

ENAMIDE VON ESTERN DER PHOSPHORSÄURE, THIOPHOSPHORSÄURE UND  
THIOPHOSPHINSÄURE<sup>1)</sup>

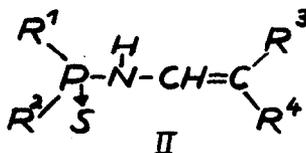
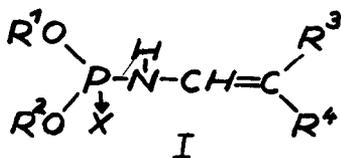
F. Eiden und E. Schönduvc

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received 16 March 1967)

Enamide bzw. N-Hydroxy-enamide lassen sich durch Wasserabspalten aus substituierten Acetaldehyden und Carbonsäureamiden bzw. Hydroxamsäuren darstellen - wir haben vor einiger Zeit darüber berichtet<sup>2)</sup>. Viele dieser Enamide sind brauchbare Ausgangsverbindungen zur Synthese von Heterocyclen<sup>3)</sup>.

Wir fanden nun, daß sich Amide von Alkyl- oder Arylestern der Phosphorsäure, der Thiophosphorsäure und der Thiophosphinsäure mit Acetaldehyd-Derivaten durch Erhitzen in Chloroform mit kleinen Mengen Säure am Wasserabscheider oder in Xylol mit Phosphorpentoxid zu den Enamiden des Typs I bzw. II umsetzen lassen<sup>4)</sup>:



R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R<sup>3</sup>/R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/CN

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/COOCH<sub>3</sub>

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

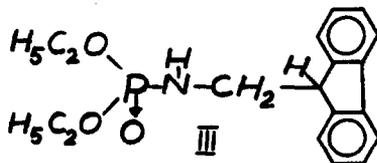
X = O bzw. S

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

R<sup>3</sup>/R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/CN

Phosphorsäure-enamide können katalytisch (z. B. mit Pt/C, 10 % in Eisessig) zu Phosphorsäureamiden hydriert werden: wir haben so aus I ( $R^1 = R^2 = C_2H_5$ ,  $X = O$ ,  $R^3/R^4 = (C_6H_5)_2$ ) III dargestellt.



Die UV-Spektren der Enamide des Typs I lassen sich gut mit Spektren entsprechender Carbonsäure-enamide vergleichen (Hauptbanden bei 280-310 nm). Die IR-Spektren zeigen i. allg. NH-Banden bei 3100-3200/cm, C=C-Banden bei 1630-1650/cm (die nach dem Hydrieren nicht mehr zu beobachten sind) und für Phosphorsäureester charakteristische Absorptionen bei 1240, 1200 und 1050/cm. Außerdem können bei Anwesenheit entsprechender Gruppen im Molekül Ester-Carbonylbanden bei 1710/cm bzw. Nitrilbanden bei 2210/cm beobachtet werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

#### Literatur

- 1) Zugl. 11. Mitt. über Untersuchungen an Acyl-enaminen; 10. Mitt.: F. Eiden, W. Seemann u. B.S. Nagar, Arch. Pharmaz. 300 (1967), im Druck; 9. Mitt.: F. Eiden und B.S. Nagar, Arch. Pharmaz. 299, 493 (1966)

- 2) F. Eiden und B.S. Nagar, Naturwissenschaften 48, 599 (1961);  
Arch. Pharmaz. 296, 445, 548 (1963); Dtsch. Apotheker-Ztg.  
104, 281 (1964); Arch. Pharmaz. 297, 367 (1964)
- 3) W. Krabbe und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1569  
(1936); 71, 64 (1938); 72, 652, 656 (1940); 74, 1905 (1941);  
F. Eiden und B.S. Nagar, Naturwissenschaften 50, 403 (1963);  
Arch. Pharmaz. 297, 367, 488 (1964)
- 4) Andere Wege zur Darstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Phosphorsäure-  
amid-Derivate sind: Halogenwasserstoffabspaltung aus  $\alpha$ -Halogen-  
phosphorsäureamid-Derivaten: H. Breederveld, Recueil Trav.  
chim. Pays-Bas 78, 1197 (1960) oder Kondensation von  $\beta$ -Halogen-  
vinyl-ketonen mit Phosphorsäureamiden: B. Müller und Th.P.  
O'Leary, U.S. Pat. 3113 958 v. 10.12.1963 (C.A. 60, 5337a  
(1964)).