

2,4-DICHLOR-2-OXO-5-METHYL-1,3,2λ⁵-DIOXAPHOSPHOLEN,
EIN CYCLISCHES ENOLPHOSPHAT VON MILCHSÄURECHLORID
ALS NEUES PHOSPHORYLIERUNGSREAGENZ

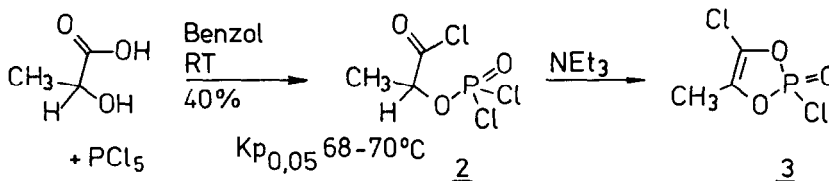
Peter Lemmen

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-1,3,2λ⁵-dioxaphospholen, 3, werden beschrieben. 3 phosphoryliert Alkohole in diskreten, aufeinanderfolgenden Stufen

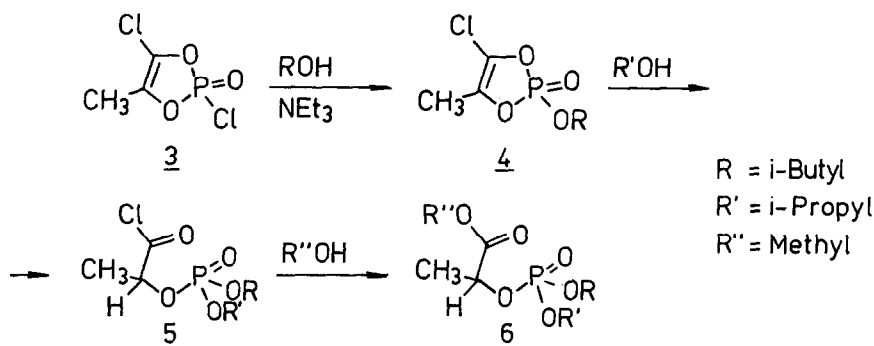
Während offenkettige Enolphosphate von Carbonsäureestern¹, nitrilen² und -halogeniden³ bekannt sind, ist 3, cyclischer Phosphorsäureester der Enolform eines α-Hydroxycarbonsäurechlorids, der bisher einzige Vertreter dieser Stoffklasse. Analoge Phosphorane wurden bei der Addition von Brenztraubensäureestern an Trialkylphosphite als Zwischenstufen postuliert, konnten aber nicht gefaßt werden⁴.



Das durch Reaktion von Milchsäure mit Phosphorpentachlorid erhältliche 2⁵ reagiert mit Triäthylamin (Äther, -15°C) zu 3 (Ausbeute 80%, Kp_{0,3} 39-40°C). Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten (Tabelle) erhärtet. Die im IR-Spektrum von 2 sehr starke Carbonylabsorption bei 1790 cm⁻¹ fehlt in Verbindung 3 die statt dessen eine im IR- sehr schwache, im Raman-Spektrum⁶ sehr intensive Bande bei 1706 cm⁻¹ zeigt. In Übereinstimmung mit deren Zuordnung als C=C-Schwingung fehlt im ¹H-NMR-Spektrum ein das Methylsignal aufspaltendes H-Atom. Die ³¹P-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_{0,002} 61-62°C). Das ³¹P-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 P-NMR δ(ppm) ^a	¹ H-NMR (J _{HH} / J _{HP} (Hz)) ^b				¹³ C-NMR (δ (ppm) / J _{CP} (Hz)) ^b		
		Milchsäure CH ₃ -CH	i-Butyl- (CH ₃) ₂ =CH-CH ₂ O-	i-Propyl- (CH ₃) ₂ CHO-	Methyl-	C4	C5	CH ₃
<u>2</u>	6,11	1,85 7/1	5,42 7/12					
<u>3</u>	13,86	2,11	IR ^c : 1435,1420(w),1385(m),1335(vs),1230 1220(m),1130(vs),1080(s),933(s),860(vs) Raman ^c : 1706 (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 ^d	1,67 7	5,09 7/8	0,95 6	1,98 M	3,84/3,89 ^d 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 ^d 6,5/6,5	1,35 6	4,73 M

^aC₆D₆, δ von H₃PO₄(ext.) zu tieferem Feld/^bCDCl₃, TMS/^c in Substanz/^dDiastereomere

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).