

OTTO NEUNHOEFFER und WALTER MAIWALD¹⁾

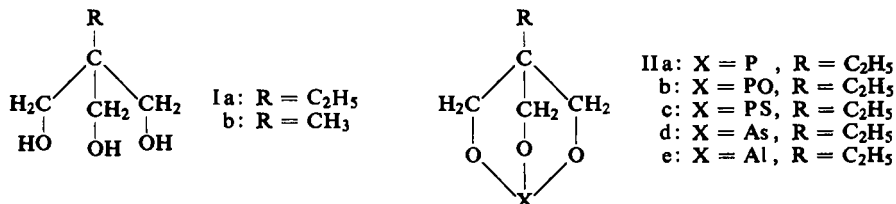
Bicyclische Ester des 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan mit dreibasigen anorganischen Säuren

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 16. Juni 1961)

1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan gibt bei der Umsetzung mit Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid monomolekulare, mit Bortribromid einen polymeren Ester.

Unsere Untersuchungen gingen von der Annahme aus, daß 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-alkane (I) mit dreibasigen anorganischen Säuren vorwiegend monomere, bicyclische Ester (II) geben müßten, da deren Bildung im Gleichgewicht mit ebenfalls möglichen Polykondensationsprodukten infolge der Sechsringstruktur begünstigt sein



sollte. Wir verwendeten 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan (Ia), das als technisches Produkt (Trimethylolpropan) leicht zugänglich ist²⁾. Methoden zu seiner Reinigung hatten wir schon früher ausgearbeitet³⁾ und haben sie im Laufe dieser Arbeit weiter ausgebaut. Während die hier vorliegenden Untersuchungen im Gang waren, erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von J. G. VERKADE und L. T. REYNOLDS⁴⁾, die ebenfalls derartige Ester, ausgehend vom 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-äthan (Ib), dargestellt haben. Unsere Ergebnisse stimmen mit denjenigen dieser Autoren weitgehend überein. Wir bezogen jedoch außer phosphoriger und arseniger Säure auch Borsäure und Aluminium in den Kreis unserer Untersuchungen ein.

Wir setzten die anorganischen Säuren in Form ihrer Halogenide — Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und Bortribromid — mit Ia um, wobei der freiwerdende Halogenwasserstoff durch Triäthylamin gebunden wurde. Um die Bildung des monomeren Esters zu begünstigen, bedienten wir uns des Verdünnungsprinzips: Unter lebhaftem Rühren ließen wir zu vorgelegtem Tetrahydrofuran die Lösungen äquimolarer Mengen des Säurechlorides und von Ia zutropfen, wobei die letztere das zur Bindung der Säure notwendige Triäthylamin enthielt. Auf größte Reinheit und schärfste Trocknung aller Reaktionskomponenten mußte besonders geachtet werden.

¹⁾ Aus der Diplomarb. W. MAIWALD, Humboldt-Univ. Berlin 1961.

²⁾ Dem VEB LEUNA-WERKE danken wir für die Versuchsmengen.

³⁾ O. NEUNHOEFFER und H. NEUNHOEFFER, Chem. Ber. 95, 102 [1962], vorstehend; s. auch J. KUCHENBUCH, Kunststoff Rundschau 1959, 491.

⁴⁾ J. org. Chemistry 25, 663 [1960].

Der auf diese Weise dargestellte, kristallisierte [Tris-hydroxymethyl-propan]-phosphorigsäureester (IIa) ist auffallend leicht flüchtig. So konnte er zur Reinigung bei 80–90° unter Normaldruck sublimiert werden. Die Mol.-Gewichtsbestimmung in Benzol nach BECKMANN ergab den für die monomere Verbindung berechneten Wert. Bei der Oxydation mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in alkoholischer Lösung ging er in den [Tris-hydroxymethyl-propan]-phosphorsäureester IIb über. Dieser zeigte in Benzol nach BECKMANN das Doppelte des berechneten Mol.-Gewichts. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um eine Assoziation handelt. Durch Erhitzen mit Schwefel im evakuierten, abgeschmolzenen Rohr entstand aus IIa der [Tris-hydroxymethyl-propan]-thionophosphorsäureester (IIc).

Der Arsenigsäureester II d wurde nach einem analogen Zulaufverfahren aus Ia und Arsenrichlorid erhalten. Seine Dämpfe reizen Augen und Nasenschleimhaut stark. Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entsteht eine polymere Verbindung, aus der sich auch bei chromatographischer Aufarbeitung kein monomerer Anteil abtrennen ließ.

Die Darstellung des monomeren Borsäureesters von I gelang bei Verwendung der Borhalogenide nicht. Stets wurden höhermolekulare Produkte erhalten, in die vermutlich auch Lösungsmittelmolekeln eingebaut waren. Auch die direkte Veresterung von I mit Borsäure führte trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht zum monomeren Ester. Offensichtlich ist das Gleichgewicht zwischen monomerem und polymerem Ester im Fall der Borsäure stark zu Gunsten des letzteren verschoben. Wir nehmen jedoch auf Grund der Löslichkeitseigenschaften an, daß der Kondensationsgrad keine sehr hohen Werte erreicht⁵⁾.

Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Umsetzung von Aluminiumisopropylat mit Ia⁶⁾. Unsere Erwartung, hierbei nach dem Abdestillieren des Isopropylalkohols ein flüchtiges Aluminiumalkoholat II e von Ia zu erhalten, erwies sich als ein Irrtum. Auch in diesem Fall entsteht eine nicht flüchtige, höhermolekulare Verbindung. Wir führen dies darauf zurück, daß das Bor und das Aluminium bei der Bildung von Ester- oder Alkoholatbindungen eine starke Tendenz zu ebener Anordnung zeigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan]-phosphorigsäureester (IIa): Je eine Lösung von 20.61 g (0.15 Mol) *Phosphortrichlorid* in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran sowie 20.13 g (0.15 Mol) Ia und 45.54 g (0.45 Mol) absol. *Triäthylamin* in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter lebhaftem Rühren innerhalb von 45 Min. in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran so eintropfen, daß jeweils äquimolare Mengen zur Reaktion kommen. Hierbei wird in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 60 Min. gerührt und dann vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, das mit Tetrahydrofuran nachgewaschen wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine feste, gelbliche, schwach klebrige Substanz, die bei 80–90° Badtemperatur unter Normaldruck durch Sublimation gereinigt wird. Lange, farblose, hygroskopische Nadeln, Schmp. 56–57°. Ausb. 11.2 g (46% d. Th.).

$C_6H_{11}O_3P$ (162.1) Ber. P 19.11

Gef. P^{*)} 19.05 Mol.-Gew. 167.3 (nach BECKMANN in Benzol)

^{*)} Bestimmung nach dem Abrauchen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure.

⁵⁾ S. auch H. C. BROWN und EDWARD A. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. 73, 2808 [1951].

⁶⁾ Gemeinsam mit E. RUSKE.

[1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan]-phosphorsäureester (IIb): Einer Lösung von 0.54 g *Ia* in 4 ccm absol. Äthanol läßt man unter ständigem Schütteln sehr langsam 1.13 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zutropfen. Nachdem das Reaktionsgemisch wieder Raumtemperatur angenommen hat, scheidet man IIb durch Kühlung mit Trockeneis/Äthanol ab. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 207°. Ausb. 0.40 g (69% d. Th.)

$C_6H_{11}O_4P$ (178.1) Ber. C 40.41 H 6.22

Gef. C 40.73 H 6.25 Mol.-Gew. 352.6 (nach BECKMANN in Benzol)

[1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan]-thionophosphorsäureester (IIc): In einem Rohr wird eine Mischung von 1.62 g *Ia* und 0.32 g Schwefel i. Vak. abgeschmolzen und im Ölbad unter langsamem Anwärmen 5 Min. auf 140° erhitzt. Das feste, graue Reaktionsprodukt wird gepulvert und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 179°. Ausb. 0.60 g (31% d. Th.).

$C_6H_{11}O_3PS$ (194.2) Ber. C 37.11 H 5.71

Gef. C 37.04 H 5.72 Mol.-Gew. 198.6 (nach BECKMANN in Benzol)

[1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan]-arsenigsäureester (II d): Darstellung analog *Ia*. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben gelbbraune, grobe Kristalle, die durch zweimalige Sublimation bei 80–100°/1–2 Torr gereinigt werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 48–49.5°. Leicht lösl. in Äthanol, Äther, Petroläther und Benzol. Ausb. 23.7 g (77% d. Th.).

$C_6H_{11}AsO_3$ (206.1) Ber. C 34.97 H 5.38

Gef. C 35.00 H 5.22 Mol.-Gew. 201.8 (nach BECKMANN in Benzol)
