

ARTHUR SIMON und WERNER SCHULZE*)

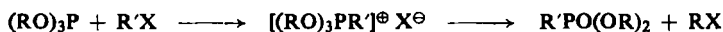
Zur Umlagerung von Trialkylphosphiten in Alkanphosphonsäure-dialkylester

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden

(Eingegangen am 23. Mai 1961)

Triäthylphosphit läßt sich ohne Katalysator durch Erhitzen auf 250° in Äthanphosphonsäure-diäthylester umlagern. Natriumdiäthylphosphit reagiert mit Dimethylsulfat ausschließlich zu Methanphosphonsäure-diäthylester. Die Reaktionen werden mit den analogen Umsetzungen der entsprechenden Schwefligsäurederivate verglichen. Es wird ein Verfahren zur qualitativen Trennung von phosphoriger Säure und Äthanphosphonsäure angegeben.

Trialkylester der phosphorigen Säure lassen sich unter dem katalytischen Einfluß von Alkylhalogeniden in Alkanphosphonsäure-dialkylester umlagern. Diese als „Arbusow-Umlagerung“ bekannte und präparativ viel angewandte Reaktion¹⁾ verläuft nach folgendem Mechanismus:



Die Zwischenprodukte konnten in einigen Fällen gefaßt werden^{2,3)}. Auch ohne Katalysator sind Umlagerungen beobachtet worden⁴⁾.

Die Umlagerung der Schwefligsäureester erfolgt wesentlich schwieriger als die der Phosphorigsäureester⁵⁾, da das freie 3s-Elektronenpaar des Schwefels offenbar weniger basisch ist als das des Phosphors. Ohne Katalysator, lediglich durch Energiezufuhr, läßt sich Dimethylsulfit nicht in Methansulfonsäure-methylester umlagern⁶⁾. Bei der Reaktion von Natriummethylsulfit mit Dimethylsulfat entsteht nicht Methansulfonsäure-methylester, sondern Dimethylsulfit⁷⁾. Es erschien deshalb von Interesse, die analogen Umsetzungen bei entsprechenden Phosphorverbindungen noch einmal näher zu untersuchen.

DIE UMLAGERUNG VON TRIÄTHYLPHOSPHIT IN ÄTHANPHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER OHNE KATALYSATOR

Um auch eine geringfügige Umlagerung exakt feststellen zu können, benötigt man ein entsprechendes Trennungsverfahren der beiden Ester. Es erschien uns, um kleine

*) Ausführliche Darstellung siehe Diplomarb. W. SCHULZE, Techn. Hochschule Dresden 1957.

1) Eine Übersicht findet man bei G. M. KOSOLAPOFF, *Org. Reactions*, Bd. VI, S. 273, 2. Aufl. 1957, und *Organophosphorus Compounds*, Verlag John Wiley & Sons, New York 1950.

2) A. ARBUSOW, *J. russ. physik.-chem. Ges.* **38**, 687 [1906], zit. nach C. 1906 II, 1640.

3) A. MICHAELIS und R. KAEBNE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 1048 [1898].

4) P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **18**, C 128–C 132 [1951]; C. 1954, 11157.

5) A. ARBUSOW, *J. russ. physik.-chem. Ges.* **41**, 429 [1909], zit. nach C. 1909 II, 684.

6) A. SIMON, R. PAETZOLD und H. KRIEGSMANN, *Chem. Ber.* **89**, 883 [1956].

7) R. PAETZOLD, Diplomarb. Techn. Hochschule Dresden 1955.

Mengen des einen Esters im anderen nachzuweisen, vorteilhaft, das fragliche Gemisch zu verseifen und phosphorige Säure und Äthanphosphonsäure zu trennen oder nebeneinander nachzuweisen.

Auf Grund der Tatsache, daß eine Lösung von Kaliumäthanphosphonat gegen Bromwasser beständig ist, mit Magnesiamixtur keinen Niederschlag bildet, mit Ammoniummolybdat ebenfalls nicht gefällt wird und schließlich mit $\text{Ni}^{2\oplus}$ im Gegensatz zu $\text{Cd}^{2\oplus}$, $\text{Mn}^{2\oplus}$, $\text{Zn}^{2\oplus}$, $\text{Pb}^{2\oplus}$, $\text{Cu}^{2\oplus}$, Ag^{\oplus} Niederschläge nicht entstehen, wurde die folgende Trennung für eine Lösung, die Phosphit- und Äthanphosphonat-Ionen enthält, ausgearbeitet:

1. Oxydation der Phosphit-Ionen zu Phosphat mit Bromwasser.
2. Nachweis des entstandenen Phosphats mit Magnesiamixtur oder Ammoniummolybdat in einer Probe der Lösung.
3. Entfernung der Phosphat-Ionen durch Fällung mit $\text{Ni}^{2\oplus}$ -Ionen.
4. Nachweis der Äthanphosphonat-Ionen durch das charakteristische Silbersalz. Einzelheiten der Ausführung sind im Versuchsteil angegeben.

Die Umlagerung des Triäthylphosphits wurde durch 24stündiges Erhitzen der reinen Substanz im Bombenrohr auf 250° durchgeführt. Die Fraktionierung des Produkts ergab:

1. ca. 30% Vorlauf, $\text{Sdp}_{.10}$ $70-80^{\circ}$,
2. ca. 45% Hauptfraktion, $\text{Sdp}_{.10}$ $81-82^{\circ}$,
3. ca. 25% Destillationsrückstand.

Siedepunkt, Geruch und Wasserlöslichkeit der Hauptfraktion deuteten auf Äthanphosphonsäure-diäthylester. Die Substanz wurde durch 6stündiges Kochen mit konz. Salzsäure verseift und die erhaltene Lösung i. Vak. eingedampft. Die zurückbleibende Äthanphosphonsäure kristallisierte und war frei von phosphoriger Säure. Der in gleicher Weise behandelte Vorlauf lieferte ein Gemisch von phosphoriger Säure und Äthanphosphonsäure, letztere in überwiegender Menge.

Dieses Ergebnis war aber nicht eindeutig. Wie W. VOSS und E. BLANKE⁸⁾ feststellen, läßt sich Dimethylsulfit durch tertiäre Amine in Methansulfonsäure-methylester umlagern. Nun enthält aber Triäthylphosphit, das unter Verwendung von Diäthylanilin hergestellt worden ist (siehe Versuchsteil), stets noch Spuren dieser Verbindung, von der es sich schwer trennen läßt. Da möglicherweise von der Darstellung her vorhandene geringe Mengen Diäthylanilin die beobachtete Umwandlung des Triäthylphosphits katalysiert hatten, wurde von reinem Triäthylphosphit ausgegangen. Letzteres wurde durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Natriumäthylat hergestellt. Der unter den gleichen Bedingungen (24stündiges Erhitzen im Bombenrohr bei 250°) durchgeführte Umlagerungsversuch lieferte folgendes Ergebnis:

1. ca. 30% Vorlauf, $\text{Sdp}_{.28}$ $97-100^{\circ}$,
2. ca. 70% Hauptfraktion, $\text{Sdp}_{.38}$ 110° .

Die Hauptfraktion bestand wiederum aus reinem Äthanphosphonsäure-diäthylester, während der Vorlauf ebenfalls noch etwas Triäthylphosphit enthielt. Damit ist bewiesen, daß Triäthylphosphit im Gegensatz zu den Schwefligsäureestern ohne Katalysator, lediglich durch Anwendung erhöhter Temperatur, umgelagert werden kann.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 485, 267 [1931].

DIE REAKTION VON NATRIUMDIÄTHYLPHOSPHIT MIT DIMETHYLSULFAT

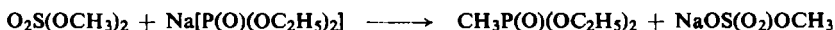
Das erhaltene Produkt (Einzelheiten siehe Versuchsteil) ergab bei der Destillation:

1. Vorlauf bis 50°/18 Torr, enthielt noch Äthanol;
2. Mittelfraktion Sdp. 50–80°/15 Torr, enthielt noch Äthanol;
3. ca. 60% Hauptfraktion vom Sdp. 80–81°/12–13 Torr;
4. Destillationsrückstand, enthielt noch Natriummethylsulfat;

Die wie im vorigen Abschnitt beschriebene Verseifung und Untersuchung der Fraktionen ergab:

1. Vorlauf: geringe Menge phosphorige Säure neben viel Methanphosphonsäure,
2. Mittelfraktion: kristallisierende Methanphosphonsäure mit schwacher Verunreinigung durch phosphorige Säure,
3. Hauptfraktion: wie Mittelfraktion.

Die Reaktion verläuft also unter Bildung von Methanphosphonsäure-diäthylester nach:



Die nachgewiesenen Spuren phosphoriger Säure stammen sicher aus Resten nicht umgesetzten Natriumdiäthylphosphits.

Um auch hier sicher zu gehen, wurde noch überprüft, ob die Reste des nicht quantitativ zu entfernenden Natriummethylsulfats bei der Destillation eine Umlagerung von eventuell primär entstandenem Methyläthylphosphit bewirken können. Zu diesem Zweck wurde reines, aminfreies Triäthylphosphit (siehe voriger Abschnitt) mit Natriummethylsulfat 3 Stdn. auf 125° (ungefähre Temperatur im Kolben während der Destillation) erhitzt und dann abdestilliert. Das wie üblich untersuchte Produkt enthielt nur Spuren einer Alkanphosphonsäure, die Umlagerung wird also vom Natriummethylsulfat nicht katalysiert. Die Reaktion verläuft demzufolge primär nach obiger Gleichung, wiederum im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den Schwefligsäurederivaten. Diese Resultate beweisen den stärker basischen Charakter des 3s-Elektronenpaares des 3-bindigen Phosphors gegenüber dem des 4-bindigen Schwefels.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Triäthylphosphit

a) Aus PCl_3 , Äthanol und Diäthylanilin nach H. McCOMBIE, B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY⁹⁾. 3 Mole absol. Äthanol und 3 Mole Diäthylanilin löst man in 700 ccm absol. Äther und läßt unter Rühren und Kühlen 1 Mol PCl_3 zutropfen. Vom ausgeschiedenen Diäthylanilin-hydrochlorid wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Ausb. ca. 60%. Sdp.₁₅ 55°.

b) Aus PCl_3 und Natriumäthylat nach O. JAEHNE¹⁰⁾. Feingepulvertes Natriumäthylat suspendiert man in absol. Äther und läßt unter Rühren und Kühlen die berechnete Menge PCl_3 zutropfen. Die äther. Lösung wird zur Entfernung des schlecht filtrierbaren NaCl mit Wasser ausgeschüttelt und mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 15% (wahrscheinlich ist ein Teil des Esters durch Wasser verseift worden).

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1945, 380.

¹⁰⁾ O. JAEHNE, Liebigs Ann. Chem. 256, 272 [1890].

Trennung von Phosphit- und Äthanphosphonat-Ionen: Die neutrale oder schwach alkalische, Phosphit- und Äthanphosphonat-Ionen enthaltende Lösung wird bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser versetzt. Man muß dabei beachten, daß bei der Oxydation von Phosphit mit Brom pro Molekül 2 H⁺-Ionen frei werden. Wenn die Lösung sauer wird, reagiert aber Brom nur noch langsam mit dem Phosphit. Man muß deshalb immer den pH-Wert überprüfen und nötigenfalls etwas Lauge zugeben. Das entstandene Phosphat wird mit einer Lösung von Ni(NO₃)₂ gefällt. Um die Fällung quantitativ zu machen und überschüss. Ni-Ionen als Ni(OH)₂ auszufällen, muß nach Zugabe des Ni(NO₃)₂ deutlich alkalisch gemacht werden. Das Phosphat kann vor der Fällung in einer Probe der Lösung mit Magnesia-mixtur oder Ammoniummolybdat nachgewiesen werden, man kann auch den Nickelphosphat- bzw. Nickelhydroxyd-Niederschlag auf Phosphat prüfen. Die Bromid-Ionen, die durch die Oxydation mit Bromwasser entstehen, werden nach Ansäuern der Lösung mit HNO₃ durch AgNO₃ gefällt. Vom AgBr wird abfiltriert, AgNO₃ im Überschuß zugegeben und die Lösung durch tropfenweise Zugabe von verd. Kalilauge neutralisiert. Dabei fällt das Silberäthanphosphonat in charakteristischen weißen Blättchen aus, die in trockenem Zustande silbrigen Glanz zeigen.

Reaktion von Natriumdiäthylphosphit mit Dimethylsulfat: Man überschichtet Natriumstaub mit absol. Äther und läßt unter Rühren und Kühlen die äquivalente Menge absol. Äthanol zutropfen. Zu der sich bildenden Suspension von Natriumäthylat läßt man dann die berechnete Menge Diäthylphosphit zutropfen. Das entstehende Natriumdiäthylphosphit löst sich in dem Äther/Äthanol-Gemisch auf. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen die äquivalente Menge Dimethylsulfat langsam zutropfen. Vom ausgefallenen Natriummethylsulfat wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

KARL-DIETRICH GUNDERMANN und HELMUT SCHULZE

Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, VIII¹⁾

Ein neuer Typ der substituierenden Addition beim Maleinsäure-anhydrid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 24. Mai 1961)

Maleinsäure-anhydrid reagiert mit α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester im Sinne einer substituierenden Addition unter Bildung von [β -Methylmercapto- β -carbomethoxy-äthyl]-maleinsäure-anhydrid im Gegensatz zur Addition von Maleinsäure-anhydrid an Methacrylsäure-ester und an andere olefinische Carbonsäure-ester, bei denen substituierte Bernsteinsäure-anhydride erhalten werden. Gegenüber Dienen wie Cyclopentadien und Cyclohexadien verhält sich α -Methylmercapto-acrylsäure-ester normal als Dienophil.

Vor einiger Zeit war die recht glatt verlaufende Dimerisierung von α -Methylmercapto-acrylsäure-ester (I) zu α,α' -Bis-methylmercapto- α,β -dihydro-muconsäure-ester

¹⁾ VII. Mittel.: K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 93, 883 [1960].