

HERBERT GRUNZE

Über die Alkoholyse des Dichlorphosphorsäure-anhydrids

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften,
Berlin-Adlershof

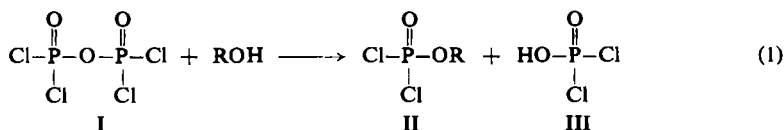
(Eingegangen am 8. Dezember 1958)

Bei der Reaktion von Alkoholen mit Dichlorphosphorsäure-anhydrid entstehen äquimolekulare Mengen von Dichlorphosphorsäureestern und Dichlorphosphorsäure. Die gebildeten Ester lassen sich durch Destillation unter vermindertem Druck von der Dichlorphosphorsäure abtrennen. Auf diesem Wege wurden die Dichlorphosphorsäureester des Methanols, Äthanol, Propanols-(1), Propanols-(2) und Butanols-(1) dargestellt.

Dichlorphosphorsäure-anhydrid $P_2O_3Cl_4$ (auch als Pyrophosphorylchlorid bezeichnet) ist seiner Struktur nach das Tetrachlorid der Diphosphorsäure $P_2O_3(OH)_4$. Mit Wasser setzt es sich jedoch nicht zu Diphosphorsäure um, sondern geht unter hydrolytischer Aufspaltung seiner $P-O-P$ -Bindung primär in Dichlorphosphorsäure $HOPOCl_2$ über, die dann durch überschüssiges Wasser zu Monophosphorsäure $PO(OH)_3$ und Salzsäure weiterhydrolysiert wird. Bei tiefen Temperaturen ($\sim -30^\circ C$) werden nur die $P-O-P$ -, nicht aber die $P-Cl$ -Bindungen des Dichlorphosphorsäure-anhydrides hydrolysiert. Daher läßt sich durch Reaktion von 1 Mol. Wasser mit 1 Mol. Dichlorphosphorsäure-anhydrid bei tiefen Temperaturen reine Dichlorphosphorsäure darstellen^{1,2,3)}.

Die Reaktion zwischen Dichlorphosphorsäure-anhydrid und Alkoholen ist bisher nicht näher untersucht worden. T. WAGNER-JAUREGG und H. GRIESSHABER⁴⁾ versuchten aus Dichlorphosphorsäure-anhydrid und Alkohol Ester der Diphosphorsäure herzustellen. Als sie nicht die gewünschten Ester erhielten, verzichteten sie auf eine nähere Untersuchung des Reaktionsablaufes.

Wir fanden jetzt, daß Alkohole analog wie Wasser mit Dichlorphosphorsäure-anhydrid (I) zwischen -30° und 0° quantitativ Dichlorphosphorsäureester (II) und Di-



chlorphosphorsäure (III) bilden. Der Beweis, daß die Reaktion quantitativ nach Gleichung (1) abläuft, wurde durch folgende Tatsachen erbracht:

1. Durch die analytische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes: Nach Gleichung (1) darf sich die analytische Bruttozusammensetzung des Gemisches der Ausgangsprodukte durch

1) H. GRUNZE und E. THILO, *Angew. Chem.* **70**, 73 [1958].

2) H. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 63 [1958].

3) H. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

4) *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 8 [1937].

die ablaufende Reaktion nicht ändern. Tatsächlich tritt auch keine Änderung auf. Beispielsweise berechnen sich für ein äquimolekulares Gemisch von $P_2O_3Cl_4$ und CH_3OH 21.83 % P und 49.97 % Cl. Nach Durchführung der Alkohololyse wurden im Reaktionsprodukt gefunden: 21.94 % P und 49.78 % Cl.

2. Durch die Menge des mit Magnesiamixtur fällbaren Phosphates: Während Phosphor in Form von anorganischem Monophosphat durch Magnesiamixtur quantitativ als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ gefällt wird, sind die Phosphorsäureester, wie Testversuche zeigten, mit diesem Reagenz nicht fällbar. Bei der Alkohololyse des Dichlorphosphorsäure-anhydrids sollten nach Gleichung (1) 50 % des Phosphors mit Magnesiamixtur fällbar und 50 % des Phosphors mit diesem Reagenz nicht fällbar sein. Das Experiment bestätigte diese Erwartung. Nach der Alkohololyse des $P_2O_3Cl_4$ mit Methanol waren 53.28 % des Gesamtphosphors mit Magnesiamixtur fällbar, nach der Alkohololyse mit Äthanol 53.80 % und mit Propanol-(1) 54.38 %. Daß die Werte für das fällbare Phosphat etwas höher als erwartet liegen, ist z. T. darauf zurückzuführen, daß beim Ausfällen des anorganischen Phosphates eine geringfügige Mitfällung des organischen Phosphates erfolgt (vgl. den Versuchsteil).

3. Durch die papierchromatographischen Befunde: Die von den Umsetzungsprodukten von Alkohol und Dichlorphosphorsäure-anhydrid angefertigten Chromatogramme zeigen, wie zu erwarten, die Anwesenheit von nur zwei phosphorhaltigen Substanzen, und zwar von Monophosphat, das ursprünglich nach der Alkohololyse als Dichlorphosphorsäure vorlag, und von Phosphorsäureester, der von dem primär gebildeten Dichlorphosphorsäureester herrührt. (Bei der Vorbereitung zur Chromatographie wird die Substanz in Hydrogencarbonatlösung gelöst, wodurch die P-Cl-Bindungen hydrolysiert werden. Daher stellen die chromatographisch wandernden Verbindungen Derivate der Phosphorsäure und nicht der Dichlorphosphorsäure dar.) Die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme bestätigte die mit Hilfe der Magnesiamixturfällungen erhaltenen Befunde: Die Gesamtphosphormenge verteilt sich etwa zu 50 % auf den Monophosphatfleck und zu 50 % auf den Phosphorsäureesterfleck.

Durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die bei der Alkohololyse des Dichlorphosphorsäure-anhydrids gebildeten Dichlorphosphorsäureester von der gleichzeitig entstandenen freien Dichlorphosphorsäure abtrennen. Die destillative Abtrennung verläuft im Falle des Methylchlorphosphates (Sdp.₁₃ 49°) und des Äthylchlorphosphates (Sdp.₁₃ 58°) ohne besondere Komplikationen und mit nahezu quantitativer Ausbeute, weil das Substanzgemisch zur Destillation nur verhältnismäßig schwach erhitzt zu werden braucht und unter diesen Bedingungen nur eine geringfügige Selbstkondensation der Dichlorphosphorsäure unter HCl-Abspaltung zu den nichtflüchtigen Verbindungen Trichlordiphosphorsäure $HOP_2O_3Cl_3$ und Trimetaphosphorylchlorid $P_3O_6Cl_3$ erfolgt³⁾.

Beim Abdestillieren des Propyldichlorphosphates und aller Dichlorphosphorsäureester höhermolekularer Alkohole ergeben sich dagegen Schwierigkeiten, weil das nach der Alkohololyse des $P_2O_3Cl_4$ resultierende Gemisch von Dichlorphosphorsäureestern und freier Dichlorphosphorsäure wegen der höheren Siedepunkte der betreffenden Ester auf höhere Temperaturen erhitzt werden muß. Dabei reagieren einmal die Dichlorphosphorsäureester mit der freien Dichlorphosphorsäure zu nichtflüchtigen Polyphosphorsäureesterchloriden, was die Ausbeute an destillierbaren Dichlorphosphorsäureestern vermindert, zum anderen entstehen, wie wir bereits früher beobachteten³⁾, bei der thermischen Zersetzung der Dichlorphosphorsäure bei hohen Temperaturen und vermindertem Druck auch größere Mengen von Dichlorphosphorsäure-anhydrid und Phosphoroxchlorid, die flüchtig gehen und den abdestillierenden Dichlorphos-

phorsäureester verunreinigen. Als wir beispielsweise $P_2O_3Cl_4$ im molaren Verhältnis mit Propanol-(1) umsetzten und anschließend versuchten, den gebildeten n-Propyldichlorphosphorsäureester durch Destillation zu isolieren, erhielten wir ein Destillat, das aus einer Mischung von 52.5% n-Propyldichlorphosphat und 47.5% Dichlorphosphorsäure-anhydrid bestand.

Die Schwierigkeiten bei der destillativen Abtrennung der höhermolekularen Dichlorphosphorsäureester lassen sich jedoch weitgehend vermeiden, wenn man in Gegenwart eines Überschusses des betreffenden Alkohols destilliert, d. h. zur Alkoholyse des Dichlorphosphorsäure-anhydrids einen Alkohol-Überschuß von etwa 70–80%, bezogen auf Gleichung (1), einsetzt. Der überschüssige Alkohol tritt beim Abdestillieren des Dichlorphosphorsäureesters mit der freien Dichlorphosphorsäure in Reaktion und verhindert so, daß diese flüchtige Kondensationsprodukte bilden bzw. mit dem Dichlorphosphorsäureester reagieren kann.

Bei der Reaktion zwischen dem überschüssigen Alkohol und der freien Dichlorphosphorsäure wird, wie Testversuche zeigten, eine Vielzahl verschiedener Produkte gebildet. In geringem Umfange entstehen durch Veresterung unter Wasserabspaltung Dichlorphosphorsäureester (2), im wesentlichen erfolgt aber die Veresterung unter HCl-Abspaltung und Bildung von sauren Estern der Monochlorphosphorsäure (3) bzw. der Monophosphorsäure (4).



Beim weiteren Erhitzen geht ein Teil der nach (3) und (4) primär gebildeten sauren Ester unter Alkylchlorid- und HCl-Abspaltung bzw. unter Abspaltung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in kondensierte Phosphorsäuren bzw. kondensierte Phosphorsäureester über.

Wesentlich für den günstigen Einfluß des überschüssigen Alkohols bei der destillativen Gewinnung der Dichlorphosphorsäureester ist die Tatsache, daß der Alkohol schneller mit der freien Dichlorphosphorsäure als mit den bei der Alkoholyse des $P_2O_3Cl_4$ gebildeten Dichlorphosphorsäureestern reagiert. Offensichtlich sind die P–Cl-Bindungen in den Dichlorphosphorsäureestern stabiler als die der freien Dichlorphosphorsäure.

Führt man die Alkoholyse des $P_2O_3Cl_4$ mit einem zu großen Überschuß an Alkohol (z. B. 100 oder 150% Überschuß) durch, so vermindert sich bei der Destillation wieder die Ausbeute an Dichlorphosphorsäureester, weil dann nicht sämtlicher freier Alkohol für die Reaktion mit der Dichlorphosphorsäure verbraucht wird, sondern noch Alkohol für eine Umsetzung mit dem Dichlorphosphorsäureester nach Gleichung (5) zur Verfügung steht, die zur Bildung von Monochlorphosphorsäureestern führt und damit zwangsläufig die Ausbeute an Dichlorphosphorsäureestern verringert.



Bei der Darstellung der Dichlorphosphorsäureester des Propanols-(1), Butanols-(1) und Propanols-(2) erhielten wir die besten Ausbeuten, wenn wir die Alkoholyse des Dichlorphosphorsäure-anhydrids mit 1.5–1.8 Mol des betreffenden Alkohols pro Mol $P_2O_3Cl_4$ durchführten. Zur Gewinnung des Methyl- und Äthyldichlorphosphates wird die Alkoholyse des $P_2O_3Cl_4$ entweder mit stöchiometrischen Mengen oder höchstens mit einem 25-proz. Überschuß an Alkohol durchgeführt.

Das Dichlorphosphorsäure-anhydrid reagiert nicht nur mit primären und sekundären Alkoholen, sondern auch mit Phenolen und anderen hydroxylgruppenhaltigen organischen Substanzen. Es stellt somit ein wirksames Phosphorylierungsmittel dar, mit dessen Hilfe der Phosphatrest in organische Verbindungen eingeführt werden kann, wobei es in Bezug auf Reaktionsverlauf und Ausbeute dem Phosphoroxychlorid in vielen Fällen überlegen ist. Die bei der Phosphorylierung mit Dichlorphosphorsäure-anhydrid entstehenden Dichlorphosphorsäureester werden durch Behandeln mit Wasser oder verdünntem Alkali zu den entsprechenden Phosphorsäureestern verseift.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Mitfällung von Phosphorsäureestern bei der Ausfällung des anorganischen Phosphates als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$* : Um festzustellen, wieviel organisch gebundener Phosphor bei der Phosphatbestimmung mit Magnesiamixtur mitgefällt wird, wurden äquimolekulare Mengen an Dichlorphosphorsäureester und Na_2HPO_4 (in der Regel etwa je 2mMol) in 250ccm Wasser gelöst und mit Magnesiamixtur in der Hitze gefällt. Die Fällung wurde nach 15 Stdn. abfiltriert, zum $Mg_2P_2O_7$ verglüht und gewogen.

Es zeigte sich, daß bei der Fällung mit Magnesiamixtur außer dem gesamten anorganischen Phosphat 5.56 % des Phosphors des Methylphosphates mitgefällt werden. Vom Äthylphosphat wurden 3.64 %, vom n-Propylphosphat 2.90 % und vom n-Butylphosphat 2.42 % des Phosphors mitgefällt.

2. *Dichlorphosphorsäure-anhydrid* wurde, wie bereits früher beschrieben^{2,3}), durch fraktionierte Destillation des Gemisches von kondensierten Phosphorylchloriden erhalten, das bei der Reaktion von P_2O_5 mit $POCl_3$ im Einschlußrohr bei 200° entsteht.

3. *Alkohololyse des Dichlorphosphorsäure-anhydrids*: Das in einem Destillationskolben befindliche Dichlorphosphorsäure-anhydrid wurde mit Hilfe einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf etwa -50° abgekühlt und die berechnete Menge des betreffenden Alkohols tropfenweise zugegeben. Nach Herausnehmen des Kolbens aus dem Kühlbad wurde durch vorsichtiges Erwärmen (Handwärme) und Rühren mit einem Thermometer die stark exotherme Reaktion zwischen dem $P_2O_3Cl_4$ und dem Alkohol eingeleitet. Wenn die Temperatur des Reaktionsgemisches auf über -20° angestiegen war, wurde wieder kurz gekühlt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Manipulation und langsames Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde sämtliches $P_2O_3Cl_4$ mit dem anfangs als gesonderte Schicht vorliegenden Alkohol umgesetzt. Das nach der Umsetzung resultierende Gemisch von Dichlorphosphorsäureester und Dichlorphosphorsäure liegt in Form einer homogenen Lösung vor.

4. *Gewinnung der Dichlorphosphorsäureester*: Das durch die Alkohololyse des $P_2O_3Cl_4$ erhaltene Gemisch von Dichlorphosphorsäureester, Dichlorphosphorsäure und — in einigen Fällen — überschüss. Alkohol wurde unter vermindertem Druck destilliert, wobei der Destillationskolben je nach der erforderlichen Temperatur mit einem Wasserbad oder einem Sandbad erhitzt wurde. Das aufgefangene Destillat wurde zur Abtrennung von geringen Verunreinigungen (mitübergegangener Alkohol, Phosphoroxychlorid und Dichlorphosphorsäure-anhydrid) noch einmal unter vermindertem Druck destilliert.

5. *Methyldichlorophosphat*: 40.06g $P_2O_3Cl_4$ (0.159 Mol) mit 5.10g CH_3OH (0.159 Mol), nach 3. und 4. behandelt, ergaben 22.85g CH_3OPOCl_2 . Das heißt, 48.39 % des Gesamt-P wurden in Form des Methyldichlorophosphates erhalten. Unter Berücksichtigung des Reaktionsverlaufes nach Gleichung (1) entspricht das einer Ausbeute von 96.78 %. Sdp.₁₃ 49°, d_{25}^{25} 1.4878.

Ber. P 20.80 Cl 47.62 Gef. P 20.88 Cl 47.69 Cl:P = 1.996

6. *Äthylchlorophosphat*: 40.03 g $P_2O_3Cl_4$ (0.159 Mol) mit 7.32 g C_2H_5OH (0.159 Mol), nach 3. und 4. behandelt, ergaben 25.42 g $C_2H_5OPOCl_2$. Das heißt, 48.69% des Gesamt-P wurden als Ester erhalten. Ausb., bezogen auf Gleichung (1): 97.38%. Sdp.₁₃ 58°, d_4^{25} 1.3819.

Ber. P 19.01 Cl 43.52 Gef. P 18.87 Cl 43.27 Cl:P = 2.003

7. *n-Propylchlorophosphat*: 28.46 g $P_2O_3Cl_4$ (0.113 Mol) mit 11.55 g $n-C_3H_7OH$ (0.192 Mol), nach 3. und 4. behandelt, ergaben 17.74 g $n-C_3H_7OPOCl_2$. Das heißt, 44.20% des Gesamt-P wurden als Ester erhalten. Ausb., bezogen auf Gleichung (1): 88.40%. Sdp.₁₃ 72°, d_4^{25} 1.3075.

Ber. P 17.50 Cl 40.07 Gef. P 17.45 Cl 39.82 Cl:P = 1.994

8. *n-Butylchlorophosphat*: 26.90 g $P_2O_3Cl_4$ (0.107 Mol) mit 11.88 g $n-C_4H_9OH$ (0.160 Mol), nach 3. und 4. behandelt, ergaben 15.43 g $n-C_4H_9OPOCl_2$. Das heißt, unter Berücksichtigung von Gleichung (1) beträgt die Ausbeute demnach: 74.54%. Sdp.₁₃ 84°, d_4^{25} 1.2554.

Ber. P 16.22 Cl 37.13 Gef. P 15.99 Cl 36.60 Cl:P = 2.000

9. *Isopropylchlorophosphat*: 37.50 g $P_2O_3Cl_4$ (0.149 Mol) mit 16.11 g $i-C_3H_7OH$ (0.268 Mol), nach 3. und 4. behandelt, ergaben 11.80 g $i-C_3H_7OPOCl_2$. Das heißt, 20.03% des Gesamt-P wurden als Ester erhalten. Unter Berücksichtigung von Gleichung (1) ist somit die Ausbeute: 40.06%. Sdp.₁₂ 60°, d_4^{25} 1.2814.

Ber. P 17.50 Cl 40.07 Gef. P 17.23 Cl 38.81 Cl:P = 1.968

10. *Analysen*: Die Chloridbestimmung erfolgte gravimetrisch als $AgCl$, der Phosphor wurde nach zweimaligem Abrauchen des Esters mit einem H_2SO_4/HNO_3 -Gemisch als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ zur Auswaage gebracht. Wichtig ist, daß die Dichlorphosphorsäureester nicht sofort mit dem Gemisch der konzentrierten Säuren abgeraucht werden dürfen, sondern zuvor mit einer geringen Menge Wasser versetzt werden müssen, da sonst Verluste durch ein teilweises Verdampfen der Ester auftreten.

11. *Zur Papierchromatographie*: Für die papierchromatographische Trennung der bei der Alkoholyse des $P_2O_3Cl_4$ gebildeten Substanzen wurde die für die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate⁵⁾ bewährte Chromatographierflüssigkeit benutzt. Sie besteht aus 70ccm Propanol-(2), 10ccm Wasser, 20ccm 20-proz. Trichloressigsäure und 0.3ccm 25-proz. Ammoniak. Für die Phosphorsäureester wurden bei Anwendung dieser Chromatographierflüssigkeit folgende R_F -Werte gefunden: Methylphosphat 0.70; Äthylphosphat 0.82; n-Propylphosphat 0.87; Isopropylphosphat 0.86; n-Butylphosphat 0.94. Die R_F -Werte steigen also mit wachsender Größe des Alkylrestes. Das Methylphosphat befindet sich in den Chromatogrammen dicht oberhalb des Monophosphates ($R_F = 0.66$).

⁵⁾ H. GRUNZE und E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.