

2,4-DICHLOR-2-OXO-5-METHYL-1,3,2λ<sup>5</sup>-DIOXAPHOSPHOLEN,  
EIN CYCLISCHES ENOLPHOSPHAT VON MILCHSÄURECHLORID  
ALS NEUES PHOSPHORYLIERUNGSREAGENZ

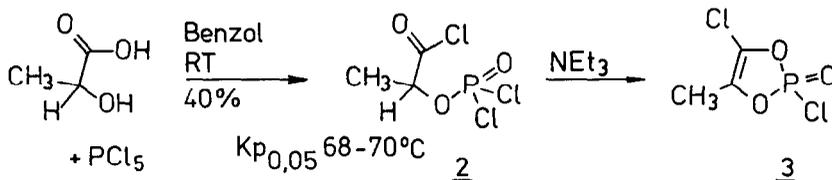
Peter Lemmen

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

The synthesis of the cyclic phosphate of the enolform of an α-hydroxy carboxylic acid chloride is described. Alcohols are phosphorylated strictly stepwise by this novel threefold activated phosphorylating agent.

Die Synthese und Eigenschaften eines neuartigen, dreifach aktivierten Phosphorheterocyclus', 2,4-Dichlor-2-oxo-5-methyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholen, 3, werden beschrieben. 3 phosphoryliert Alkohole in diskreten, aufeinanderfolgenden Stufen

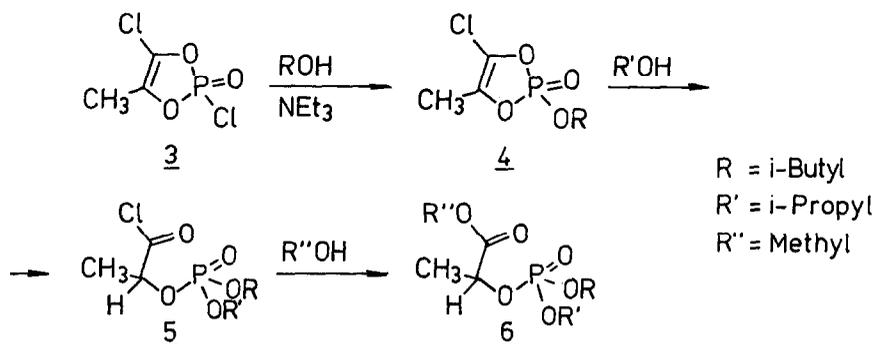
Während offenkettige Enolphosphate von Carbonsäureestern<sup>1</sup>, nitrilen<sup>2</sup> und -halogeniden<sup>3</sup> bekannt sind, ist 3, cyclischer Phosphorsäureester der Enolform eines α-Hydroxycarbonsäurechlorids, der bisher einzige Vertreter dieser Stoffklasse. Analoge Phosphorane wurden bei der Addition von Brenztraubensäureestern an Trialkylphosphite als Zwischenstufen postuliert, konnten aber nicht gefaßt werden<sup>4</sup>.



Das durch Reaktion von Milchsäure mit Phosphorpentachlorid erhältliche 2<sup>5</sup> reagiert mit Triäthylamin (Äther, -15°C) zu 3 (Ausbeute 80%, Kp<sub>0,3</sub> 39-40°C). Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten (Tabelle) erhärtet. Die im IR-Spektrum von 2 sehr starke Carbonylabsorption bei 1790 cm<sup>-1</sup> fehlt in Verbindung 3 die statt dessen eine im IR- sehr schwache, im Raman-Spektrum<sup>6</sup> sehr intensive Bande bei 1706 cm<sup>-1</sup> zeigt. In Übereinstimmung mit deren Zuordnung als C=C-Schwingung fehlt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein das Methylsignal aufspaltendes H-Atom. Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung liegt im für elektronegativ substituierte 1,3,2-Dioxaphospholene typischen Bereich.

Mit einem Äquivalent i-Butanol/Triäthylamin reagiert 3 praktisch ausschließlich zum cyclischen Produkt 4 (Äther, 0°C, 96% Ausbeute, Kp<sub>0,002</sub> 61-62°C). Das <sup>31</sup>P-NMR-PFT-Spektrum des Rohproduktes zeigt lediglich drei Nebenprodukte in Konzentrationen von je ca. 1%.

Mit weiterem Alkohol reagiert 4 zunächst unter Ringöffnung zum Säurechlorid 5 und schließlich zu 6. Es gelingt so, gemischte Phosphorsäuredi- und -Triester darzustellen, die Milchsäure als Komponente enthalten.



Verb.	$^{31}\text{P-NMR}$ $\delta(\text{ppm})^a$	$^1\text{H-NMR}$ $\left[ \begin{array}{l} \delta \text{ (ppm)} \\ J_{\text{HH}} / J_{\text{HP}} \text{ (Hz)} \end{array} \right]^b$				$^{13}\text{C-NMR}$ $\left[ \begin{array}{l} \delta \text{ (ppm)} \\ J_{\text{CP}} \text{ (Hz)} \end{array} \right]^b$		
		Milchsäure $\text{CH}_3$ -CH	i-Butyl- $(\text{CH}_2)_2=\text{CH}-$	i-Propyl- $\text{CH}_2\text{O}-$	Methyl- $(\text{CH}_2)_2\text{CHO}-$	C4	C5	$\text{CH}_3$
<u>2</u>	6,11	1,85 7/1	5,42 7/12					
<u>3</u>	13,86	2,11	IR <sup>c</sup> : 1435,1420(w),1385(m),1335(vs),1230 1220(m),1130(vs),1080(s),933(s),860(vs) Raman <sup>c</sup> : 1706 ( $\text{cm}^{-1}$ )(vs)			127,9	137,2	11,1 8,8 2,9 10,7
<u>4</u>	6,95	2,04	0,99 6,5	2,03 M	3,99 6,5/8,8			
<u>5</u>	-3,18/ -3,28 <sup>d</sup>	1,67 7	5,09 7/8	0,95 6	1,98 M	3,84/3,89 <sup>d</sup> 6/6	1,36 6	4,73 M
<u>6</u>	-2,72	1,55 7	4,93 7/8	0,96 6,5	1,97 M	3,83/3,88 <sup>d</sup> 6,5/6,5	1,35 6	4,73 M

<sup>a</sup> $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (ext.) zu tieferem Feld/<sup>b</sup> $\text{CDCl}_3$ , TMS/<sup>c</sup> in Substanz/<sup>d</sup>Diastereomere

#### Literatur und Anmerkungen

1. F. Cramer; Angew. Chem., 72, 236-49 (1960) und dort zitierte Literatur
2. Yu. G. Golobov, E. B. Gus'kova, O. G. Strukov, V. V. Sheluchenko;  
Z. obsc. Chim., 39, 1569-72 (1969)
3. C. B. Boyce, S. B. Webb; Ger. Offen., 2,209,799; C. A., 77, 164021y (1972)
4. F. Ramirez; Pure appl. Chem., 9, 337-69 (1964)
5. Die neuen Verbindungen ergeben die zu erwartenden Elementaranalysen
6. Herrn Prof. Dr. I. Ugi danke ich für anregende Diskussionen, Herrn Dr. B. Lippert für die Aufnahme des Raman-Spektrums, Herrn N. Hebdanz für experimentelle Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für materielle Förderung (Ug 1/16).