

Hans Groß, Jürgen Freiberg und Burkhard Costisella

Über  $\alpha$ -Halogenäther, XXXV<sup>1)</sup>

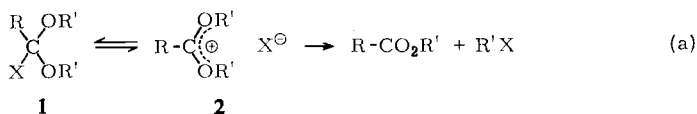
## Zur Existenz von Halogendialkoxyalkanen. Eine einfache Synthese von Dialkoxymethanphosphonaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 16. November 1967)

Durch Addition von Chlorwasserstoff oder Chlor an Ketenacetale bei tiefer Temperatur konnten erstmalig Chlordialkoxyalkane mit Sicherheit nachgewiesen werden. Durch Umsetzung mit Alkohol wurden hieraus Orthoester erhalten, Reaktion mit Phosphiten führte zu Dialkoxyalkanphosphonaten. — Eine einfache und ergiebige Synthese von Diäthoxymethanphosphonsäure-diäthylester wurde in der Umsetzung von Orthoameisensäureester mit Phosphortrichlorid gefunden. Auch diese Reaktion verläuft über ein Chlordialkoxymethan.

Halogendialkoxymethane vom Typ **1** können als instabile Zwischenprodukte, z. B. bei der Reaktion von Acetalen mit Halogenen oder bei der Umsetzung von Orthoestern mit Halogenüberträgern diskutiert werden<sup>2-4)</sup>. Ein sicherer Nachweis von Verbindungen dieses Typs — mit R = Alkyl oder Cycloalkyl — ist bisher nicht gelungen. Bei Versuchen der Isolierung erhielt man bisher nur — vermutlich über das ambidente Kation **2**<sup>2)</sup> durch nucleophilen Angriff von X auf R' — die thermodynamisch stabilen Endprodukte, Carbonsäureester und Alkylhalogenid (Gl. a).



Halogendialkoxymethane **1** waren u. a. bisher deshalb nicht nachweisbar, da man die Darstellung unter Bedingungen versuchte, bei denen bereits eine Spaltung im Sinne der Gleichung (a) eintritt<sup>2,4)</sup>. Andererseits hat die Reaktionstemperatur entscheidenden Einfluß auf die normalerweise irreversibel verlaufenden Reaktionen analog Gl. (a)<sup>5)</sup>. Daher sollten unter geeigneten strukturellen Voraussetzungen bei tiefer

<sup>1)</sup> XXXIV. Mitteil.: R. Bognár, I. Farkas, H. Groß, M. Menyhárt und H. Paulsen, Carbohydrate Res., im Druck.

<sup>2)</sup> S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 548 (1964).

<sup>3)</sup> H. Groß und E. Höft, Z. Chem. 4, 417 (1964).

<sup>4)</sup> H. Groß und J. Freiberg, Chem. Ber. 100, 3777 (1967).

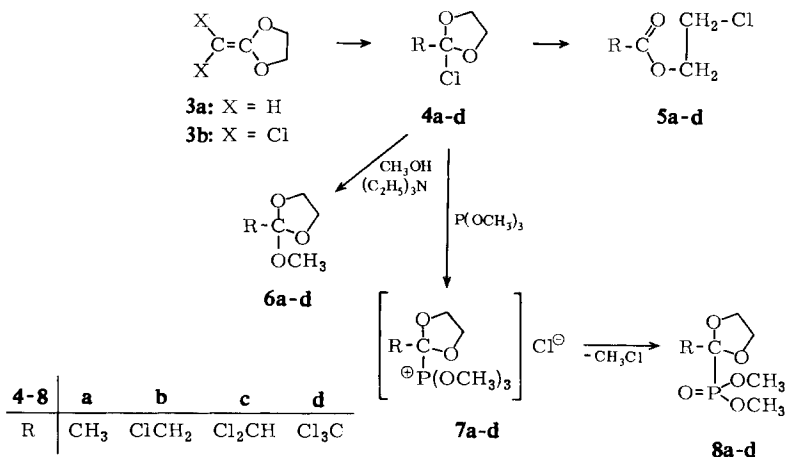
<sup>5)</sup> l. c.<sup>2)</sup>, S. 410.

Temperatur auch Verbindungen vom Typ **1** existenzfähig sein, wenn zu deren Darstellung unter hinreichend milden Bedingungen gearbeitet werden kann.

Eine präparative Möglichkeit hierzu bot die Addition von HCl oder Chlor an Ketenacetale, da hierbei, anders als bei den obengenannten Methoden, sehr niedrige Reaktionstemperaturen eingehalten werden können.

*McElvain* und *Curry*<sup>6)</sup> hatten durch Umsetzung von 2-Chlormethylen-1.3-dioxolan mit HCl und anschließende Destillation des Reaktionsproduktes praktisch quantitativ Chloroessigsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] (**5b**) erhalten. Hier entsteht zweifellos ebenfalls zunächst das Halogendialkoxyderivat **4b**, das dann erst im Laufe der Aufarbeitung (Temperaturerhöhung bei der Destillation) analog Gl. (a) unter intramolekularer Alkylierung in **5b** übergeht. Über analoge Ergebnisse bei der Addition von Chlor an Ketenacetale berichten *Mamedow* und *Lerner*<sup>7)</sup>.

Für unsere Versuche verwendeten wir zunächst 2-Dichlormethylen-1.3-dioxolan (**3b**), da wir uns von der Dichlormethyl- bzw. von der Trichlormethyl-Gruppierung eine gewisse Stabilisierung des Halogendialkoxyethans erhofften. Dieses Ketenacetal reagierte in Methylenechlorid bei  $-60^\circ$  glatt mit molaren Mengen Chlorwasserstoff oder Chlor zu den Halogendialkoxyderivaten **4c** bzw. **4d**. Auf eine Isolierung bzw. Reindarstellung dieser sehr wenig beständigen Produkte durch Destillation wurde von vornherein verzichtet. Der Nachweis, daß in der Methylenechloridlösung tatsächlich **4c** bzw. **4d** und nicht die umgelagerten Produkte **5c** und **5d** vorlagen, konnte auf folgende Weise eindeutig geführt werden:



Ein direkter Nachweis des sehr instabilen 2-Chlor-2-dichlormethyl-1.3-dioxolans (**4c**) und seiner Umlagerung in Dichloroessigsäure- $\beta$ -chlor-äthylester (**5c**) konnte mit Hilfe des Kernresonanzspektrums erbracht werden: Versetzte man bei  $-60^\circ$  eine Lösung von **3b** in Chloroform mit trockenem Chlorwasserstoff, so ließen sich die

<sup>6)</sup> S. M. *McElvain* und M. J. *Curry*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3781 (1948).

<sup>7)</sup> Sch. *Mamedow* und G. *Lerner*, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 403 (1962), C. A. **58**, 440 (1963).

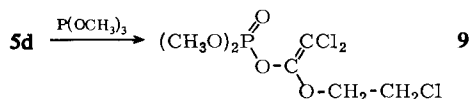
Protonen sowohl von **4c** als auch von **5c** eindeutig nachweisen. Die Lösung zeigte bei  $-30^\circ$  neben dem  $\text{Cl}_2\text{CH}$ -Signal von **5c** bei  $\tau = 3.87$  noch ein Signal bei  $\tau = 3.94$ , das dem  $\text{Cl}_2\text{CH}$ -Proton von **4c** zuzuordnen ist. Weiterhin zeigte das Spektrum die beiden Multipletts der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppe von **5c** bei  $\tau = 5.43$  und  $6.18$  ( $J = 6$  Hz) und ein nicht weiter aufgespaltenes Signal bei  $\tau = 5.50$ . Da die Dioxolan-Protonen sowohl von 2-Methoxy-2-trichlormethyl-1,3-dioxolan (**6d**) als auch von 2-Dichlormethylen-1,3-dioxolan (**3b**) auch nur als Singulett bei  $\tau = 5.73$  bzw.  $5.58$  auftreten, ist das Signal bei  $\tau = 5.50$  ebenfalls den Dioxolan-Protonen von **4c** zuzuordnen. Schließlich konnte die auch bei  $-30^\circ$  schon ziemlich rasch verlaufende Umlagerung von **4c** in **5c** auf diese Weise leicht nachgewiesen werden: während ca. 30 Minuten nach der ersten Aufnahme das Signal bei  $\tau = 3.94$  stark abgenommen hatte, wurde bei dem Signal bei  $\tau = 3.87$  eine entsprechende Zunahme verzeichnet. Ebenso nahmen die beiden Multipletts der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppe von **5c** bei  $\tau = 5.43$  und  $6.18$  auf Kosten des Dioxolan-Singuletts von **4c** bei  $\tau = 5.50$  zu. Nach weiteren 3 Stunden waren die Protonen von **4c** nicht mehr nachweisbar, das Spektrum entsprach praktisch dem von **5c**.

Auch auf präparativem Wege konnte die Existenz von **4c** bzw. **4d** eindeutig nachgewiesen werden:

Zunächst wurden **4c** bzw. **4d** mit Methanol/Triäthylamin umgesetzt. Aus **4d** entstand der Orthoester **6d**, der die gleichen Eigenschaften zeigte wie ein von Meerwein und Sönke<sup>8)</sup> auf anderem Wege gewonnenes Produkt. **4c** gab analog **6c**, jedoch ist die Reaktion in diesem Falle nicht beweiskräftig, da **4c** prinzipiell auch durch Dehydrohalogenierung in **3b** übergehen kann, das dann Methanol zu **6c** anlagert. **5c** bzw. **5d** reagieren mit Methanol/Triäthylamin unter den gleichen Bedingungen nicht zu **6c** bzw. **6d**.

Ein sicherer Nachweis für alle Verbindungen vom Typ **4** gelang durch die Umsetzung mit Trimethylphosphit. Beim Vermischen der Reaktionskomponenten bei  $-60^\circ$  bilden sich vermutlich zunächst die nicht isolierbaren Quasiphosphoniumsalze **7c** bzw. **7d**, die dann im Sinne einer Arbusow-Umlagerung unter Abspaltung von Methylchlorid in die Phosphonate **8c** bzw. **8d** übergehen. Wie wir fanden, verläuft diese irreversible Reaktion glatt und ohne Komplikationen schon unter sehr milden Bedingungen. Die Phosphonate **8c** und **8d** konnten durch Destillation i. Vak. und Umkristallisation rein erhalten werden. Ein Strukturbeweis für **8c** durch unabhängige Synthese ist weiter unten beschrieben.

**8c** und **8d** können nur aus **4c** bzw. **4d** und nicht aus den umgelagerten Produkten **5c** bzw. **5d** entstanden sein: setzte man **5d** direkt mit Trimethylphosphit in Methylchlorid bei  $0^\circ$  um, so fand keinerlei Reaktion statt. Ebenso wenig wurde beim Erwärmen mit Trimethylphosphit auf  $70^\circ$  **7d** auch nur spurenweise gebildet. Hier fand Umsetzung im Sinne einer Perkow-Reaktion zu dem Enolphosphat **9** statt. Die Umkehrung der Gleichung (a), also Reaktion **5d**  $\rightarrow$  **4d** ist hiermit auszuschließen.

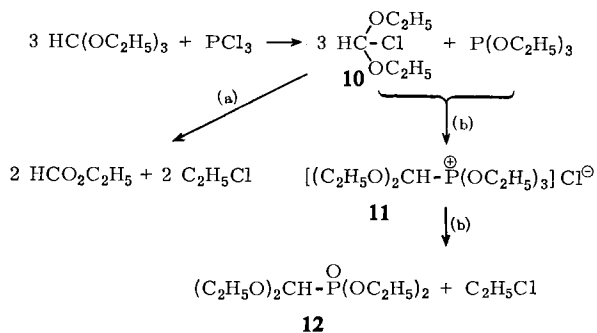


<sup>8)</sup> H. Meerwein und H. Sönke, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2375 (1931).

Als Nebenprodukt der Reaktion von **4c** bzw. **4d** mit Phosphit entstanden stets geringe Mengen an **5c** bzw. **5d**. Die Menge an **5d** nahm wie erwartet zu, wenn das Additionsprodukt von Chlor an **3b** vor Zusatz des Phosphits längere Zeit (z. B. 30 Min.) bei 20° gehalten wurde; gleichzeitig nahm die Menge an Phosphonat **8d** ab (siehe Versuchsteil).

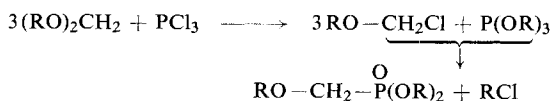
Analog konnte dann auch das unsubstituierte Ketenacetal **3a** umgesetzt werden. Hier entstanden ganz entsprechend bei Reaktion mit HCl bzw. Chlor die Halogen-derivate **4a** bzw. **4b**<sup>9)</sup>, die bei Umsetzung mit Phosphit in **8a** bzw. **8b** übergehen.

Diese glatt und unter sehr milden Bedingungen verlaufende Reaktion mit Phosphit ermöglichte es schließlich, auch das intermediäre Auftreten des unsubstituierten Chlordiäthoxymethans (**10**) selbst nachzuweisen: durch Zutropfen von 1 Mol Phosphortrichlorid zu 3 Mol Orthoameisensäureester bei 0° und Destillation des Reaktionsgemisches i. Vak. erhielten wir zu 81% Diäthoxymethanphosphonsäure-diäthylester (**12**) (bezogen auf Phosphortrichlorid). Bei dieser Reaktion entsteht vermutlich aus PCl<sub>3</sub> und Orthoameisensäureester Chlordialkoxymethan **10** und Triäthylphosphit. Das äußerst unbeständige **10** zerfällt z. T. analog der Gl. (a) in Äthylchlorid und Äthylformiat und reagiert andererseits mit dem zunächst entstandenen Phosphit unter primärer Bildung des Quasiphosphoniumsalzes **11**. Aus **11** entsteht dann — wie erwartet — unter Abspaltung von Äthylchlorid das Phosphonat **12**<sup>10)</sup>. Die Annahme, daß diese Reaktion in der angegebenen Weise über das Halogendialkoxymethan **10** verläuft wird noch dadurch gestützt, daß bei Umsetzung von 1 Mol PCl<sub>3</sub> mit einer Mischung von 3 Mol Orthoameisensäureester und 2 Mol Triäthylphosphit die Aus-

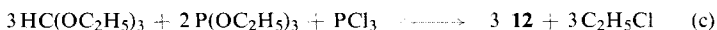


<sup>9)</sup> Beim Einleiten von HCl oder Chlor in eine Lösung von **3a** in Methylenchlorid bei tiefer Temperatur tritt sofort unter deutlicher Erwärmung Polymerisation des Ketenacetals ein. Lösungen von **4a** bzw. **4b** erhält man nur durch Zusatz von **3a** zur gut gekühlten Lösung von HCl oder Cl<sub>2</sub> in Methylenchlorid.

<sup>10)</sup> Phosphortrichlorid reagiert, wie *J. H. Brown* (Amer. Pat. 2500022 (1950), *C. 1951* I, 253) bzw. *N. Kreuzkamp* und *E. M. Geuser* (Arch. Pharmaz. **295**, 188 (1962)) fanden, beim Erwärmen mit Acetalen in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren in ähnlicher Weise: primär entsteht der entsprechende  $\alpha$ -Halogenäther und Phosphit, das dann im Sinne einer Arbusow-Reaktion zu Alkoxymethanphosphonat und Alkylchlorid reagiert:

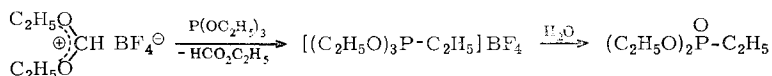


beute an **12**, bezogen auf Orthoameisensäureester, auf 89% steigt: während bei der Reaktion entsprechend Gl. (b) (ohne Zusatz von Triäthylphosphit) nur eines der 3 Mol **10** mit Phosphit reagieren kann und die beiden anderen in Äthylchlorid und Ameisensäureäthylester zerfallen, wird entsprechend der summarischen Gleichung (c) der gesamte Orthoester bzw. (**10**) für die Synthese genutzt<sup>11)</sup>.



Durch einen Kontrollversuch konnte hierbei gezeigt werden, daß eine unmittelbare Reaktion von Orthoameisensäureester und Triäthylphosphit nicht stattfindet, auch nicht beim Erwärmen oder in Gegenwart von katalytischen Mengen  $\text{PCl}_3$  oder Toluolsulfonsäure<sup>12)</sup>.

Wie *Dimroth* und *Nürrenbach*<sup>13)</sup> fanden, reagieren die aus Orthoameisensäureester und Bortrifluorid zugänglichen Carboxonium-Verbindungen vom Typ des Diäthoxymethylum-tetrafluorborats mit Trialkylphosphit ausschließlich unter Alkylierung — nach Hydrolyse wird nur Äthanphosphonsäure-diäthylester erhalten — und nicht wie das Chlordiäthoxymethan (**10**) unter Übertragung des Diäthoxymethylrestes.



Schließlich konnten mittels der durch Gleichung (b) bzw. (c) beschriebenen Reaktion auch die oben beschriebenen Phosphonate **8a** und **8c** auf unabhängigem Wege synthetisiert werden: durch Umsetzung der Orthoester **6a** bzw. **6c** mit Trimethylphosphit und  $\text{PCl}_3$  jeweils im Molverhältnis 3 : 2 : 1 entstanden über die nicht isolierten Zwischenstufen **4a** bzw. **4c** die Phosphonate **8a** bzw. **8c**, die in ihren Eigenschaften völlig mit den aus den jeweiligen Ketenacetalen erhaltenen Produkten übereinstimmen. Daneben entstanden wiederum wechselnde Mengen der betreffenden Essigsäure- $[\beta\text{-chlor-äthylester}]$  **5**.

Herrn Prof. Dr. *A. Rieche* danken wir sehr für die Förderung dieser Untersuchung. Den Herren Dr. *Schwarz* und Dr. *Gründemann* danken wir für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren.

<sup>11)</sup> Über die Reaktion von Orthoameisensäureester und Phosphortrichlorid ist bereits vor längerer Zeit berichtet worden. *M. Arnold* (*Liebigs Ann. Chem.* **240**, 194 (1887)) konnte aus dem Reaktionsgemisch jedoch nur Äthylchlorid, Äthylformiat und Triäthylphosphit, nicht aber **12** isolieren.

<sup>12)</sup> Nach *A. J. Razumow* und *V. V. Moskwa* (*J. allg. Chem. (russ.)* **34**, (96) 3125 (1964)) reagiert Orthoameisensäureester mit Diäthylphosphit beim Erwärmen unter Abspaltung von Äthanol in 25proz. Ausbeute zu **12**.

<sup>13)</sup> *K. Dimroth* und *A. Nürrenbach*, *Angew. Chem.* **70**, 26 (1958); *Chem. Ber.* **93**, 1649 (1960).

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord NaCl 137 als Film bzw. in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung, die NMR-Spektren mit einem Varian Spektrographen A-60 A in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$  unter Zusatz von Tetramethylsilan aufgenommen.

**2-Methoxy-2-trichlormethyl-1.3-dioxolan (6d)**: In eine Lösung aus 8.5 g (55 mMol) **3b**<sup>6)</sup> in 25 ccm absol. Methylenchlorid leitet man langsam unter Rühren bei  $-60^\circ$  Innentemperatur mittels eines trockenen Stickstoffstroms 3.9 g (55 mMol) *Chlor*. Anschließend tropft man bei  $-60^\circ$  eine Mischung aus 1.92 g (60 mMol) absol. *Methanol*, 6.06 g (60 mMol) *Triäthylamin* und 10 ccm absol. Petroläther langsam hinzu. Nach 1 Stde. (Raumtemperatur) saugt man vom Triäthylaminhydrochlorid ab (6.5 g, 86%), wäscht das Filtrat mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Benzin um. Ausb. 10.2 g (84%), Schmp.  $76-77^\circ$  (Lit.<sup>14)</sup>:  $77-78^\circ$ .

**2-Methoxy-2-dichlormethyl-1.3-dioxolan (6c)**: Wie vorstehend aus 4.65 g (30 mMol) **3b**, 6.4 ccm 4.7 n (30 mMol) äther. *HCl*, 1.05 g (33 mMol) absol. *Methanol* und 3.34 g (33 mMol) *Triäthylamin* in insgesamt 30 ccm absol. Methylenchlorid. Nach Destillation i. Vak. erhält man 4.62 g (82%) **6c**, Sdp.<sub>12</sub>  $104-105^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4716 (Lit.<sup>6)</sup>; Sdp.<sub>1.7</sub>  $69-70^\circ$ ,  $n_D^{18}$  1.4700.

### 2-Dimethylphosphono-2-dichlormethyl-1.3-dioxolan (8c)

a) *Aus 4c*: Zu 7.75 g (50 mMol) **3b** in 25 ccm absol. Methylenchlorid tropft man langsam unter Rühren bei  $-60^\circ$  Innentemperatur erst 15.7 ccm 3.18 n (50 mMol) äther. *HCl* und dann 6.8 g (55 mMol) *Trimethylphosphit*. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur erhält man durch Fraktionieren neben einer geringen Menge Dichloressigsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] (Sdp.<sub>10</sub>  $90-100^\circ$ ) 8.07 g (61%) **8c**, Sdp.<sub>0.02</sub>  $110^\circ$ , Schmp.  $46^\circ$  (aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther). IR: 1260/cm ( $\text{P}=\text{O}$ ). NMR:  $\tau = 4.01$  ( $-\text{CHCl}_2$ ), 5.68 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) sowie 6.01 und 6.19 ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) im Verhältnis 1 : 4 : 6.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}$  (265.0) Ber. Cl 26.76 P 11.71 Gef. Cl 26.85 P 11.37

b) *Aus 6c*: Unter Rühren und Eiskühlung tropft man 0.94 g (6.87 mMol) *Phosphortrichlorid* zu einem Gemisch aus 3.9 g (20.8 mMol) **2-Methoxy-2-dichlormethyl-1.3-dioxolan (6c)**, 1.69 g (13.6 mMol) *Trimethylphosphit* und einer Spur wasserfr. *Zinkchlorid*; die Innentemperatur wird zwischen  $0$  und  $+2^\circ$  gehalten. Nach 15 Min. Rühren bei  $0^\circ$  wird destilliert. Neben einer geringen Menge Dichloressigsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] erhält man 2.58 g (47%) **8c**, Sdp.<sub>14</sub>  $170-174^\circ$ , Schmp.  $44-46^\circ$ .

**2-Dimethylphosphono-2-trichlormethyl-1.3-dioxolan (8d)**: Wie vorstehend unter a) aus 5.32 g (31.4 mMol) **3b**, 2.23 g (31.4 mMol) *Chlor* und 4.1 g (33 mMol) *Trimethylphosphit* in 25 ccm absol. Methylenchlorid. Ausb. 3.33 g (35%), Sdp.<sub>12</sub>  $190^\circ$ , Schmp.  $117^\circ$  (Benzin). IR: 1270/cm ( $\text{P}=\text{O}$ ). NMR:  $\tau = 5.58$  ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) sowie 6.0 und 6.18 ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) im Verhältnis 4 : 6.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{O}_5\text{P}$  (299.5) Ber. Cl 35.52 P 10.33 Gef. Cl 35.55 P 10.40

Als Vorlauf erhält man Trichloressigsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester], Sdp.<sub>10</sub>  $98-100^\circ$ .

Läßt man die aus **3b** und *Chlor* erhaltene Lösung von **4d** bei Raumtemperatur 30 Min. stehen und setzt dann wie oben mit *Trimethylphosphit* um, so beträgt die Ausbeute an **8d** nur noch 11%.

<sup>14)</sup> H. Meerwein und G. Hinz, Liebigs Ann. Chem. **484**, 2 (1930).

*Dimethyl-[2,2-dichlor-1-( $\beta$ -chlor-äthoxy)-vinyl]-phosphat (9)*: Zu 6.70 g (0.0296 Mol) *Trichloressigsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester]* (**5d**) tropft man bei 70–80° 4.0 g (32.3 mMol) *Trimethylphosphit*, erwärmt 30 Min. auf 100°, kühlt ab, versetzt mit Äther, schüttelt zweimal mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, trockenet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und fraktioniert. Ausb. 3.13 g (35%) **9**, Sdp.<sub>0.02</sub> 105°,  $n_D^{25}$  1.4735. IR: 1300 (P=O), 1690/cm (C=O). NMR: 2 Multiplets bei  $\tau = 5.67$  und 6.26 (für Cl—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—,  $J$  in beiden Fällen 6 Hz) sowie  $\tau = 6.03$  und 6.22 (CH<sub>3</sub>O—) im Verhältnis 4 : 6.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P (299.5) Ber. P 10.33 Gef. P 10.25

*2-Dimethylphosphono-2-methyl-1,3-dioxolan (8a)*

a) *Aus 4a*: Zu 5.95 ccm 4.74  $n$  (28.2 mMol) äther. *HCl* tropft man unter Rühren bei –60° Innentemperatur erst 2.43 g (28.2 mMol) **3a** in 10 ccm absol. Äther und dann 3.72 g (30 mMol) *Trimethylphosphit* in 5 ccm absol. Äther. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur liefert die Vak.-Destillation neben wenig Essigsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester] 1.96 g (38%) **8a**. Sdp.<sub>12</sub> 117°,  $n_D^{23}$  1.4406. IR: 1260/cm (P=O). NMR:  $\tau = 5.92$  (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Multiplet,  $J = 4$  Hz), 6.17, und 6.13 (CH<sub>3</sub>O—) sowie ein Dublett bei  $\tau = 8.51$  und 7.68 (CH<sub>3</sub>—) im Verhältnis 4 : 6 : 3.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>P (196.1) Ber. C 36.73 H 6.68 P 15.81 Gef. C 37.07 H 6.83 P 15.88

b) *Aus 6a*: 3.4 g (29 mMol) *2-Methoxy-2-methyl-1,3-dioxolan (6a)*, 2.4 g (19.5 mMol) *Trimethylphosphit*, 1.3 g (9.5 mMol) *Phosphortrichlorid* und eine Spur wasserfr. *Zinkchlorid* werden wie bei **8c** umgesetzt. Fraktionierung liefert neben wenig Essigsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester] 2.75 g (48%) **8a**. Sdp.<sub>12</sub> 117°,  $n_D^{23}$  1.4406.

*2-Dimethylphosphono-2-chlormethyl-1,3-dioxolan (8b)*: Zu einer Lösung von 1.77 g (25 mMol) *Chlor* in 20 ccm absol. Methylenchlorid tropft man langsam unter Rühren bei –60° erst 2.15 g (25 mMol) **3a** in 10 ccm absol. Äther und dann 3.72 g (30 mMol) *Trimethylphosphit* in 5 ccm absol. Methylenchlorid. Nach Stehenlassen bei Raumtemperatur wird i. Vak. fraktioniert. Man erhält neben wenig Chloressigsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester] 2.06 g (36%) **8b**, Sdp.<sub>10</sub> 153–154°,  $n_D^{23}$  1.4608. IR: 1260/cm (P=O). NMR:  $\tau = 5.82$  (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— nicht aufgespalten), 6.13 und 6.30 (CH<sub>3</sub>O—) sowie 6.29 (—CH<sub>2</sub>Cl) im Verhältnis 4 : 6 : 2.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ClO<sub>5</sub>P (230.6) Ber. P 13.46 Gef. P 12.95

*Diäthoxymethanphosphonsäure-diäthylester (12)*

a) *Ohne Zusatz von Triäthylphosphit*: Zu 29.6 g (0.20 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und einer Spur wasserfr. *Zinkchlorid* tropft man unter Eiskühlung bei 0 bis +2° Innentemperatur unter Rühren 9.10 g (66.4 mMol) *Phosphortrichlorid*. Die Reaktionsmischung bleibt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Destillation ergibt neben einem Äthylchlorid und Äthylformiat enthaltenden Vorlauf 12.9 g (81%, bez. auf PCl<sub>3</sub>) **12**, Sdp.<sub>14</sub> 133–134°,  $n_D^{20}$  1.4255. IR: 1260/cm (P=O). NMR: zwei Triplets bei  $\tau = 8.78$  und 8.68 (CH<sub>3</sub>—,  $J = 7$  Hz) und zwei Multiplets bei 6.27 und 5.90 (—CH<sub>2</sub>—,  $J = 7$  Hz) sowie ein Dublett bei 5.43 und 5.35 (>CH—) im Verhältnis 12 : 8 : 1.

C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>P (240.2) Ber. C 44.99 H 8.81 P 12.90 Gef. C 44.79 H 8.68 P 12.70

b) *Mit Zusatz von Triäthylphosphit*: Eine Mischung aus 14.8 g (0.1 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester*, 11.0 g (66 mMol) *Triäthylphosphit* und 50 mg wasserfr. *Zinkchlorid* versetzt man wie vorstehend mit 4.55 g (33 mMol) *Phosphortrichlorid*. Nach 20 Min. Nachrühren bei 0° wird destilliert. Man erhält 21 g (89%, bez. auf Orthoameisensäureester) **12**, Sdp.<sub>14</sub> 132–134°,  $n_D^{19}$  1.4261.

[499/67]