

PHOSPHOLIN-DERIVATE, III¹

Die Reaktion von 1,1,1-Trichlorphospholinen mit Orthocarbonyl-
Verbindungen

K. Hunger und F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegkreis

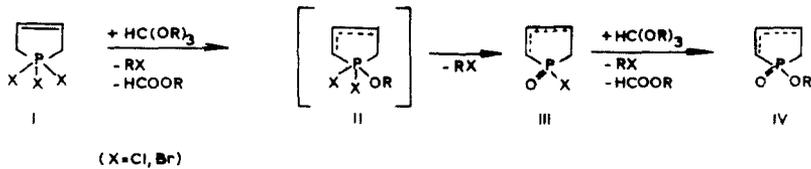
(Received 6 August 1964)

BEIM Versuch 1,1,1-Trichlor-3-phospholin (I, X = Cl) in 1-Oxo-1-äthoxy-2-phospholin zu lösen, trat eine exotherme Reaktion ein. Ließ man die beiden Verbindungen in äquimolaren Mengen miteinander reagieren, so wurden 60 % 1-Oxo-1-chlor-2-phospholin erhalten. Dieses Ergebnis veranlaßte uns, die Reaktion von 1,1,1-Trihalogenphospholinen mit "Orthoester-Verbindungen", speziell aber mit Orthocarbonyl-Verbindungen zu untersuchen. Über die Darstellung von Hypophosphitestern mittels Orthocarbonyl-Verbindungen wurde kürzlich berichtet.²

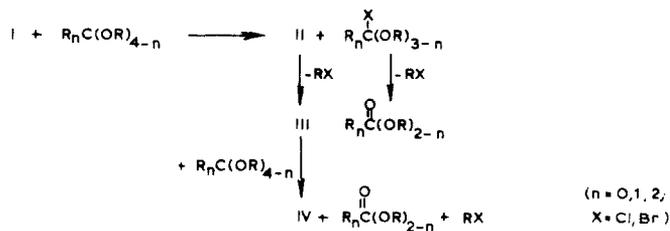
Bei Einsatz äquimolarer Mengen der Orthocarbonyl-Verbindungen entstehen in glatter Reaktion 1-Oxo-1-halogenphospholine (III), bei Verwendung von zwei Äquivalenten Orthoester dagegen die 1-Oxo-1-alkoxyphospholine (IV). Die Reaktion kann ohne oder im inerten Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Methode hat besonders für die Darstellung der 1-Oxo-1-alkoxyphospholine erhebliche Vorteile gegenüber den bisher bekannten Veresterungsverfahren,^{1,3} da sie ohne weitere Zusätze im neutralen Medium - meist

spontan - verläuft und das Reaktionsprodukt direkt durch Destillation erhalten wird.

Die Reaktion verläuft beispielsweise mit Orthoameisensäureester unter Abspaltung von Alkylhalogenid und Ameisensäureester, wahrscheinlich auch über das bei der normalen Alkoholyse entstehende unbeständige 1,1-Halogen-1-alkoxyphospholin (II):³



Der allgemeine Reaktionsverlauf ist durch den Austausch einer Alkoxygruppe in den Orthocarbonyl-Verbindungen gegen Halogen und anschließende Abspaltung von Alkylhalogenid gekennzeichnet. Gleichzeitig spaltet II ebenfalls Alkylhalogenid unter Bildung von III ab, das mit einem weiteren Äquivalent Orthocarbonyl-Verbindung zu IV weiterreagiert:

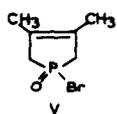


Somit entsteht aus einem Äquivalent Trihalogenphospholin und zwei Äquivalenten Orthocarbonyl-Verbindung 1 Äquivalent 1-Oxo-1-alkoxyphospholin unter Abspaltung von drei Äquivalenten Alkylhalogenid.

Da sich auch hier bei Einsatz der entsprechenden Trichlorphospho-

line die Doppelbindung in die 2,3-Stellung verschiebt, nehmen wir den gleichen Isomerisierungsmechanismus wie bei der normalen Alkohololyse³ an.

1-Oxo-1-bromphospholine lassen sich nach der bisher bekannten Methode für die entsprechenden Chlor-Verbindungen nicht darstellen. Aus Orthoameisensäureäthylester und 1,1,1-Tribrom-3,4-dimethyl-3-phospholin konnte nun zum ersten Mal 1-Oxo-1-brom-3,4-dimethyl-3-phospholin als kristalline, äußerst hygroskopische Substanz in hoher Ausbeute erhalten werden (V). ($C_6H_{10}POBr$ (209), ber. C 34.5, H 4.8, P 14.9, Br 38.4 - gef.



C 34.0, H 5.3, P 15.1, Br 38.8 - $\lambda_{\max} = 211 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 2184$,
 $\lambda_{\max} = 264 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 660$, C=C-Doppelbindung im IR-Spektrum nicht erkennbar.)

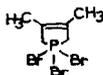
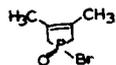
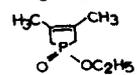
Die Reaktion verläuft nicht mit Orthoestern, die als Zentralatom anstelle von Kohlenstoff Bor oder Silicium enthalten (Borsäuretributylester, Siliciumtetraäthylester). Mit Trialkylphosphaten wurden nur geringe Mengen an 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen erhalten. Die Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse, die Phospholin-Derivate wurden mit authentischem Material verglichen, die als Nebenprodukte anfallenden Ameisen- oder Kohlensäureester und Alkylchloride wurden gaschromatographisch identifiziert.

REFERENZEN

- ¹II. Mitteilung s. K. Hunger, U. Hasserodt und F. Korte, Tetrahedron 20, 1593 (1964)
- ²S. J. Fitch, J. Amer. chem. Soc. 86, 61 (1964)
- ³U. Hasserodt, K. Hunger und F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963)

Phospholin	Orthoester	Molver- hältnis	Reaktions- produkt	Ausb. (%)
	$\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$	1 : 1		37.4
	$\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$	1 : 4		50.0
	$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 1		46.5
	$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 2.2		61.0
	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 3		30.0 ⁺⁾
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$	1 : 2.2		16.0
	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1 : 1		59.5
	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1 : 2.2		65.0
	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	1 : 5		6.1
	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 2.2		5.0
		1 : 1		60.2
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1 : 2.2	---	---
	$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 2		43.0
	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 2		15.0 ⁺⁾

+) gaschromatographisch bestimmt.

Phospholin	Orthoester	Molver- hältnis	Reaktions- produkt	Ausb. (%)
	$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 1		87.0
	$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 4		83.7
	$\text{B}(\text{On}-\text{C}_4\text{H}_9)$	1 : 2.5	---	---