

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE—36¹

α -PHOSPHONOENAMINE UND ACYLPHOSPHONATE DURCH HORNER-OLEFINIERUNG

B. COSTISELLA, I. KEITEL und H. GROSS

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, German Democratic Republic

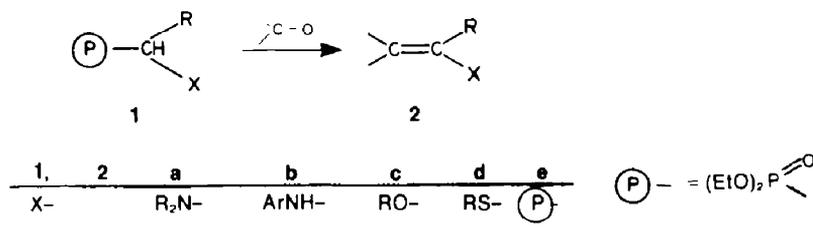
(Received in Germany 18 June 1980)

Zusammenfassung—Aus N-substituierten Aminomethan-bis-phosphonsäureestern entstehen durch Horner-Olefinierung α -Phosphonoenamine, die je nach N-Substitution, Reaktionsbedingungen und Carbonylverbindung als reine E- oder Z-Form bzw. als E, Z-Gemisch vorliegen. Die sterischen Verhältnisse liessen sich eindeutig aus den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren ermitteln. Durch vorsichtige Hydrolyse der Phosphonoenamine entstehen Acylphosphonate, die nach Ausweis der ³¹P-NMR-Daten als Keto-Enol-Gemische vorliegen. Die Enolformen einer Reihe solcher Produkte konnten kristallin isoliert werden. Das zur Kontrolle aus Phenylacetylchlorid und Triethylphosphit synthetisierte Phenylacetylphosphonat liegt ebenfalls als Keto-Enol-Gemisch vor.

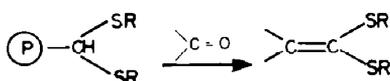
Abstract—Phosphonoenamines are formed by Horner-Olefination of N-substituted aminomethane-bis-phosphonic acid esters. These exist, depending on N-substitution, carbonyl compound, and condition of the reaction as pure E- or Z-isomers resp. as E,Z-mixture. The stereochemistry unambiguously could be derived from the ¹H- resp. ¹³C-NMR-spectra. Mild hydrolysis of the phosphonoenamines yields acylphosphonates; ³¹P-NMR-data shows, that these exist as a mixture of keto-enol-form. The enol-form of this products could be isolated in crystalline form. Phenylacetylphosphonate, unambiguously synthesized from phenylacetylchloride and triethylphosphite also exist as a mixture of the keto-enol-form.

Bei der Horner-Olefinierung mit α -substituierten Phosphonsäureestern **1** erhält man Olefine mit einer funktionellen Gruppe am ungesättigten C-Atom (**2**). So wurden aus den entsprechenden Startprodukten die erwarteten Enamine (**2a, b**),^{2,3} Vinylether (**2c**),⁴ Vinylthioether (**2d**)^{5,6} oder Vinylphosphonsäureester (**2e**)⁶ gewonnen. Sinngemäss erhält man Olefine mit zwei funktionellen

Gruppen am ungesättigten C-Atom.⁸ In einem Fall (R = Ph) isolierten wir auch das als Zwischenprodukt vermutete Acylphosphonat (**5a**). Verbindungen des Typs **4** wurden inzwischen auch in anderen Arbeitskreisen bearbeitet. Schindler und Plöger⁹ addierten Diethylphosphit an Imine, während Ahlbrecht und Farnung¹⁰ u.a. eine Art "oxidativer Dehydrierung" von α -Aminoalkan-



Gruppen am ungesättigten C-Atom bei der gleichen Reaktion mit α -disubstituierten Phosphonsäureestern: aus Bis-alkylthiomethanphosphonsäureestern z.B. erhielten wir Ketenmercaptale:⁷

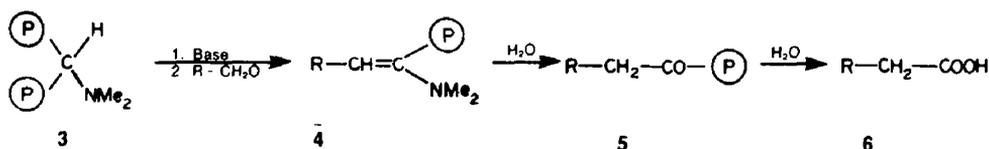


Als α -disubstituierter Phosphonsäureester ist auch Dimethylaminomethan-bis-phosphonsäuretetraethylester **3** anzusehen. Durch Horner-Olefinierung mit aromatischen Aldehyden konnten wir früher hieraus erstmalig α -Phosphonoenamine **4** gewinnen, die wir durch saure Hydrolyse in die gegenüber dem eingesetzten Aldehyd um ein C-Atom verlängerten Carbonsäuren

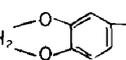
phosphonsäureestern mittels Dimethyldisulfid beschrieben.

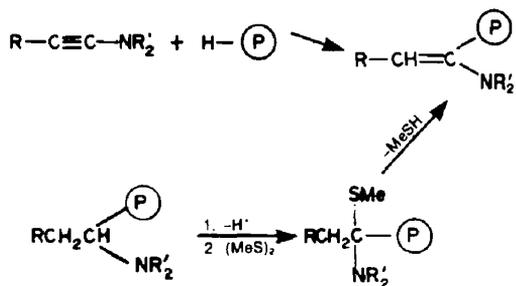
Zie dervorliegenden Untersuchungen war es, nähere Aufschlüsse über die Zwischenprodukte der oben genannten Olefinierungsreaktion und die sterischen Verhältnisse der Phosphonoenamine zu gewinnen sowie die Anwendbarkeit des Verfahrens auf aliphatische Carbonylverbindungen zu untersuchen.

Wir setzten zunächst **3** mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von verschiedenen Basen um. Hierbei zeigte sich, dass aliphatische Aldehyde im Gegensatz zu aromatischen Vertretern nicht mit Natriumhydrid/Dioxan (Weg A) oder Butyllithium/Tetrahydrofuran (Weg B), sondern nur als Magnesiumsalz in Ether bzw. Ethanol reagierten. Die Magnesiumsalze liessen sich nach zwei Methoden darstellen: Umsetzung von **3** entweder mit Propyl- oder



Base	Weg
NaH	A
BuLi	B

4-6	a	b	c
R	Ph		4-O, N-Ph-



Phenyl-Magnesiumbromid in Ether (Weg C) oder mit Magnesium/Ethanol in Gegenwart von geringen Mengen Tetrachlorkohlenstoff (Weg D).

Die durch Destillation gewonnenen Phosphonoamine lagen bei R = Aryl stets in der E-Form vor, während aliphatische Aldehyde stets Gemische der E- und Z-Form lieferten. Das Verhältnis von E- und Z-Form war hierbei abhängig vom jeweiligen Weg (C oder D) und von den Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Lösungsmittel, Mengenverhältnis der Komponenten). Nähere Einzelheiten können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

Beim Einsatz von Aminomethan-bisphosphonsäuretetraäthylestern mit anderen Substituenten als Methyl am Stickstoff (7a, b) wurden auch bei aromatischen Aldehyden E-Z-Isomergemische der Phosphonoamine 8 bzw. aus 7c nur die Z-Form von 8c erhalten.

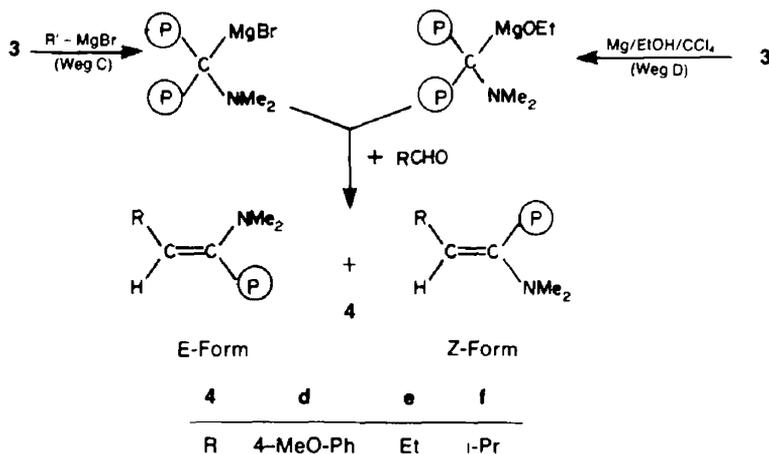
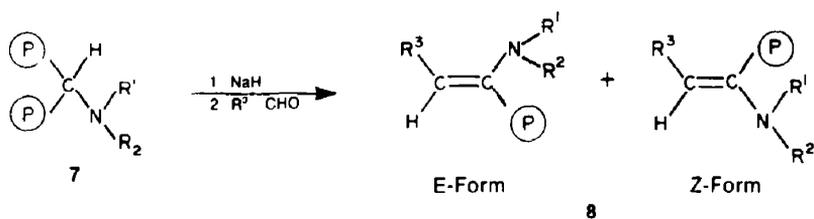


Tabelle 1. Untersuchung der E-Z-Verhältnisse bei 4f

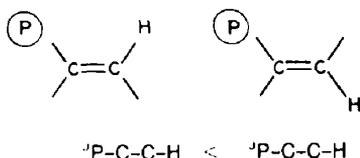
Weg	C ₄ H ₇ MgBr bzw. Mg Mol	Isobutyral- dehyd Mol	Lsgm.	Reaktions- zeit (Std.)	E-Form [%] ^{a)}	Z-Form
C	1	1	Ether	4	30	70
C	1	2	Ether	4	35	65
C	2	1	Ether	4	45	55
D	1	1	Ether	3	35	65
D	1	1	Ether	6	30	70
D	1	1	THF	6	50	50
D	1,4	1	Ether	6	48	52

a) Verhältnis durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.



7, 8	R ¹	R ²	R ³
a	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -		Ph
b	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -		4-O ₂ N-Ph
c	Ph	H	Ph

Für die Zuordnung der E-Z-Isomeren wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt. Generell ist die vicinale Kopplung olefinischer Protonen bei der *cis*-Form kleiner als bei der *trans*-Form.¹¹ Analoge Verhältnisse wurden bei vicinaler P-H-Kopplung von Vinylphosphonaten^{9,12} und bei Phosphonoenaminen^{9,10} beobachtet.



stets nur ein Isomeres entstanden war. Wie erwähnt, lagen die aliphatischen Vertreter **4e** und **4f** jedoch als E-Z-Gemische vor. Die Unterschiede bei der vicinalen Kopplung waren deutlich sichtbar: für die eine Form 14.0 Hz, für die andere Form 42.0 Hz. Da, wie erwähnt, die vicinale *cis*-Kopplung kleiner ist als die der *trans*-Form, konnten jetzt auch die Phosphonoenamine **4a-d** hinsichtlich ihrer sterischen Verhältnisse eindeutig zugeordnet werden: da sämtliche P-C-C-H-Kopplungskonstanten zwischen 14.0 und 15.0 Hz lagen, dürfte ihre Struktur als *cis*-Form (E-Form) sicher sein. Das gleiche gilt für die Phosphonoenamine **8a** und **8b**; bei **8c** konnte wegen der Überlagerung der olefinischen Protonen durch die Signale der aromatischen Protonen aus den H-NMR-Daten keine Zuordnung getroffen werden.

Übereinstimmende Ergebnisse ließen sich auch aus den ¹³C-NMR-Daten erhalten, da je nach sterischer Anordnung charakteristische, unterschiedliche P-C- bzw. P-C-C-Kopplungen beobachtet wurden. Die P-C-

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der ¹H-, ¹³C- bzw. ³¹P-NMR-Untersuchungen zusammengefasst.

Aus den NMR-Daten der früher beschriebenen aromatischen Derivate⁸ **4a-d** konnte nichts über die Zuordnung zur E- oder Z-Form ausgesagt werden, da

Tabelle 2. ³¹P, ¹H, ¹³C-NMR-Spektren der Phosphonoenamine **4** und **8**

Nr.	³¹ P δ		¹ H δ (J _{PCCH})		¹³ C (in CDCl ₃) δ (J _{PC} bzw. J _{PCC})			
	E-Form in CHCl ₃	Z-Form	E-Form P-C=C-H	Z-Form P-C=C-H	E-Form P-C=C-H		Z-Form P-C=C-H	
4a	16,9	-	CCl ₄ : 6,60 (14,8) CDCl ₃ : 6,77 (15,0)	-	139,5 (183,1)	127,6 (30,5)	-	-
4b	17,4	-	CCl ₄ : 6,55 (14,8) CDCl ₃ : 6,61 (15,0)	-	138,0 (181,7)	130,1 (31,7)	-	-
4c	14,9	-	CCl ₄ : 6,51 (14,0) CDCl ₃ : 6,60 (14,2)	-	143,4 (185,5)	118,7 (27,2)	-	-
4d	17,8	-	CCl ₄ : 6,58 (14,8)	-	137,3 (181,9)	130,2 (31,7)	-	-
4e	16,8	15,3	CDCl ₃ : 6,12(14,0)	5,70(42,0)	139,5 (183,8)	141,6 (30,5)	140,7 (206,3)	130,1 (24,4)
4f	17,5	15,9	CCl ₄ : 5,87(14,0)	5,13(42,0)	137,9 (182,0)	148,0 (29,7)	139,0 (206,3)	146,2 (24,7)
8a	16,5	14,9	CCl ₄ : 6,79(15,2) DCCl ₃ : 6,90(15,2)	6,45(39,0) 6,53(41)	139,0 (182,3)	131,2 (29,4)	141,0 (202,2)	124,8 (24,0)
8b	14,8	11,9	CCl ₄ : 6,71(15,0)	6,38(39,0)	142,9 (184,3)	125,1 (28,6)	144,4 (202,8)	121,1 (19,2)
8c	-	16,1	überlagert durch Signale von arom. Protonen		-	-	137,0 (202,6)	130,0 (24,5)

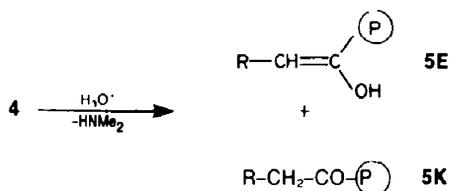
Erratum: **4f** z-Form P-C=C-H 136,2 statt 146,2.

Kopplungskonstanten sind bei der E-Form mit *ca* 182 bis 185 Hz deutlich kleiner als bei der Z-Form (*ca* 202–206 Hz). Andererseits sind die P–C–C-Kopplungskonstanten bei den E-Isomeren grösser (*ca* 29–32 Hz) als bei der Z-Verbindung (*ca* 19–25 Hz). Aus den gewonnenen Daten konnten dann auch die sterischen Verhältnisse bei **8c** gedeutet werden. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, lagen die Werte genau in dem für die Z-Form charakteristischen Bereich, **8c** liegt demnach überraschenderweise im Gegensatz zu den nur als E-Vertreter vorliegenden **4a–d** ausschliesslich in der Z-Form vor.

Mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Daten kann demnach auch in den Fällen eindeutige sterische Zuordnung getroffen werden, wo das β -C-Atom keinen Wasserstoff enthält.

Aus den ^{31}P -NMR-Daten sind eindeutige Aussagen lediglich über das Vorliegen von Stereoisomeren, nicht aber über deren Zuordnung möglich.

Bei der Hydrolyse der Phosphonoenammine **4** isolierten wir früher in einem Fall das primär entstehende Acylphosphonat **5a**.⁸ Mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Messungen untersuchten wir jetzt den Verlauf der Hydrolyse des Phosphonoenammins **4b**. Überraschenderweise waren schon nach 30 Sek. Schütteln mit 10-proz. HCl bei Raumtemperatur neben dem Signal für **4b** nicht ein, sondern zwei neue Signale (13.4 und –2.6 ppm) zu beobachten. Bei Erhöhung der Säurekonzentration in der gleichen Probe



nahmen die Intensitäten der beiden neuen Signale auf Kosten des Signals von **4b** zu. Beim Schütteln mit 25-proz. HCl verschwand das Signal **4b** völlig, mit konc. HCl trat noch ein neues Signal (7.7 ppm) auf, dessen Intensität beim Erwärmen auf Kosten der beiden verbliebenen Signale zunahm.

Das Signal bei 7.7 ppm entspricht dem des Diethylphosphits¹³ und ist die Phosphorkomponente der Totalhydrolyse der Phosphonoenammine **4**. Die Verhältnisse zeigt Tabelle 3.

Um eine eindeutige Zuordnung der beiden anderen Signale zu ermöglichen, wurde das ^{31}P -NMR-Spektrum von Benzoylphosphonsäurediethylester **10** in CHCl_3 aufgenommen, das mit –1.6 ppm (Lit. –Wert: –2.0¹³) dem bei der Hydrolyse von **4b** beobachteten Signal von –2.6 ppm sehr nahe kam. Dieses Signal des Hydrolyseproduktes von **4b** ist demnach dem 3,4-Methylen-

vorliegt, also die Enolform **5Eb**. Führten wir die Hydrolyse von **4a–c** in präparativem Massstab durch, so konnten aus der wässrigen Phase kristalline Verbindungen isoliert werden, die sich eindeutig als die Enolformen **5Ea** bis **5Ec** der Ketophosphonate **5** erwiesen. Die wässrigen Lösungen enthielten lt. NMR-Daten die entsprechenden Ketoformen (**5Ka–5Kc**). Die NMR-Daten zeigt Tabelle 4.

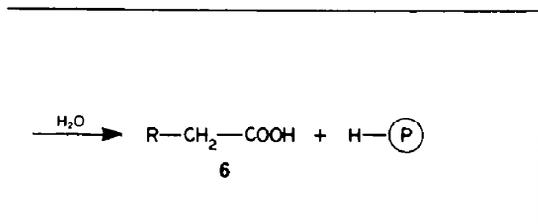
Zum Beweis des Auftretens von Keto-Enol-Tautomerie bei enolisierbaren Ketophosphonaten wurde Phenacetylchlorid mit Triethylphosphit umgesetzt. Das Rohprodukt zeigte wie erwartet die gleichen Signale von **5Ka** und **5Ea**, die bei der Hydrolyse von **4a** auftraten.

EXPERIMENTELLES

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: ^1H : Varian A-60A, Standard TMS intern; ^{13}C : Varian CFT 20 Standard HMDS intern, bezogen auf TMS; ^{31}P : Varian CFT 20 Standard Phosphorsäure extern, positive Vorzeichenverschiebung nach tieferem Feld. Chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphonoenammine **4** und **8**

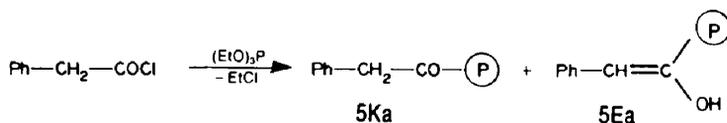
Weg A: Zu einer Suspension von Natriumhydrid in abs. Dioxan tropft man bei Raumtemp. unter Rühren die äquimolare Menge Aminomethanbisphosphonsäuretetraethylester **3**, **7a** bzw.



7c. Nach Abklingen der Reaktion setzt man bei Raumtemp. die äquivalente Menge des jeweiligen Aldehyds zu und erwärmt 1–2 h auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen giesst man in Wasser, schüttelt dreimal mit Ether aus, trocknet die org. Phase über Natriumsulfat, engt i. Vak. ein und reinigt die Rohprodukte durch Destillation oder Umkristallisation (Daten s. Tabelle 5).

Weg B: Zu einer Lösung von **3** in abs. Tetrahydrofuran (THF) tropft man unter Rühren und Eiskühlung in einer N_2 -Atmosphäre die äquimolare Menge n-Butyllithium in THF, rührt 1 h bei Raumtemp. tropft dann die äquivalente Menge Aldehyd in THF zu und erwärmt anschliessend 1 h am Rückfluss. Man entfernt das THF i. Vak., nimmt den Rückstand in Methylenechlorid auf, schüttelt kurz mit Wasser aus und trocknet die org. Phase über Natriumsulfat. Nach Einengen i. Vak. reinigt man den Rückstand durch Destillation (Daten s. Tabelle 5).

Weg C: Zu einer Grignardlösung aus n-Propylbromid oder Brombenzol in abs. Ether oder abs. THF tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die äquimolare Menge **3** in abs. Ether



dioxybenzoylphosphonsäurediethylester **5Kb** zuzuordnen. Das andere Signal der **4b**-Hydrolyse von 13.4 ppm liegt in der gleichen Grössenordnung der Signale der Phosphonoenammine **4**. Es ist deshalb naheliegend, dass auch hier ein System mit einer P–C=C-Doppelbindung

oder THF und erwärmt anschliessend 1 h am Rückfluss. Danach gibt man die äquimolare Menge Aldehyd in abs. Ether oder THF zu und erwärmt die Reaktionsmischung 1–4 h am Rückfluss. Nach Abkühlen wird mit eiskalter wässriger Ammoniumchloridlösung zersetzt und die wässrige Phase 2–3 mal ausgeethert. Die vereinigten Etherlösungen werden über Natrium-

Tabelle 3. ^{31}P -NMR-Untersuchung der Hydrolyse des Phosphonoenamines **4b** in Chloroform mit wässriger Salzsäure^a

Konzentration der wässr. HCl [Gew.-%]	δ_{Enamin}	$\delta_{\text{Enol-Form}}$	$\delta_{\text{Keto-Form}}$	$\delta_{\text{H-P}}$	Verhältnis
-	17,3	-	-	-	-
10	17,3	13,4	-2,6	-	4,9:0,3:1:0
15	17,3	13,3	-2,7	-	2,4:1,1:1:0
15 ^{b)}	17,3	13,3	-2,7	-	1,9:1,9:1:0
20	17,3	13,3	-2,7	-	0,7:1,9:1:0
25	-	13,1	-2,8	-	0:1,3:1:0
36	-	13,2	-2,9	7,7	0:1,6:1:0,4
36 ^{c)}	-	13,1	-3,1	7,8	0:3,2:1:4,5
36 ^{c)}	-	13,3	-3,2	7,9	0:3,4:1:17,5
36 ^{c)}	-	13,2	-3,2	7,9	0:6,0:1:81,0

^aWässrige Salzsäure zugesetzt und 0,5 Min. bei Raumtemp. geschüttelt, nach der Messung die wässrige Phase abpipettiert und neue Salzsäure zugesetzt; Verhältnis durch Integration ermittelt.

^b2 Min. geschüttelt.

^cKurz aufgekocht und geschüttelt

Tabelle 4. Enolphosphonate **5E**

Nr.	Formel (Mol.-Gew.)	Analysen		Schmp. (°C)	Ausb. (%)	$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3) $\delta_{\text{P-C=C-H}}$ (J_{PCCH})	$^{13}\text{C-NMR}$ (in CDCl_3)		$^{31}\text{P-NMR}$ (in CHCl_3)	
		Ber. C	H				$\delta_{\text{P-C=CH}}$ (J_{PC})	$\delta_{\text{P-C=CH}}$ (J_{PCC})	δ_{5E}	δ_{5K}
δ_{5E}		Gef. C	H							
a	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ (256,2)	56,24 55,80	6,69 6,30	45-50	29	6,20 (12,5)	142,0 (203,9)	116,5 (27,7)	12,9	-3,0 ^{a)}
b	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{P}$ (300,2)	52,00 51,80	5,71 5,71	108-112	35	6,03 (12,5)	139,9 (205,4)	116,4 (27,9)	13,4	-3,1 ^{a)}
c	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_6\text{P}$ (301,2)	47,84 47,69	5,36 5,31	122-127	39	6,12 (12,0)	134,3 (208,7)	111,1 (25,8)	11,1	-3,4 ^{a)}

^aSignal der Ketoform in der wässrigen Phase.

Tabelle 5. Phosphonoenamine 4, 8

Nr.	Weg	Ausbeute (%)	Kp (°C/Torr) n_D^{20} (°C) ^{a)} Schmp. (°C)	Formel (Mol.-Gew.)	Analysen	
					Ber. P	Gef. P
<u>4a</u>	A	67	105-106/0,01	$C_{14}H_{22}NO_3P$ (283,3)	10,94	
	D	46	1,5390 (21)		10,98	
<u>4b</u>	A	75	150-153/0,02	$C_{15}H_{22}NO_5P$ (327,3)	9,46	
	B	54	1,5585 (23)		9,33	
	C	44				
<u>4c</u>	A	73		$C_{14}H_{21}N_2O_5P$ (328,3)	9,43	
					9,20	
<u>4d</u>	C	30	150-155/0,01	$C_{15}H_{24}NO_4P$ (313,1)	9,89	
			1,5430 (24)		9,62	
<u>4e</u>	C	46	68-73/0,01	$C_{10}H_{22}NO_3P$ (235,3)	13,16	
			1,4455 (23)		12,79	
<u>4f</u>	C	48	74-77/0,01	$C_{11}H_{24}NO_3P$ (249,3)	12,43	
	D	48	1,4438 (24)		12,05	
<u>8a</u>	A	46	160-162/0,01	$C_{16}H_{24}NO_4P$ (325,4)	9,54	
			1,5418 (26)		9,49	
<u>8b</u>	A	73	91-94	$C_{16}H_{23}N_2O_6P$ (370,4)	8,38	
					8,52	
<u>8c</u>	A	70	100-102	$C_{18}H_{22}NO_3P$ (331,4)	9,37	8,99

a) abhängig vom E/2-Verhältnis

sulfat getrocknet, *i. Vak.* eingeengt und der Rückstand destilliert (Daten s. Tabelle 5).

Weg D: Zu metallischem Magnesium (aktiviert mit Joddampf) gibt man die äquimolare Menge 3, die dreifache Menge abs. Ethanol sowie einige Tropfen Tetrachlorkohlenstoff und erwärmt 2 h auf siedendem Wasserbad. Man gibt dann abs. Ether oder THF zu und erwärmt solange, bis alles Magnesium wegereagiert. Anschliessend setzt man die äquivalente Menge des entsprechenden Aldehyds in abs. Ether oder THF zu und erwärmt 3-6 h am Rückfluss. Nach Abkühlen wird mit eiskalter wässriger Ammonchloridlösung zersetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet, *i. Vak.* eingeengt und der Rückstand destilliert (Daten s. Tabelle 5).

Enolphosphonate 5E

Zu einer 10-proz. wässrigen Salzsäure tropft man unter Rühren das entsprechende Phosphonoenamin und rührt 1-2 h bei Raumtemp. Die ausgefallenen Öle bzw. Kristalle werden in Ether aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, *i. Vak.* eingeengt und die Rohprodukte durch Umkristallisation oder Waschen mit Aceton gereinigt (Daten s. Tabelle 4). Die wässrigen Phasen zeigten im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den Enolphosphonaten 5E als Hauptprodukte die entsprechenden Ketophosphonate 5K (Daten s. Tabelle 4).

Reaktion von Phenacetylchlorid mit Triethylphosphit

Zu Triethylphosphit tropft man unter Rühren die äquimolare Menge Phenacetylchlorid, wobei Erwärmung und Gasentwicklung auftritt. Man erwärmt zum Schluss 15 Min. auf 70-80°. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt teilweise durch. Die Kristalle saugt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Ausbeute an 5Ea 30-40% d.Th. $F = 45-50^\circ$ $\delta^{31}P = 12.9$ ppm. Das Filtrat zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum neben

dem Signal des Enolphosphonats 5Ea ein Signal bei -3.0 ppm, das dem Ketophosphonat 5Ka entspricht.

LITERATUR

- Mitt. α -substituierte Phosphonate: B. Costisella und H. Gross, Phosphorus and Sulfur im Druck.
- H. Böhme, M. Haake und G. Auerhoff, *Arch. Pharm.* **305**, 88 (1972); S. F. Martin und R. Gompper, *J. Org. Chem.* **39**, 2814 (1974).
- H. Zimmer und J. P. Bercez, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 107 (1965); H. Gross und W. Bürger, *J. prakt. Chem.* **311**, 395 (1969).
- E. Schaumann und F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* **88** (1977).
- E. J. Corey und J. I. Shulman, *J. Org. Chem.* **35**, 777 (1970); I. Shahak und J. Almog, *Synthesis*, 170 (1969).
- M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, W. Midura und A. Zatorski, *Ibid.* **396** (1976).
- M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, B. Młotkowska, H. Gross und B. Costisella, *Tetrahedron* **34**, 3081 (1978).
- H. Gross und B. Costisella, *Angew. Chem.* **80**, 364 (1968); *Ibid.* Int. Ed. Engl. **7**, 391 (1968).
- N. Schindler und W. Plöger, BRD-Pat. 2061281; *Chem. Ber.* **104** 2021 (1971).
- H. Ahlbrecht und W. Farnung, *Synthesis* 337 (1977).
- H. Suhr, *Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S.153. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1965).
- G. L. Kenyon und F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3557 (1966); C. P. Jackmann und S. Sternhell, *Applications of NMR in Organic Chemistry*, S.352. Pergamon Press, Oxford (1969).
- M. N. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, S 291, 297. Wiley-Interscience, New York-London-Sydney (1967).