

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>

### $\alpha$ -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 63.<sup>1</sup> SYNTHES UND REAKTIONEN VON 2,2-DICHLORVINYLBISSPHOSPHONAT

Angela Köckritz<sup>a</sup>; Michael Schnell<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zentrum für Selektive Organische Synthese, Berlin, Bundesrepublik, Deutschland

**To cite this Article** Köckritz, Angela and Schnell, Michael(1992) ' $\alpha$ -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 63.<sup>1</sup> SYNTHES UND REAKTIONEN VON 2,2-DICHLORVINYLBISSPHOSPHONAT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 73: 1, 185 — 194

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208034444

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034444>

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.

## **$\alpha$ -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 63.<sup>1</sup> SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 2,2-DICHLORVINYLBISPHOSPHONAT**

ANGELA KÖCKRITZ und MICHAEL SCHNELL

*Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5,  
O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland*

*(Received July 30, 1992)*

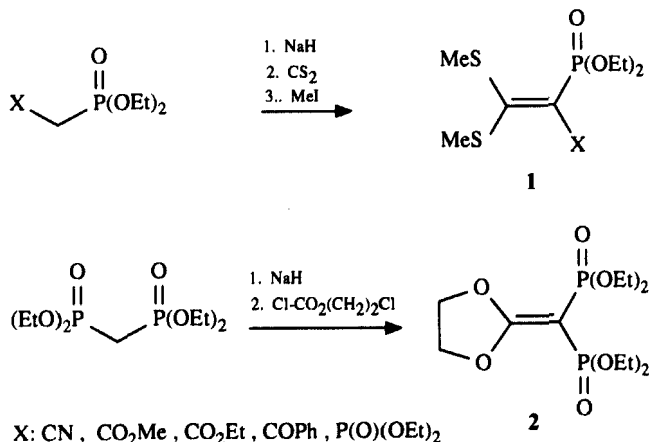
2,2-Dichlorovinylbisphosphonate **6** can be prepared from currently available 1-amino-2,2,2-trichloroethanebisphosphonate **5** by deamination/dechlorination. Synthesis and reaction of keteneacetals **8**, **10**, **13**, **14**, **16**, keteneimine **9** and bisphosphonoacetamides **11**, **15** are reported. Tautomeric equilibria between ketene-*N,N*-acetals **10**, **16** and bisphosphonoacetamidines **12**, **17**, respectively, are described.

*Key words:* Deamination; dechlorination; bisphosphonate; keteneacetal; keteneimine; tautomerism.

### **EINLEITUNG**

Acceptorsubstituierte Keten-*S*- und *N*-acetale, auch als Push-Pull-Olefine bezeichnet, sind wertvolle und gut untersuchte Ausgangsverbindungen für die Synthese von funktionalisierten Alkenen und Heterocyclen.<sup>2</sup> Bei den Untersuchungen dominierten Acceptorgruppen wie Nitril-, Carboxyl- und Carbonylreste. Die Phosphonogruppe, die für die Synthesechemie durch die Horner Emmons Reaktion von Bedeutung ist, wurde in diesem Zusammenhang wenig berücksichtigt. Erst 1979 stellten Schaumann *et al.*<sup>3</sup> das erste phosphonosubstituierte Keten-*S,S*-acetal aus einem Phosphonatanion, CS<sub>2</sub> und Methyljodid her. Nach der gleichen Verfahrensweise erhielten Neidlein *et al.*<sup>4</sup> 1991 das Keten-*S,S*-acetal **1** mit zwei Phosphonosubstituenten am C-1-Atom. Eine verbesserte Synthesevorschrift für **1** wurde von Villemin *et al.*<sup>5</sup> ausgearbeitet. Das cyclische Keten-*O,O*-acetal **2** konnte Eichinger<sup>6</sup> aus dem Methanbisphosphonatanion und Chlorameisensäure-2-chlorethylester zugänglich machen (Schema I). Die Bisphosphonate **1** und **2** erwiesen sich als variabel einsetzbare Bausteine für die Synthese von alicyclischen und heterocyclischen Phosphonaten. Es zeigten sich aber auch Grenzen hinsichtlich ihrer Reaktivität. So wurden bei Reaktionen von **1**, **2** mit schwach nucleophilen oder sekundären Aminen entweder keine Umsetzungen beobachtet oder keine einheitlichen Reaktionsprodukte isoliert.

Gompper *et al.*<sup>7</sup> konnten nachweisen, daß durch Überführung von Keten-*S,S*-acetalen in Keten-dichloride Verbindungen mit höherer Reaktivität erhalten werden. Daher lag der Gedanke nahe, durch die Synthese von 2,2-dichlorvinylsubstituierten Phosphonaten reaktive Ausgangsverbindungen für bisher nicht herstellbare Push-Pull-Olefine zu bekommen.



SCHEMA I

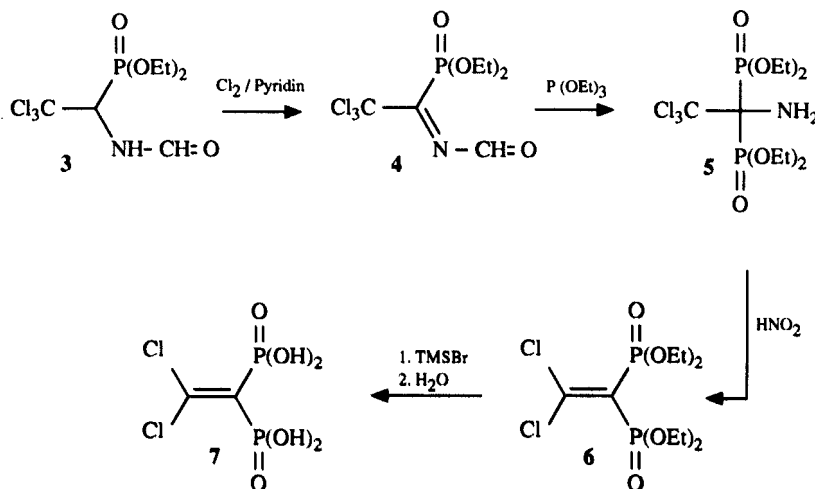
## ERGEBNISSE

Kürzlich berichteten wir über die glatt verlaufende Oxidation des 1-Aminophosphonats **3** mit Chlor/Pyridin zum Iminophosphonat **4**, das sich mit Triethylphosphit zum 1-Aminobisphosphonat **5** umsetzen ließ.<sup>8</sup> Wir wollten nun das Bisphosphonat **6** aus dem Phosphonat **5** durch die Synthesesequenz Desaminierung (HNO<sub>2</sub>) und Reduktion (Zn-Staub) via 1-Hydroxybisphosphonat herstellen, analog bekannter Verfahren.<sup>9,10</sup> Überraschend verlief die Umsetzung von **5** mit HNO<sub>2</sub> ohne erkennbare Zwischenstufe unter Desaminierung und Entchlorierung gleich zur gesuchten Verbindung **6** (Schema II). Wir fanden, daß **6** in hohen Ausbeuten gebildet wird, wenn das Aminobisphosphonat **5** und 3,5 Moläquivalente NaNO<sub>2</sub>, gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O, gleichzeitig zu wäßriger HClO<sub>4</sub> getropft werden. Man kann einen polaren Reaktionsmechanismus annehmen, da bei größeren Nitrit- bzw. Chlorid-Konzentrationen oder bei Anwesenheit von Cu-Salzen zunehmend Nebenprodukte in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen nachgewiesen wurden.

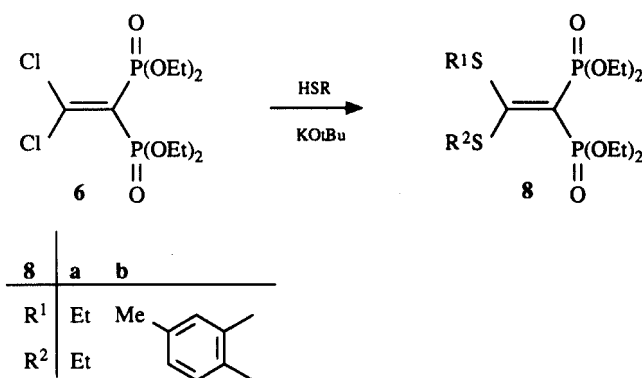
Um die Prozedur zur Herstellung von **6** zu vereinfachen, wurden, ausgehend von **3**, die Zwischenprodukte **4** und **5** ohne weitere Reinigung umgesetzt und erst das Bisphosphonat **6** durch Kugelrohrdestillation in 70%iger Ausbeute isoliert.

Aus dem Bisphosphonat **6** ließ sich durch Silylierung mit Trimethylsilylbromid und nachfolgender Hydrolyse die Bisphosphonsäure **7** herstellen, die als Cyclohexylammoniumsalz charakterisiert wurde.

In Übereinstimmung mit unseren Erwartungen ließen sich die Chloratome von **6** leicht mit *N*- und *S*-Nucleophilen austauschen. In Gegenwart von 4 Moläquivalenten KOtBu reagierte **6** mit Thiolen unter milden Reaktionsbedingungen zu den offenkettigen oder cyclischen Keten-*S,S*-acetalen **8** (Schema III). Ein Zwischenprodukt wurde nur in geringen Mengen nachgewiesen. So zeigte das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von **6**, EtSH und nur 2 mol KOtBu ein Signal bei 10.9 ppm (rel. Intensität 10%), das einem Monosubstitutionsprodukt zugeordnet werden könnte, neben zwei weiteren Signalen bei 8.3 und 12.5 ppm (47%, 43%) für die Ausgangsverbindung **6** und das Keten-*S,S*-acetal **8a**.

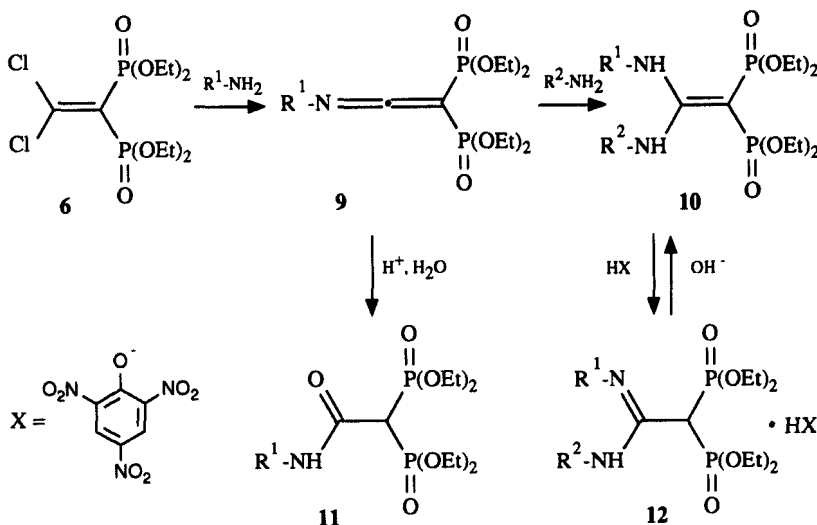



SCHEMA II



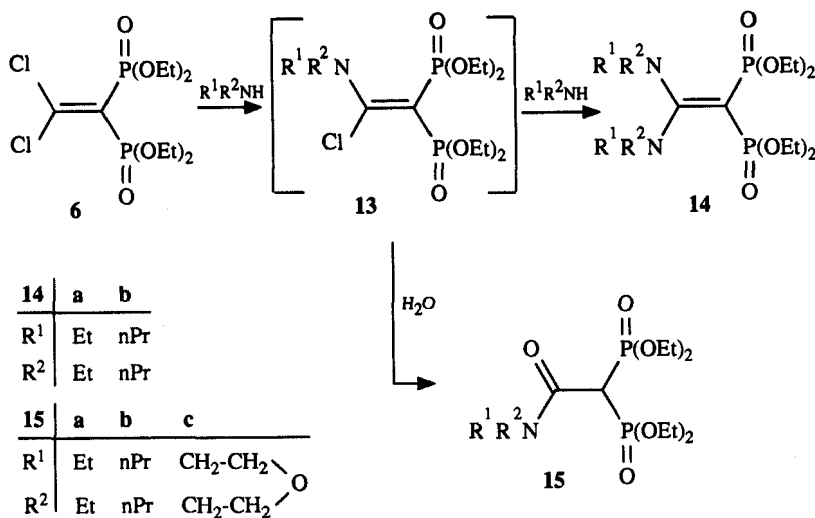
SCHEMA III

Ein völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten beobachteten wir bei der Umsetzung von **6** mit primären oder sekundären Aminen (Schema IV und V). In einer schnellen Reaktion wurden aus **6** und 4 mol eines primären Amins die Keten-*N,N*-acetale **10** gebildet. Im Gegensatz zu dem Keten-*S,S*-acetal **1**, das mit aromatischen Aminen nicht umgesetzt werden konnte,<sup>6</sup> reagierte **6** auch mit *p*-Tolylamin glatt zum *N,N*-Acetal **10d**. Mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ließ sich ein noch nicht beschriebenes Zwischenprodukt, das Ketenimin **9**, nachweisen, das in Abhängigkeit von dem Amin und dem Molverhältnis in verschiedenen Mengen entstand (Tabelle I). Bei der Reaktion von **6** mit tert.-Butylamin konnten wir das Ketenimin **9f** sogar als destillierbare Verbindung isolieren und charakterisieren. Ein wichtiger Hinweis für die Struktur von **9f** ist eine starke Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2081 cm<sup>-1</sup>, die für Heterocumulene typisch ist. Bei Versuchen, die Intermediate **9** durch Säulenchromatographie an Kieselgel zu reinigen, beobachteten wir Hydrolyse zu den Bisphosphonoacetamiden **11**. Im Gegensatz dazu



9, 10	a	b	c	d	e	9	f	11, 12	a	b
R¹	Et	nPr	CH₂	pTol		R¹	tBu	R¹,²	Et	nPr
R²	Et	nPr	CH₂	pTol						

SCHEMA IV



SCHEMA V

sind die Ketenimine gegen eine alkalische Hydrolyse erstaunlich stabil. So zeigte das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von **6** mit Propylamin in Gegenwart von wäßrigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nur das Ketenimin **9b** (57%) und das Keten-*N,N*-aminal **10b** (43%).

Mit sekundären Aminen reagierte **6** unter Monosubstitution eines Chloratoms zu einem Zwischenprodukt, das vermutlich die Struktur des Vinylbisphosphonats **13** besitzt. Die Verbindung zeigte ein sehr differenziertes chemisches Verhalten. So setzte sich **13** mit weiterem Amin außerordentlich träge zum Keten-*N,N*-acetal **14** um, während es mit Wasser sehr schnell zum Bisphosphonoacetamid **15** hydrolysiert wurde. Die Acetale **14** konnten nicht analysenrein hergestellt werden. Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR enthalten sie geringe Mengen **15**, die sich durch Säulenchromatographie nicht abtrennen ließen. Der Nachweis des Intermediates **13** gelang durch  $^{31}\text{P}$ -NMR einer Reaktionslösung von **6** und einem sekundären Amin, die unmittelbar vor der Messung unter Ausschluß von Wasser in einem NMR-Röhrchen hergestellt wurde (Tabelle II). Versuche zur Isolierung und weiteren Charakterisierung von **13** schlu-

TABELLE I

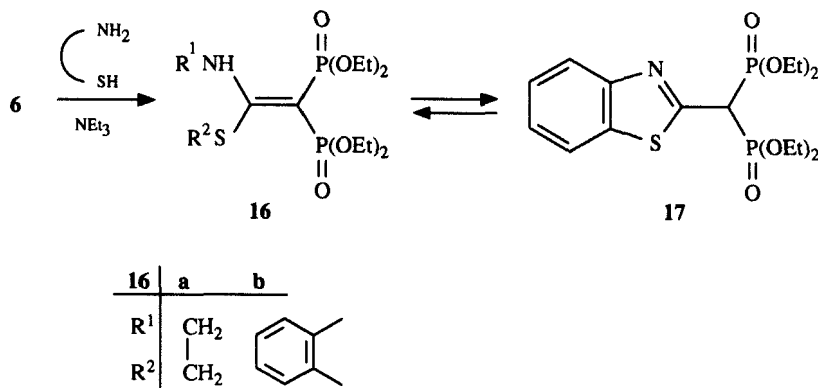
Die Umsetzung von **6** mit primären Aminen  
 $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Ketenimine **9**

$\text{R}^1$	Amin Mol	<b>9</b> $\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	<b>9</b> Gehalt	<b>10</b> (Mol%P)	<b>6</b>
Et	2	18.1	38	62	-
nPr	1	18.2	55	-	45
nPr	2	18.2	65	13	22
tBu	3	17.4	83	17	-

TABELLE II

Die Umsetzung von **6** mit sekundären Aminen  
 $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Vinylbisphosphonate **13**

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	<b>13</b> $\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	<b>13</b> Gehalt	<b>15</b> (Mol%P)	<b>14</b>
nPr	nPr	17.7	60	14	26
$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$		17.1	82	9	9



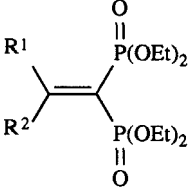
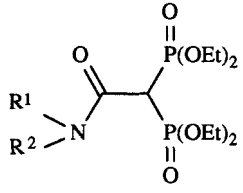
SCHEMA VI

gen jedoch fehl. Die Unterschiede im Reaktionsverhalten von **13** gegenüber Aminen und Wasser nutzten wir für eine elegante Synthese von **15**. So ließ sich das Acetamid **15** durch Umsetzung des Dichlorvinyl-bisphosphonats **6** mit einem sek. Amin in wäßriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in guten Ausbeuten herstellen. Das bemerkenswerte Resultat der Reaktion ist eine selektive Substitution beider Chloratome von **6** durch zwei verschiedene, gleichzeitig vorhandene Nucleophile.

Überraschend fanden wir, daß sich die Keten-*N,N*-acetale **10** und **14** nicht nur im Bildungsmechanismus, sondern auch in den physikalischen Eigenschaften unterscheiden. So ließen sich die Aminale **10** aus etherischer Lösung mit verd. wäßriger HCl extrahieren, während die Dialkylaminoaminale **14** in der Ether-Phase verblieben. Diese unerwartete Diskriminierung läßt sich mit der Basizität der mit **10** tautomeren Bisphosphonoacetamide **12** erklären. Das Tautomerengleichgewicht **10/12** wird durch die Salzbildung zugunsten von **12** verschoben. Durch Umsetzung von **10** mit Pikrinsäure konnten die Acetamide **12** in Form stabiler Salze isoliert werden, deren Struktur durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektroskopie bestätigt wurde. So werden im <sup>1</sup>H-NMR von **12** für das CH-Proton Triplets bei 3.75 ppm gefunden und im <sup>13</sup>C-NMR für das C-1-Atom Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> von 127.6 bzw. 127.7 Hz gemessen, die für ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes C-1-Atom charakteristisch sind. Im Vergleich dazu zeigen die Aminale **10** Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> von 192.0 bis 197.9 Hz. Beim Neutralisieren der wäßrigen Lösung von **12** bildeten sich die Aminale **10** wieder zurück, die sich nun wieder mit Ether extrahieren ließen. Die Tautomerie läßt sich für die Reinigung der Aminale **10** ausnutzen, da die als Nebenprodukt entstehenden Säureamide **15** nur gering säurelöslich sind. Diese leichte und vollständige Tautomerisierung eines Keten-aminals war u. W. bisher noch nicht bekannt. Verschiedene Untersuchungen zur Tautomeriefähigkeit von Keten-aminalen führten zu dem Ergebnis, daß das Tautomeriegleichgewicht ausschließlich auf der Seite der Aminale liegt.<sup>11-13</sup>

Bifunktionelle *N,S*-Nucleophile bildeten mit **6** unter milden Bedingungen die cyclischen Keten-*N,S*-acetale **16**. Ein Zwischenprodukt konnte bei der Reaktion nicht beobachtet werden. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **16** zeigen typische AB-Spektren, verursacht durch die magnetische Nichtäquivalenz der Phosphoratome. Zusätzlich wurde bei **16b** noch ein weiteres, hochfeldverschobenes Singulett beo-

TABELLE III  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des C-1-Atoms einiger Vinyl- und  
 Alkanbisphosphonate

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>6,8,10,14</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>11,15</b></p> </div> </div>				
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\delta_{^{13}\text{C}-1}$ (ppm)	$^1J_{\text{PC}}$ (Hz)
<b>6</b>	Cl	Cl	123.8	164.6
<b>8a</b>	EtS	EtS	117.2	172.7
<b>10a</b>	EtNH	EtNH	51.1	192.0
<b>10d</b>	HN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH		44.8	197.9
<b>14a</b>	Et <sub>2</sub> N	Et <sub>2</sub> N	56.3	198.9
<b>11a</b>	Et	H	48.6	123.1
<b>11b</b>	nPr	H	48.6	123.7
<b>15b</b>	nPr	nPr	45.0	132.3

bachtet. Dieser Befund läßt sich durch die bereits oben erwähnte Aminal-Amidin-Tautomerie erklären, die bei **16/17** schon unter Neutralbedingungen auftritt (Schema VI).

Die Vinylbisphosphonate **6**, **8**, **10** und **14** zeigen je nach Donorcharakter der Substituenten am C-2-Atom in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine starke Hochfeldverschiebung für das C-1-Atom (Tabelle III). Ein Vergleich der Werte für die Ketenaminale **10** und **14** mit denen der Phosphonate **11** und **15** macht deutlich, daß in diesen Fällen  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisierte C-1-Atome ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Zur sicheren Unterscheidung zwischen einem Vinyl- und einem Alkanbisphosphonat kann, wie bereits bei der Tautomerie von **10/12** erwähnt, die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{PC}}$  herangezogen werden, die bei einem olefinischem Kohlenstoff 165–198 Hz und 124–133 Hz bei einem gesättigten Kohlenstoff beträgt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und über Molekularsieb (Wolfen-Zeisorb 4A) 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. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten:  $^1\text{H}$ -NMR: Tesla 567, interner Standard HMDS, Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR: Bruker MSL 400, externer Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian Gemini 300, externer Standard HMDS, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; Verbindung **7** jeweils Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ ; die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm und die Kopplungskonstante  $J$  in Hz angegeben.

**2,2-Dichlorvinylbisphosphonsäuretetraethylester 6.** Zu einer Lösung von 3.12 g (0.044 mol) Chlor in 150 ml absolutem  $\text{CCl}_4$  tropft man unter Rühren und Eiskühlung 6.32 g (0.08 mol) Pyridin und gibt anschließend portionsweise 12.50 g (0.04 mol) 1-Formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäureethylester **3** hinzu. Man rührt 1 Std. bei r. t., filtriert das ausgefallene Hydrochlorid über Kieselgur ab, engt das Filtrat i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 40 ml absolutem Ethanol auf, tropft 5.2 ml (0.02 mol) Bortrifluorid-Ethylether-Komplex (48% ig) und anschließend 6.81 g (0.041 mol) Triethylphosphit zu. Man rührt bei r. t. weitere 20 Min., engt die Lösung i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in 50



ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Nun tropft man unter Rühren und Eiskühlung bei  $7^\circ\text{C}$  gleichzeitig die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung und 9.60 g (0.14 mol)  $\text{NaNO}_2$ , gelöst in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , zu 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 30 ml 5 N  $\text{HClO}_4$ , rührt 1 Std. bei dieser Temperatur, trennt die wäßrige Phase ab, wäscht die organische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , engt i. Vak. ein und reinigt durch Kugelrohrdestillation. Ein analytisch reines Produkt erhält man durch Chromatographie an Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:2 bis 1:1.

Ausbeute: 10.3 g (70%),  $n_D^{25}$ : 1.4740. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 8.9;  $^{13}\text{C}$ : PC: 123.8 t ( $J_{\text{PC}} = 164.6$ ),  $\text{Cl}_2\text{C}$ : 148.0 t ( $J_{\text{PC}} = 3.8$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (369.1)	Ber.	C 32.54	H 5.46%
	Gef.	32.45	5.54%

**2,2-Dichlorvinylbisphosphonsäure 7.** Man kocht 1.11 g (3 mmol) **6** und 4.59 g (30 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  3 Std. unter Rückfluß, engt i. Vak. ein, nimmt in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  auf, filtriert von geringem Niederschlag ab und engt erneut ein. Man erhält 1.05 g **7**, als öliges Rohprodukt.  $n_D^{25}$ : 1.5473. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 7.3;  $^{13}\text{C}$ : PC: 138.4 t ( $J_{\text{PC}} = 143.0$ ),  $\text{Cl}_2\text{C}$ : 115.9 s.

**Cyclohexylammoniumsalz von 7** ( $7 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Zu 20 ml einer ethanolischen Lösung von 3 mmol **7** tropft man unter Rühren bei r.t. 1.84 g (16 mmol) Cyclohexylamin. Man filtriert den Niederschlag ab und reinigt ihn durch Umfällen aus  $\text{H}_2\text{O}$ /Aceton.

Ausbeute: 1.55 g (85%), Fp.: 184–86°C. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 6.5;  $^{13}\text{C}$ : PC: 147.3 t ( $J_{\text{PC}} = 122.4$ ),  $\text{Cl}_2\text{C}$ : 104.6 s.  $\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_9\text{P}_2$  (608.5)

Ber.	C 39.48	H 8.12	N 6.91%
Gef.	39.01	7.94	6.84%

**2,2-(Dialkyl(aryl)thio)-vinylbisphosphonsäuretetraethylester 8.** Zu einer Lösung von 1.85 g (5 mmol) **6** und 10 mmol Thiol in 20 ml absolutem Ether gibt man unter Rühren portionsweise 1.12 g (10 mmol) KOtBu. Man rührt 2 Std. bei r.t., filtriert das ausgefallene KCl über Kieselgur ab, engt das Filtrat ein und chromatographiert an 100 g Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:4 bis 1:3.

**8a:** Ausbeute: 1.43 g (68%),  $n_D^{25}$ : 1.5200. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 12.4;  $^{13}\text{C}$ : PC: 117.2 t ( $J_{\text{PC}} = 172.7$ ),  $\text{S}_2\text{C}$ : 177.7 s.  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$  (420.5)

Ber.	C 39.99	H 7.19%
Gef.	39.63	7.18%

**8b:** Ausbeute: 1.63 g (72%), Fp.: 89–91°C. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 16.2;  $^{13}\text{C}$ : PC: 93.4 t ( $J_{\text{PC}} = 177.7$ ),  $\text{S}_2\text{C}$ : 178.6 t ( $J_{\text{PC}} = 7.5$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (452.5)	Ber.	C 45.13	H 5.79%
	Gef.	45.44	5.84%

**Bis-(diethylphosphono)-N-tert. butyl-ketenimin 9c.** Zu einer Lösung von 1.11 g (3 mmol) **6** in 25 ml abs. Ether tropft man unter Rühren bei r.t. 0.66 g (9 mmol) tert.-Butylamin, gelöst in 5 ml abs. Ether. Man rührt 2 Std. bei r.t., filtriert vom Hydrochlorid ab, engt i. Vak. ein und reinigt durch Kugelrohrdestillation.

Ausbeute: 1.09 g (98%), Kp. 120–25°C/3.9 Pa.  $n_D^{25}$ : 1.4600. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 17.5; IR:  $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 2081 \text{ cm}^{-1}$  s;  $^{13}\text{C}$ : PC: 40.4 t ( $J_{\text{PC}} = 191.3$ ),  $\text{N}=\text{C}$ : 155.3 s.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{P}_2$ (369.3)	Ber.	C 45.53	H 7.91	N 3.79%
	Gef.	45.25	7.61	3.52%

**2,2-Bis-(alkyl(aryl)amino)-vinylbisphosphonsäuretetraethylester 10.** Man tropft zu einer Lösung von 1.11 g (3 mmol) **6** in 30 ml absolutem Ether unter Rühren bei r.t. 12 mmol Amin, gelöst in 10 ml Ether, und rührt 2 Std. bei gleicher Temperatur. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand umkristallisiert oder an 100 g Kieselgel chromatographiert. Laufmittel: Aceton/Hexan 1:3 bis 1:4.

**10a:** Ausbeute: 1.08 g (93%), Fp.: 45–49°C. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 29.4;  $^{13}\text{C}$ : PC: 51.1 t ( $J_{\text{PC}} = 192.0$ ),  $\text{N}_2\text{C}$ : 170.8 t ( $J_{\text{PC}} = 10.6$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (386.4)	Ber.	C 43.52	H 8.35	N 7.25%
	Gef.	43.70	8.31	7.01%

**10b:** Ausbeute: 1.10 g (88%),  $n_D^{25}$ : 1.4734. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 30.2;  $^{13}\text{C}$ : PC: 50.6 t ( $J_{\text{PC}} = 192.2$ ),  $\text{N}_2\text{C}$ : 171.0 t ( $J_{\text{PC}} = 10.7$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (414.4)	Ber.	C 46.37	H 8.76	N 6.76%
	Gef.	46.01	8.55	6.43%

**10c:** Ausbeute: 0.96 g (90%), Fp.: 85–86°C. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 28.1;  $^{13}\text{C}$ : PC: 44.8 t ( $J_{\text{PC}} = 197.9$ ),  $\text{N}_2\text{C}$ : 169.4 t ( $J_{\text{PC}} = 10.7$ ).

Literatur<sup>4</sup>: Fp: 83°C.  $^{13}\text{C}$ : PC: 44.5 t ( $J_{\text{PC}} = 196.1$ ),  $\text{N}_2\text{C}$ : 168.9 t ( $J_{\text{PC}} = 10.7$ ).

**10d:** Ausbeute: 0.83 g (54%), Fp.: 115–17°C. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 27.6;  $^{13}\text{C}$ : PC: 56.5 t ( $J_{\text{PC}} = 187.7$ ),  $\text{N}_2\text{C}$ : 162.6 t ( $J_{\text{PC}} = 11.1$ ).

$C_{24}H_{36}N_2O_6P_2$  (510.5) Ber. C 56.47 H 7.11 N 5.49%  
Gef. 56.59 7.21 5.35%

**10e:** Ausbeute: 1.02 g (84%), Fp.: 166–67°C. NMR:  $^{31}P$ : 27.4;  $^{13}C$ : PC: 43.0 t ( $^1J_{PC}$  = 196.9),  $N_2C$ : 158.0 t ( $^2J_{PC}$  = 11.6).

$C_{16}H_{26}N_2O_6P_2$  (404.4) Ber. C 47.53 H 6.48 N 6.93%  
Gef. 47.62 6.56 6.78%

*Bis(diethoxyphosphono)-N-alkyl-acetamid 11.* Zu einer Lösung von 1.11 g (3 mmol) **6** tropft man unter Rühren und Eiskühlung 6 mmol Amin und rührt 1 Std. bei 0°C. Man filtriert ab, engt i. Vak. ein und chromatographiert über 100 g Kieselgel. Laufmittel: Aceton/Hexan 2:1.

**11a:** Ausbeute: 0.34 g (32%),  $n_D^{25}$ : 1.4610. NMR:  $^{31}P$ : 15.65;  $^1H$ : PCH: 3.55 t ( $^2J_{PCH}$  = 23.3);  $^{13}C$ : PC: 48.6 t ( $^1J_{PC}$  = 123.1),  $C=O$ : 161.2 t ( $^2J_{PC}$  = 4.9).

$C_{12}H_{27}NO_7P_2$  (359.3) Ber. C 40.11 H 7.57 N 3.90%  
Gef. 39.90 7.62 4.00%

**11b:** Ausbeute: 0.65 g (58%),  $n_D^{25}$ : 1.4610. NMR:  $^{31}P$ : 15.6;  $^1H$ : PCH: 3.5 t ( $^2J_{PCH}$  = 23.2);  $^{13}C$ : PC: 48.6 t ( $^1J_{PC}$  = 123.7),  $C=O$ : 161.5 t ( $^2J_{PC}$  = 5.0).

$C_{13}H_{29}NO_7P_2$  (373.3) Ber. C 41.82 H 7.83 N 3.75%  
Gef. 42.13 7.69 3.42%

*Bis(diethoxyphosphono)-bis-(N,N'-alkyl)-acetamidinium-pikrat 12.* Zu einer Lösung von 3 mmol **10** in 2 ml Ethanol gibt man eine Lösung von 0.69 g (3 mmol) Pikrinsäure in 8 ml Ethanol. Man läßt 2 Std. bei r.t. stehen, engt i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Benzen/Hexan um.

**12a:** Ausbeute: 0.73 g (40%), Fp.: 110–14°C. NMR:  $^{31}P$ : 12.7;  $^1H$ : PCH: 3.75 t ( $^2J_{PCH}$  = 23.2);  $^{13}C$ : PC: 39.6 t ( $^1J_{PC}$  = 127.7),  $N_2C$ : 156.6 t ( $^2J_{PC}$  = 4.6).

$C_{20}H_{34}N_5O_{13}P_2$  (614.5) Ber. C 39.09 H 5.58 N 11.40%  
Gef. 39.13 5.75 11.60%

**12b:** Ausbeute: 1.43 g (74%), Fp.: 116–19°C. NMR:  $^{31}P$ : 12.8;  $^1H$ : PCH: 3.75 t ( $^2J_{PCH}$  = 23.2);  $^{13}C$ : PC: 39.7 t ( $^1J_{PC}$  = 127.6),  $N_2C$ : 156.9 t ( $^2J_{PC}$  = 4.7).

$C_{22}H_{39}N_5O_{13}P_2$  (643.5) Ber. C 41.06 H 6.11 N 10.88%  
Gef. 41.07 6.12 10.94%

*2,2-Bis-(dialkylamino)-vinylbisphosphonsäuretetraethylester 14.* Zu einer Lösung von 1.11 g (3 mmol) **6** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man unter Rühren bei r.t. 15 mmol Dialkylamin und läßt 4 Tage bei r.t. stehen. Man versetzt mit 20 ml  $CH_2Cl_2$  schüttelt mit 5 ml  $H_2O$  aus, trocknet über  $Na_2SO_4$ , engt i. Vak. ein und chromatographiert an 70 g Kieselgel. Laufmittel Aceton. Die Verbindungen konnten nicht analysenrein hergestellt werden.

**14a:** Ausbeute: 0.45 g (34%),  $n_D^{25}$ : 1.4834. NMR:  $^{31}P$ : 25.5;  $^{13}C$ : PC: 56.3 t ( $^1J_{PC}$  = 198.9),  $N_2C$ : 173.4 t ( $^2J_{PC}$  = 7.4).

$C_{18}H_{40}N_2O_6P_2$  (442.5) Ber. C 48.86 H 9.11 N 6.33%  
Gef. 47.11 8.80 5.63%

**14b:** Ausbeute: 0.87 g (58%),  $n_D^{25}$ : 1.4768. NMR:  $^{31}P$ : 25.4;  $^{13}C$ : PC: 55.8 t ( $^1J_{PC}$  = 198.6),  $N_2C$ : 173.8 t ( $^2J_{PC}$  = 7.7).

$C_{22}H_{48}N_2O_6P_2$  (498.6) Ber. C 53.00 H 9.70 N 5.62%  
Gef. 51.92 9.52 4.87%

*Bis(diethoxyphosphono)-N-dialkyl-acetamid 15.* Zu einem Zweiphasensystem aus 20 ml  $CH_2Cl_2$  und 10 ml  $H_2O$  gibt man 1.11 g (3 mmol) **6**, 1.24 g (9 mmol)  $K_2CH_3$  und tropft unter Rühren bei r.t. 3.3 mmol Amin zu. Man rührt 4 Std. bei r.t., trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ml  $CH_2Cl_2$  und trocknet die vereinigten organischen Phasen über  $Na_2SO_4$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels reinigt man den Rückstand durch Chromatographie an 70 g Kieselgel. Laufmittel: Aceton.

**15a:** Ausbeute: 0.62 g (53%),  $n_D^{25}$ : 1.4543. NMR:  $^{31}P$ : 15.2;  $^1H$ : PCH: 3.95 t ( $^2J_{PCH}$  = 23.3);  $^{13}C$ : PC: 45.0 t ( $^1J_{PC}$  = 132.2),  $C=O$ : 162.4 t ( $^2J_{PC}$  = 5.5).

$C_{14}H_{31}NO_7P_2$  (387.4) Ber. C 43.41 H 8.07 N 3.62%  
Gef. 43.14 8.03 3.39%

**15b:** Ausbeute: 0.72 g (58%),  $n_D^{25}$ : 1.4582. NMR:  $^{31}P$ : 15.1;  $^1H$ : PCH: 4.08 t ( $^2J_{PCH}$  = 23.5);  $^{13}C$ : PC: 45.0 t ( $^1J_{PC}$  = 132.3),  $C=O$ : 162.8 t ( $^2J_{PC}$  = 5.4).

$C_{16}H_{35}NO_7P_2$  (415.5) Ber. C 46.26 H 8.49 N 3.37%  
Gef. 46.06 8.52 3.29%

**15c:** Ausbeute: 0.94 g (78%),  $n_D^{25}$ : 1.4760. NMR:  $^{31}P$ : 15.0;  $^1H$ : PCH: 4.11 t ( $^2J_{PCH}$  = 24.0);  $^{13}C$ : PC:

44.4 t ( $J_{\text{PC}} = 132.4$ ),  $\text{C}=\text{O}$ : 162.1 t ( $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ ).  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{P}_2$  (401.3) Ber. C 41.90 H 7.28 N 3.49%  
 Gef. 41.63 7.16 3.20%

**2,2-(Cycloalkyl(Aryl)-amino-thio)-vinylbisposphonsäuretetraethylester 16.** Man gibt zu einer Lösung von 1.11 g (3 mmol) **6** in 50 ml absolutem Ether 3 mmol 1,2-Aminothiol, tropft unter Rühren bei r.t. 0.30 g (6 mmol) Triethylamin zu und rührt 2 Std. bei gleicher Temperatur. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an 100 g Kieselgel chromatographiert. Laufmittel: Aceton/Hexan 1:2 bis 1:1.

**16a:** Ausbeute: 0.95 g (85%),  $n_D^{25}$ : 1.5166. NMR:  $^{31}\text{P}$ : 25.1 d, 22.3 d ( $J_{\text{PP}} = 35.9$ );  $^{13}\text{C}$ : PC: 65.6 t ( $J_{\text{PC}} = 194.9$ ), N,SC: 178.2 t ( $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ ).  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{P}_2\text{S}$  (373.4) Ber. C 38.60 H 6.75 N 3.75%  
 Gef. 38.43 6.66 3.76%

**16b:** Ausbeute: 1.06 g (84%), Fp.: 79–81°C. NMR:  $^{31}\text{P}_{(\text{Aminal})}$ : 24.5 d, 22.3 d ( $J_{\text{PP}} = 30.0$ ),  $\text{P}_{(\text{Aminid})}$ : 14.8 s;  $^{13}\text{C}$ : PC: 63.8 t ( $J_{\text{PC}} = 187.9$ ),  $\text{PC}_{(\text{Aminid})}$ : 46.2 t ( $J_{\text{PC}} = 131.4$ ), N,SC: 172.8 t ( $^2J_{\text{PC}} = 9.85$ ), N,SC: 159.8 t ( $^2J_{\text{PC}} = 8.5$ ).  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{P}_2\text{S}$  (421.4) Ber. C 45.60 H 5.98 N 3.32%  
 Gef. 45.54 6.19 3.19%

## DANK

Wir danken der Bayer AG für großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Groß danken wir für anregende Diskussion und Herrn Dr. E. Gründemann und Dr. B. Costisella für Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

## LITERATUR

62. Mitteilung: H. Groß, I. Keitel und B. Costisella, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
- H. Junjappa, H. Ila und C. V. Asokan, *Tetrahedron*, **46**, 5423 (1990).
- E. Schaumann und F.-F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1978.
- R. Neidlein und Th. Eichinger, *Synthesis*, **1991**, 1228.
- D. Villemain, F. Thibault-Starzyk und E. Esprimont, XIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Toulouse **1992**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
- Th. Eichinger, Dissertation, Universität Heidelberg, **1991**.
- R. Gompper und R. Kunz, *Chem. Ber.*, **99**, 2900 (1966).
- A. Köckritz, G. Röhr und M. Schnell, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **63**, 95 (1991).
- K. Sommer, G. Raab und G. Schoebel, *BRD-OS*, 2252684 (1972); *CA*: **81**, 37651m (1974).
- H. Teichmann, M. Schnell, W. Steinke und F. Grimmer, *DDR-P*, 239797 (1986); *CA*: **107**, 23495g (1987).
- R. Gompper und R. Kunz, *Chem. Ber.*, **98**, 1391 (1965).
- M. Augustin, C. Groth, H. Kristen, K. Peseke und C. Wiechmann, *J. prakt. Chem.*, **321**, 205 (1979).
- W.-D. Rudolf und M. Augustin, *J. prakt. Chem.*, **319**, 555 (1976).