

PHOSPHOLIN-DERIVATE—II¹

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE LAGE DER DOPPELBINDUNG IN PHOSPHOLINEN

K. HUNGER, U. HASSERODT und F. KORTE

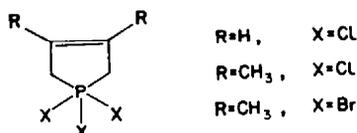
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven-Siegbach

(Received 22 February 1964)

Zusammenfassung—Die Alkohololyse von 1,1,1-Tribrom-3-phospholinen führt zu 1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholinen, die von 1,1,1-Trichlor-3-phospholinen dagegen im allgemeinen zu 1-Oxo-1-alkoxy-2-phospholinen. Die Lage der C=C-Doppelbindung wurde durch spektroskopische Methoden und in 2 Fällen durch Ozonabbau gesichert. Aus 1,1,1-Trichlor-3-phospholinen und Schwefeldioxyd wird ein Gemisch isomerer 1-Oxo-1-chlorphospholine mit mehr als 90% 2-Phospholin erhalten. Eine Darstellung isomerenreiner 1-Oxo-1-chlor-2-und-3-phospholine aus entsprechenden 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen und Phosgen wird beschrieben. Die Lage der C=C-Doppelbindung in 1-Oxo-1-phenyl- und 1-Oxo-1-(β -chloralkoxy)-phospholinen wurde ermittelt. 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin und 1-Oxo-1-äthoxy-2-phospholin wurden durch Baseneinwirkung in Gemische mit ihren Doppelbindungsisomeren verwandelt.

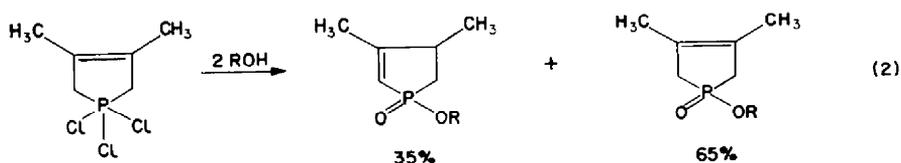
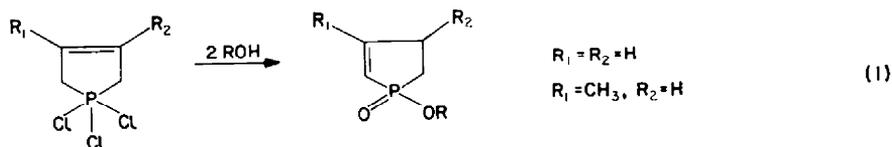
Abstract—1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholenes are obtained from alcohols and 1,1,1-tribromo-3-phospholenes, 1-oxo-1-alkoxy-2-phospholenes from 1,1,1-trichloro-3-phospholenes. The position of the C=C-double bond was proved by spectroscopic methods and in two cases by ozone degradation. Sulfur dioxide treatment of 1,1,1-trichloro-3-phospholenes yields a mixture of isomeric 1-oxo-1-chlorophospholenes containing over 90% of 2-phospholene. A synthesis of the pure isomers of 1-oxo-1-chlorophospholenes is described, starting from the corresponding 1-oxo-1-alkoxyphospholenes and phosgene. The position of the C=C-double bond in 1-oxo-1-phenyl- and 1-oxo-1-(β -chloroalkoxy)-phospholenes was determined. Both the 1-oxo-1-ethoxy-3-phospholene and the 1-oxo-1-ethoxy-2-phospholene were converted into mixtures with their double bond isomers by alkaline treatment.

Die aus 1,3-Dienen und Phosphortrihalogeniden leicht zugänglichen 1,1,1-Trihalogenphospholine ergeben bei der Alkohololyse 1-Oxo-1-alkoxyphospholine.¹ Setzt man einmal ein 1,1,1-Tribromphospholin und zum anderen ein 1,1,1-Trichlorphospholin mit einem Alkohol um, so erhält man 1-Oxo-1-alkoxyphospholine, die bei gleicher Summenformel Unterschiede in ihren physikalischen Daten zeigen. Da in einem dieser Fälle die Doppelbindung während der Umsetzung gewandert sein mußte, haben wir die Reaktionsprodukte aus Trihalogenphospholinen und Alkoholen, sowie die aus 1,1,1-Trichlorphospholinen und SO₂ erhältlichen 1-Oxo-1-chlorphospholine auf die Lage ihrer Doppelbindung untersucht. Messungen der Protonenresonanz folgender 1,1,1-Trihalogenphospholine zeigten, daß sich die Doppelbindung der Ausgangsprodukte offenbar in der 3,4-Stellung befindet:



¹ Teil I s. U. Hasserodt, K. Hunger und F. Korte, *Tetrahedron* **19**, 1563 (1963).

Wir fanden, daß alle untersuchten 1,1,1-Tribrom-3-phospholine bei der Alkoholyse 1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholine lieferten, während die untersuchten 1,1,1-Trichlorphospholine entweder nur die 1-Oxo-1-alkoxy-2-phospholine (1) oder ein Gemisch beider Isomeren (2) ergaben:



Die Methylgruppe der nach (1) hergestellten Methylphospholine befindet sich stets in der 3-Stellung, wie aus Protonenresonanz- und IR-spektroskopischen Messungen hervorgeht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit entsprechenden Befunden am Sulfolen.² Katalytische Hydrierung zweier 1-Oxo-1-äthoxyphospholine, von denen eines aus 1,1,1-Tribrom- und eines aus 1,1,1-Trichlorphospholin hergestellt wurde, lieferte miteinander identische 1-Oxo-1-äthoxyphospholine.

Hinweise für die Lage der Doppelbindung in isomeren 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen ergaben sich aus folgenden Untersuchungen: Ozonisation eines 1-Oxo-1-methoxy-3,4-dimethylphospholins aus 1,1,1-Tribrom-3,4-dimethylphospholin mit nachfolgender Hydrierung und Veresterung mit Diazomethan lieferte neben Acetylphosphonsäuredimethylester nur den zu erwartenden Bis(acetyl)-phosphinsäuremethylester.

Die Ozonisation des nach (2) hergestellten Methoxyphospholin-Gemisches erfolgte unter spontaner CO_2 -Entwicklung (0,35 Äquivalente). Nach der vorstehend beschriebenen Aufarbeitung wurde neben Bis(acetyl)-phosphinsäuremethylester β -Acetylpropylphosphonsäuredimethylester (III) gefunden (3).

Die Entstehung von III läßt sich durch CO_2 -Abspaltung aus dem Ozonid des 2-Phospholins und die sofortige Oxydation des intermediär entstehenden Phosphonigsäuremethylesters I zum Phosphonsäurehalbester II erklären.

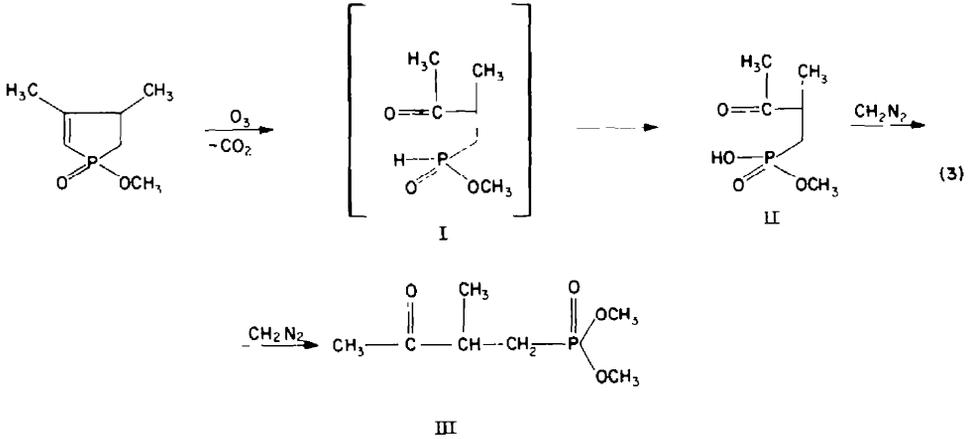
Einen weiteren Beweis für die Lage der Doppelbindung lieferten die Protonenresonanzspektren. So ist bei Auftreten von olefinischen Protonen in den PMR-Spektren 3,4-dimethylsubstituierter Phospholine der Doppelbindung nur die 2,3-Stellung zuzuordnen. Jedoch ist auch bei Phospholinen anderer Struktur eine Bestimmung der Lage der Doppelbindung anhand der Spin-Spin-Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen mit dem Phosphor sowie aufgrund der Spektrenfeinstruktur möglich.³

Die isomeren 1-Oxo-1-alkoxyphospholine unterscheiden sich auch in den anderen

² H. J. Backer und J. Strating, *Rec. Trav. chim.* **54**, 618 (1935).

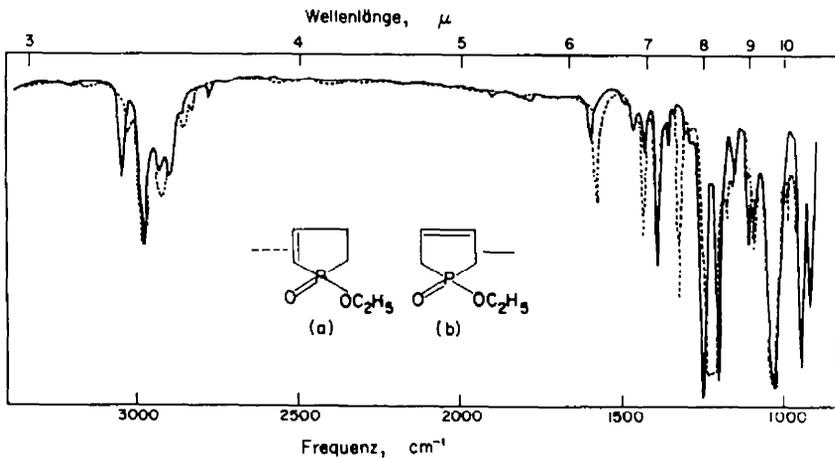
³ H. Weitkamp und F. Korte, *Z. Analyt. Chem.*, im Druck.

von uns ermittelten physikalischen Daten. Der Siedepunktunterschied erlaubte in einzelnen Fällen eine destillative Auftrennung des Isomerengemisches. Ebenso ermöglichte die Differenz der Retentionszeiten in einer Polyestersäule eine einwandfreie gaschromatographische Trennung. Nach entsprechender Eichung lieferte die Integration der aufgezeichneten Retentionsvolumina direkt den Gehalt der einzelnen Isomeren.



Auch die IR-Spektren zeigen deutliche Unterschiede. Die C=C-Valenzschwingung bei etwa 1600 cm^{-1} liegt bei den 2-Phospholinen um etwa 25 cm^{-1} niedriger als bei den entsprechenden 3-Phospholinen. Wir fanden ferner, daß 2-Phospholine höhere Extinktionen im Gebiet von 1600 cm^{-1} zeigen als 3-Phospholine.

Das folgende Spektrum illustriert die Unterschiede der IR-Spektren der isomeren 1-Oxo-1-äthoxyphospholine.

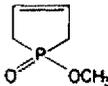
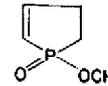
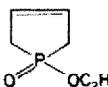
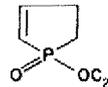
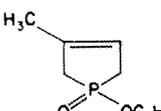
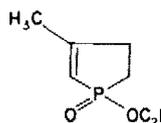
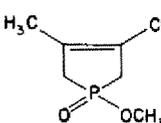
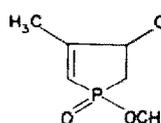
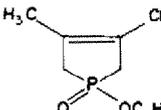
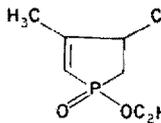


Messung in CCl_4 kompensometrisch

(a) $c = 52.63\text{ mg/cm}^3$ $d = 0.115\text{ mm}$

(b) $c = 51.00\text{ mg/cm}^3$ $d = 0.115\text{ mm}$

TABELLE 1. VERGLEICHE DER PHYSIKALISCHEN DATEN EINIGER ISOMERER 1-Oxo-1-alkoxyphospholine

3-PHOSPHOLINE					2-PHOSPHOLINE				
Verbindung	IR $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	UV* λ_{max} (m μ)	ϵ	n_D^{20}	Verbindung	IR $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	UV* λ_{max} (m μ)	ϵ	n_D^{20}
	1605	200 230	447 538	1.4858		1580	200 231	4325 103	1.4930
	1602	200 230	305 222	1.4782		1580	199	4565	1.4849
	1635	200 222	2524 88	1.4760		1605	197	8970	1.4834
	keine Absorption	200 232	6458 167	1.4897		1602	†	†	†
	keine Absorption	200	5229	fest		1608	200	7839	1.4800

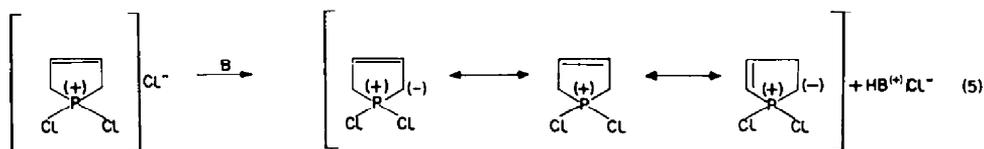
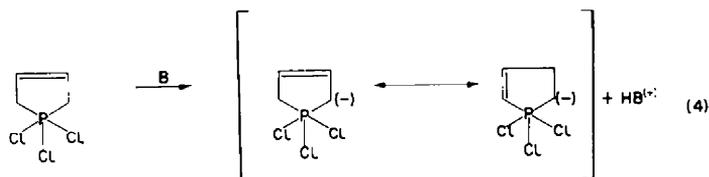
* Lösungsmittel Methanol.

† Nicht gemessen, da Substanz nur als Mischung mit 65% Δ -3,4-Isomeren vorlag.‡ Mischung mit 9% Δ -3,4-Isomeren.

Noch deutlicher sind die Extinktionsunterschiede in den UV-Spektren. Auch hier zeigen 2-Phospholine größere Intensitäten bei $\lambda_{\max} = 200 \text{ m}\mu$. Die Infrarot- und Ultraviolett-Daten erlauben mit Sicherheit immer dann die Zuordnung der Doppelbindung, wenn beide Doppelbindungsisomeren vorliegen.

Im Massenspektrum zeigten alle untersuchten 1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholine eine erheblich größere Tendenz zur Rückbildung der Ausgangsdiene als die entsprechenden 2-Phospholine. Tabelle 1 veranschaulicht die Unterschiede einiger physikalischer Daten der isomeren Phospholine.

Während in allen bekannten Systemen⁴ mit der Struktur $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}<$ die Wanderung der Allyl-Doppelbindung nur unter forcierten Bedingungen verläuft, tritt sie bei der Alkohololyse der 1,1,1-Trichlor-3-phospholine bereits unter sehr milden Bedingungen ein, (0–10°C, Alkohol als nukleophiler Partner). Offenbar erfolgt die Abspaltung eines Protons von der 2-Stellung unter diesen milden Bedingungen infolge der elektronenanziehenden Wirkung der Chloratome am Phosphor. Dabei kann sich nach (4) entweder in Carbanion oder nach (5) aus der Phosphoniumstruktur ein Ylid bilden. Diese Zwischenverbindungen reagieren sau einer ihrer isomeren Formen und bilden die 1-Oxo-1-alkoxy-2- oder-3-phospholine



Die ohne Isomerisierung verlaufende Alkohololyse der Tribrom-3-phospholine läßt sich dadurch erklären, daß infolge der geringeren Elektronegativität des Broms eine Abspaltung von Protonen aus der 2-Stellung und damit eine Bildung von Intermediärprodukten nach (4) oder (5) nicht erfolgen kann.

Ein dem Reaktionsschema (4) entsprechender Mechanismus wurde von Backer und de Jong⁵ für die Isomerisierung von Sulfonylverbindungen angegeben.⁶

Für die ausschließlich in die 2,3-Stellung erfolgende Wanderung der Doppelbindung bei der Alkohololyse des 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-phospholins mag der Hyperkonjugationseffekt der CH_3 -Gruppe verantwortlich sein,⁷ der im Falle des

⁴ M. I. Kabatschnik und A. Tsvetkov *Proc. Akad. Sci. SSSR* **143**, 221 (1962); B. I. Irvin und A. A. Petrow, *Zhur. Obsh. Khim.* **33**, 432 (1963).

⁵ H. J. Backer und G. J. de Jong, *Rec. Trav. chim.* **67**, 884 (1948).

⁶ E. Eigenberger, *J. prakt. Chem.* **129**, 312 (1931).

⁷ H. J. Backer und G. J. de Jong, *Rec. Trav. chim.* **70**, 382 (1951).

3,4-dimethylsubstituierten Phospholins für eine überwiegende Retention der Doppelbindung bei der Alkohololyse sorgt.

Wir untersuchten auch die Isomerieverhältnisse bei den 1-Oxo-1-chlorphospholinen, die aus 1,1,1-Trichlorphospholinen und Schwefeldioxyd dargestellt wurden.¹ Es war dazu nötig, isomerenreine 1-Oxo-1-chlorphospholine als Vergleichssubstanzen zu synthetisieren, die durch Addition von isomerenfreien 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen zu einer mit Phosgen gesättigten Tetrachlormethan-Lösung⁸ in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten wurden. Diese einfache Darstellungsmethode lieferte alle 1-Oxo-1-chlor-3-phospholine in kristalliner Form. Vergleiche der IR-, UV- und PMR-Spektren dieser reinen Isomeren mit den aus 1,1,1-Trichlor-3-phospholinen und SO₂ dargestellten Verbindungen ergab, daß diese aus fast einheitlichen 1-Oxo-1-chlor-2-phospholinen bestanden. Zur genaueren Bestimmung wurden die Säurechloride mit Natriummethylat in die 1-Oxo-1-methoxyphospholine überführt. Die gaschromatographische Untersuchung der an den C-Atomen unsubstituierten Verbindung ergab neben 92% 1-Oxo-1-methoxy-2-phospholin etwa 8% des entsprechenden 3-Phospholins. Der Beweis für die ohne Isomerisierung verlaufende Veresterung wurde durch Vergleichssynthese von 1-Oxo-1-chlor-2-phospholin aus 1-Oxo-1-methoxy-2-phospholin und erneute Veresterung mit Natriummethylat erbracht. Dabei tritt keine Isomerisierung auf.

Nachdem es uns möglich war, durch Anwendung der PMR-Spektroskopie und durch Vergleich der Infrarot- und Ultraviolet-Spektren die Lage der Doppelbindung in 1-Oxo-1-alkoxy- und 1-Oxo-1-chlorphospholinen anzugeben, untersuchten wir die von McCormack⁹ erstmals aus Phenyldichlorphosphin und 1,3-Dienen hergestellten und als 1-Oxo-1-phenyl-3-phospholine beschriebenen Verbindungen. Während das 3,4-Dimethylderivat tatsächlich die angegebene Struktur eines 3-Phospholins besitzt, erwiesen sich das 3-Methylderivat ($\nu_{C=C} = 1602 \text{ cm}^{-1}$) und das unsubstituierte Phospholin ($\nu_{C=C} = 1570 \text{ cm}^{-1}$) als 2-Phospholin. Die PMR-Daten stimmen mit den IR-Befunden überein.³

Nach der kürzlich von Rasumowa und Petrow¹⁰ beschriebenen Reaktion von 1,3-Dienen mit 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholanen, die zu 1-Oxo-1-(β -chloralkoxy)-phospholinen führt,¹¹ stellten wir einige neue Ester dar, um auch bei diesen die Lage der Doppelbindung festzustellen. Durch saure Verseifung des Reaktionsproduktes aus Butadien und 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan und anschließende Methylierung mit Diazomethan erhielten wir ein 1-Oxo-1-methoxyphospholin (A), dessen Doppelbindung sich in 3,4-Stellung befindet, wie Vergleiche mit den auf anderem Wege hergestellten doppelbindungsisomeren 1-Oxo-1-methoxyphospholinen zeigten (Tabelle 2).

Die Verschiebung der C=C-Doppelbindung in 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen gelang nicht unter milden Bedingungen. Weder UV-Licht noch thermische Behandlung ließen eine solche Isomerisierung erkennen. Erst bei 200°C konnte nur 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin zu 17% in sein Doppelbindungsisomeres überführt werden.

⁸ M. Green und R. F. Hudson, *J. Chem. Soc. (London)* 1004 (1963).

⁹ McCormack, U.S. Pat. 2 663 736.

¹⁰ N. A. Rasumowa und A. A. Petrow, *Zhur. obsh. Khim.* 31, 3144 (1961).

¹¹ B. A. Arbusow, L. A. Schapschinskaja und W. M. Epochina, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1962, 2074; N. A. Rasumowa und A. A. Petrow, *Zhur. obsh. Khim.* 33, 783 (1963); G. M. Bogoljubow, N. A. Rasumowa und A. A. Petrow, *ibid.* 33, 2419 (1963).

Dagegen war die Behandlung mit Basen, wie z.B. alkoholischer Kalilauge oder Kaliumtertiärbutylat erfolgreich. Die Doppelbindung beider 1-Oxo-1-äthoxyphospholine konnte isomerisiert werden (Tabelle 3).

TABELLE 2. VERGLEICH EINES ÜBER DIE DIOXAPHOSPHOLAN-METHODE ERHALTENEN PHOSPHOLINS MIT DEN NACH DER PX_2 -METHODE ERHALTENEN REINEN ISOMEREN

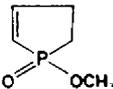
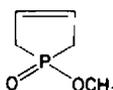
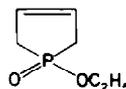
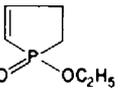
	IR $\nu_{C=O}(cm^{-1})$	UV $\epsilon(\lambda_{max} = 200 m\mu)$	Lage der C=C-Bindung im PMR-Spektrum
1-Oxo-1-methoxy- Phospholin (A)	1605	407	3,4
	1580	4360	2,3
	1605	442	3,4

TABELLE 3. ISOMERISIERUNG VON 1-OXO-1-ÄTHOXYPHOSPHOLINEN

Ausgangsprodukt	Base	Konzentr. (Mol-%)	Zeit (Std.)	Temp. (°C)	% -Gehalt des gebildeten Isomeren	
	alk. KOH	14.5	2.5	20	18.3	2.3
	alk. KOH	14.5	2.5	80	35.2	2.3
	alk. KOH	100	2-18	80	65	2.3
	alk. NaNH ₂	100	20	80	75	2.3
	KO-tert. Bu	100	25	60	45.8	2.3
	alk. KOH	14.5	15	80	26.5	3.4
	alk. KOH	100	2-18	80	35	3.4
	KO-tert. Bu	10	25	60	33	3.4

Mit äquivalenten Mengen Basen ändert sich die Zusammensetzung der Isomerenmischung bei mehr als zweistündigem Erhitzen nicht mehr. Da ein erheblicher Teil des 1-Oxo-1-äthoxyphospholins während der Baseneinwirkung hydrolysiert, bezieht sich das so erhaltene Gleichgewicht (ungefähr 65% 2-Phospholin und 35% 3-Phospholin) nur auf den nicht veränderten Teil der Ansätze.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Darstellung isomerenreiner 1-Oxo-1-äthoxyphospholine

Allgemeine Vorschrift:

1-Oxo-1-alkoxy-2-phospholine

1 Mol 1,1,1-Trichlor-3-phospholin wurde in 500 ml trockenem Dichlormethan suspendiert. Unter Rühren und Kühlen auf -10°C wurden langsam 2–3 Mol abs. Äthanol hinzugefügt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die Mischung wie unten beschrieben aufgearbeitet. Nach der Redestillation wurden neben etwa 50% 1-Oxo-1-alkoxy-2-phospholin nur Spuren des 3-Phospholinderivates gefunden.

1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholine

1 Mol eines 1,1,1-Tribrom-3-phospholins wurde in 500 ml trockenem Dichlormethan suspendiert. 2–3 Mol des entsprechenden abs. Alkohols wurden unter Rühren und Kühlen auf -10°C hinzugefügt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei dem isomeren Derivat.¹

Modifizierte Aufarbeitung der 1-Oxo-1-alkoxyphospholine

Man ließ die Reaktionsmischung einige Stunden bis zum Erreichen der Zimmertemperatur stehen, wobei man einen Stickstoffstrom durch die Lösung leitete. Anschließend wurde die Mischung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mehrere Male mit Dichlormethan extrahiert. Die Extraktion kann auch kontinuierlich durchgeführt werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird destilliert. Die Methode vermeidet die schwer zu erreichende vollständige Abtrennung des Triäthylamin-hydrochlorids, das bei der Neutralisation mit Triäthylamin gebildet wird.¹

1-Oxo-1-isopropoxy-3-phospholin

Zum Vergleich der Ausbeuten mit und ohne Triäthylamin wurde der Ester auf den zwei folgenden Wegen dargestellt:

(a) Zu einer Mischung von 244 g (0.75 Mol) 1,1,1-Tribrom-3-phospholin in 500 ml trockenem Dichlormethan wurde bei -20°C eine Mischung von 135 g (2.25 Mol) Isopropanol und 231 g (2.25 Mol) Triäthylamin gegeben. Nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und Abtrennung des ausgefallenen Salzes wurde die Lösung destilliert, Sdp._{0.3} $66-70^{\circ}\text{C}$, 34.4 g (45.3% d. Th.), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4645$, C=C-Bande im IR-Spektrum bei 1602 cm^{-1} , λ_{max} 200 μm , $\epsilon = 442$ ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (160.1) Ber.: C 52.5, H 8.1, P 19.35, Gef.: C 52.5, H 8.0, P 19.0).

(b) Zu einer wie vorstehend beschriebenen Suspension von 1,1,1-Tribrom-3-phospholin in Dichlormethan wurden 135 g (2.25 Mol) trockenes Isopropanol hinzugefügt. Nach 1-stündigem Rühren wurde die saure Lösung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und 5–6 Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert Sdp._{0.04} 53°C , 59.5 g (49.6% d.Th.), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4648$.

Die so erhaltenen Produkte waren in ihren IR-, UV- und Massenspektren identisch.

Tabelle 4 zeigt weitere nach obiger allgemeiner Vorschrift dargestellte 1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholine.

Die Darstellung der 1-Oxo-1-alkoxy-2-phospholine ist in der vorangehenden Veröffentlichung¹ beschrieben.

1-Oxo-1-methoxyphospholan

132 g (1 Mol) 1-Oxo-1-methoxy-2-phospholin in 200 ml Methanol wurden bei 100 atm. Wasserstoffdruck mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Die Hydrierung verlief innerhalb weniger Minuten unter leichter Erwärmung. Nach 2 Stunden wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat destilliert, Sdp._{0.4} 74°C , 124 g (93% d.Th.), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4702$, keine C=C-Bande im IR-Spektrum.

1-Oxo-1-äthoxyphospholan aus 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin

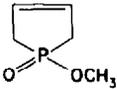
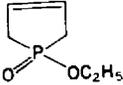
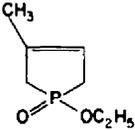
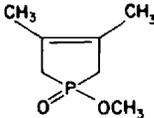
14.6 g (0.1 Mol) 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin in 50 ml Äthanol wurden bei 20°C und unter Normaldruck mit Palladium-Kohle als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach ca. 3 Stunden beendet. Nach Abtrennen des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurde destilliert, Sdp.₁₀ 108°C , 13.2 g (89% d.Th.), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4615$. Die Substanz war identisch mit der aus 1-Oxo-1-äthoxy-2-phospholin dargestellten.¹

Ozonisierungsversuche

Ozonisierung eines Isomerengemisches von 1-Oxo-1-methoxy-3,4-dimethylphospholin.

16 g (0.1 Mol) 1-Oxo-1-methoxy-3, 4-dimethylphospholin wurden in 200 ml trockenem Essigester bei -80°C ozonisiert. Die Ozonisation (ca. 5 g $\text{O}_3/\text{Std.}$) wurde nach Auftreten einer schwachen

TABELLE 4. 1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholine

Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp./Torr	Bruttoformel	Analyses
	25.8	55–60°/0.06	C ₄ H ₉ O ₂ P (132.1)	ber. C 45.4 H 6.9 P 23.5 gef. C 45.1 H 7.1 P 23.5
	51.5	64–66°/0.2	C ₆ H ₁₁ O ₂ P (146.1)	ber. C 49.3 H 7.6 P 21.2 gef. C 49.3 H 7.7 P 20.0
	64.5	74–76°/0.07	C ₇ H ₁₃ O ₂ P (160.1)	ber. C 52.5 H 8.2 P 19.4 gef. C 52.3 H 8.1 P 19.5
	48.0	86–90°/0.09	C ₇ H ₁₃ O ₂ P (160.1)	ber. C 52.5 H 8.2 P 19.4 gef. C 52.5 H 8.1 P 18.9

Blaufärbung beendet. In einer mit Bariumhydroxyd gefüllten und an das Reaktionsgefäß angeschlossenen Falle wurden 7.51 g BaCO₃, entsprechend 0.38 Äquivalenten CO₂, gefunden. Das Ozonisationsprodukt wurde 9 Stunden mit Palladium-Kohle als Katalysator hydriert. Nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels wurde die saure Substanz mit Diazomethan in Äther behandelt. Nach Abzug des Äthers ergab die Destillation 7.2 g (37.2% d.Th., ber. für die Masse 194) eines farblosen Öls, Sdp._{0.08} 98°C, n_D²⁰ = 1.4435. Das Massenspektrum zeigte die Masse des Moleküls 194, entspr. der Formel CH₃-CO-CH(CH₃)-CH₂-P(O)(OCH₃)₂, im IR-Spektrum wurde eine C=O Bande bei 1708 cm⁻¹ gefunden, (C₇H₁₃O₄P (194.1) Ber.: C 43.3, H 7.7, P 16.0, OCH₃ 32.0, Gef.: C 42.5, H 7.5, P 16.0, OCH₃ 30.9.

Ozonisierung von isomerenreinem 1-Oxo-1-methoxy-3,4-dimethyl-3-phospholin

16 g (0.1 Mol) 1-Oxo-1-methoxy-3, 4-dimethyl-3-phospholin in 120 ml Essigester wurden bei –60°C ozonisiert. Die Ozonisierung wurde nach Auftreten einer schwachen Blaufärbung (3 Stunden) beendet. Über Nacht wurde weiter Sauerstoff durch die Lösung geleitet. In einer mit Bariumhydroxyd gefüllten und an das Reaktionsgefäß angeschlossenen Falle wurden 1.32 g (6.7% d.Th.) Bariumcarbonat gefunden. Nach katalytischer Hydrierung und Methylierung mit Diazomethan wurden 17.55 g eines öligen Rückstandes erhalten. Sorgfältige Destillation ergab eine farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.06} 93–94°C, n_D²⁰ = 1.4698. Diese Verbindung ist in ihrem IR-Spektrum nicht mit dem in vorstehender Vorschrift erhaltenen β-Acetylpropylphosphonsäuredimethylester identisch, ν_{C=O} = 1702 cm⁻¹. Die Masse ihres Moleküls beträgt 192, entsprechend dem Bis(acetonyl)-phosphinsäuredimethylester, (CH₃COCH₂)₂P(O)OCH₃, (C₇H₁₃O₄P (192.1) Ber.: C 43.8, H 6.8, P 16.2, OCH₃ 16.2, Gef.: C 43.3, H 7.2, P 15.9, OCH₃ 16.0. Daneben wurde eine Fraktion, Sdp._{0.08} 80°C, n_D²⁰ = 1.4604, erhalten. Das Massenspektrum zeigt ein Molekülion der Masse 166 und Molekülbruchstücke, die aus dem Acetonylphosphonsäuredimethylester, CH₃COCH₂-P(O)(OCH₃)₂, entstanden sein können.

Darstellung von 1-Oxo-1-chlorphospholinen.

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 1-Oxo-1-alkoxyphospholin in Tetrachlormethan (1:1) gab man langsam bei 0°C zu einer gesättigten Lösung von Phosgen in Tetrachlormethan. Während der Zugabe leitete

man weiter Phosgen durch die Lösung. Nach Stehen über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand destilliert. Die 1-Oxo-1-chlorphospholine entstehen in hoher Reinheit und Ausbeute, die 3,4-ungesättigten Derivate kristallisieren bereits nach Abzug des Lösungsmittels.

1-Oxo-1-chlor-3-phospholin

Aus 10 g (0.075 Mol) 1-Oxo-1-methoxy-3-phospholin und 200 ml phosgenesättigter Tetrachlormethan-Lösung entstanden, wie oben beschrieben, 9.85 g (95.8% d.Th.) eines festen Produktes, Schmp. 53°C, Sdp._{0.15} 78–81°C, λ_{\max} 192 m μ , $\epsilon = 2953$, λ_{\max} 237 m μ , $\epsilon = 202$. Das PMR-Spektrum zeigte die Doppelbindung in 3,4-Stellung.

Die gleiche Verbindung wurde mit 90% Ausbeute aus 1-Oxo-1-(β -chlor- α -methyläthoxy)-3-phospholin gewonnen.

1-Oxo-1-chlor-2-phospholin

10 g (0.075 Mol) 1-Oxo-1-methoxy-2-phospholin ergaben 9.05 g (88% d.Th.) 1-Oxo-1-chlor-2-phospholin, Sdp._{0.25} 83–85°C, $n_D^{20} = 1.5242$, λ_{\max} 200 m μ , $\epsilon = 3644$.

1-Oxo-1-chlor-3, 4-dimethyl-3-phospholin

Zu einer phosgenesättigten Tetrachlormethan-Lösung wurden bei 0°C langsam 21 g (0.095 Mol) 1-Oxo-1-(β -chlor- α -methyläthoxy)-3,4-dimethyl-3-phospholin gegeben. Nach Stehen über Nacht wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand kristallisierte unmittelbar aus. Die Destillation ergab 12.55 g (80.8%), Sdp._{0.02} 79°C, Schmp. 74°C, λ_{\max} 193 m μ , $\epsilon = 8990$.

1-Oxo-1-chlorphospholan

Zu einer phosgenesättigten Lösung von Tetrachlormethan wurden 29.5 g (0.15 Mol) 1-Oxo-1-(β -chloräthoxy)-phospholan in 50 ml Tetrachlormethan gegeben. Nach Stehen über Nacht bei 20°C wurde destilliert. Sdp.₁₃ 137–141°C, 17.7 g (84.8% d.Th.), $n_D^{20} = 1.5001$. Im UV-Spektrum wurde keine Absorption gefunden.

Allgemeine Vorschrift zur Veresterung von 1-Oxo-1-chlorphospholinen

Eine Lösung von 20 ml Natriummethylat (2 g Na in 30 ml Methanol) in 20 ml Äther wird zu 0.07 Mol eines 1-Oxo-1-chlorphospholins in 25 ml Äther gegeben. Nach 2-stündigem Erwärmen auf 35°C wird die Lösung mit HCl neutralisiert und mehrere Male mit Chloroform extrahiert. Bei Einsatz von isomerenreinem Chlorid wird keine Isomerisierung beobachtet.

1-Oxo-1-(β -chloralkoxy)-3-phospholine

Allgemeine Vorschrift:¹¹

1 Mol eines 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholans und 1 Mol eines 1,3-Diens werden mit etwa 2 Mol-Proz. eines Polymerisationsinhibitors wie Cu-Stearat oder Hydrochinon gemischt und 8–16 Stunden in einem Bombenrohr auf 90–120°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das ölige Produkt direkt destilliert, Ausbeute etwa 40–60%, sowie Ausgangsmaterial.

Die Darstellung der 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholane geschah nach Lucas¹² aus den entsprechenden Äthylenglykolen und Phosphortrichlorid.

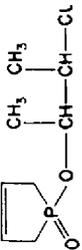
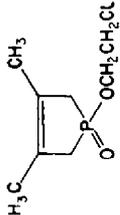
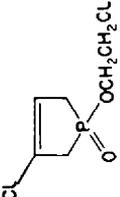
Neben den bereits beschriebenen 1-Oxo-1-(β -chloräthoxy)-3-phospholin und 1-Oxo-1-(α -methyl- β -chloräthoxy-3-phospholin)¹¹ stellen wir noch die in Tabelle 5 beschriebenen Verbindungen dar.

1-Oxo-1-methoxy-3-phospholin aus 1-Oxo-1-(β -chloräthoxy)-3-phospholin

18.1 g (0.1 Mol) 1-Oxo-1-(β -chloräthoxy)-3-phospholin wurden 5 Stunden mit 114 g konz. Salzsäure am Rückfluß zu Sieden erhitzt. Das Wasser wurde dann unter Zusatz von Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen und mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Die anschließende Destillation ergab 7.9 g (54.1% d.Th.), Sdp._{0.1} 60–70°C an 1-Oxo-1-methoxy-3-phospholin, $n_D^{20} = 1.4860$, Spektrendaten s. S. 1598.

¹¹ H. J. Lucas, F. W. Mitchell und C. N. Scully, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5491 (1950).

TABELLE 5. 1-OXO-1-(β -CHLORÄTHOXY)-3-PHOSPHOLINE

Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp/Torr	n_D^{20}	λ_{max}	ϵ	Bruttoformel	Analyse
	49.6	111–112°C/0.05	1.4912	200	667	$C_8H_{14}ClO_3P$ (208.6)	ber. C 46.1 H 6.8 P 14.9 Cl 17.0 gef. C 45.5 H 7.0 P 14.6 Cl 17.0
	55.8	121°C/0.03	1.5014	200	5480	$C_9H_{14}ClO_3P$ (208.6)	ber. C 46.1 H 6.8 P 14.9 Cl 17.0 gef. C 46.5 H 6.3 P 15.0 Cl 17.2
	32.5	131–134°C/0.02	1.5142	200	5262	$C_8H_9Cl_2O_3P$ (215.1)	ber. C 33.4 H 4.2 P 14.4 Cl 33.1 gef. C 33.7 H 4.2 P 14.1 Cl 33.3

Versuche zur Isomerisierung der C=C-Doppelbindung in 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen

(a) Nach 2-stündigem Erhitzen von 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin auf 200°C wurden durch gaschromatographische Messungen 17% des 2,3-ungesättigten Isomeren gefunden.

(b) Die Bestrahlung von 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen mit UV-Licht (200 Stunden) ergab in allen Fällen unverändertes Ausgangsmaterial.

(c) 7 g (0.048 Mol) 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin wurden mit 14 ml 0.5 n-äthanolischer Kalilauge 2.5 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Neutralisation mit n-HCl und Extraktion mit Chloroform wurde das erhaltene Gemisch gaschromatographisch vermessen. Es wurden 35.2% des 2-Phospholins und 64.8% des 3-Phospholins gefunden.

Alle Versuche mit äthanolischer KOH wurden in derselben Weise durchgeführt.

(d) 5 g (0.035 Mol) 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin wurden mit einer Lösung von 1.4 g Natriumamid in 25 ml Äthanol gemischt und 20 Stunden auf 80°C erwärmt. Nach Neutralisation und Extraktion mit Chloroform wurden 52% eines Gemisches erhalten, das aus 75% des 2-Phospholins und 25% des 3-Phospholins bestand. Daneben wurden erhebliche Mengen eines Nebenproduktes bei der gaschromatographischen Trennung ermittelt.

Folgende Apparate wurden zur Identifizierung der Isomeren verwendet:

IR-Spektroskopie: Beckman IR 7 und Perkin Elmer 221

UV-Spektroskopie: Cary 14.

Die UV-Spektren wurden in Methanol, die der 1-Oxo-1-chlorphospholine in Cyclohexan gemessen. Die IR-Spektren flüssiger Substanzen wurden kapillar, die fester Substanzen mit CCl₄ kompensometrisch ermittelt. Die gaschromatographischen Trennungen erfolgten in einer 2 m-Säule, die mit Polyester (5% LAC 728 auf Kieselgur) gefüllt war, Temperatur 175°C, Gasstrom ca. 80 ml Helium/min.

Unter diesen Bedingungen betragen die Rückhaltezeiten für die 1-Oxo-1-alkoxy-2-phospholine etwa 10 Min. und die für die 1-Oxo-1-alkoxy-3-phospholine etwa 5–6 Minuten.