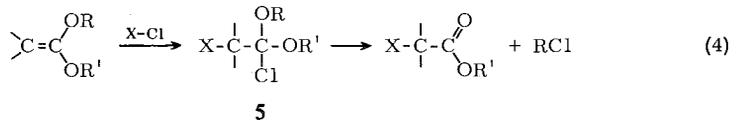


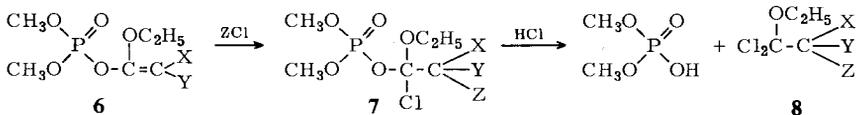
Für diese Reaktionen wird bisher ein synchroner Ablauf entsprechend Gl. (1) oder nach primärer C-Protonierung zu **2** ein direkter nucleophiler Angriff des Anions am Phosphoratom angenommen (Gl. (2))^{2,5)}.

Betrachtet man α -Alkoxy-enolphosphate **1** jedoch als Ketenacylale, so ist das Ergebnis der Reaktion mit HCl insofern überraschend, als Ketenacetale XCl glatt addieren, wobei primär Orthoesterchloride (**5**) entstehen^{6,7)} (**5**, X = H).



Die Reaktion von **1** mit HCl sollte dann sinngemäß zu einem 4-analogen Orthoderivat und nicht zu **3c** und Malonester führen. Wir haben deshalb die Reaktion einiger α -Alkoxy-enolphosphate mit HCl bzw. mit Chlor näher untersucht.

Leitete man in eine Lösung von Phosphorsäure-dimethylester-[2.2-dichlor-1-äthoxy-vinylester] (**6a**) in CCl₄ überschüssigen Chlorwasserstoff, so konnte jedoch das 1.2.2-Trichlor-1-äthoxy-äthylphosphat **7a** nicht in Substanz isoliert werden. Statt dessen wurde überraschenderweise Dimethylphosphat und in 86proz. Ausbeute 1.1.2.2-Tetrachlor-diäthyläther (**8a**) erhalten, der laut Gaschromatogramm auch 3%



	a	b	c	d	e
X	Cl	Cl	H	H	Cl
Y	Cl	Cl	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅
Z	H	Cl	H	Cl	Cl

Dichloressigsäure-äthylester (**11a**) enthält. Die Bildung des Tetrachloräthers **8a** ist nur so erklärbar, daß tatsächlich primär ein 4-analoges Orthoderivat **7a** entsteht, das dann mit HCl wie formuliert sofort weiterreagiert. Auch bei der Umsetzung von **6a** mit molaren Mengen HCl konnte **7a** nicht isoliert werden. In ganz analoger Weise reagierten die α -Alkoxy-enolphosphate **6** mit Chlor: aus **6a** und Cl₂ erhielten wir zu 77% das 1.2.2.2-Tetrachlor-1-äthoxy-äthylphosphat **7b**⁸⁾.

7b ist überraschend stabil: während 2-Chlor-2-trichlormethyl-dioxolane als einzige bisher bekannte Alkylderivate der Konfiguration **5** nur bei tiefer Temperatur als

⁵⁾ F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews **61**, 607 (1961); V. M. Clark, D. W. Hutchinson, A. J. Kirby und S. G. Warren, Angew. Chem. **76**, 709 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 678 (1964).

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

⁷⁾ H. Groß, J. Freiberg und B. Costisella, Chem. Ber. **101**, 1250 (1968).

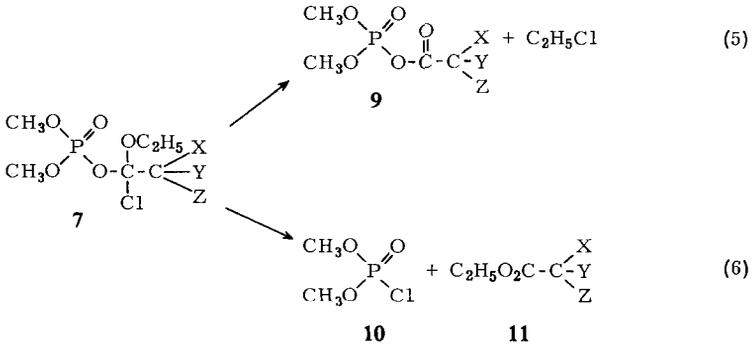
⁸⁾ Die Darstellung von Phosphorsäure-äthylester-[1.2.2.2-tetrachlor-1-methoxy-äthylester] durch Addition von Chlor an das entsprechende Enolphosphat beschreibt bereits H. Wilms, Dtsch. Bund.-Pat. 924385, C. A. **52**, 16197 (1958). Über Addition von Chlor an α -Alkoxy-enolphosphate wurde auch von Y. Nishizawa, Bull. agric. chem. Soc. Japan **25**, 229 (1961), berichtet, ohne daß dort irgendwelche Verbindungen charakterisiert wurden.

relativ kurzlebige Zwischenprodukte nachgewiesen werden konnten⁷⁾, kann **7b** ohne Zersetzung im Vakuum destilliert werden. Bei Addition von Chlor verhalten sich α -Alkoxy-enolphosphate demnach ebenfalls ganz analog den Ketenacetalen.

Mit HCl konnte das Tetrachlorphosphat **7b** ähnlich wie **7a** gespalten werden: neben Dimethylphosphat entstand in 72proz. Ausbeute der Pentachlordiäthyläther **8b**.

Die Reaktion der von der Malonsäure bzw. Chlormalonsäure abgeleiteten α -Äthoxy-enolphosphate **6c** bzw. **6e** mit Chlor führte primär zu den erwarteten Additionsprodukten **7d** bzw. **7e**, von denen sich jedoch nur **7e** als destillierbar erwies. Beim Versuch der Destillation von **7d** wurde in 74proz. Ausbeute α -Chlormalonsäure-diäthylester (**11d**) neben polymeren Phosphorverbindungen⁹⁾ erhalten.

Diese Spaltungsreaktion ist insofern nicht überraschend, als sich Alkylderivate vom Typ **5** spontan unter Abspaltung von RCl zersetzen (Gl. (4))^{10,11)}. Ist R ein Acyl- und R' ein Alkylrest, so wird bevorzugt R als Acylchlorid abgespalten¹⁰⁾. Tetrachloralkoxyphosphate **7** sollten bei analogem Zerfall entweder nach Gl. (5) Äthylchlorid und Acylphosphat **9** oder nach Gl. (6) Dimethylchlorophosphat (**10**) und Carbonsäureester **11** geben. Wie erwähnt, zerfällt **7d** schon bei einfachem Erwärmen nach Gl. (6).



	a	b	c	d	e
X	Cl	Cl	H	H	Cl
Y	Cl	Cl	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅
Z	H	Cl	H	Cl	Cl

Für die Spaltung von **7e** ist Zusatz eines Lewis-Katalysators erforderlich: Erwärmte man **7e** mit einer Spur ZnCl₂, so entstanden nach Gl. (6) Dichlormalonester (**11e**) und wiederum polymere Phosphorverbindungen⁹⁾.

Die gleiche Reaktion wurde beim Erwärmen des stabilen **7b** mit einer Spur ZnCl₂ beobachtet: Neben geringen Mengen Methyl- und Äthylchlorid entstand zunächst

⁹⁾ Dimethylchlorophosphat ist unter diesen Bedingungen nicht beständig.

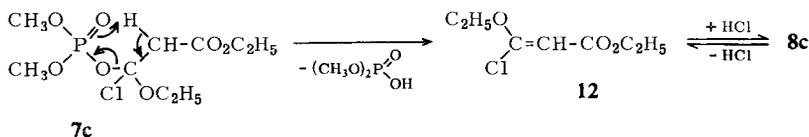
¹⁰⁾ H. Crompton und P. L. Vanderstichele, J. chem. Soc. [London] **117**, 691 (1920).

¹¹⁾ S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 548 (1964).

ein Gemisch von Dimethylchlorophosphat (**10**) und **11b**, aus dem sich nach Schütteln mit Hydrogencarbonatlösung **11b** in 60proz. Ausbeute gewinnen ließ¹²⁾.

Umsetzung von **7e** mit HCl in CCl₄ führte wie bei **7b** unter Freisetzung von Dimethylphosphat zu dem bisher unbekanntem Tetrachloräther **8e**.

Schließlich wurde die von *Cramer* beschriebene Umsetzung von **1** mit HCl mit dem analogen **6c**, allerdings in CCl₄, wiederholt. Ebenso wie bei der Umsetzung von **6a** war auch hier das Primärprodukt **7c** nicht isolierbar: mit überschüssigem HCl wurde **7c** in **8c** und Dimethylphosphat gespalten. Das rohe Reaktionsgemisch enthält nach Abtrennung des Dimethylphosphats nach Ausweis des NMR-Spektrums neben **8c** und Malonester auch den Chlorvinyläther **12**, der sowohl aus **8c** durch HCl-Eliminierung oder aus **7c** durch eine Umwandlung im Sinne der eingezeichneten Pfeile entstanden sein kann:



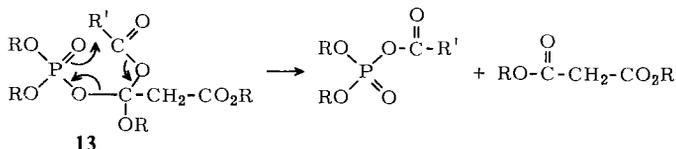
Bei der Destillation im Vakuum reicherte sich **12** auf Kosten von **8c** unter HCl-Eliminierung an. **8c** konnte destillativ nicht in analysenreiner Form gewonnen werden; durch Addition von HCl an **12** wurde jedoch **8c** vollständig zurückgebildet; sein NMR-Spektrum zeigte ausschließlich die zu erwartenden Signale.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Reaktion des Enolphosphats **6c** mit HCl nicht im Sinne der Gl. (1) oder (2) unter nucleophilem Angriff des Anions auf das Phosphoratom zu Dialkylchlorophosphat und Malonester, sondern primär zu dem 4-analogen Orthoderivat **7c** führt. Das von *Cramer* beobachtete Auftreten von Diäthylchlorophosphat kann insofern eine andere Deutung erfahren, als freie Säuren mit α,α -Dichlor-äthern unter Bildung der entsprechenden Säurechloride und der dem Dichloräther entsprechenden Carbonylverbindung reagieren¹³⁾. Vermutlich entstand bei der Reaktion von **1** mit HCl ebenfalls primär Diäthylphosphat und **8c**, die dann zu **3c** und Malonester weiterreagierten, während in unserem Fall das sich aus der CCl₄-Phase ausscheidende Dimethylphosphat dem weiteren Angriff des Dichloräthers **8c** entzogen wurde.

Die Frage, ob Acidolysen von α -Alkoxy-enolphosphaten vielleicht immer über **2** bzw. **4** entsprechend Gl. (3) verlaufen, kann auf Grund des vorliegenden Materials nicht entschieden werden. Gesichert ist dieser Reaktionsverlauf durch die Isolierung des Dimethylphosphats und der α,α -Dichlor-äther **8** nur für den Fall der Umsetzung mit HCl. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß Acidolysen von Enolphosphaten, z. B. mit Carbonsäuren (R'CO₂H) primär stets zu Orthoderivaten vom Typ **13** (analog **4**)

¹²⁾ Methylchlorid entsteht unter den Reaktionsbedingungen durch Zersetzung von **10**. Das Auftreten von Äthylchlorid ist vermutlich auf einen geringen Anteil der Spaltungsreaktion entsprechend Gl. (5) zurückzuführen; **9b** konnte jedoch nicht isoliert werden. Auch das Auftreten der geringen Mengen **11a** bei der Reaktion von **6a** mit HCl deutet auf eine teilweise Spaltung im Sinne der Gl. (6).

¹³⁾ L. Helsinga, G. J. Katerberg und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 969 (1957); A. Rieche und H. Groß, Chem. Ber. **92**, 83 (1959).



führen; eine einfache Umlagerung im Sinne der eingezeichneten Pfeile führt unter Abspaltung von Malonester zum Acylphosphat¹⁴⁾. Die Tatsache, daß die analogen Verbindungen vom Typ **7** relativ stabil sind, fände insofern eine plausible Erklärung, da hier eine bei **13** angegebene synchrone Elektronenverschiebung nicht möglich ist.

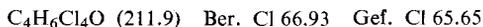
Herrn Dr. E. Gründemann danken wir sehr für die Aufnahmen der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät Giede GCHF 18/2 unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 1-m-Säule, 10% Silikongummi auf Kieselgur, Verdampfungs- und Säulentemperatur 130 bzw. 20°, 100 ccm Wasserstoff pro Min. als Trägergas. Methylchlorid, Äthylchlorid und **11** wurden mittels authent. Proben identifiziert.

Die NMR-Spektren in CCl₄ wurden mit einem Varian-Spektrographen A-60 A unter Zusatz von Tetramethylsilan aufgenommen.

1.1.2.2-Tetrachlor-diäthyläther (8a): In eine Mischung aus 5.3 g (0.02 Mol) *Phosphorsäure-dimethylester*-[*2,2-dichlor-1-äthoxy-vinylester*] (**6a**)¹⁵⁾ und 5 ccm CCl₄ leitet man bei 20–30° bis zum Absinken der Innentemp. und Auftreten zweier Schichten einen trockenen HCl-Strom. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüss. Chlorwasserstoffs i. Vak. erhält man durch Destillation 3.54 g (86%) **8a**, Sdp.₁₀ 69–70°, n_D^{23} 1.4770. Das Rohprodukt enthält laut Gaschromatogramm 3% *Dichloressigsäure-äthylester (11a)*.



NMR: s τ 4.02 (–CHCl₂), Quadruplett 5.82 (–CH₂–, $J = 7$ Hz), t 8.64 (–CH₃, $J = 7$ Hz) im Verhältnis 1 : 2 : 3.

Der Rückstand ergibt 2.92 g (83%) *Dimethylphosphat*, Sdp._{0.02} 104–105°, n_D^{21} 1.4095.

NMR: s τ –2.73 (P–OH), d 6.29 (CH₃O, $J = 11$ Hz) im Verhältnis 1 : 6.

Umsetzung von 6a mit molaren Mengen HCl: 2.65 g (0.01 Mol) **6a** und 2.38 ccm (0.01 Mol) 4.2 *n* äther. HCl-Lösung werden über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen und anschließend destilliert. Sdp._{0.02} 75–93°, n_D^{23} 1.4451 (**6a**: n_D^{23} 1.4625, *Dimethylphosphat*: n_D^{23} 1.4095). Im NMR-Spektrum des Destillats zeigen sich neben den Signalen von unverändertem **6a** (Hauptmenge) (Quadruplett τ 5.90 (–CH₂–, $J = 7$ Hz), d 6.14 (CH₃O, $J = 11$ Hz) und t 8.66 (–CH₃, $J = 7$ Hz)) und denen von *Dimethylphosphat* die von **8a**: s τ 4.01 (–CHCl₂). Daneben erscheint bei τ 3.51 ein Signal, das vermutlich der CHCl₂-Gruppe von **7a** gehört.

1.1.2.2.2-Pentachlor-diäthyläther (8b): Analog **8a** aus 3.36 g (0.01 Mol) rohem **7b** (s. unten), jedoch 1 Stde. Reaktionszeit bei 60–65°. Fraktionieren ergibt Sdp.₂₄ 101–102° (Lit.¹⁶⁾: Sdp. 190–210° unter Zers.), n_D^{25} 1.4895, Ausb. 1.77 g (72%). Das Rohprodukt enthält laut Gaschromatogramm 12% *Trichloressigsäure-äthylester (11b)*.

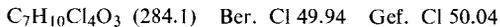
NMR: Quadruplett τ 5.77 (–CH₂–, $J = 7$ Hz), t 8.58 (–CH₃, $J = 7$ Hz) im Verhältnis 2 : 3.

¹⁴⁾ Analoge Zwischenprodukte wären auch für die Reaktion der Enolphosphate mit Dialkylphosphat zu formulieren.

¹⁵⁾ M. S. Kharash und I. S. Bengelsdorf, J. org. Chemistry **20**, 1356 (1955).

¹⁶⁾ J. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 445 (1878).

1.1.2.2-Tetrachlor-2-äthoxycarbonyl-diäthyläther (8e): Analog **8a** aus 7.47 g **7e**, jedoch Trennung beider Phasen und Filtration der CCl_4 -Phase über neutrales Al_2O_3 vor der Destillation. Ausb. 5.1 g (90%), Sdp._{0.02} 69–70° (Sdp.₉ 127° unter geringer Zers.), n_D^{23} 1.4741. Das Rohprodukt enthält laut Gaschromatogramm 8% *Dichlormalonsäure-diäthylester (11e)*.



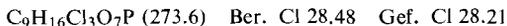
NMR: 2 überlagerte Quadrupletts (6 Peaks) bei τ 5.73 und 5.89 ($-\text{CH}_2-$, $J = 7$ Hz), t 8.65 ($-\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz) im Verhältnis 4 : 6.

Phosphorsäure-dimethylester-[1.2.2.2-tetrachlor-1-äthoxy-äthylester] (7b): In eine Mischung von 2.65 g (0.01 Mol) **6a** und 3 ccm absol. CCl_4 leitet man unter Eiskühlung bis zur auftretenden Gelbfärbung einen trockenen Chlor-Strom. Nach Abtreiben des Lösungsmittels und überschüss. Chlors i. Vak. erhält man durch Destillation unter geringer Zers. 2.6 g (77%) **7b**. Sdp._{0.02} 98–99°, n_D^{24} 1.4638. Die Verbindung konnte nicht in analysenreiner Form erhalten werden.

NMR: 2 Quadrupletts bei τ 5.67 u. 5.74 ($-\text{CH}_2-$, $J = 7$ Hz), 2 d 6.05 u. 6.15 (P–OCH₃, Aufspaltung durch Phosphor und Auftreten eines Asymmetriezentrums; $J = 1.3$ Hz), t 8.63 ($-\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz) im Verhältnis 2 : 6 : 3.

Umsetzung von Phosphorsäure-dimethylester-[1-äthoxy-2-äthoxycarbonyl-vinylester] (6c)²⁾ mit Chlor: Man setzt wie vorstehend 5.36 g (0.02 Mol) **6c** mit Chlor um. Beim Versuch der Destillation im Feinvakuum trat teilweise Abspaltung von *Chlormalonsäure-diäthylester (11d)* auf. Nach dreimaliger Destillation, zuletzt i. Wasserstrahlvak., und Schütteln der 1. Fraktion mit NaHCO_3 -Lösung konnten 2.86 g (74%) **11d**, Sdp.₁₉ 125–128°, isoliert werden. Der dickflüssige Rückstand ist bei 10⁻² Torr zwischen 110–130° destillierbar.

Phosphorsäure-dimethylester-[1.2.2-trichlor-1-äthoxy-2-äthoxycarbonyl-äthylester] (7e): Wie vorstehend aus 6.05 g (0.02 Mol) *Phosphorsäure-dimethylester-[2-chlor-1-äthoxy-2-äthoxycarbonyl-vinylester] (6e)¹⁷⁾* und Chlor. Ausb. 6.27 g (84%), Sdp._{0.02} 114–116° (unter geringer Zers.), n_D^{24} 1.4556.



NMR: 2 Quadrupletts bei τ 5.50 und 5.92 ($-\text{CH}_2-$, $J = 7$ Hz, am asymmetrischen C-Atom), 2 d 6.10 und 6.20 (P–OCH₃, Aufspaltung durch Phosphor und Auftreten eines Asymmetriezentrums, $J = 2$ Hz), 2 t 8.14 und 8.18 ($-\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz) im Verhältnis 4 : 6 : 6.

Spaltung von 7b in Gegenwart von ZnCl₂: Beim Erwärmen von 6.23 g (0.0186 Mol) **7b** in Gegenwart einer Spur ZnCl_2 tritt bei 110° unter Selbsterwärmung auf 120° stürmische Gasentwicklung auf. In einer gekühlten Vorlage werden 0.15 g eines Gemisches aus CH_3Cl und wenig $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ aufgefangen. Nach Abklingen der Reaktion wird 10 Min. bei 120° gehalten und dann i. Vak. destilliert: Sdp.₁₅ 70–90°. Das Destillat wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung geschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nochmalige Destillation ergibt 2.13 g (60%) *Trichloressigsäure-äthylester (11b)*, Sdp.₁₀ 54–55°, n_D^{23} 1.4536 (Lit.¹⁸⁾: Sdp.₁₃ 58–59°, n_D^{20} 1.4505).

Spaltung von 7e in Gegenwart von ZnCl₂: Wie vorstehend werden aus 4.20 g (0.0113 Mol) **7e** 2.46 g (77%) *Dichlormalonsäure-diäthylester (11e)* gewonnen, Sdp.₁₀ 118–120°, n_D^{23} 1.4410 (Lit.¹⁹⁾: Sdp.₆ 110°, n_D^{25} 1.4450).

¹⁷⁾ **6e**, dargestellt nach Y. Nishizawa⁸⁾; unser Produkt zeigte aber Sdp._{0.02} 108–110°, n_D^{24} 1.4620; Lit.⁸⁾: n_D^{21} 1.4381, Sdp._{0.4} 135–138°. — NMR: Multiplett bei τ 5.50–5.98 (CH_2-CH_3 , $J = 7$ Hz); Dublett bei τ 6.03 u. 6.22, 2 Triplets bei τ 8.63 (CH_2-CH_3 (Ester), $J = 7$ Hz) und τ 8.70 (CH_2-CH_3 -Äther-Aufspaltung *cis-trans*, $J = 7$ Hz).

¹⁸⁾ M. H. Palomaa, E. J. Salmi und R. Korte, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 797 (1939).

¹⁹⁾ A. K. Macbeth, J. chem. Soc. [London] **121**, 1116 (1922).

Umsetzung von 6c mit HCl: In eine Lösung von 5.36 g (0.02 Mol) **6c** in 5 ccm absol. CCl_4 leitet man bei 25° 15 Min. einen trockenen HCl -Strom. Nach Abziehen überschüss. Chlorwasserstoffs i. Vak. und Zugabe von 20 ccm absol. CCl_4 schüttelt man die CCl_4 -Phase mit etwas CaCl_2 und Al_2O_3 (neutral), filtriert, zieht i. Vak. das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand. Man erhält bei $\text{Sdp}_{0.04}$ $65-70^\circ$ 3.92 g eines Gemisches aus *Malonsäure-diäthylester* (**11c**), *1,1-Dichlor-2-äthoxycarbonyl-diäthyläther* (**8c**) und β -Chlor- β -äthoxy-acrylsäure-äthylester (**12**), n_D^{25} 1.4460.

Das NMR-Spektrum des i. Vak. von überschüss. Chlorwasserstoff befreiten undestillierten Rohproduktes zeigt folgendes Verteilungsverhältnis: 35% **12** ($=\text{CH}-\tau$ 4.81), 57% **8c** ($-\text{CH}_2-$ τ 6.62) und 8% **11c** ($-\text{CH}_2-$ τ 6.82; Vergrößerung des Peaks bei Zusatz von **11c**). Das NMR-Spektrum in Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs zeigt nur noch Spuren **12**.

Mehrmalige fraktionierte Destillation gab **12**, Sdp_{10} $107-108^\circ$. NMR: τ 4.85 ($=\text{CH}-$), 2 Quadrupletts 6.00 u. 6.03 ($-\text{CH}_2-$, $J = 7$ Hz), 2 t 8.65 u. 8.79 ($-\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz) im Verhältnis 1 : 4 : 6.

1,1-Dichlor-2-äthoxycarbonyl-diäthyläther (8c): Durch 10 min. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in **12**. Das NMR-Spektrum zeigt nur die Signale von **8c**: 2 Quadrupletts bei τ 5.90 und 5.97 ($-\text{OCH}_2-$ Äther und Ester, J je 7 Hz), s 6.63 ($\text{Cl}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$) und 2 t 8.68 u. 8.84 ($-\text{CH}_3$, J je 7 Hz) im Verhältnis 4 : 2 : 6.

[155/68]