

## Cyclische Ester und Thioester von Phospon-, Thiophospon- und Selenophosphonsäuren

Von

M. Wieber und H. U. Werther

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 23. Dezember 1967)

Difunktionelle Phosphor(V)halogenide des Typs  $\text{CH}_3\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{O}, \text{Se}$  werden in benzol. Lösung bei Anwesenheit von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor mit aliphatischen 1,2- und 1,3-Diolen sowie mit 1,2- und 1,3-Dithiolen umgesetzt. Es entstehen cyclische Ester und Thioester der Methanphospon-, Methanthiophospon- und Methanselenophosphonsäure.

$\text{CH}_3\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{O}, \text{Se}$ ) reacts with aliphatic 1,2- and 1,3-diols yielding cyclic esters of methanephosphonic, methanethiophosphonic and methaneselenophosphonic acid.

Da wir vor kurzem über die Synthese phosphorhaltiger Heterocyclen aus difunktionellen Phosphor(III)- und Phosphor(V)halogeniden mit aromatischen Diolen und Dithiolen berichten konnten<sup>1</sup>, lag es nahe, diese Arbeiten auch auf aliphatische Alkohole auszudehnen.

Bei Umsetzungen von Methylphosphordichlorid mit aromatischen Diolen zeigte die entstehende C—O—P-Ringbildung eine sehr geringe Stabilität<sup>1</sup>. Eine Fixierung des freien Elektronenpaares am Phosphor, d. h. ein Übergang zum vierbindigen Phosphorhalogenid als Ausgangsprodukt für die Reaktion mit Diolen führte jedoch zu definierten Produkten.

<sup>1</sup> M. Wieber und J. Otto, Chem. Ber. **100**, 974 (1967).

1. Darstellung von  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ <sup>2</sup>,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ <sup>3</sup>,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2$ <sup>4</sup>

Methyldichlorphosphin<sup>5</sup> wird in benzolischer Lösung durch Einleiten von Chlor zum  $\text{CH}_3\text{PCl}_4$  oxydiert, welches durch nachfolgende Umsetzung mit  $\text{SO}_2$  die destillativ leicht trennbaren Reaktionsprodukte  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$  ergibt (Ausbeute: 90% d. Th.).

Einfacher erhält man  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2$  durch Anlagerung von Schwefel oder Selen an Methyldichlorphosphin. Die Reaktion erfolgt in benzolischer Lösung; geringes Erwärmen (auf 60° C) und Anwesenheit katalytischer Mengen  $\text{AlCl}_3$  sind notwendig. Die Ausbeuten liegen hier bei ca. 65% bzw. 50% d. Th. Ein Versuch, Tellur an Methyldichlorphosphin anzulagern, schlug fehl.

## 2. Umsetzung mit aliphatischen Diolen und Dithiolen

Von einigen Ausnahmen abgesehen<sup>6, 7</sup>, fehlten bisher systematische Untersuchungen dieser Verbindungsklasse. Die vorstehend genannten Ausgangsprodukte werden mit Glykol, 1,2-Äthandithiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Propandithiol, 2,3-Butandiol und Pinakon zu den gewünschten fünf- und sechsgliedrigen Ringen umgesetzt. Die Reaktionen, die alle bei Anwesenheit einer zur Bindung der freiwerdenden Menge Chlorwasserstoff äquivalenten Menge Triäthylamin durchgeführt werden, verlaufen nach dem allgemeinen Schema. (Siehe Seite 1155.)

Lösungsmittel ist in allen Fällen Benzol, das eine Reaktionstemperatur von max. 80° C ermöglicht und oft das Endprodukt besser löst als das Diol.

Beim Aufarbeiten fallen die Reaktionsprodukte als Öle oder Kristalle an. Erstere lassen sich gut im Ölpumpenvakuum destillieren, die Kristalle in manchen Fällen sublimieren. Die Sublimation ist jedoch nicht zu empfehlen, da die thermische Belastbarkeit der Heterocyklen Unterschiede aufweist. So führen Versuche, 2-Oxo-2-methyl-1,3,2-dithiaphospholan (4) durch Sublimation zu reinigen, zur Zersetzung. In allen Fällen wird deshalb die Umkristallisation aus einer geringen Menge Benzol vorgezogen. Dabei kristallisieren die Verbindungen farblos aus. Die durch Destillation gereinigten Flüssigkeiten sind farblos, bis auf die schwach gelb gefärbten cyclischen Ester bzw. Thioester der Selenophosphonsäure. Die analyti-

<sup>2</sup> A. Michaelis, Ann. Chem. **181**, 265 (1876).

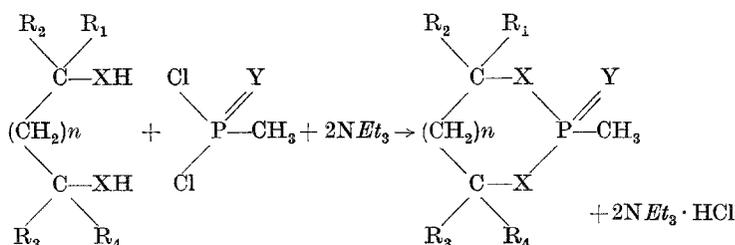
<sup>3</sup> A. I. Razumov, O. A. Mukhacheva und Sim Do-Khen, Izv. Akad. Nauk SSSR **1952**, 894.

<sup>4</sup> E. und O. Gryskiewicz-Trochimowski und J. Quinchon, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 1794.

<sup>5</sup> B. J. Perry, J. B. Reesor und J. L. Ferron, Canad. J. Chem. **41**, 2299 (1964).

<sup>6</sup> R. S. Edmundson, Tetrahedron **20**, 2781 (1964).

<sup>7</sup> A. D. F. Toy, U.S. Pat. 2 382 622 (1945); Chem. Abstr. **40**, 604 (1946).



- |   |  |
|---|--|
| 1: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X, Y = O   | 10: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> ; X, Y = O      |
| 2: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = O, Y = S   | 11: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> ; X = O, Y = S  |
| 3: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = O, Y = Se  | 12: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> ; X = O, Y = Se |
| 4: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = S, Y = O   | 13: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X, Y = O                     |
| 5: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X, Y = S   | 14: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = O, Y = S                 |
| 6: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = S, Y = Se  | 15: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = O, Y = Se                |
| 7: R <sub>1</sub> , R <sub>3</sub> = H; R <sub>2</sub> , R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> ; X, Y = O      | 16: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = S, Y = O                 |
| 8: R <sub>1</sub> , R <sub>3</sub> = H; R <sub>2</sub> , R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> ; X = O, Y = S  | 17: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X, Y = S                     |
| 9: R <sub>1</sub> , R <sub>3</sub> = H; R <sub>2</sub> , R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> ; X = O, Y = Se | 18: R <sub>1</sub> —R <sub>4</sub> = H; X = S, Y = Se                |
- (Für die Verbindungen 1—12 gilt n = 0, für 13—18 n = 1)

sehen und physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Reaktionen verlaufen alle in guten Ausbeuten, die für die Reinprodukte durchschnittlich 75—80% d. Th. betragen. In einigen Fällen treten höhermolekulare Produkte auf, die auf Nebenreaktionen zurückzuführen sind und weniger auf ein von *Korshak*<sup>8</sup> an cyclischen Estern der Phosphonsäure gefundenes Polymerisationsgleichgewicht. Die Molekulargewichte zeigen das Vorliegen der monomeren Ringe. Sie verändern sich auch nicht über einen Zeitraum von zwei Monaten. Am Beispiel des 2-Oxo-2-methyl-1,3,2-dioxaphospholans wird jedoch durch Erhitzen auf 140° C/10 Stdn. mit Spuren von Natrium, HCl oder Wasser eine Polymerisation erreicht. Genauere Hinweise auf ein Polymerisationsgleichgewicht werden aber nicht festgestellt.

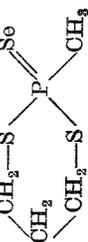
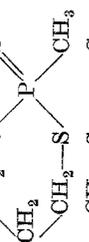
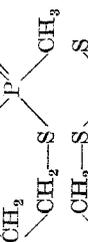
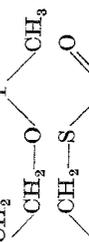
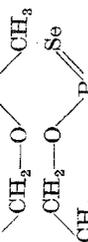
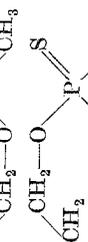
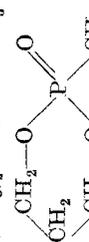
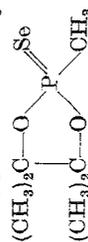
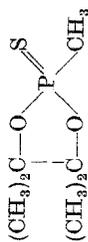
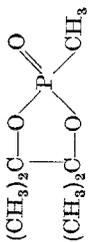
Tab. 2 enthält die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Heterocyclen. Die Spektren zeigen für die Ringprotonen entsprechende Multipletts und für die <sup>31</sup>P—CH<sub>3</sub>-Protonen Dubletts. Die bei den Verbindungen 7, 8 und 9 auftretenden drei P—CH<sub>3</sub>-Dubletts pro Verbindung im Integralverhältnis von ca. 6:2:1 sind wahrscheinlich auf *cis*- und *trans*-Stellung von Methylgruppe und Wasserstoffatom am Ring zurückzuführen. Welche Konfiguration den einzelnen Peaks zuzuordnen ist, ist bislang noch nicht genau untersucht. Die aus Pinakon und den entsprechenden Phosphonsäurechloriden dargestellten Ringe (10, 11 und 12) zeigen für die C—CH<sub>3</sub>-Protonen zwei einzelne Peaks anstatt eines Singulets. Der

<sup>8</sup> V. V. *Korshak*, I. A. *Gribova* und M. A. *Andreeva*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1957**, 631.

Tabelle 1. Analytische und physikalische Daten der dargestellten Heterocyclen

Chemical Structure	Verb. Nr.	C Ber.		H Ber.		S Ber.		So Ber.		P Ber. Mol. Gew. Gef. kry., C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Sdp., °C/mm	Schmp., °C	Ausb., %
		Gef.		Gef.		Gef.		Gef.					
	1	29,5	5,73	29,8	6,42	25,4	122	80—83/10 <sup>-2</sup>	—	86			
<chem>C3H7O3P</chem>		29,8		25,6	124								
	2	26,1	5,07	23,2	4,90	22,4	138	66/10 <sup>-2</sup>	80—81	70			
<chem>C3H7O2PS</chem>		26,0	4,90	23,4		23,8	134						
	3	19,5	3,78	19,9	3,95	42,7	185	98—100/10 <sup>-2</sup>	92	63			
<chem>C3H7O2PS6</chem>		19,9	3,95	41,9		17,0	190						
	4	23,4	4,54	23,5	4,82	41,6	154	Umkkr. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	67—68	70			
<chem>C3H7OPS2</chem>		23,5	4,82	42,1		19,8	149						
	5	21,2	4,12	21,9	4,10	56,5	170	Umkkr. Benzol	74—75	85			
<chem>C3H7PS3</chem>		21,9	4,10	56,1		18,2	163						
	6	16,6	3,22	17,1	3,49	36,4	217	Umkkr. Benzol	67—68	79			
<chem>C3H7PS2Se</chem>		17,1	3,49	38,0		14,80	221						
	7	40,0	7,33	40,2	7,52	20,70	150	70/10 <sup>-2</sup>	—	72			
<chem>C5H11O3P</chem>		40,2	7,52	21,00	163								
	8	36,2	6,62	35,3	6,50	18,70	166	55/10 <sup>-2</sup>	—	80			
<chem>C5H11O2PS</chem>		35,3	6,50	18,90	168								
	9	28,2	5,16	28,7	5,61	37,1	213	61—62/10 <sup>-2</sup>	—	61			
<chem>C5H11O2PS6</chem>		28,7	5,61	36,4		14,20	216						

Verb. Nr.	C Ber.		H Ber.		S Ber.		Se Ber.		P Ber.		Mol. Gew. kry., C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Sdp., °C/mm	Schmp., °C	Ausb., %
	Gef.		Gef.		Gef.		Gef.		Gef.					
10 C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> P	47,2	8,42	17,4	178	68/10 <sup>-2</sup>	82	—	—	—	—	178	68/10 <sup>-2</sup>	—	82
	47,6	8,86	17,0	167	—									
11 C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS	43,3	7,73	16,5	194	54—56/10 <sup>-2</sup>	76	46	—	—	—	194	54—56/10 <sup>-2</sup>	46	76
	43,6	7,51	16,2	198	—									
12 C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PSe	34,9	6,22	32,7	241	78/10 <sup>-2</sup>	74	60	—	—	—	241	78/10 <sup>-2</sup>	60	74
	36,9	6,54	30,1	216	—									
13 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> P	35,3	6,61	22,8	136	91/10 <sup>-2</sup>	89	96—97	—	—	—	136	91/10 <sup>-2</sup>	96—97	89
	35,2	6,62	23,0	128	—									
14 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PS	31,6	5,92	21,0	152	Umkr. Benzol	80	81	—	—	—	152	Umkr. Benzol	81	80
	31,7	6,22	20,6	142	—									
15 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PSe	24,1	4,52	39,6	199	Umkr. Benzol	70	88—89	—	—	—	199	Umkr. Benzol	88—89	70
	24,0	4,71	40,8	205	—									
16 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	28,6	5,36	38,1	168	Umkr. Benzol	78	114	—	—	—	168	Umkr. Benzol	114	78
	29,7	5,84	37,8	160	—									
17 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> PS <sub>3</sub>	26,1	4,89	52,2	184	Umkr. Benzol	77	123	—	—	—	184	Umkr. Benzol	123	77
	27,1	5,40	51,1	169	—									
18 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> PS <sub>2</sub> Se	20,8	3,89	27,7	231	Umkr. Benzol	70	127—128	—	—	—	231	Umkr. Benzol	127—128	70
	21,5	4,18	28,0	223	—									



Grund liegt nach *Goldwhite*<sup>9</sup> in der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen am Ring gegenüber den Substituenten am Phosphor.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt*, und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

### 3. Allgemeines Arbeitsprinzip

Die Apparatur besteht aus einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler. In den Kolben bringt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 0,1 Mol des Diols und 0,2 Mol Triäthylamin in etwa 250 ml Benzol, während die Reaktionstemp. auf etwa 70° C eingestellt wird. Das entsprechende Phosphonsäurechlorid (0,1 Mol) wird mit etwa 100 ml Benzol verdünnt und langsam zugetropft.

Nach etwa 3 Stdn. wird der Niederschlag (Triäthylaminhydrochlorid) abgesaugt, das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und das Reaktionsprodukt je nach Aggregatzustand im Ölpumpenvakuum destilliert oder aus wenig Benzol umkristallisiert.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der dargestellten Heterocyclen (5proz. Lösung in Benzol oder CDCl<sub>3</sub>; J-Werte in Hz; δ-Werte in ppm bezüglich TMS ext. Standard bei niedrigeren Feldern; Varian A 60)

Verb. Nr.	P—CH <sub>3</sub> Dub. J <sub>31P—C—H</sub>	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> (M)	C—CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> —CH (M)	C—CH <sub>2</sub> —C (M)	CH <sub>2</sub> —C—CH <sub>2</sub> (M)
1	0,89	17,5	3,42			
2	0,99	14,5	2,98			
3	1,10	13,5	2,94			
4	1,28	13,5	2,18			
5	1,63	13,0	2,39			
6	1,87	12,5	2,38			
7	1,01/0,99/0,98	17,5		0,68 (M)	3,77	
8	1,93/2,00/1,88	15,0		1,38 (M)	4,47	
9	1,68/1,72/1,65	13,5		0,73 (M)	3,88	
10	0,78	17,5		0,70/0,45 (S)		
11	1,17	15,0		0,70/0,38 (S)		
12	1,25	13,5		0,65/0,30 (S)		
13	0,58	17,5			0,73	3,30
14	1,00	15,5			0,73	3,35
15	1,27	14,5			0,73	3,50
16*	2,34	14,0			2,25	3,40
17*	2,57	13,0			2,28	3,44
18*	2,64	13,0			2,25	3,25

Die mit \* bezeichneten Verbindungen wurden in CDCl<sub>3</sub> (5proz. Lösung) int. Standard aufgenommen. (M) = Multiplett; (S) = Singulett.

<sup>9</sup> *B. Fental* und *H. Goldwhite*, *Tetrahedron* **22**, 3275 (1966).