137, C(3)); 62,1 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,1, MeCH₂OP); 69,7 (*s*, Me₂CH); 77,4 (*s*, MeCH₂CH₂ON); 143,5 (*d*, ²*J*(P,C) = 11,4, C(2)); 162,1 (*s*, C(1)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 22,3. FAB-MS: 324 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₆NO₆P (323,32): C 48,29, H 8,11, N 4,33; gef.: C 48,18, H 8,14, N 4,34.

Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-(phenylhydrazono)propanoat (44). Über Nacht werden 0,75 g (3 mmol) Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat, 0,33 g (3 mmol) Phenylhydrazin und 3 mmol AcOH in 20 ml EtOH gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden i. HV. bei 80° entfernt. Der verbleibende rote Sirup erstarrt nach einigen Wochen bei –20° und wird aus wenig kaltem Et₂O umgefällt: 0,82 g (80%) hellgelbes Pulver. Schmp. 70–71°. UV (MeCN): 194 (4,19), 228 (3,93), 294 (3,92), 326 (4,26). IR (KBr): 3266 (N–H), 2990 (C–H), 1696 (C=O), 1605, 1572, 1500, 1253 (P=O), 1178, 1054 (P–O–Alkyl). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,31 (*t*, ³*J* = 7,1, 2 MeCH₂OP); 1,38 (*t*, ³*J* = 7,1, MeCH₂OC); 3,36 (*d*, ²*J*(P,H) = 22,2, 2 H–C(3)); 4,05–4,20 (*m*, 2 MeCH₂OP); 4,33 (*q*, ³*J* = 7,1, MeCH₂OC); 7,1–7,4 (*m*, 5 arom. H); 9,97 (*s*, NH). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 14,3 (*s*, MeCH₂OC); 16,3 (*d*, ³*J*(P,C) = 6,1, MeCH₂OP); 25,2 (*d*, ¹*J*(P,C) = 139, C(3)); 61,5 (*s*, MeCH₂OC); 63,0 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,8, MeCH₂OP); 114,3 (*s*, C_o); 122,1 (*s*, C_p); 125,5 (*d*, ²*J*(P,C) = 11,1, C(2)); 129,0 (*s*, C_m); 143,5 (*s*, C_{ipso}); 164,7 (*d*, ³*J*(P,C) = 5,7, C(1)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 24,2. MS: 342 (82, *M*⁺), 268 (34), 131 (20), 122 (29), 91 (100), 77 (47). Anal. ber. für C₁₅H₂₃N₂O₅P (342,33): C 52,63, H 6,77, N 8,19; gef.: C 52,65, H 6,51, N 8,00.

Diisopropyl-[3,4-dihydro-6,7-dimethyl-3-oxochinoxalin-2-yl)methyl]phosphonat (45). Ein Gemisch aus 0,84 g (3 mmol) Ethyl-3-(diisopropoxyphosphoryl)-2-oxopropanoat, 0,41 g (3 mmol) 4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin und 3 Tropfen AcOH wird in 50 ml EtOH 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das EtOH wird abgedampft, der Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und nacheinander mit verd. HCl-Lsg. (2 × 10 ml), H₂O (10 ml) und NaHCO₃-Lsg. gewaschen. Nach dem Eindampfen und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i. HV. bei 80° verbleibt ein roter Sirup, der aus Et₂O umkristallisiert wird: 0,62 g (59%) cremefarbenes Pulver. Schmp. 163–164°. UV (MeCN): 208 (4,55), 234 (4,34), 288 (3,84), 354 (3,90) 372 (sh, 3,68). IR (KBr): 2978, 2928, 1675, 1627, 1225 (P=O), 1009, 986, 888. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,32 (*d*, ³*J* = 6,3, 2 Me₂CH); 2,28 (*s*, 3 H); 2,31 (*s*, 3 H); 3,63 (*d*, ²*J*(P,H) = 22,7, CH₂P); 4,75–4,90 (*m*, 2 Me₂CH); 7,08 (*s*, 1 H); 7,44 (*s*, 1 H); 12,63 (*s*, NH). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 19,5, 20,1 (2*s*, Me); 24,0 (*d*, ³*J*(P,C) = 4,6), 24,2 (*d*, ³*J*(P,C) = 3,3, Me₂CH); 32,1 (*d*, ¹*J*(P,C) = 137, CH₂P); 71,1 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,3, Me₂CH); 116,0, 128,5 (2*s*, C(5), C(8)); 129,5 (*s*, C(4a)); 131,2 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 3,1, C(8a)); 132,8, 140,1 (*s*, C(6), C(7)); 152,2 (*d*, ²*J*(P,C) = 10,6, C(2)); 156,0 (*d*, ³*J*(P,C) = 4,3, C(3)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 22,5. MS: 352 (29, *M*⁺), 268 (27), 252 (33), 188 (100). Anal. ber. für C₁₇H₂₃N₂O₄P (352,37): C 57,95, H 7,15, N 7,95; gef.: C 57,89, H 6,89, N 7,77.

Diethyl-[1-(3,4-dihydro-6,7-dimethyl-3-oxochinoxalin-2-yl)ethyl]phosphonat (46). Aus 0,80 g (3 mmol) Ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-2-oxobutanoat analog zu 45: 0,58 g (57%) cremefarbenes Pulver. Schmp. 150°. UV (MeCN): 206 (4,59), 234 (4,36), 286 (3,85), 354 (3,89), 372 (sh, 3,68). IR (KBr): 2979, 1674, 1248 (P=O), 1216, 1051, 1021, 962. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,29, 1,32 (2*t*, je ³*J* = 7,1, 2 MeCH₂O); 1,65 (*dd*, ³*J* = 7,3, ³*J*(P,H) = 18,0, MeCHP); 2,30 (*s*, 3 H); 2,33 (*s*, 3 H); 4,05–4,15 (*m*, 2 MeCH₂O); 4,42 (*dq*, ³*J* = 7,3, ²*J*(P,H) = 23,2, MeCHP); 7,10 (*s*, 1 H); 7,51 (*s*, 1 H); 12,7 (*s*, NH). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 13,5 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,0, MeCHP); 16,5 (*d*, ³*J*(P,C) = 5,7, MeCH₂O); 19,3, 20,0 (2*s*, Me); 33,7 (*d*, ¹*J*(P,C) = 137, MeCHP); 62,1 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,7), 62,7 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,3, MeCH₂O); 115,8, 128,5 (2*s*, C(5), C(8)); 129,0 (*s*, C(4a)); 131,1 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 2,9, C(8a)); 132,6, 139,9 (2*s*, C(6), C(7)); 155,7 (*d*, ³*J*(P,C) = 5,1, C(3)); 156,1 (*d*, ²*J*(P,C) = 8,0, C(2)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 27,5. MS: 338 (38, *M*⁺), 201 (100), 184 (15), 173 (22). Anal. ber. für C₁₆H₂₃N₂O₄P (338,34): C 56,80, H 6,85, N 8,28; gef.: C 56,92, H 6,64, N 8,09.

Diethyl-[1-(3,4-dihydro-6,7-dimethyl-3-oxochinoxalin-2-yl)propyl]phosphonat (47). Aus 0,56 g (2 mmol) 5 analog zu 45: 0,39 g (55%) cremefarbenes Pulver. Schmp. 153°. UV (MeCN): 208 (4,49), 234 (4,25), 292 (3,72), 356 (3,85), 372 (sh, 3,64). IR (KBr): 2970, 2932, 1671, 1206, 1052, 1017, 979, 592, 557. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,97 (*t*, ³*J* = 7,3, MeCH₂CHP); 1,28, 1,30 (2*t*, je ³*J* = 7,1, 2 MeCH₂O); 2,1–2,5 (*m*, MeCH₂CHP); 2,32 (*s*, 3 H); 2,36 (*s*, 3 H); 4,05–4,4 (*m*, MeCH₂CHP, 2 MeCH₂O); 7,11 (*s*, 1 H); 7,55 (*s*, 1 H); 12,7 (*s*, NH). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 12,9 (*d*, ³*J*(P,C) = 14,7, MeCH₂CHP); 16,40 (*d*, ³*J*(P,C) = 5,7), 16,44 (*d*, ³*J*(P,C) = 5,8, MeCH₂O); 19,4, 20,1 (2*s*, Me); 22,1 (*d*, ²*J*(P,C) = 4,1, MeCH₂CHP); 41,0 (*d*, ¹*J*(P,C) = 135, MeCH₂CHP); 62,0 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,8), 62,6 (*d*, ²*J*(P,C) = 6,4, MeCH₂O); 115,8, 128,6 (2*s*, C(5), C(8)); 128,9 (*s*, C(4a)); 131,2 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 3,4, C(8a)); 132,7, 140,3 (2*s*, C(6), C(7)); 155,3 (*d*, ²*J*(P,C) = 8,9, C(2)); 156,3 (*d*, ³*J*(P,C) = 4,5, C(3)). ³¹P-NMR (CDCl₃): 26,6. MS: 352 (36, *M*⁺), 324 (21), 215 (100), 201 (37), 188 (49). Anal. ber. für C₇H₂₅N₂O₄P (352,37): C 57,95, H 7,15, N 7,95; gef.: C 57,97, H 6,92, N 7,75.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Hendlin, E. O. Stapley, M. Jackson, H. Wallick, A. K. Miller, F. J. Wolf, T. W. Miller, L. Chaiet, F. M. Kahan, E. L. Foltz, H. B. Woodruff, J. M. Mata, S. Hernandez, S. Mochales, *Science* **1969**, 166, 122.
- [2] Y. Kuroda, M. Okuhara, T. Goto, M. Okamoto, H. Terano, M. Kohsaka, H. Aoki, H. Imanaka, *J. Antibiot.* **1980**, 33, 29.
- [3] B. K. Park, A. Hirota, H. Sakai, *Agric. Biol. Chem.* **1977**, 41, 573.
- [4] T. Ogita, S. Gunji, Y. Fukazawa, A. Terahara, T. Kinoshita, H. Nagaki, T. Beppu, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2283.
- [5] W. A. Warren, *Biochim. Biophys. Acta* **1968**, 156, 340; M. Horiguchi, *ibid.* **1972**, 261, 102; T. O. Rogers, J. Birnbaum, *J. Antimicrob. Chemother.* **1974**, 5, 121.
- [6] E. Bowman, M. McQueney, R. J. Barry, D. Dunaway-Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5575; H. M. Seidel, S. Freeman, H. Seto, J. R. Knowles, *Nature (London)* **1988**, 42, 491; T. Hidaka, M. Mori, S. Imai, O. Hara, K. Nagaoka, H. Seto, *J. Antibiot.* **1989**, 42, 491.
- [7] H. M. Seidel, S. Freeman, C. H. Schwalbe, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8149.
- [8] R. Neidlein, Th. Eichinger, *Synthesis* **1991**, 1228; *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 124; R. Neidlein, G. Nkusi, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 278; R. Neidlein, P. Meffert, Zh. Sui, *Synthesis* **1992**, 443; R. Neidlein, Th. Eichinger, G. Nkusi, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 432; R. Neidlein, Th. Eichinger, *Monatsh. Chem.* **1992**, 123, 1037; R. Neidlein, St. Buseck, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2520; R. Neidlein, B. Matuschek, *Arch. Pharmaz.* **1993**, 326, 953; R. Neidlein, H. Keller, R. Boese, *Heterocycles* **1993**, 35, 1185; *ibid.* **1993**, 35, 1925; Sh. Shatzmiller, R. Neidlein, Ch. Weik, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 955; *Synth. Commun.* **1993**, 3009; R. Neidlein, M. Jochheim, C. Krieger, W. Kramer, *Heterocycles* **1995**, 40, 185; R. Neidlein, Sh. Li, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1570; H. Krug, R. Neidlein, C. Krieger, W. Kramer, *Heterocycles* **1994**, 39, 2695; H. Krug, R. Neidlein, R. Boese, W. Kramer, *ibid.* **1995**, 41, 721; M. Jochheim, H. Krug, R. Neidlein, C. Krieger, *ibid.* **1995**, 39, 1235.
- [9] P. Coutrot, P. Savignac, F. Mathey, *Synthesis* **1978**, 36.
- [10] E. E. Aboujaoude, N. Collignon, P. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 264, 9; M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboujaoude, N. Collignon, *ibid.* **1985**, 287, 145.
- [11] W. G. Bentrude, W. N. Setzer, 'Stereospecificity in J(PH) Couplings', in 'Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis', Eds. J. G. Verkade und L. D. Quin. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, S. 365–389.
- [12] L. D. Quin, 'Stereospecificity in 31P–13C Coupling', in 'Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis', Eds. J. G. Verkade und L. D. Quin, S. 391–423; J. Thiem, B. Meyer, *Org. Magn. Reson.* **1978**, 11, 50.
- [13] A. J. Bicknell, G. Burton, J. S. Elder, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3361.
- [14] D. D. Chapman, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 806; R. Mondelli, L. Merlini, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3253; H. Sterk, T. Kappe, *Monatsh. Chem.* **1969**, 100, 1274.
- [15] T. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant, *Synthesis* **1978**, 857.