

Helga Immel

Notiz zur Darstellung von γ,γ -Dimethyl-allylpyrophosphat

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. Januar 1966)

Verwendet man bei der von Kirby¹⁾ angegebenen Methode zur Darstellung der Monoesterphosphate einen Überschuß an phosphoriger Säure, so erhält man bei der Jodoxydation ein Gemisch mehrerer Phosphate. Im Falle des γ,γ -Dimethyl-allylalkohols entstehen neben dem erwarteten Dimethyl-allylphosphat auch der Pyrophosphorsäureester und anorganisches Pyrophosphat. Interessanterweise wird unter diesen Reaktionsbedingungen der Dimethyl-allylalkohol von Jod nicht angegriffen. Die erhaltenen Produkte lassen sich über das von Kirby¹⁾ vermutete Zwischenprodukt JPO_3^{2-} erklären. Man isoliert γ,γ -Dimethyl-allylpyrophosphat in Ausbeuten von 35–40%, bezogen auf den eingesetzten Alkohol.

Beschreibung der Versuche

86 mg (1 mMol) γ,γ -Dimethyl-allylalkohol, 0,82 g (10 mMol) krist. H_3PO_3 (vorher über P_2O_5 i. Vak. getrocknet) und 5 ccm (35 mMol) Triäthylamin werden in 15–20 ccm absol. Acetonitril gelöst und innerhalb $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. mit 3,8 g festem Jod (15 mMol) versetzt. Es ist darauf zu achten, daß das Jod in kleinen Anteilen zugegeben wird und die vorherige Entfärbung abgewartet wird. Nach beendeter Reaktion gießt man die dunkelrote Lösung in eine Mischung von 10 ccm Cyclohexylamin und 300 ccm Aceton. Dabei fallen die Cyclohexylammoniumphosphate sofort aus. Durch Stehenlassen im Kühlschrank wird die Fällung vervollständigt. Das nach dem Absaugen erhaltene Gemisch (2 g) trennt man, wie unter I. c. 2) beschrieben, auf. Ausb. 190 mg γ,γ -Dimethyl-allylpyrophosphat als Cyclohexylammoniumsalz.

¹⁾ A. J. Kirby, Chem. and Ind. 1963, 1877.

²⁾ H. Plieninger und H. Immel, Chem. Ber. 98, 414 (1965).