

MANFRED SANDER¹⁾

Herstellung und Reaktionen von Phosponig- und Phosphinigsäureestern

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. Main

(Eingegangen am 18. Februar 1960)

Phosponigsäureester lassen sich durch partielle Substitution von Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden oder von Trialkylphosphiten mittels Grignard-Verbindungen herstellen. Analog lassen sich Phosphinigsäureester aus Phosphorigsäure-alkyl(oder -aryl)-ester-dichloriden und 2 Moll. RMgCl gewinnen. Neben bereits bekannten Reaktionen dieser beiden Verbindungsklassen wird ihre glatte Verseifbarkeit zu Phosponigsäurehalbestern bzw. zu sekundären Phosphinoxyden, ihre Reaktion mit PCl_3 zu Mono- und Dichlorphosphinen und ihre Reduktion zu primären und sekundären Phosphinen beschrieben.

a) DARSTELLUNGSMETHODEN²⁾

Während über die Ester der Phospon- und Phosphinsäuren³⁾, die fünfwertigen Phosphor enthalten, bereits zahlreiche Arbeiten veröffentlicht wurden und eine ganze Reihe von Methoden zu ihrer Herstellung bekannt ist, findet sich nur wenig über die Ester der Phosponig- und Phosphinigsäuren³⁾ beschrieben, obwohl diese auf Grund der Dreiwertigkeit des enthaltenen Phosphors sehr reaktive Verbindungen sind und daher von großer präparativer Bedeutung in der Chemie der phosphororganischen Verbindungen sein können. Bereits MICHAELIS und seine Schule⁴⁾ stellten Phosponig- und Phosphinigsäureester durch Alkohololyse von Dichlor- und Monochlorphosphinen her, und dieser Weg war bis vor kurzem die einzige Methode zur Gewinnung dieser Ester. Da die entsprechenden Halogenphosphine meist schwer zugänglich sind und auch die Alkohololyse nicht immer glatt verläuft, waren lange Zeit nur wenige Vertreter von Phosponig- und Phosphinigsäureestern bekannt⁵⁾. Erst in den letzten Jahren wurden Phosponig- und Phosphinigsäureester von russischen Wissenschaftlern eingehender bearbeitet⁶⁾.

¹⁾ Unter experimenteller Mitarbeit von NORBERT MEYER und GERHARD JÄGER.

²⁾ Teil a) wurde auf dem XVII. Int. Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, München 1959, vorgetragen; siehe auch *Angew. Chem.* **72**, 36 [1960].

³⁾ Zur Nomenklatur (entspr. Chem. Zentralblatt): Phosphonsäureester RP(O)(OR)_2 , Phosphinsäureester $\text{R}_2\text{P(O)(OR)}$, Phosponigsäureester RP(OR)_2 , Phosphinigsäureester $\text{R}_2\text{P(OR)}$.

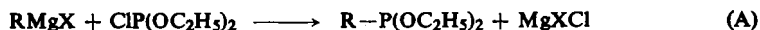
⁴⁾ A. MICHAELIS und Mitarbb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **10**, 817 [1877]; **18**, 2109 [1885]; *Liebigs Ann. Chem.* **212**, 203 [1882].

⁵⁾ G. M. KOSALAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1950, Chapter 7.

⁶⁾ a) A. RASUMOW und O. A. MUCHATSCHewa, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* **1952**, 894 (*C. A.* **47**, 10466 [1953]); *J. allg. Chem. (russ.)* **26**, 1436, 2463 [1956] (*C. A.* **51**, 1822 [1957]). b) B. A. ARBUSOW und N. J. RISPOLOSHENSKI, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **83**, 581 [1952] (*C. A.* **51**, 1822 [1957]); *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* **1952**, 854 (*C.* **1956**, 1279). c) B. A. ARBUSOW und N. J. RISPOLOSHENSKI, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR*, **89**, 291 [1953] (*C.* **1955**, 3843).

Auf der Suche nach einer allgemeingültigen Herstellungsmethode, die nicht über Halogenphosphine verläuft, untersuchten wir die partielle Alkylierung bzw. Arylierung von Phosphorigsäurederivaten mittels Grignard-Verbindungen.

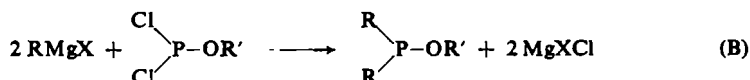
Durch Umsetzung von Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid mit einem Äquivalent Grignard-Reagenz gemäß



lassen sich die Diäthylester von aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Phosphonigsäuren herstellen, wenn man die Grignard-Lösung dem Esterchlorid bei Temperaturen zwischen 0 und 30° langsam unter gutem Rühren zusetzt. Auf diese Weise wird die Substitution der Estergruppen vermieden, und man erhält die Phosphonite frei von anderen Alkylierungsprodukten in 50 bis 60-proz. Ausbeute. Das einzig feststellbare Nebenprodukt bei dieser Reaktion ist Triäthylphosphit; seine Herkunft ist noch nicht geklärt.

Ein Unterschied in der Verwendung von Grignard-Chloriden und Grignard-Bromiden konnte nicht beobachtet werden; Cadmiumalkyle führten zu einer geringeren Ausbeute, Lithiumalkyle zu einem Gemisch der verschiedenen Substitutionsstufen.

Als wir diese Arbeiten beendet hatten und noch den Einfluß verschiedener Estergruppen studieren wollten, erschien im Zentralblatt das Referat über eine Arbeit von M. J. KABATSCNIK und J. N. ZWETKOW⁷⁾, die bereits vor uns die partielle Alkylierung bzw. Arylierung von Phosphorigsäure-dibutylester-chlorid mittels Grignard-Verbindungen mit Ausbeuten von 60 bis 70% an Phosphonigsäureestern beschrieben hatten. Aus der Veröffentlichung geht hervor, daß andere russische Forscher⁸⁾ bereits 1951 über die Umsetzung von Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid mit Grignard-Verbindungen berichtet haben. Hierüber war im Zentralblatt nicht referiert worden. Wir sahen daher von einer weiteren Bearbeitung der Reaktion (A) ab und versuchten die analoge Darstellung von Phosphinigsäureestern gemäß:



Die Umsetzung von Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid mit 2 Äquivv. Alkylmagnesiumbromid war ohne Erfolg. Es bildeten sich schmierige Niederschläge, die alle phosphororganischen Produkte enthielten. Offensichtlich handelte es sich dabei um Komplexe von Magnesiumbromid-ätherat mit den Phosphinigsäureestern. Da Magnesiumchlorid bekanntlich zur Komplex- und Ätherat-Bildung weniger gut befähigt ist, wurde die Umsetzung mit Alkylmagnesiumchloriden durchgeführt und ergab nun die erwarteten Dialkylphosphinigsäureester in Ausbeuten von 30 bis 65% d. Th.

Während bei Verwendung von aliphatischen Grignard-Verbindungen keine merklichen Mengen tertiärer Phosphine gebildet wurden, ergab die Umsetzung von Phenyl- und Benzylmagnesiumbromid mit Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid als Haupt-

⁷⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 817 [1957] (C. 1959, 1094).

⁸⁾ G. KAMAI und E. A. GERASIMOWA, Trudy Kasan Chim. Techn. Inst. 15, 26 [1951] (C. A. 51, 11 273 [1957]).

produkt die entsprechenden tertiären Phosphine. Durch Verwendung von Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid konnte jedoch die Bildung der tertiären Phosphine zugunsten der Phosphinigsäureester zurückgedrängt werden.

Wichtig ist bei den Reaktionen (A) und (B) die Verwendung von möglichst reinen Phosphorigsäureester-chloriden. Die Reinigung dieser Substanzen erfordert drei bis vier Destillationen und ist daher zeitraubend und unwirtschaftlich. Weder Phosphor- noch Chloranalysen sind ein gültiges Kriterium für ihre Reinheit, wie wir durch gaschromatographische Analyse fanden. In dem Bestreben, ihre Verwendung zu umgehen, untersuchten wir die partielle Alkylierung von Trialkylphosphiten mittels Grignard-Verbindungen:



Reaktion (C) verläuft wesentlich langsamer als Reaktion (A). Bei Raumtemperatur ist keine Reaktion zu bemerken. Erst bei ca. 50–60° verläuft die Reaktion (C) ausreichend schnell. Die benötigte Temperatur ist von der Art des Grignard-Reagenzes abhängig. Man kann das Trialkylphosphit auf einmal der Grignard-Lösung zufügen, erwärmt, bis ein Niederschlag auszufallen beginnt, und läßt bei dieser Temperatur einige Stunden nachreagieren. Unter diesen Bedingungen erhält man ca. 30 bis 50% der entsprechenden Phosphonigsäureester neben nicht umgesetztem Trialkylphosphit. Schärfere Reaktionsbedingungen sind nicht angebracht, da sie ein Weiterlaufen der Reaktion zu tertiären Phosphinen bewirken. Bei sehr reaktiven Grignard-Verbindungen, z. B. Allylmagnesiumbromid, setzt bereits bei Raumtemperatur heftige Reaktion ein, und man erhält fast nur tertiäres Phosphin. In solchen Fällen muß man also wieder zu Kühlung und umgekehrter Zugabe greifen.

Ein unterschiedlicher Einfluß von Grignard-Chloriden und -Bromiden konnte nicht festgestellt werden. Auch die Verwendung von Lithiumalkylen ist möglich. Hingegen verläuft die Umsetzung mit Aluminiumalkylen nach einem prinzipiell andersartigen Reaktionsmechanismus, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll. Interessant ist, daß die in einem Fall untersuchte Verwendung von Tributylphosphit anstatt Triäthylphosphit eine überraschende Steigerung der Ausbeute erbrachte. Die Umsetzung von Trithiophosphiten mit 1 Mol. Grignard-Reagenz führt in analoger Weise zu Dithiophosphonigsäure-dialkylestern.

Die Einwirkung von 2 Äquivv. Grignard-Reagenz auf Triäthylphosphit verlief nicht im Sinne der Gleichung (D). In allen untersuchten Fällen ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$) wurde ein Gemisch aus dem entsprechenden tertiären Phosphin und dem entsprechenden Phosphonigsäureester erhalten. Interessant ist dabei das Fehlen der Disubstitutionsstufe, nämlich der Phosphinigsäureester im Reaktionsgemisch. Eine Disproportionierung von ursprünglich gebildetem Phosphinigsäureester während der Destillation ist insofern ausgeschlossen, als sich die gemäß (B) hergestellten Ester unzersetzt destillieren ließen. Die Möglichkeit, daß primär ein Gemisch aller drei Substitutionsstufen entsteht und daraus die Phosphinigsäureester durch Komplexbildung mit dem Niederschlag entfernt werden, wurde durch das Ergebnis der Untersuchung der relativen Komplexstärke zwischen MgCl_2 und dreiwertigen

Phosphorverbindungen in Äther widerlegt. Danach wurden nämlich gemäß der Reihenfolge $R_3P > R_2P(OR) > RP(OR)_2 > P(OR)_3$ die tertiären Phosphine am stärksten von Magnesiumsalz gebunden.

Es bleibt also nur die Deutung, daß die bei der sicherlich stufenweise verlaufenden Alkylierung gebildeten Phosphinigsäureester schneller mit Grignard-Reagenz weiterreagieren als Trialkylphosphite und Phosphonigsäureester, so daß nach Verbrauch des gesamten Grignard-Reagenzes unter Bildung von tertiärem Phosphin ein Teil des Trialkylphosphits und des Phosphonigsäureesters übrigbleibt. Diese Deutung konnte dadurch gestützt werden, daß bei Umsetzung von Phosphonigsäureestern mit 1 Äquiv. Grignard-Reagenz ebenfalls keine Phosphinigsäureester, sondern 50% tertiäres Phosphin neben 50% nicht umgesetztem Phosphonit entstanden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß man zur Herstellung von Phosphonig- und Phosphinigsäureestern nicht mehr allein auf die Alkohololyse der oft schwierig zugänglichen Halogenphosphine angewiesen ist, sondern in der partiellen Alkylierung von Phosphonigsäureester-chloriden und Trialkylphosphiten mittels Grignard-Verbindungen eine bequemere Methode zur direkten Herstellung dieser Verbindungen besitzt.

b) ZUR CHEMIE DER PHOSPHONIG- UND PHOSPHINIGSÄUREESTER

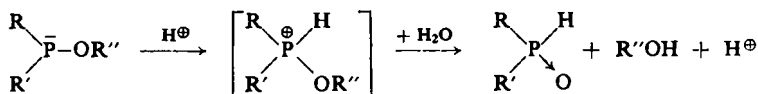
Die Chemie der Phosphonig- und Phosphinigsäureester ist vor allem durch das Vorhandensein von dreiwertigem Phosphor gekennzeichnet. So werden Phosphonite und Phosphinite bereits durch Luft zu Phosphon- und Phosphinsäureestern oxydiert, weshalb alle Reaktionen mit ihnen unter Inertgas durchgeführt werden müssen.

Mit Schwefel reagieren Phosphonite und Phosphinite bei Raumtemperatur, wobei Thiophosphonsäureester und Thiophosphinsäureester^{6,7)} entstehen. Mit Schwermetallsalzen, wie CuJ, entstehen Anlagerungsverbindungen, die z. T. in kristalliner Form isoliert werden konnten⁶⁻⁸⁾. Mit Schwefelkohlenstoff verursachen Phosphonite und Phosphinite dunkle Rotfärbung und unterscheiden sich damit von den tertiären Phosphinen, die mit CS₂ kristalline Addukte ergeben, sowie von den Trialkylphosphiten, die mit CS₂ keine Rotfärbung hervorrufen.

Wie seit langem bekannt ist, gehen Phosphonig- und Phosphinigsäureester mit Alkylhalogeniden die sogenannte MICHAELIS-ARBUSOW-Reaktion ein, wobei über quartäre Zwischenprodukte die entsprechenden gemischten Phosphinsäureester bzw. gemischte Phosphinoxyde entstehen. Wir haben diese Reaktion mit Benzylchlorid in vielen Fällen zur Charakterisierung von Phosphonig- und Phosphinigsäureestern benutzt. Auch zur quantitativen Bestimmung von Phosphonig- neben Phosphinigsäureestern läßt sie sich verwenden, wenn man das durch Umsetzung mit Benzylchlorid erhaltene Gemisch von Phosphinsäureester und Phosphinoxyd verseift und die alkalilösllichen Phosphinsäuren von den unlösllichen Benzylphosphinoxyden abtrennt. Die größte Bedeutung hat diese Reaktion jedoch für die präparative Herstellung von gemischten Phosphinsäuren und Phosphinoxyden; hier dürfte sie in den meisten Fällen die beste Methode sein.

Auch die Verseifung der Phosphonig- und Phosphinigsäureester verläuft über eine Anlagerung (in diesem Fall eines Protons) an das freie Elektronenpaar des Phosphors. Während die Verseifung von Phosphon- und Phosphinsäureestern ziemlich scharfe

Bedingungen erfordert, werden ihre dreiwertigen Analoga selbst unter gelinden Bedingungen sehr rasch hydrolysiert. Dabei verläuft die Hydrolyse in saurem Medium um Größenordnungen rascher als in neutralem oder alkalischem, was auf einen elektrophilen Reaktionsmechanismus schließen läßt.



Fügt man zu einem Gemisch aus Wasser und Phosponig- oder Phosphinigsäure-ester eine Spur verdünnte Säure, so tritt augenblicklich Verseifung ein. Hierbei entstehen aus den Phosponigsäureestern in praktisch quantitativer Ausbeute ihre sauren Halbestere $\text{R}-\text{PH}(\text{O})(\text{OR}')$; deren Herstellung durch Umsetzung von Dichlorphosphinen mit Alkohol ohne Basenzusatz ist bereits beschrieben⁹⁾ und ihre Konstitution weitgehend bewiesen worden¹⁰⁾.

Als Ester mit fünfwertigem Phosphor sind diese Verbindungen ziemlich stabil gegenüber Oxydation und Temperatureinwirkung und haben einen angenehmen, esterartigen Geruch. Der Monoäthylester der Phenylphosponigsäure riecht schwach nach Phosphin, selbst nach wiederholter Destillation; dies hat bereits KOSOLAPOFF⁹⁾ festgestellt. Die Halbestere sind auf Grund ihrer Konstitution ebenso schwer verseifbar wie Phosphonsäurediester, weshalb die gelinde saure Verseifung glatt auf der Stufe der Halbestere stehen bleibt.

Längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder mit Laugen führt sowohl die Diester wie die Halbestere von Phosponigsäuren in die freien Phosponigsäuren über. Deshalb erscheint es angebracht, die Monoester als Derivate der Phosponigsäuren zu bezeichnen, obwohl sie der Konstitution nach Derivate von Monoalkyl- (bzw. -aryl-)phosphinsäuren sind. Obwohl die Halbestere neutrale Substanzen sind, verbrauchen sie bei Titration mit NaOH langsam annähernd 1 Mol. Lauge; dies ist jedoch durch eine dabei eintretende Verseifung zur Phosponigsäure verursacht.

Das Infrarot-Spektrum von $\text{C}_4\text{H}_9-\text{PH}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ zeigt deutlich starke $\text{P}\rightarrow\text{O}$ - und $\text{P}-\text{H}$ -Banden (1235 und 2300/cm) und keine für $\text{P}-\text{OH}$ charakteristische Absorption bei 2564 bis 2703/cm.

Die Phosponigsäurehalbestere können zur Herstellung von Estern gemischter Phosphinsäuren verwendet werden. Dies kann durch Umsetzung der Alkaliverbindungen mit Alkylhalogeniden⁹⁾ oder durch Addition an ungesättigte Verbindungen¹¹⁾ geschehen.

Die Alkylphosponigsäuren verhalten sich bei Titration mit NaOH wie einbasische Säuren, wie bereits GUICHARD¹²⁾ festgestellt hat. Auch seine Angaben, daß diese

⁹⁾ G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4292 [1950]; B. A. ARBUSOW und N. I. RISPOLOSHENSKI, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1952**, 956 (C. A. **47**, 9904 [1953]).

¹⁰⁾ G. M. KOSOLAPOFF und J. ST. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4291 [1950]; B. A. ARBUSOW und T. G. SCHAWSCHA-TOLKATSCHewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1954**, 812 (C. A. **49**, 4352 [1955]); B. A. ARBUSOW und V. S. WINIGRADOWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1954**, 622 (C. A. **49**, 11541 [1955]).

¹¹⁾ A. N. PUDOVIK und D. KH. YARMUKHMETOVA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1952**, 721 (C. A. **47**, 10469 [1953]).

¹²⁾ F. GUICHARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1572 [1899].

Substanzen nicht kristallisieren und nicht destilliert werden können, stimmen mit unseren Befunden überein. Hingegen können wir nicht bestätigen, daß sich die aliphatischen Säuren bereits unterhalb von 100° zersetzen. Nach unseren Befunden erfordert die disproportionierende Zersetzung aliphatischer Phosphonigsäuren ebenso hohe, wenn nicht sogar höhere Temperaturen als die Zersetzung aromatischer Phosphonigsäuren, nämlich etwa 150°.

Das Infrarot-Spektrum der Alkylphosphonigsäuren ist weitgehend strukturlos. Dies beweist eine starke Assoziation, wie sie bereits von KOSOLAPOFF¹³⁾ postuliert wurde. Auch das Spektrum von Phenylphosphonigsäure ist ziemlich strukturarm, jedoch sind hierbei die P→O- und die P—H-Bande zwar schwach, aber eindeutig zu erkennen.

Die milde saure Verseifung von Phosphinigsäureestern führt in praktisch quantitativer Ausbeute zu den Dialkyl- bzw. Diarylphosphinoxyden R₂PH(O). Diese Verbindungen verbrauchen kein Alkali und zeigen scharfe P→O- und P—H-Banden und keine P—OH-Bande im Infrarot. Die Verbindungen mit R = C₅H₁₁ bis C₁₈H₃₇ wurden bereits von R. H. WILLIAMS und L. A. HAMILTON¹⁴⁾, die Diphenylverbindung von B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS¹⁵⁾ durch Reaktion von Dialkylphosphiten mit überschüssigem Grignard-Reagenz hergestellt. Daß dabei die niedrigeren Homologen mit R < C₅ nicht isoliert werden konnten, dürfte an der hohen Wasserlöslichkeit der niedrigen Dialkylphosphinoxyde liegen und nicht an ihrer Zersetzlichkeit. Wie wir am Beispiel des Dibutylphosphinoxydes zeigen konnten, läßt sich diese Substanz unzersetzt destillieren. Erst oberhalb von 150° setzt langsame Zersetzung unter Bildung von Dibutylphosphin und Dibutylphosphinsäure ein. Dies war insofern überraschend, als die „Phosphinigsäuren“ seit ihrer Entdeckung durch die MICHAELIS-Schule als sehr instabile Substanzen gelten¹⁶⁾, die bereits bei Raumtemperatur zerfallen. Dies mag für die aromatischen sekundären Phosphinoxyde z. T. stimmen, zum Teil mögen diese Beobachtungen an unreinen Substanzen gemacht worden sein.

Die Hydrolyse von Phosphinigsäureestern stellt zweifellos das einfachste und ergiebigste Verfahren zur Gewinnung der sekundären Phosphinoxyde dar. Diese Verbindungen können zur Herstellung von tertiären Phosphinoxyden benutzt werden. R. C. MILLER und Mitarbb.¹⁷⁾ beschrieben die Addition von Dialkylphosphinoxyden an ungesättigte Ester, Nitrile, Amide usw. Durch Umsetzung der Alkaliverbindungen der sekundären Phosphinoxyde mit Alkylhalogeniden konnten wir ebenfalls tertiäre Phosphinoxyde herstellen. Beide Reaktionen sind ein weiterer Beweis für die Struktur der sekundären Phosphinoxyde.

Reduktion von Phosphonig- und Phosphinigsäureestern mit Lithiumalanat führt zu den primären oder sekundären Phosphinen:



¹³⁾ G. M. KOSOLAPOFF, l. c.⁵⁾, S. 144.

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 5418 [1952] und **77**, 3411 [1955].

¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 2413.

¹⁶⁾ G. M. KOSOLAPOFF, l. c.⁵⁾, S. 12, 57 und 137; VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, Interscience Publ., New York 1958, S. 359.

¹⁷⁾ R. C. MILLER, J. S. BRADLEY und L. A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5299 [1956].

Reaktion mit Grignard-Verbindungen (im Überschuß) liefert die gemischten tertiären Phosphine RPR'_2 und R_2PR' .

Die Überführung in Chlorphosphine gelingt auf einfachem Wege mittels Phosphor-trichlorids:



Als Nebenprodukte entstehen Phosphorigsäure-dialkylester-chloride, bei Verwendung von überschüssigem PCl_3 Phosphorigsäure-alkylester-dichloride. Da die Esterchloride wieder zur Herstellung der Phosphonig- und Phosphinigsäureester verwendet werden können, ergibt sich daraus ein Kreisprozeß zur Herstellung der z. T. schwierig zugänglichen Halogenphosphine.

Die Umesterung von Phosphonigsäureestern mit höheren Alkoholen haben F. W. HOFFMANN und Mitarbb.¹⁸⁾ beschrieben. In der von ihnen genannten Weise lassen sich auch Phosphinigsäureester umestern (ziemlich langsamer Verlauf!). Interessant ist, daß eine Amidierung dieser Ester nicht oder nur schwer gelingt, was beweist, daß die hohe Reaktivität gegenüber elektrophilem Angriff von einer Reaktionsträgheit gegenüber nucleophilen Agenzien begleitet ist.

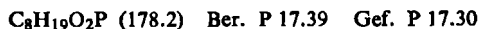
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Phosphonig- und Phosphinigsäureester auf Grund ihrer Reaktivität präparative Schlüsselsubstanzen zur Herstellung der verschiedensten phosphororganischen Verbindungen darstellen.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Auftrages der ARMSTRONG CORK COMPANY, Lancaster, Pa. (USA) durchgeführt. Das Battelle-Institut dankt dieser Firma für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Phosphonigsäureestern gemäß Reaktion A

Butylphosphonigsäure-diäthylester: Der Lösung von 141 g Phosphorigsäure-diäthylesterchlorid in 200 ccm Äther ließ man eine aus 21.9 g Magnesiumspänen und 123.3 g Butylbromid in 350 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung unter Kühlung so zutropfen, daß die Temperatur im Kolben $+10^\circ$ nicht überstieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Die vom Niederschlag abfiltrierte Ätherlösung wurde eingedampft und der ölige Rückstand (Sdp.₂₀ 78° , n_D^{20} 1.4310, Ausb. 98 g = 61 % d. Th.) i. Vak. über eine 20-cm-Raschig-Kolonnen destilliert.



Zum Konstitutionsbeweis wurde eine Probe des Produktes mit überschüss. Benzylchlorid auf $120-160^\circ$ erwärmt, bis kein Äthylchlorid mehr abgespalten wurde. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf von Benzylchlorid ging Butylbenzylphosphinigsäure-äthylester als Öl über: Sdp.₂ 145° , n_D^{20} 1.5013, Ausb. 77 % d. Th.



Dieses Öl ergab beim Verseifen mit konz. Salzsäure Butylbenzylphosphinigsäure. Schmp. $97-98^\circ$ (aus Wasser). Äquiv.-Gew. Ber. 212.8, gef. 206.8.

¹⁸⁾ F. W. HOFFMANN und T. R. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1150 [1958]; F. W. HOFFMANN, R. G. ROTH und T. C. SIMMONS, ebenda **80**, 5937 [1958].

Die Ausbeute an Butylphosphonigsäure-diäthylester betrug bei Verwendung von C_4H_9MgCl 63 %, bei Verwendung von $(C_4H_9)_2Cd$ 40 % d. Th. Analog wurden dargestellt:

Äthylphosphonigsäure-diäthylester: Sdp.₃₀ 53°, n_D^{20} 1.4220. Ausb. bei Verwendung von C_2H_5MgBr 47 %, bei Verwendung von C_2H_5MgCl 57 % d. Th.

$C_6H_{15}O_2P$ (150.2) Ber. P 20.63 Gef. P 20.6

Phenylphosphonigsäure-diäthylester: Sdp.₅ 100°, n_D^{20} 1.5130. Ausb. bei Verwendung von C_6H_5MgCl in Tetrahydrofuran 63 % d. Th.

$C_{10}H_{15}O_2P$ (198.2) Ber. P 15.63 Gef. P 15.5

Benzylphosphonigsäure-diäthylester: Sdp.₃ 88–90°, n_D^{20} 1.5032. Ausb. bei Verwendung von C_7H_7MgCl 50 % d. Th.

$C_{11}H_{17}O_2P$ (212.2) Ber. P 14.60 Gef. P 14.6

Darstellung von Phosphonigsäureestern gemäß Reaktion C

Butylphosphonigsäure-dibutylester: Einer Grignard-Lösung aus 15.2 g Magnesium und 58 g *n*-Butylchlorid in 400 ccm Äther setzte man unter Rühren bei Raumtemperatur 156 g *Tributylphosphit* zu. Nach Zufügen von 200 ccm Benzol wurde ein Teil des Äthers abdestilliert, bis der Siedepunkt des Gemisches 65° betrug. Bei dieser Temperatur wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 109–112°, n_D^{20} 1.4390. Ausb. 100.5 g (69 % d. Th.).

$C_{12}H_{27}O_2P$ (234.3) Ber. P 13.22 Gef. P 13.2

Analog wurden gemäß $RMgX + (C_2H_5O)_3P \rightarrow RP(OC_2H_5)_2$ folgende Phosphonigsäure-diäthylester hergestellt. Die erzielten Ausbeuten betragen mit

R = C_2H_5 ; X = Cl	37 % d. Th.	R = C_6H_5 ; X = Cl	30 % d. Th.
R = C_4H_9 ; X = Cl	31	R = C_6H_5 ; X = Br	27
R = C_4H_9 ; X = Br	54	R = $C_6H_5 \cdot CH_2$; X = Cl	41

Butyldithiophosphonigsäure-dipropylester: Der aus 12.2 g Magnesium und 46.2 g *Butylchlorid* in 300 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung setzte man bei 0–5° 128 g *Tripropyltrithiophosphit* zu und erwärmte 2 Stdn. unter Rückfluß. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Ätherlösung eingedampft und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Die bei 2 Torr/103–109° übergehenden Fraktionen wurden nochmals rektifiziert. Sdp._{2,5} 110–112°, n_D^{20} 1.5270, Ausb. 25 % d. Th.

$C_{10}H_{23}PS_2$ (238.4) Ber. P 13.00 Gef. P 13.1

Darstellung von Phosphinigsäureestern

Dibutylphosphinigsäure-äthylester: Die aus 23.4 g Magnesiumspänen und 92.6 g *n*-Butylchlorid in 300 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung ließ man unter Rühren und Eiskühlung der Lösung von 73.3 g *Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid* in 200 ccm Äther innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Die vom Niederschlag abfiltrierte Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 88–92°, n_D^{20} 1.4465. Ausb. 50 g (63 % d. Th.).

$C_{10}H_{23}OP$ (190.3) Ber. P 16.28 Gef. P 16.1

7 g der Substanz wurden mit 5 g *Benzylchlorid* umgesetzt und das Rohprodukt destilliert. Bei 215°/5 Torr gingen 8 g *Dibutylbenzylphosphinoxid* über, das zu wachsartig weichen Kristallen erstarrte. Aus Petroläther Schmp. 63°.

$C_{15}H_{25}OP$ (252.3) Ber. P 12.28 Gef. P 12.2

Analog wurden dargestellt:

Diäthylphosphinigsäure-äthylester: Sdp.₇₀ 53°, n_D^{20} 1.4348. Ausb. 31% d. Th.

$C_6H_{15}OP$ (134.2) Ber. P 23.09 Gef. P 22.6

Dihexylphosphinigsäure-äthylester: Sdp._{0.4} 105°, n_D^{19} 1.4498. Ausb. 38% d. Th.

$C_{14}H_{31}OP$ (246.4) Ber. P 12.57 Gef. P 12.6

Dioctylphosphinigsäure-äthylester: Sdp._{0.05} 138–142°, n_D^{21} 1.4564. Ausb. 59% d. Th.

$C_{18}H_{39}OP$ (302.5) Ber. P 10.24 Gef. P 10.1

Diphenylphosphinigsäure-phenylester: Aus C_6H_5MgCl in Tetrahydrofuran und $C_6H_5OPCl_2$. Sdp.₂ 167–170°, n_D^{19} 1.6331. Ausb. 42% d. Th.

$C_{18}H_{15}OP$ (278.3) Ber. P 11.13 Gef. P 11.1

Dibenzylphosphinigsäure-phenylester: Aus C_7H_7MgCl und $C_6H_5OPCl_2$. Sdp._{2.5} 200–203°. Ausb. 15% d. Th.

$C_{20}H_{19}OP$ (306.3) Ber. P 10.11 Gef. P 10.2

Als Nachlauf wurde *Tribenzylphosphin* erhalten (35% Ausb.). Sdp._{2.5} 208–212°, Schmp. (aus Benzol) 185–188°, sehr oxydationsempfindlich.

$C_{21}H_{21}P$ (304.4) Ber. P 10.18 Gef. P 10.0

Umsetzung des *Dibenzylphosphinigsäure-phenylesters* mit *Benzylchlorid* ergab eine kristalline, in heißem Benzol lösliche Substanz vom Schmp. 110° (wahrscheinlich die Quasiphosphoniumverbindung $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_3P(OC_6H_5)]Cl$), die beim Kochen mit Lauge oder beim Erhitzen auf 160° *Tribenzylphosphinoxid* (Schmp. 210–213°) lieferte.

Umsetzung des Nachlaufes mit *Benzylchlorid* ergab das in heißem Benzol unlösliche *Tetrabenzylphosphoniumchlorid* (Schmp. 225°). Eine weitere Identifizierung der beiden Fraktionen geschah durch oxydierende Verseifung, wobei der Vorlauf *Dibenzylphosphinsäure*, der Nachlauf *Tribenzylphosphinoxid* lieferte.

Hydrolyse von Phosphonigsäureestern

Butylphosphonigsäure-monoäthylester: 11.2 g *Butylphosphonigsäure-diäthylester* wurden mit 10 ccm Wasser unter Zusatz von einem Tropfen verd. Salzsäure vermischt, wobei sofort unter Erwärmung eine klare Lösung entstand. Diese wurde i. Vak. bei 80° eingedampft und der ölige Rückstand im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

$C_6H_{15}O_2P$ (150.2) Ber. P 20.65 Gef. P 20.0

Die Substanz wurde i. Vak. destilliert, 85% davon gingen innerhalb eines Grades über. Sdp.₁₅ 105°, n_D^{19} 1.4302, gef. P 20.7.

Phenylphosphonigsäure-monoäthylester: 7 g *Phenylphosphonigsäure-diäthylester* wurden mit 15 ccm stark verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich der Ester löste und wenig blättchenförmige Kristalle ausgeschieden wurden. Die Kristalle (Schmp. 67°) wurden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand (5.2 g) wurde i. Vak. destilliert, Sdp.₄ 119–121°, n_D^{19} 1.5198. Ausb. 4.1 g (68% d. Th.). Da das Destillat nach Phenylphosphin roch, wurde es nochmals destilliert. Obwohl die Substanz scharf überdestillierte (Sdp._{0.5} 109°, n_D^{19} 1.5210), roch das Destillat immer noch nach Phenylphosphin.

$C_8H_{11}O_2P$ (170.1) Ber. P 18.20 Gef. P 17.8

Benzylphosphonigsäure-monoäthylester: 2.1 g *Benzylphosphonigsäure-diäthylester* wurden mit 5 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verd. Salzsäure versetzt, wobei sofort

Lösung eintrat. Das Wasser wurde i. Vak. verdampft, der Rückstand destilliert. Sdp.₃ 119°, n_D^{20} 1.5241.

$C_9H_{13}O_2P$ (184.2) Ber. P 16.82 Gef. P 16.6

Butylphosphonigsäure: 12.5 g *Butylphosphonigsäure-diäthylester* wurden mit 25 ccm 15-proz. Natronlauge 1½ Stdn. gekocht. Die klare Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine ölige Schicht abschied, die in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung hinterließ, i. Vak. eingedampft, 8.5 g eines viskosen farblosen Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$C_4H_{10}O_2P$ (122.1) Ber. P 25.37 Gef. P 24.1 Äquiv.-Gew. 120.0

Die Substanz konnte analog durch Kochen mit konz. Salzsäure sowie aus Butylphosphonigsäure-monoäthylester durch Verseifung mit konz. Salzsäure oder Natronlauge erhalten werden. Sie zersetzte sich beim Erhitzen unter 20 Torr ab 180°. Bei 4stdg. Erhitzen auf 180–200° wurden aus 4.2 g Butylphosphonigsäure 1.0 g Butylphosphin (Sdp. 67°) erhalten.

Hydrolyse von Phosphinigsäureestern

Dibutylphosphinoxid: 60 g *Dibutylphosphinigsäure-äthylester* wurden mit 100 ccm 1 n H_2SO_4 vermischt, wobei unter Erwärmung Lösung eintrat. Nach Zusatz von Natronlauge schied sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Der Ätherextrakt wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₈ 153°, Ausb. 43 g (84% d. Th.) Blättchen (aus Petroläther), Schmp. 55–58°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_8H_{19}OP$ (162.2) Ber. P 19.10 Gef. P 19.2

Eine Probe der Substanz wurde in wäbr. Lösung mit Wasserstoffperoxyd kurz erwärmt. Beim Eindampfen hinterblieben Kristalle von *Dibutylphosphinsäure*, die in Wasser schwer löslich sind. Schmp. 68°, Äquiv.-Gew. Ber. 178, gef. 170.

Dibutylbenzylphosphinoxid: 2 g *Dibutylphosphinoxid* wurden in Benzol mit 0.483 g Kalium umgesetzt (H_2 -Entwicklung).

Nach 5stdg. Kochen war alles Kalium verbraucht. Man setzte 1.56 g *Benzylchlorid* zu und erwärmte eine weitere Stunde zum Sieden. Die vom Kaliumchlorid abfiltrierte Benzollösung hinterließ beim Eindampfen farblose Kristalle, die aus Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 64–65°, Ausb. 76% d. Th.

Diocetylphosphinoxid: 5 g *Diocetylphosphinigsäure-äthylester* wurden mit 10 ccm Wasser + 1 ccm 1 n HCl unter leichtem Erwärmen kurz durchgeschüttelt. Es trat keine Lösung ein. Beim Erkalten erstarrte die organische Schicht kristallin und wurde aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 82–84°, Ausb. 90% d. Th.

Diphenylphosphinoxid: Aus *Diphenylphosphinigsäure-phenylester* durch kurzes Kochen mit 1 n H_2SO_4 , Versetzen mit überschüss. Lauge, Ausäthern, Umkristallisation aus Petroläther. Schmp. 52–54°, Ausb. 85% d. Th.

Reduktion von Phosphonig- und Phosphinigsäureestern

Phenylphosphin: 39.6 g *Phenylphosphonigsäure-diäthylester* ließ man, in 100 ccm Äther gelöst, einer Suspension von 7.6 g *Lithiumalanat* in 300 ccm Äther unter Eiskühlung zutropfen. Anschließend wurde 30 Min. zum Sieden erwärmt und nach Erkalten mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die Ätherschicht wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₅₀ 72°, n_D^{20} 1.5785, Ausb. 13.5 g (61.5% d. Th.).

Dibutylphosphin: Analog aus 19 g *Dibutylphosphinigsäure-äthylester* und 1.9 g *Lithiumalanat*. Sdp.₁₇ 71–73°, n_D^{20} 1.4537, Ausb. 6.5 g (44.5% d. Th.).

Herstellung von Chlorphosphinen

Butyldichlorphosphin: 44.5 g *Butylphosphonigsäure-diäthylester* ließ man bei 5° der Lösung von 103 g *Phosphortrichlorid* in 250 ccm Äther zutropfen. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 23 g PCl_3 und 40 g *Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid* wurden 30 g rohes *Butyldichlorphosphin* (Sdp.₁₇ 60–65°) erhalten, dessen Rektifikation 25.5 g reines Produkt (Sdp.₁₄ 51–52°) ergab.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{P}$ (159.0) Ber. Cl 44.60 Gef. Cl 44.2

Phenyldichlorphosphin: Analog aus *Phenylphosphonigsäure-diäthylester*. Sdp.₅ 82–85°, n_D^{20} 1.5870, Ausb. 53% d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{P}$ (179.0) Ber. Cl 39.62 Gef. Cl 39.6

Diphenylchlorphosphin: Aus *Diphenylphosphinigsäure-phenylester*. Sdp.₃ 150–155°, n_D^{20} 1.6091, Ausb. 48% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClP}$ (220.6) Ber. Cl 16.07 Gef. Cl 16.1

Dihexylchlorphosphin: Aus *Dihexylphosphinigsäure-äthylester*. Sdp._{1.5} 98–105°, n_D^{20} 1.4720, Ausb. 55% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClP}$ (236.8) Ber. Cl 14.97 Gef. Cl 14.8

Diäthylchlorphosphin: Aus *Diäthylphosphinigsäure-äthylester*. Sdp._{1.5} 145–150°, n_D^{20} 1.4720, Ausb. 40% d. Th.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{ClP}$ (292.9) Ber. Cl 12.11 Gef. Cl 12.0

Umesterung von Phosphonig- und Phosphinigsäureestern

Butylphosphonigsäure-dibutylester: 10 g *Butylphosphonigsäure-diäthylester* wurden mit 10.2 g *Butanol* und 0.03 g Natrium auf 160° erhitzt und das dabei entstehende Äthanol über eine Kolonne abdestilliert. Nach 5 Stdn. waren 4.5 g *Äthanol* (78% d. Th.) abdestilliert. Zweimalige fraktionierte Destillation des Rückstandes ergab 9.6 g des *Dibutylesters* vom Sdp.₁₅ 125–128°, n_D^{20} 1.4390.

Dibutylphosphinigsäure-butylester: Analog obigem Versuch aus 10 g *Dibutylphosphinigsäure-äthylester*, 5 g *Butanol* und 0.02 g Natrium. Sdp.₁₂ 116–117°, n_D^{20} 1.4495, Ausb. 8 g (70% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{OP}$ (218.3) Ber. P 14.2 Gef. P 14.6

Umsetzung mit *Benzylchlorid* ergab *Butylchlorid* und *Dibutylbenzylphosphinoxid* (Schmp. 64–65°) in 80-proz. Ausb.