

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 59.¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1-FORMYLIMINO-2,2,2-TRICHLORETHANPHOSPHONSÄUREESTERN

Angela Köckritz^a, Gesine Röhr^a, Michael Schnell^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Köckritz, Angela , Röhr, Gesine and Schnell, Michael(1991) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 59.¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1-FORMYLIMINO-2,2,2-TRICHLORETHANPHOSPHONSÄUREESTERN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 63: 1, 95 — 101

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108029432

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108029432>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 59.¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1-FORMYLIMINO-2,2,2- TRICHLORETHANPHOSPHONSÄUREESTERN

ANGELA KÖCKRITZ, GESINE RÖHR und MICHAEL SCHNELL*

Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, D-1199 Berlin,
Bundesrepublik Deutschland

(Received May 23, 1991)

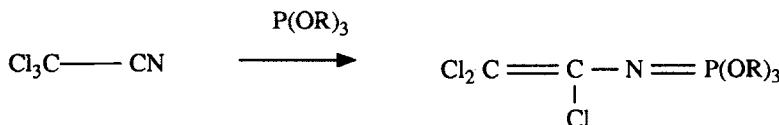
1-Formylamino-2,2,2-trichloroethanephosphonic esters **1** react with chlorine and pyridine to give the hitherto unknown 1-formylimino-2,2,2-trichloroethanephosphonic esters **3**. The phosphonates **3** add N-, S-nucleophiles to form N,N- or N,S-acetales **6** or **7**, resp. With P-III-nucleophiles, dependent from educt and conditions of reaction, phosphoramidic esters **8**, bisphosphonic esters **9** or isonitriles **11**, resp., are obtained.

Key words: Chlorine/pyridine-oxidation; iminoalkanephosphonate; bisphosphonate; rearrangement, NMR-data.

EINLEITUNG

1-Iminoalkanphosphonsäureester lassen sich aus Carbonsäureimidchloriden und P-III-Nucleophilen herstellen.² Für die Umsetzungen werden jedoch höhere Reaktionstemperaturen benötigt und nur mäßige Ausbeuten erreicht. Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Addition von Hydroxylamin oder Hydrazinen an die C=O-Gruppe der sehr leicht zugänglichen 1-Oxoalkanphosphonsäureester.^{2,3} Aus den Imino-Verbindungen wurden durch Reduktion mit Aluminium-amalgam 1-Aminoalkanphosphonsäureester hergestellt.⁴ In vielen Fällen sind die Amino-Verbindungen jedoch sehr leicht aus Aldehyden, P-III-Nucleophilen und Aminen oder Amiden zugänglich.² Hier ließe sich der Syntheseweg umkehren. Danach sollten Iminoalkanphosphonsäureester durch Oxydation von Aminoalkanphosphonaten darstellbar sein.

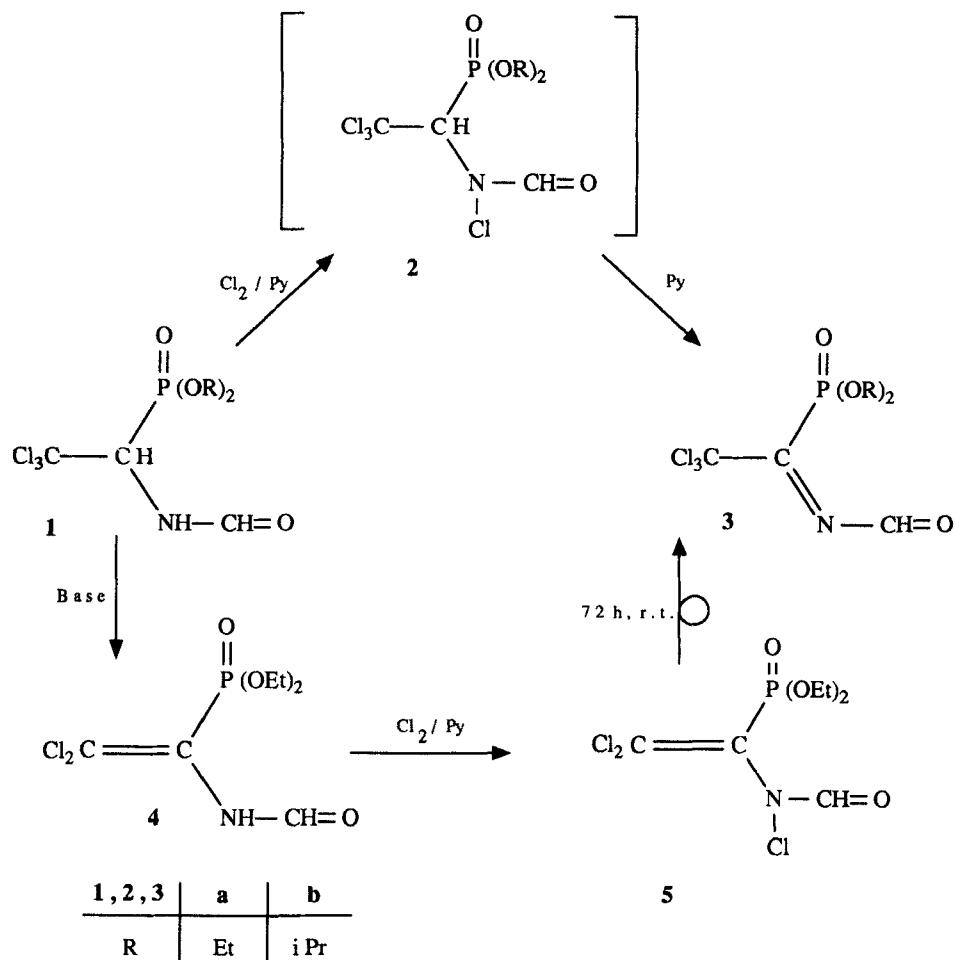
Iminoalkanphosphonsäureester sind u.a. Zwischenprodukte für die Darstellung von N-unsubstituierten 1-Aminoalkanbisphosphonsäureestern.³ Die Bisphosphonate lassen sich auch in einer einstufigen Reaktion aus P-III-Nucleophilen und Nitriten gewinnen.⁵ Dieses Verfahren kann jedoch nicht für die Synthese der 1-Amino-2,2,2-trichlorethan-bisphosphonsäureester **9** genutzt werden. So wurde bei der Umsetzung von Trichloracetonitril mit Trialkylphosphiten die Bildung eines Gemisches aus Iminophosphorsäureestern, Phosphorsäuretriestern, -diesterchloriden und weiteren polymeren Produkten beobachtet.⁶



SCHEMA I

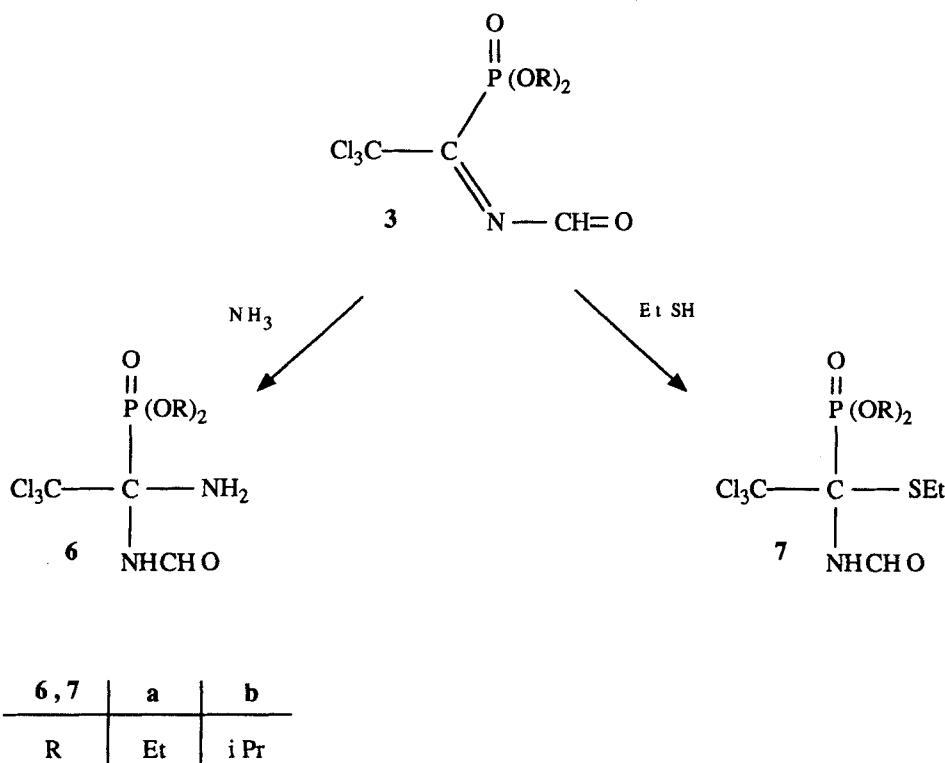
ERGEBNISSE

Wir fanden nun durch Oxydation von 1-Aminoalkanphosphonsäureestern mit Chlor/Pyridin einen weiteren, bisher nicht bekannten Zugang zu den 1-Iminoalkanphosphonsäureestern. So erhielten wir durch Umsetzung der von uns kürzlich beschriebenen 1-Formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureester **1**⁷ mit einem Gemisch aus Chlor und Pyridin im Molverhältnis 1:2 die 1-Formylimino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureester **3** in 90–92%iger Ausbeute. Das Reaktionsgemisch aus Chlor und Pyridin, das als Chlor-pyridinium-chlorid aufzufassen ist,⁸ wurde u.W. als Oxydationsreagens noch nicht beschrieben. Bekannt sind isolierbare Komplexe von Pyridin mit Brom oder Iod,⁹ die jedoch bei der Umsetzung mit **1** zu Reaktionsgemischen und kleineren Ausbeuten an **3** führten. Wir nehmen an, daß bei den Umsetzungen der Aminoethanphosphonsäureester **1** mit Chlor/Pyridin *in situ* die N-Chlor-Verbindungen **2** gebildet werden, die am α -C-Atom



SCHEMA II

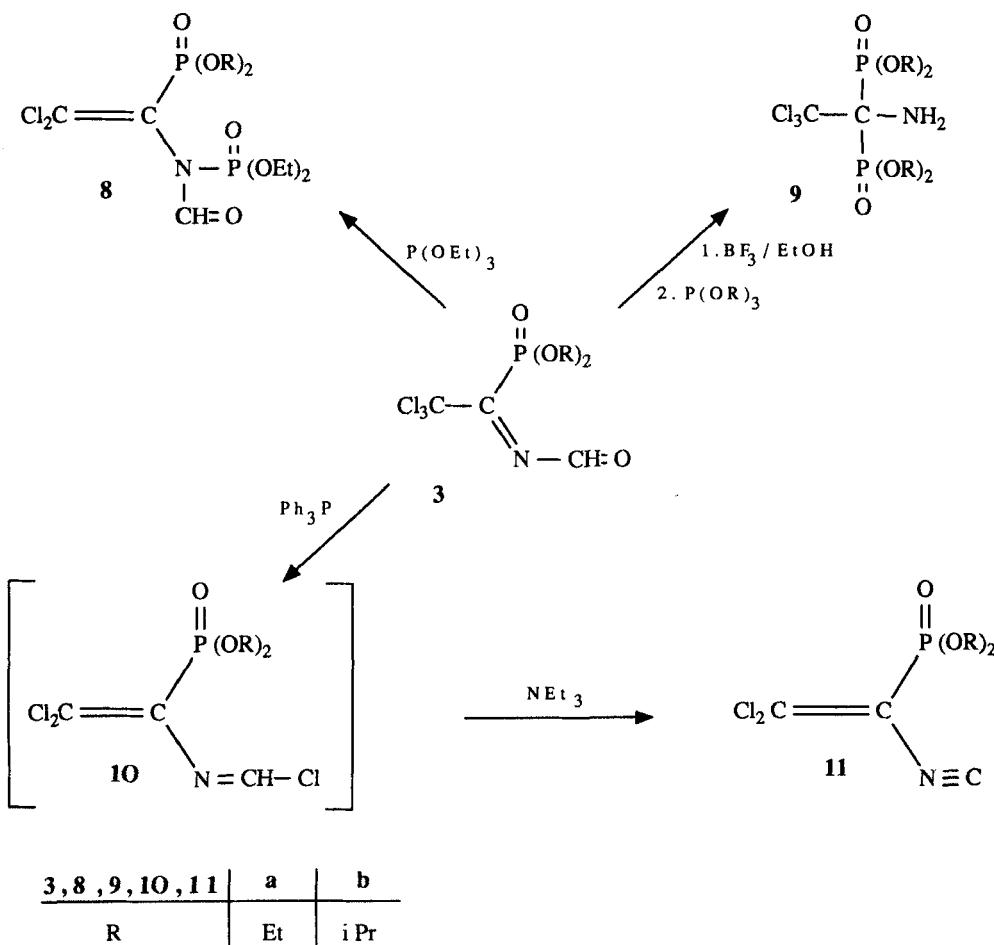
durch die benachbarten Phosphono- und Trichlormethyl-Akzeptorgruppen ein bewegliches Wasserstoffatom besitzen. Durch HCl-Eliminierung entstehen dann in einem zweiten, schnellen Reaktionsschritt aus **2** die Iminoalkanphosphonsäureester **3**. Wir konnten bereits früher zeigen, daß auch die Phosphonsäureester **1** bei Einwirkung von Basen leicht Chlorwasserstoff unter Bildung der Vinylphosphonsäureester **4** abspalten.⁷ Wir isolierten nun durch Reaktion von **4** mit Chlor/Pyridin die N-Chlor-Verbindung **5**, die im Gegensatz zu **2** kein HCl abspalten kann und damit etwas stabiler ist. Der Nachweis von **5** bestätigt die leichte Bildung von N-Chlor-Verbindungen aus 1-Aminoalkanphosphonsäureestern. Die Struktur von **5** wurde durch ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR und Elementaranalyse bewiesen. Eine gehinderte Rotation der N-CHO-Bindung bewirkt eine—häufig bei Formylverbindungen beobachtete—Verdopplung aller NMR-Signale. Die N-Chlor-Verbindung **5** ist nur in Lösung bei 5°C einige Tage stabil. Ohne Lösungsmittel lagert sich **5** bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen in 75%iger Ausbeute zum Iminoalkanphosphonat **3a** um. Zur Darstellung von **3** ist diese Methode jedoch weniger geeignet, da bei der Oxidation von **1** mit Chlor/Pyridin höhere Ausbeuten erreicht werden. Mit Dünnschichtchromatographie und ³¹P-NMR konnte nachgewiesen werden, daß bei der Reaktion von **1** mit Chlor/Pyridin **4** und **5** nicht gebildet werden. Der Reaktionsweg für die Darstellung von **3** läßt sich demnach nur durch die intermediäre Bildung von **2** erklären.



SCHEMA III

Die Iminophosphonsäureester **3** sind thermisch stabile, i. Vak. destillierbare Flüssigkeiten, die, vor Feuchtigkeit geschützt, einige Wochen aufbewahrt werden können. Die wäßrige Hydrolyse von **3** unter aciden oder basischen Bedingungen führte zu Reaktionsgemischen. Dagegen verlief die Umsetzung von **3** mit wäßrigem Ammoniak oder Ethylmercaptan zu den kristallinen N,N- bzw. N,S-Acetalen **6** und **7** bemerkenswert einheitlich.

Weiterhin untersuchten wir das Reaktionsverhalten der Iminoalkanphosphonsäureester **3** gegenüber P-III-Nucleophilen. Durch Reaktion von **3** mit Triethylphosphit (TEP) oder Triphenylphosphin (TPP) erhielten wir je nach Verfahrensweise in guten Ausbeuten die Verbindungen **8**, **9** und **11**, die sich durch Chromatographie an Kieselgel in reiner Form darstellen ließen. So reagierte **3a** mit TEP in Acetonitril unter Umlagerung in 90%iger Ausbeute zu dem Phosphorsäureesteramid **8a**. Analoge Umlagerungen wurden bereits mehrfach bei der Addition von Trialkylphosphiten an C=N- oder C=O-Doppelbindungen mit benachbarter Cl₃C-Gruppe beschrieben.¹⁰⁻¹³ Danach beginnt die Reaktion mit einer



SCHEMA IV

Addition des TEP an die C≡N-Doppelbindung von **3a**. Die Wanderung der P(OEt)₃-Gruppe zum Stickstoff, Eliminierung eines Chloridions aus der Cl₃C-Gruppe und abschließende Entalkylierung führen zu dem Phosphorsäureamid **8a**. Der Reaktionsablauf ließ sich durch Umsetzung von **3b** mit TEP bestätigen. Wir erhielten in 95%iger Ausbeute das Phosphorsäureamid **8b**, mit einem P(O)(OEt)₂-Rest am Stickstoffatom. Einen völlig anderen Verlauf der Reaktion beobachteten wir bei der Umsetzung von **3** mit TEP in Gegenwart equimolarer Mengen Bortrifluorid in Ethanol. Es bildeten sich ohne Wanderung einer Phosphor-Gruppe aber unter Abspaltung der Formylgruppe die 1-Amino-2,2,2-trichlorethan-bisphosphonsäureester **9** in 80–85%iger Ausbeute.

Die Umsetzung von **3** mit Triphenylphosphin zeigte eine weitere Reaktionsmöglichkeit. Wir isolierten nach Zugabe von Triethylamin neben Triphenylphosphinoxid die Isonitrile **11** in 84–85%iger Ausbeute. Diese Umsetzung verläuft offensichtlich in zwei Reaktionsschritten. Wanderung des TPP zum Sauerstoff der Formylgruppe, Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Wanderung eines Chloridions von der Cl₃C-Gruppe zum Formylkohlenstoff führen zunächst zur Bildung des Formimidchlorids **10**. Nach Zugabe von Triethylamin kommt es durch α -Eliminierung von Chlorwasserstoff zur Bildung des Isonitrils **11**. Tatsächlich beobachteten wir bei der Reaktion von **3a** mit TPP vor Zugabe von Triethylamin im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben dem Signal vom Triphenylphosphinoxid δ = 27 ppm ein weiteres Signal mit einer chemischen Verschiebung δ = 4.2 ppm, das wir dem Imidchlorid **10a** zuordnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und über Molekularsieb (Wolfen-Zeosorb 3A) aufbewahrt. Die Angabe von Siedepunkten bei der Kugelrohrdestillation bezieht sich auf die Badtemperatur. Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm, Merck) bei einem Überdruck von 4.7 kPa durchgeführt. Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem Boetius-Apparat ermittelt. Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: ¹H-NMR (CDCl₃): Tesla 567, Standard: HMDS intern; ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): Bruker MFL 400, Standard: H₃PO₄ extern; ¹³C-NMR (CDCl₃): Varian Gemini 300, Standard: HMDS (1.92 ppm); die chemische Verschiebung δ wird in ppm, die Kopplungskonstante J in Hz angegeben.

1-Formylimino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureester 3. Zu einer Lösung von 0.71 g (0.01 mol) Chlor in 25 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff tropft man unter Röhren und Eiskühlung 1.58 g (0.02 mol) Pyridin und gibt anschließend portionsweise 0.01 mol 1-Formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureester **1** hinzu. Man röhrt 1 Std. bei Raumtemperatur, filtriert das ausgefallene Hydrochlorid über Kieselgur ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Man erhält ein schwach gelbes Öl, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt wird. Weitere Umsetzungen von **3** werden mit dem Rohprodukt durchgeführt.

3a: Ausbeute: 2.79 g (90%), K_p,₂₅ Pa: 115–20°C, n_D²⁵: 1.4891. NMR: ³¹P: -1.6; ¹H: CHO; 9.27 d (1H, ⁴J_{PH} = 1.3); ¹³C: PC; 158.0 d (¹J_{PC} = 166.6), Cl₃C; 93.5 d (²J_{PC} = 48.9), CHO; 169.4 s.

C₇H₁₁Cl₃NO₄P (310.5) Ber. C 27.08 H 3.57 N 4.51 %
Gef. 27.11 3.71 4.61 %

3b: Ausbeute: 3.11 g (92%), K_p,₂₅ Pa: 120–25°C, n_D²⁵: 1.4780. NMR: ³¹P: -4.2; ¹H: CHO; 9.30 d (1H, ⁴J_{PH} = 1.3); ¹³C: PC; 158.7 d (¹J_{PC} = 169.6), Cl₃C; 93.5 d (²J_{PC} = 48.8), CHO; 169.4 s.

C₉H₁₅Cl₃NO₄P (338.6) Ber. C 31.92 H 4.47 N 4.14 %
Gef. 31.72 4.36 4.05 %

1-N-Chlor-formylamino-2,2-dichlorvinylphosphonsäureethylester 5. Zu einer Lösung von 0.71 g (0.01 mol) Chlor in 25 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff tropft man unter Röhren und Eiskühlung 0.79 g (0.01 mol) Pyridin und anschließend 2.76 g (0.01 mol) 1-Formylamino-2,2-dichlorvinylphosphonsäureethylester **4**⁷ in 5 ml CCl₄. Man röhrt 30 Min. bei r.t., filtriert das ausgefallene Hydrochlorid über

Kieselgur ab, engt i. Vak. ein und chromatographiert an 30 g Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:4. **5:** Ausbeute: 2.20 g (71%), n_D^{25} : 1.5052. NMR: ^{31}P : 5.5 s, 4.8 s; ^1H : CHO; 7.98 s, 8.05 s (1H); ^{13}C : PC; 130.7 d, 130.2 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 208.5), Cl_2C : 147.3 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 34.9), 145.2 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 30.8), CHO; 158.3 s, 162.5 s.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{P}$ (310.5)	Ber.	C 27.08	H 3.57	N 4.51 %
	Gef.	27.17	3.69	4.45 %

Man lässt 1.55 g (0.005 mol) **5** in einem geschlossenen Gefäß 72 Std. stehen und reinigt das Reaktionsgemisch durch Chromatographie an 20 g Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:4.

Ausbeute 1.15 g (74%) **3a**, n_D^{25} : 1.4890. NMR: ^{31}P : -1.6 s; ^1H : CHO; 9.28 d (1H, $^4\text{J}_{\text{PH}}$ = 1.3); ^{13}C : PC; 158.1 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 166.7), Cl_3C : 93.5 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 49.0), CHO; 169.4 s.

1-Amino-1-formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureester **6.** Zu einer Lösung von 0.01 mol **3** in 40 ml Methylchlorid tropft man unter Rühren bei r.t. 20 ml 5N (0.1 mol) wäßrige Ammoniaklösung. Man röhrt 15 Min., trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mit 20 ml CH_2Cl_2 , trocknet die vereinigten CH_2Cl_2 -Lösungen mit Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den festen Rückstand aus Toluol/Hexan um.

6a: Ausbeute: 2.80 g (85%), Fp. 114–16°C. NMR: ^{31}P : 14.4 s, 13.0 (klein) s; ^1H : CHO; 8.60 d (1H, $^3\text{J}_{\text{NHCH}}$ = 10.4); ^{13}C : PC; 81.3 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 168.1), Cl_3C ; 104.4 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 26.8), CHO; 163.9 s, 161.9 (klein) s.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (327.5)	Ber.	C 25.67	H 4.31	N 8.56 %
	Gef.	25.61	4.31	8.54 %

6b: Ausbeute: 2.60 g (73%), Fp. 105–7°C. NMR: ^{31}P : 12.8 s, 11.7 (klein) s; ^1H : CHO; 8.57 d (1H, $^3\text{J}_{\text{NHCH}}$ = 10.4); ^{13}C : PC; 81.2 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 171.5), Cl_3C ; 104.8 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 26.7), CHO; 163.9 s, 161.8 (klein) s.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}_5\text{P}$ (357.6)	Ber.	C 30.23	H 5.07	N 7.84 %
	Gef.	30.40	5.17	7.84 %

1-Ethylthio-1-formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureester **7.** Man versetzt eine Lösung von 0.01 mol **3** mit 1.24 g (0.02 mol) Ethylmercaptan, lässt 6 Std. bei r.t. stehen, engt ein und kristallisiert den festen Rückstand aus Toluol/Hexan um.

7a: Ausbeute: 3.00 g (80%), Fp.: 74–6°C. NMR: ^{31}P : 12.6 s, 12.4 (klein) s; ^1H : CHO; 8.70 d (1H, $^3\text{J}_{\text{NHCH}}$ = 12.6); ^{13}C : PC; 75.95 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 161.5), Cl_3C ; 103.1 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 15.4), CHO; 164.8 s, 165.0 s, SC; 27.5 s.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{PS}$ (372.6)	Ber.	C 29.01	H 4.60	N 3.76 %
	Gef.	28.82	4.61	3.73 %

7b: Ausbeute: 2.64 g (66%), Fp.: 88–9°C. NMR: ^{31}P : 10.85 s; ^1H : CHO; 8.66 d (1H, $^3\text{J}_{\text{NHCH}}$ = 11.0); ^{13}C : PC; 75.7 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 161.6), Cl_3C ; 103.5 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 15.4), CHO; 164.3 s, 164.4 s, SC; 27.8 s.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{PS}$ (400.7)	Ber.	C 32.97	H 5.28	N 3.50 %
	Gef.	32.89	5.43	3.61 %

1-N-Dialkylphosphono-formylamino-2,2-dichlorvinylphosphonsäureester **8.** Zu einer Lösung von 3.10 g (0.01 mol) **3a** in 10 ml absolutem Acetonitril tropft man unter Eiskühlung 0.01 mol Trialkylphosphit. Man röhrt 2 Std. bei r.t., destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an 100 g Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:2.

8a: Ausbeute 3.71 g (90%), n_D^{25} : 1.4722. NMR: ^{31}P : PC; 7.1 s, PN; -2.4 s; ^1H : CHO; 8.59 s; ^{13}C : PC; 125.4 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 211.7), 126.8 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 204.8), Cl_2C ; 140.6 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 25.6), CHO; 161.6 s.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2$ (412.2)	Ber.	C 32.05	H 5.14	N 3.40 %
	Gef.	32.36	5.20	3.63 %

8b: Ausbeute: 4.20 g (95%), n_D^{25} : 1.4668. NMR: ^{31}P : PC; 4.2 s, PN; -3.1 s; ^1H : CHO; 8.59 s; ^{13}C : PC; 126.4 d ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 210.6), Cl_2C ; 140.0 d ($^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 30.1), CHO; 161.7 s.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2$ (440.2)	Ber.	C 35.47	H 5.72	N 3.18 %
	Gef.	35.49	5.87	3.12 %

1-Amino-2,2,2-trichlorethanbisphosphonsäureester **9.** Zu einer Lösung von 3.10 g (0.01 mol) **3a** in Ethanol werden unter Eiskühlung 3.7 ml 48%iger (0.01 mol) Bortrifluorid-Ethylether-Komplex und anschließend 0.01 mol Trialkylphosphit zugetropft. Man röhrt bei r.t. weitere 10 Min., verdünnt mit 30 ml CH_2Cl_2 , gießt unter Rühren auf Eis, neutralisiert mit NaHCO_3 und trennt die organische Phase ab. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an 100 g Kieselgel chromatographiert; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:2.

9a: Ausbeute: 3.41 g (81%), n_D^{25} : 1.4831. NMR: ^{31}P : 15.5 s; ^{13}C : PC; 73.4 t ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 145.3), Cl_3C ; 102.0 t ($^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 8.4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NO}_6\text{P}_2$ (420.6)	Ber.	C 28.55	H 5.27	N 3.33 %
	Gef.	28.67	4.99	3.42 %

9b: Ausbeute: 3.20 g (71%), n_{D}^{25} : 1.4761. NMR: ^{31}P : POEt; 16.0 s, POiPr; 14.2 s; ^{13}C : PC; 73.2 t ($^1\text{J}_{\text{PC}} = 145.6$), Cl₃C; 102.2 t ($^2\text{J}_{\text{PC}} = 8.2$).
 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NO}_6\text{P}_2$ (448.7) Ber. C 32.12 H 5.84 N 3.12 %
 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NO}_6\text{P}_2$ (448.7) Calc. C 32.12 H 5.86 N 3.01 %

1-Isonitrilo-2,2-dichlorvinylphosphonsäureester 11. Zu einer Lösung von 0.01 mol **3** in 30 ml absolutem Methylenechlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.62 g (0.01 mol) Triphenylphosphin in 10 ml Methylenchlorid und röhrt 1 Std. bei 0°C. Unter weiterem Rühren werden 1.01 g (0.01 mol) Triethylamin zugetropft, nach 1 Std. das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an 100 g Kieselgel chromatographiert; Laufmittel: Ether.

11a: Ausbeute: 2.20 g (85%), n_{D}^{25} : 1.4838. NMR: ^{31}P : 0.9 s; ^{13}C : PC; 119.0 d ($^{1}\text{J}_{\text{PC}} = 210.5$, Cl_2C ; 141.2 d ($^{1}\text{J}_{\text{PC}} = 19.6$), NC; 175.7 s.

$C_7H_{10}Cl_2NO_3P$ (258.0)	Ber.	C 32.59	H 3.91	N 5.43 %
	Gef.	32.72	3.89	5.24 %

11b: Ausbeute: 2.40 g (84%), n_{D}^{25} : 1.4815. NMR: ^{31}P : -0.7 s; ^{31}C : PC; 119.7 d ($^{1}\text{J}_{\text{PC}} = 211.9$). Cl_2C ; 140.9 d ($^{2}\text{J}_{\text{PC}} = 20.3$), NC; 174.9 s.

$C_9H_{14}Cl_2NO_3P$ (286.1)	Ber.	C 37.78	H 4.93	N 4.90	%
	Gef.	37.31	5.02	4.70	%

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Gross danken wir für fördernde Diskussionen und Herrn Dr. B. Costisella für die Aufnahme und Interpretation der ^{31}P -NMR-Spektren.

LITERATUR

58. Mitteilung: H. Groß, I. Keitel and B. Costisella, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.
 - K. Sasse in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Band 12/1, S. 456 ff, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1964.
 - N. Kreutzkamp and G. Cordes, *Liebigs Ann. Chem.*, **623**, 103 (1959).
 - K. D. Berlin, R. T. Claunch and E. T. Gaudy, *J. Org. Chem.*, **33**, 3090 (1968).
 - A. N. Pudovik, V. I. Nikitina, M. G. Zimin and N. L. Vostretsova, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 1450 (1975).
 - A. A. Kutyrev, A. Moskva and M. W. Alparova, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 1494 (1984).
 - S. Scheidecker, A. Köckritz and M. Schnell, *J. prakt. Chem.*, **332**, 968 (1990).
 - J. La Grande, G. Leroy and G. Louterman-Leloup, *Adv. Mol Relaxation Processes*, **1976**, 1.
 - H. Lettau, Chemie der Heterocyclen, S. 146, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980.
 - F. W. Lichtenhaler, *Chem. Rev.*, **61**, 607 (1961).
 - A. D. Sinitsa and B. S. Drach, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 211 (1973).
 - A. N. Pudovik and L. G. Biktimirova, *Zh. Obshch. Khim.*, **27**, 2104 (1957).
 - L. Z. Soborovskii, Yu. G. Golobov and V. V. Fedotova, *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 2586 (1960).