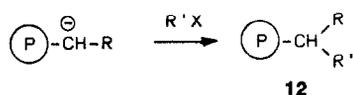


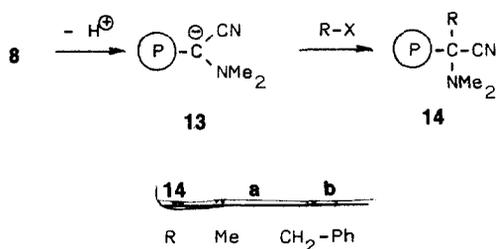
Beim Versuch der sauren Hydrolyse von **8** trat überraschender Weise Spaltung der P-C-Bindung ein, wobei in 87 proz. Ausbeute die Dimethylaminoessigsäure isoliert werden konnte. Mit Trimethylbromsilan liess sich **8** jedoch glatt in den Silylester **10** überführen, der beim Schütteln mit Wasser quantitativ zur 1-Dimethylamino-1-cyanomethanphosphonsäure (**11**) hydrolysiert werden konnte.

C-Alkylierungen von 1-Dimethylamino-1-cyanomethanphosphonsäure-diethylester (**8**)

Die Alkylierung phosphorylierter Carbanionen verläuft in Abhängigkeit vom Substrat mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen. In Einzelfällen entstehen bereits bei -70°C α -alkylierte Phosphonsäure-ester **12**.⁷ Andererseits gelang es uns trotz vieler Versuche nicht, das Anion **5** am α -C-Atom zu alkylieren. Dagegen setzte sich das aus **8** durch Deprotonierung entstehende phosphorylierte Carbanion **13** glatt mit Alkylhalogeniden um.



Nach dem PTK-Verfahren konnte aus **8** und Methyljodid der Phosphonsäureester **14a** dargestellt werden, der sich durch Destillation in reiner Form isolieren liess. Das Reaktionsgemisch aus **8** und Benzylchlorid hatte als Rohprodukt zwar die erwartete Struktur **14b**, das Destillat bestand jedoch aus einem Gemisch zweier Verbindungen. Das eine Produkt erwies sich als **14b**, während es sich bei dem zweiten Produkt um das gleiche Phosphonoenamin vom Typ **6** handelt, das wir schon früher aus **5** und Benzaldehyd dargestellt hatten.⁵ Demnach war bei der Destillation aus **14b** zum Teil HCN abgespalten worden. Kochten wir das Reaktionsgemisch aus **8** und Benzylbromid vor der Destillation 6 Stdn. Xylol



konnte das reine Phosphonoenamin **6** (R = Ph) in 36 proz. Ausbeute isoliert werden.

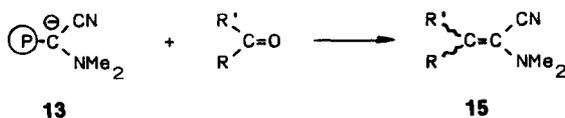
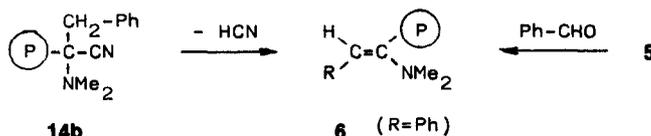
Horner-Olefinierung mit 1-Dimethylamino-1-cyanomethanphosphonsäurediethylester (**8**)

Das Cyanophosphonat **8** reagierte nach Deprotonierung zu **13** mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden in guten Ausbeuten zu den 1-Cyanoenaminen **15**. Ketone reagierten unter etwas drastischeren Bedingungen ebenfalls. Die besten Ergebnisse wurden auch hier nach der besonders einfachen PTK-Methode erzielt, da die aus **8** und Butyl-lithium/THF oder NaH/Dioxan erhaltenen Alkalisalze **13** auskristallisieren und andererseits beim Arbeiten mit NaH/DMSO Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung eintraten.

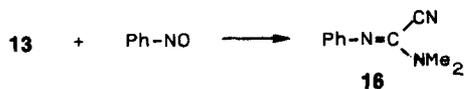
Die Cyanoenamine **15** liegen als *E/Z*-Gemische vor, deren Verhältnis von Base und Reaktionsbedingungen abhängt. Nach der PTK-Methode erhält man meist ein *E/Z*-Verhältnis von ca. 1:1, während mittels NaH/DMSO, wie sich am Beispiel von **15c** zeigte, nur das *E*-Isomere entsteht.

Mit Nitrosbenzol reagierte **13**, wie erwartet unter Bildung des Amidinderivates des Oxalsäurenitrils **16** in 58 proz. Ausbeute.

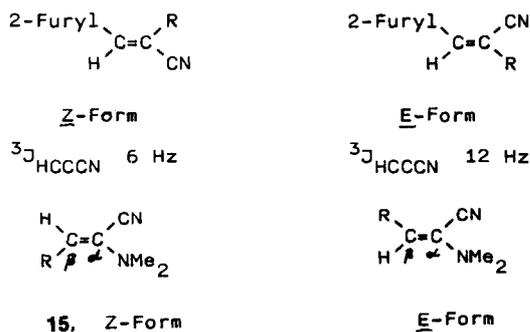
NMR-Untersuchungen der Cyanoenamine 15. Die ¹H-NMR-Spektren der stereoisomeren Cyanoenamine **15b-h** (R=H) zeigen für das *E*- bzw. *Z*-Olefinproton deutliche Unterschiede der chemischen Verschiebung. Versuche,



15	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	H	H	H	H	H	H	H	H	Me
R'	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₅ CH ₃	C ₆ H ₅		4-O ₂ N-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

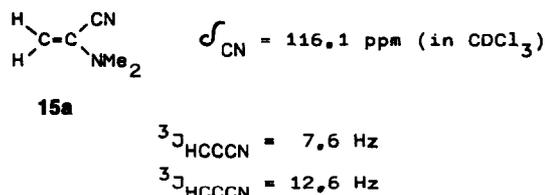


die Konfiguration an der Doppelbindung nach der "Benzolverdünnungsmethode"⁸ oder durch Berechnung der Verschiebungsdifferenzen⁹ zu ermitteln, gaben keine exakten Ergebnisse. Dagegen erlaubten ¹³C-NMR-Spektren eine eindeutige Konfigurationszuordnung. Wie kürzlich berichtet, zeigen substituierte 2-(2-Furyl)acrylnitrile in der *E*-Form eine deutlich höhere HCCCN-Kopplung als in der *Z*-Form.¹⁰ Die von uns ermittelten Werte für die Cyanoenamine (**15b-d, g**) zeigt Tabelle 1. Danach unterscheiden sich die HCCCN-Kopplungen der *E/Z*-Isomeren deutlich voneinander, wobei die Kopplungskonstante von ca. 12 Hz der *E*-Form, die von 5-6 Hz der *Z*-Form zuzuordnen ist.^{11, 12}



Diese Ergebnisse wurden durch die HCCCN-Kopplung des Cyanoenamins **15a** bestätigt. Hier liegt natur-

gemäß kein *E/Z*-Gemisch vor, die beiden Protonen sind erwartungsgemäss magnetisch nichtäquivalent. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für jedes Kohlenstoffatom ein diskretes Signal, während das gekoppelte Spektrum für das Nitril- und das β-Kohlenstoffatom jeweils Doppeldubletts aufweist. Die HCCCN-Kopplungen stimmen mit den für die *E*- und *Z*-Formen gefundenen Werten (Tabelle 1) ausgezeichnet überein.



Bei den ¹³C-NMR-Spektren der Cyanoenamine **15** wurde ein weiterer interessanter Effekt beobachtet. Allgemein treten bei dreifach substituierten Ethylenen z.B. auch bei den o.g. Furylacrylnitrilen, am H-enthaltenden Kohlenstoffatom in der *E*- und *Z*-Form meist nur geringe Differenzen der chemischen Verschiebung auf (1-6 ppm).^{10, 12} Die Cyanoenamine **15** zeigen dagegen eine wesentlich grössere Differenz der chemischen Verschiebung des β-Kohlenstoffatoms der beiden isomeren Formen (Tabelle 2).

Bei den Arylderivaten **15f** und **15g** weist das β-Kohlenstoffatom der *Z*-Form (Wasserstoff in *trans*-Stellung zur Dimethylaminogruppe) eine Tieffeldverschiebung von ca. 14,5 ppm auf, während die β-Kohlenstoffatome der aliphatischen *Z*-Isomeren **15b-e** sogar um 20 ppm tieffeldverschoben sind. Ähnlich deutliche Unterschiede

Tabelle 1. Chemische Verschiebung und Kopplung des Nitrilkohlenstoffs von **15** (in CDCl₃)

15	b		c		d		g	
	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>
δ _{CN} (ppm)	114,7	114,8	114,8	115,2	114,8	115,0	115,9	116,3
J _{HCCCN} (Hz)	12,5	5,6	12,9	5,1	11,9	6,6	12,3	6,0'

Tabelle 2. Chemische Verschiebung und Verschiebungsdifferenzen des β -C-Atoms von 15 (in CDCl_3)

15	16		c		d	
	E	Z	E	Z	E	Z
$\delta_{\text{CH}=\text{C}}$ (ppm)	113,5	133,3	120,6	140,2	126,2	146,5
$\Delta \delta$	19,8		19,6		20,3	

15	e		f		g	
	E	Z	E	Z	E	Z
$\delta_{\text{CH}=\text{C}}$ (ppm)	119,2	139,3	115,3	129,8	116,2	130,9
$\Delta \delta$	20,1		14,5		14,7	

beobachteten wir bereits bei den Phosphonoaminen **6**⁵: hier war das Signal des β -Kohlenstoffatoms mit transständigem Wasserstoff zur Dimethylaminogruppe um 12 ppm tieffeldverschoben.

Reaktionen der Cyanoenamine 15

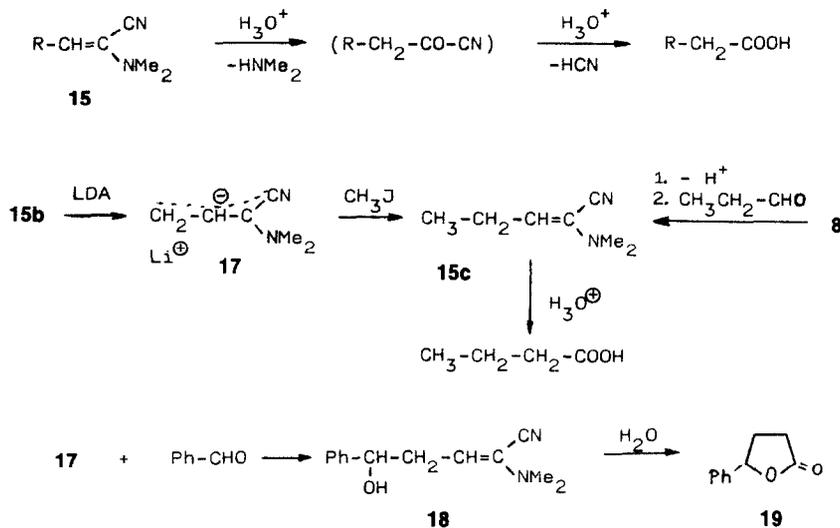
Saure Hydrolyse der Cyanoenamine **15** führte unter Amin- und HCN-Abspaltung—vermutlich über Ketonitrile—unmittelbar zu Carbonsäuren, die gegenüber dem eingesetzten Aldehyd um ein Kohlenstoffatom verlängert sind. Es entstehen demnach hier die gleichen Produkte wie bei der Hydrolyse der Phosphonoamine **6**, wobei das Cyanophosphonat **8** gegenüber dem Bisphosphonat **4**⁵ ein breiteres Anwendungsspektrum und gegenüber dem von Watt *et al.* und Mitarbb.⁷ verwendeten 1-Alkoxy-1-cyanophosphonat (**2**) den Vorteil der leichteren Zugänglichkeit bietet.

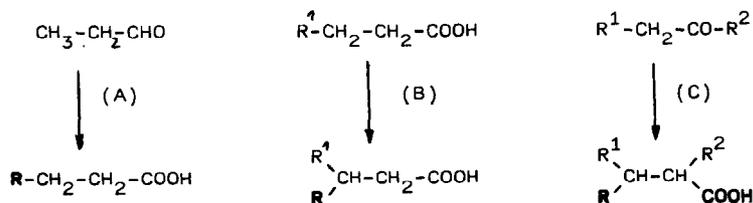
Eine interessante Anwendungsmöglichkeit der Cyanoenamine **15** liegt in ihrer Eignung als Startprodukt für substituierte Homoienolanionen, die sich mit Alkylhalogeniden alkylieren, mit Carbonylverbindungen hydroxylalkylieren lassen.^{13,14} So war das aus **8** und Acetaldehyd zugängliche **15b** wie erwartet mittels Lithiumdiisopropylamid zum Homoienolanion **17** deprotonierbar, das mit Methyljodid zum destillierbaren Cyanoenamin **15c** alkyliert wurde. Hydrolyse führte un-

ter Amin- und HCN-Abspaltung zu Buttersäure. Zum Vergleich wurde **15c** auch aus **8** und Propionaldehyd dargestellt. Mit Benzaldehyd reagierte **17** über das nicht isolierte Hydroxyalkylierungsprodukt **18** zum Lacton **19**¹⁵.

Das hier vorgestellte Verfahren der Gewinnung von Homoienolanen des Typs **17** ist eine präparativ nützliche Variante zu den von Ahlbrecht und Vonderheid¹³ sowie von Ghosez¹⁴ vorgestellten Synthesen. Ahlbrecht stellte das Cyanoenamin **15b** (Me-N-Ph an Stelle von Me₂N) aus 2-Brompropanal, KCN und Amin dar¹³; Alkylierung z.B. gibt dann über das homologe Cyanoenamin die β -substituierte Carbonsäure (Weg A; neu eingeführte Gruppe fett gedruckt). Ghosez¹⁴ stellte **15b** bzw. homologe Cyanoenamine in einer mehrstufigen Synthese aus der betreffenden Carbonsäure dar, die nach analoger Abwandlung ebenfalls die in β -Position alkylierten Carbonsäuren lieferten (Weg B). Nach dem hier vorgestellten Verfahren können aus Carbonylverbindungen mit ein und demselben Synthon—dem Cyanophosphonat **8**—die unterschiedlichsten Cyanoenamine gewonnen werden, die nach Alkylierung und Hydrolyse ein gegenüber der Start-Carbonylverbindung um R und eine Carbonylgruppe verlängertes Kohlenstoffskelett ergeben (Weg C).

Frau Iris Keitel und Frau Regina Bienert danken wir sehr für die exakte Durchführung der Versuche.





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 Vorzeichen-Verschiebung nach tieferem Feld. Chemische Verschiebungen der jeweils charakteristischen Signale δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

1 - *Dimethylamino-1-cyano-methanphosphonsäurediethylester* (8) Ein Gemisch aus frisch destilliertem *O,N*-Acetal 9 und Diethylphosphit (Molverhältnis 1:1) wird unter Rühren auf 90° erwärmt, wobei die Reaktion anspringt. Man entfernt die Heizquelle, lässt die Reaktion abklingen, erwärmt noch 15 min auf 95° und fraktioniert das Reaktionsgemisch. Man erhält 82–92% 8, Kp. 88–91°/0.01 Torr, n_D^{25} –1.4419 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (220.2) Ber. P, 12.72; Gef. P, 12.58%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{CH} = 4.10 d (J_{PCH} = 26.7), δ_{NMe_2} = 2.47 s; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ_{CN} = 111.8 d (J_{PCC} = 4.9), δ_{CH} = 55.8 d ($J_{\text{PC}} = 175.8$) δ_{NMe_2} = 43.9 d ($J_{\text{PCNC}} = 8.6$); $^{31}\text{P-NMR}$ (THF): δ = 12.9.

Hydrolyse von 8 3.3 g (0.015 Mol) 8 und 15 ml konz. Salzsäure werden 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten engt man ein und kristallisiert den Rückstand aus Wasser/Aceton um. Man erhält 1.4 g (87% d. Th.) Dimethylaminoessigsäure. Schmp. 156–159° (Lit. -Schmp. 157–160°).

1-*Dimethylamino-1-cyano-methanphosphonsäure* (11) Man erwärmt 4.4 g (0.02 Mol) 8 und 12.2 g (0.08 Mol) Trimethylbromsilan in 15 ml abs. Methylchlorid 4 h unter Rückfluss, engt ein, versetzt den Rückstand mit 15 ml Wasser und schüttelt 10 min. Nach Abtrennen des Hexamethyldisiloxans engt man die wässrige Phase auf etwa ein Viertel ein und lässt über Nacht stehen. Man erhält 1.74 g (55% d. Th.) 11. Schmp. 187–195°. $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (164.1) Ber. P, 18.86; Gef. P, 18.49%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ_{CH} = 4.61 d (J_{PCH} = 21.3) δ_{NMe_2} = 2.67 bs

Allgemeine Vorschrift zur Alkylierung des Carbanions 13 Zu einer stark gerührten Mischung aus 30 ml 50 proz. Kalilauge, 10 ml Methylchlorid und 0.4 g Triethylbenzylammoniumchlorid tropft man langsam eine Lösung von 4.4 g (0.02 Mol) 8 und 0.02 Mol Alkylierungsmittel in 20 ml Methylchlorid, erwärmt 3 h unter Rückfluss, lässt abkühlen, trennt die organische Phase und schüttelt die wässrige Phase mit Methylchlorid aus. Die vereinigten Methylchloridlösungen wäscht man mit Ammoniumchloridlösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird *i. Vak.* destilliert. 14a: Kp. 89–92°/0.01 Torr, n_D^{25} –1.4450 Ausbeute: 37% d. Th. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (234.2) Ber. N, 11.96; Gef. N, 11.82%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{NMe_2} = 2.52 s δ_{CH_3} = 1.70 d ($J_{\text{PCC}} = 15$); $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): δ = 16.9. 14b: Rohprodukt im Feinvakuum bei 40° vom Lösungsmittel befreit. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (310.3) Ber. N, 9.03; Gef. N, 8.70%. $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): 16.4

1-Phenyl-2-diethylphosphono-2-dimethylamino-ethylen(6, R = Ph)

Das wie vorstehend erhaltene Rohprodukt von 14b kocht man in Xylol 6 h unter Rückfluss, engt ein und fraktioniert den Rückstand im Feinvakuum. Kp. 128–132°/0.07 n_D^{25} –1.5372 Ausbeute: 36% d. Th. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{CH} = 6.78 ($J_{\text{PCH}} = 15$); $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): δ = 16.8 (Lit. *Datens.*)⁵

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Cyanoenamine 15

Methode A. Zu einer Suspension von Natriumhydrid in abs. Dioxan gibt man die äquivalente Menge 8 und erwärmt 3 h auf 100°, setzt dann die äquivalente Menge Carbonylverbindung zu und erwärmt 5–6 hr auf 100°. Nach Abkühlen giesst man in

Wasser, schüttelt dreimal mit Ether aus, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, engt *i. Vak.* ein und fraktioniert *i. Vak.* (Daten s. Tabelle 3).

Methode B: Zu 30 ml abs. DMSO gibt man bei 80° unter Reinststickstoff 0.5 g NaH und rührt bis zur Beendigung der Reaktion. Danach gibt man ebenfalls bei 80° 4.4 g (0.02 Mol) 8 zu, rührt 5 min und setzt schliesslich 0.02 Mol Carbonylverbindung zu. Man hält die Mischung noch 2 h auf 80°, giesst nach dem Abkühlen in Wasser, schüttelt dreimal mit Ether aus, trocknet die Etherlösung über Natriumsulfat, engt *i. Vak.* ein und fraktioniert *i. Vak.* (Daten s. Tabelle 3).

Methode C. Zu einer stark gerührten Mischung aus 30 ml 50 proz. Kalilauge, 10 ml Methylchlorid und 0.4 g Triethylbenzylammoniumchlorid tropft man langsam eine Lösung von 4.4 g (0.02 Mol) 8 und 0.02 Mol des entsprechenden Aldehyds in 20 ml Methylchlorid, wobei Erwärmung und Dunkelfärbung der Reaktionsmischung eintritt. Man erwärmt noch 1–3 h unter Rückfluss, lässt abkühlen, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wässrige Phase mit Methylchlorid aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Ammoniumchloridlösung und mit Wasser gewaschen und nach Trocknung über Natriumsulfat eingengt. Der Rückstand wird umkristallisiert bzw. *i. Vak.* fraktioniert (Daten s. Tabelle 3).

N,N-Dimethylamino-*N'*-phenylimino-acetonitril (16) Analog Methode C aus 8 und Nitrosobenzol. Kp. 86–92°/0.01 Torr n_D^{20} –1.5828 Ausbeute: 58% d. Th. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (173.2) Ber. N, 24.26; Gef. N, 23.88%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{Ph} = 6.85–7.50 (5H), δ_{NMe_2} = 3.01 (6H).

Hydrolyse der Cyanoenamine 15 (1) Man kocht das Cyanoenamin mit konz. Salzsäure kurz auf, lässt erkalten und filtriert die Kristalle ab. Aus 15f wurden so 80% Phenylessigsäure erhalten. Schmp. 72–74°. (2) Man erwärmt das Cyanoenamin mit 10 proz. Salzsäure 1 h auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird 5mal mit Ether extrahiert, getrocknet, eingengt und der Rückstand destilliert. Aus 15d wurden so 79% d. Th. Isovaleriansäure erhalten. Kp. 174–176°, n_D^{20} –1.4034. (3) Man erwärmt das Cyanoenamin mit 1N Salzsäure 5 hr unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird 5mal mit Ether extrahiert, die Etherlösung über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand destilliert. Aus 15c wurden so 84% d. Th. Buttersäure erhalten. Kp. 159–162, n_D^{24} –1.4026.

Metallierung des Cyanoenamins 15b Unter Reinststickstoff bereitet man aus 0.03 Mol Diisopropylamin in 30 ml abs. Tetrahydrofuran und 0.033 Mol Butyllithium in Hexan bei –70° Lithiumdiisopropylamid, tropft unter Rühren bei –70° das Cyanoenamin 15b (0.03 Mol) in 20 ml abs. Tetrahydrofuran zu und rührt noch 2 h bei –70°.

1-*Dimethylamino-1-cyano-buten*-(15c) aus 15b Zu der wie vorstehend bereiteten Lösung von 17 gibt man bei –70° die äquivalente Menge Methyljodid in abs. Tetrahydrofuran, lässt die Mischung langsam auf Raumtemperatur kommen und rührt 10 hr. Die Reaktionslösung wird mit wässriger Ammoniumchloridlösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 2mal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand destilliert (Daten s. Tabelle 3).

4-*Phenylbutanolid* (19) Zu der wie vorstehend bereiteten Lösung von 17 gibt man bei –60° die äquivalente Menge Benzaldehyd (0.03 Mol), lässt auf Raumtemp. kommen und rührt 15 h. Man versetzt mit wässriger Ammoniumchloridlösung, trennt

Tabelle 3. Cyanoenimine 15

Nr.	Methode ^{a)}	Ausbeute (% d. Th.)	Kp. (°C/Torr) ^{b)} n_D (°C) /Schmp. (°C)/	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. N Gef. N	¹ H-NMR ^{c)} d) δ (J _{HH}) /Linienhalbwertsbreite in Hz/	δ (J _{HH}) δ (J _{HH}) /Linienhalbwertsbreite in Hz/
<u>15</u>							
<u>a</u>	C	69	84-88/90 1.4550 (25)	C ₅ H ₈ N ₂ (96,1)	29,14 28,92	4,33d (1,8) /1,75/	4,53d (1,8) /1,15/
<u>b</u>	C	64	97-100/75 1.4559 (22)	C ₆ H ₁₀ N ₂ (110,2)	25,44 25,10	5,08q (7,4) /1,5/	5,82q (7,4) /1,0/
<u>c</u>	C aus <u>15b</u>	50 60	64-66/12 1.4538 (26)	C ₇ H ₁₂ N ₂ (124,2)	22,56 22,46	5,07t (7,7) /1,5/	5,78t (7,4) /1,0/
<u>d</u>	A B C	40 51 69	76-80/20 1.4500 (20)	C ₈ H ₁₄ N ₂ (138,2)	20,27 20,02	4,85d (10,5) /1,5/	5,61d (10,0) /1,0/
<u>e</u>	C	57	72-74/0.1 1.4611 (22)	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ (180,4)	15,53 15,15	5,00t (7,5) /1,6/	5,75t (7,2) /1,0/
<u>f</u>	A B C	45 50 64	82-86/0.01 1.6010 (23)	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ (172,2)	16,27 16,33	5,82s /1,8/	6,18s /1,0/
<u>g</u>	A C	35 59	126-132/0.01 /34-36/	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ (216,2)	12,96 12,70	5,80s /1,7/	6,18s /1,0/
<u>h</u>	C	53	/121-126/	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ (217,2)	19,34 19,06	5,92s /2,1/	6,28s /1,2/
<u>i</u>	A B	22 24	74-78/0.01 1.5168	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ (186,3)	15,04 14,55	δ _{NMe₂} 2,30	δ _{NMe₂} 2,45

a) A: NaH in Dioxan; B: Na-DMSO in DMSO; C: PTK-Methode (50%ige wäßrige KOH/Methylenchlorid/Triethylbenzylammoniumchlorid). b) Kp., n_D und Schmp. sind abhängig vom E/Z-Verhältnis. c) in CCl₄, 15h in CDCl₃. d) Die HH-Kopplungskonstanten weisen zwar nur geringe, aber signifikante Unterschiede in der E- und Z-Form auf. Besonders auffällig ist auch die deutliche Verbreiterung der Signale in der E-Form.

die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase 2mal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene rohe **18** wird mit 15 ml 1N Salzsäure 8 h auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, wobei sich ein Öl abscheidet. Man ethert die erkaltete Mischung 3mal aus, trocknet über Natriumsulfat, engt ein und destilliert *i. Vak.* Man erhält 2.24 g **19** (46%). Kp. 203–208°/35 Torr n_D^{23} –1.5411 ¹H-NMR (CDCl₃): δ_{CH} = 5.46 dt (³J_{HH} = 6.7; ⁴J_{HH} = 1.3).

LITERATUR

- ¹H. Gross, S. Beisert und B. Costisella, *J. Prakt. Chem.* im Druck.
- ²M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, B. Młotkowska, H. Gross und B. Costisella, *Tetrahedron* **34**, 3081 (1978).
- ³B. Młotkowska, H. Gross, B. Costisella, M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski, *J. prakt. Chem.* **319**, 17 (1977).
- ⁴S. E. Dinizo, R. W. Freerksen, Q. E. Pabst und D. S. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 182 (1977).
- ⁵H. Gross und B. Costisella, *Angew. Chem.* **80**, 364 (1968). B. Costisella, I. Keitel und H. Gross, *Tetrahedron* **37**, 1227 (1981).
- ⁶H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner, *Chem. Ber.* **104**, 924 (1971).
- ⁷G. Sturtz, G. Lavielle und H. Normant, *Chemiker Ztg.* **96**, 503 (1972).
- ⁸G. J. Martin und M. L. Martin, *Progress in NMR-Spectroscopy* (Edited by J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe), Vol. 8, Part 3, p. 163. Pergamon Press (1972).
- ⁹U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell *Tetrahedron* **25**, 691 (1969).
- ¹⁰E. Krause, E. Gründemann und K. Jähnisch, *Z. Chem.* **20**, 377, (1980).
- ¹¹U. Vögeli und W. v. Philipsborn, *Org. Magn. Resonance* **7**, 617 (1975).
- ¹²J. B. Stothers, *Carbon 13-NMR-spectroscopy*, p. 183. Academic Press, New York (1972).
- ¹³H. Ahlbrecht und G. Vonderheid, *Synthesis* 512 (1975).
- ¹⁴L. Ghosez, *Vortrag IUPAC Tagung: Third International Conference on Organic Synthesis*, Abstract S. 35. Madison/Wisconsin (1980).
- ¹⁵Phosphonoamine von Typ **6** sind der gleichen Reaktion zugänglich: so liess sich **6**, R = Me, nach Deprotonierung unter analogen Bedingungen mit Benzaldehyd zu Phenylbutanolid **19** umsetzen (Ausbeute 38%).