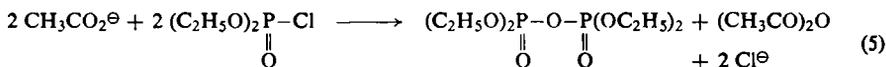


Tab. 1. Umsetzung von Tetraalkylestern des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids mit Phosphorsäure-dialkylestern

Anhydrid I	Säure	Pyrophosphorsäureester	Ausb. in %
$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$ Ia	$(C_2H_5O)_2P(=O)-OH$ IIIa	$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$ IVa	63
$(n-C_4H_9O)_2P(=O)-O-P(=O)(O-n-C_4H_9)_2$ Ib	$(C_2H_5O)_2P(=O)-OH$ IIIa	$(n-C_4H_9O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$ IVb	93
$(C_3H_7O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$ Ic	$(C_3H_7O)_2P(=O)-OH$ IIIb	$(C_3H_7O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_3H_7)_2$ IVc	65
$(i-C_3H_7O)_2P(=O)-O-P(=O)(O-i-C_3H_7)_2$ Id	$(n-C_4H_9O)_2P(=O)-OH$ IIIc	keine Umsetzung	
$(C_6H_5 \cdot CH_2O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$ Ie	$(C_6H_5 \cdot CH_2O)_2P(=O)-OH$ IIIc	keine Umsetzung	

Verbindungen des Typs V sind sehr wichtige und zugleich recht schwer zugängliche phosphororganische Anhydride. Wir versuchten daher eine Synthese durch einfache Kondensation der Säurekomponenten. Nach PIETROW⁶⁾ liefert die Umsetzung von Silberacetat mit Phosphorsäure-diäthylester-chlorid das Phosphorsäure-carbonsäure-anhydrid Va, das jedoch leicht thermisch in Acetanhydrid und den Tetraäthylester der Pyrophosphorsäure disproportioniert und nicht durch Destillation gereinigt werden kann. Nach Einwirkung von Phosphorsäure-diäthylester-chlorid auf Essigsäure in Gegenwart von Pyridin erhielten wir bei der destillativen Aufarbeitung Tetraäthylpyrophosphat in hoher Ausbeute:



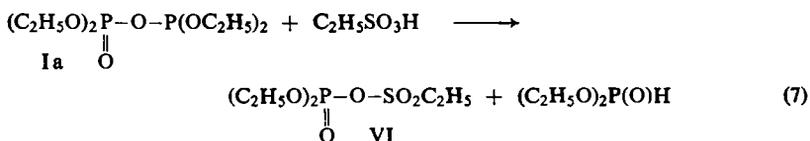
Um die Frage zu entscheiden, ob die zu symmetrischen Anhydriden führende Disproportionierung während der Destillation oder bereits bei der Kondensation eintritt, wiederholten wir den Versuch unter Zugabe der stöchiometrischen Menge Äthanol zum Reaktionsprodukt. Falls im Reaktionsprodukt das gemischte Anhydrid der Phosphorsäure/Carbonsäure vorliegt, sollte es das zugesetzte Äthanol acylieren; die Aufarbeitung müßte Essigsäure-äthylester und Phosphorsäure-diäthylester gemäß (6) liefern:



Als Reaktionsprodukt wurde jedoch wiederum der Tetraäthylester der Pyrophosphorsäure erhalten. Die Disproportionierung von V tritt also bereits unter den Bedingungen der Kondensation ein; wahrscheinlich wird sie durch das gleichzeitig entstehende Pyridin-hydrochlorid (oder Silberchlorid) katalysiert.

3. REAKTION DES ANHYDRIDS I MIT ÄTHANSULFONSÄURE

Die bei den Umsetzungen von I mit Carbonsäuren erhaltenen Ergebnisse legten eine Untersuchung der Reaktion mit Alkansulfonsäuren nahe. Gemischte Anhydride der Phosphorsäure mit Sulfonsäuren (VI) sollen bei der Umsetzung von Lithiumsalzen der Phosphorsäure-dialkylester und *p*-Toluolsulfochlorid⁷⁾ sowie bei der Einwirkung von Sulfonsäuren auf Enolphosphate⁸⁾ oder Phosphorsäureamide⁹⁾ entstehen. In allen Fällen wurde die Struktur der Verbindungen indirekt bestimmt; gemischte Phosphorsäure-sulfonsäure-anhydride waren bisher noch nicht in reinem Zustand isoliert worden. Durch Einwirkung von Äthansulfonsäure auf Ia erhielten wir zu 80% das entsprechende Phosphorsäure-sulfonsäure-anhydrid VI:



Im Gegensatz zu den Phosphorsäure-carbonsäure-anhydriden (V) sind die Verbindungen VI phosphorylierende Agentien. Die Umsetzung mit Anilin oder Cyclo-

⁶⁾ K. A. PIETROW und A. A. NIEJMYSZEWA, J. allg. Chem. [UdSSR] **29**, 1822 [1959]; C. A. **54**, 8600 [1960].

⁷⁾ N. S. CORBY, G. W. KENNER und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1234.

⁸⁾ F. CRAMER und K. GÄRTNER, Chem. Ber. **91**, 704 [1958].

⁹⁾ Z. SKROWACZEWSKA und L. ACHREMOWICZ, private Mitteilung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ¹¹⁾

Die Tetraalkylester des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids wurden durch die Umsetzung der entsprechenden Phosphorsäure-dialkylester mit Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden in Gegenwart von Pyridin erhalten ²⁾.

Umsetzung des Tetraäthylesters des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids (Ia) mit Phosphorsäure-diäthylester (IIIa): Das Gemisch aus 10.3 g Ia und 5.8 g IIIa wurde 1 Stde. auf 50° erwärmt. Durch anschließende Destillation wurden aus dem Reaktionsgemisch erhalten: 4.0 g (77% d. Th.) Diäthylphosphit, Sdp._{1.5} 43–45°, n_D^{25} 1.4107, und 6.7 g (63% d. Th.) Pyrophosphorsäure-tetraäthylester (IVa), Sdp._{0.01} 95–97°, n_D^{25} 1.4182 (Lit.¹²⁾: Sdp._{0.5} 125–130°, n_D^{25} 1.4178).

$C_8H_{20}O_7P_2$ (290.2) Ber. C 33.1 H 6.9 P 21.35 Gef. C 32.7 H 7.0 P 21.4

Umsetzung des Tetrabutylesters des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids (Ib) mit Phosphorsäure-diäthylester (IIIa): Die Lösung von 7.4 g Ib und 2.8 g IIIa in 10 ccm Äther wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdunsten des Äthers wurden durch Destillation des Reaktionsgemisches erhalten: 3.0 g (81% d. Th.) Dibutylphosphit, Sdp._{0.008} 58–60°, n_D^{25} 1.4273, und 6.2 g (93% d. Th.) Pyrophosphorsäure-P¹-dibutylester-P²-diäthylester (IVb), Sdp._{0.01} 95–96°, n_D^{25} 1.4209 (Lit.¹³⁾: Sdp._{0.007} 118°, n_D^{25} 1.4245).

$C_{12}H_{28}O_7P_2$ (346.3) Ber. C 41.6 H 8.15 P 17.9 Gef. C 42.5 H 8.6 P 17.7

Umsetzung des Anhydrids aus Phosphorsäure-dipropylester und Diäthylphosphit (Ic) mit Phosphorsäure-dipropylester (IIIb): Die Lösung von 15.1 g Ic und 9.1 g IIIb in 40 ccm Äther wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Äthers wurden aus dem Rückstand durch Destillation erhalten: 2.6 g (38% d. Th.) Diäthylphosphit, Sdp.₁ 40–42°, n_D^{25} 1.4098, und 11.1 g (65% d. Th.) Pyrophosphorsäure-tetrapropylester (IVc), Sdp._{0.01} 115°, n_D^{25} 1.4238 (Lit.¹²⁾: Sdp._{0.01} 112–116°, n_D^{25} 1.4248).

$C_{12}H_{28}O_7P_2$ (346.3) Ber. C 41.6 H 8.15 P 17.9 Gef. C 41.6 H 8.15 P 17.9

Umsetzung des Tetraisopropylesters des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids (Id) mit Phosphorsäure-dibutylester (IIIc)

a) Das Gemisch aus 13.5 g Id und 8.6 g IIIc wurde 4 Stdn. auf 50° erwärmt. Durch Destillation wurden aus dem Gemisch 100% des Anhydrids und 72% der Säure unverändert zurückgewonnen.

b) Erhitzt man das Gemisch von 13.5 g Id und 8.6 g IIIc 7 Stdn. auf 95° bis zur einsetzen der Zersetzung, so liefert die Destillation lediglich 63% Anhydrid und 41% Säure zurück.

Umsetzung des Anhydrids aus Phosphorsäure-dibenzylester und Diäthylphosphit (Ie) mit Phosphorsäure-dibenzylester (III d): Das Gemisch aus 10.0 g Ie und 6.9 g III d wurde 4 Stdn. auf 60° erhitzt; es trat keine sichtbare Reaktion ein. Nach Zugabe von 5 ccm Wasser wurde der ausgeschiedene Phosphorsäure-dibenzylester abgesaugt (11.2 g, 81% d. Th., bez. auf eingesezte Säure und Anhydrid), Schmp. 78° (aus Äther).

Umsetzung des Tetraäthylesters des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids (Ia) mit:

a) Essigsäure: Zu 13.7 g (0.05 Mol) des Anhydrids Ia wurden unter Rühren 3.0 g (0.05 Mol) Essigsäure zutropft; während der schwach exothermen Reaktion wurde die Temperatur auf 25–30° gehalten. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde destilliert: 4.5 g (65% d. Th.) Diäthylphosphit, Sdp._{0.01} 38–40°, n_D^{25} 1.4050, und 7.4 g (76% d. Th.) des An-

¹¹⁾ Alle Siedepunkte und Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

¹²⁾ A. Toy, J. Amer. chem. Soc. 70, 3882 [1948].

¹³⁾ A. Toy, J. Amer. chem. Soc. 72, 2065 [1950].

hydrids aus Phosphorsäure-diäthylester und Essigsäure (Va), Sdp._{0.01} 60°, n_D^{25} 1.4110 (Lit.⁸⁾: Sdp._{0.2} 70°, n_D^{25} 1.4115).

$C_6H_{13}O_5P$ (196.1) Ber. C 36.7 H 6.7 P 15.8 Gef. C 36.9 H 7.1 P 15.8

b) *Propionsäure*: In gleicher Weise wurden 3.7 g (0.05 Mol) Propionsäure mit 13.7 g (0.05 Mol) Ia umgesetzt. Die Destillation lieferte 4.0 g (58% d. Th.) *Diäthylphosphit*, Sdp._{0.01} 35–40°, n_D^{20} 1.4076, und 9.6 g (91% d. Th.) des *Anhydrids aus Phosphorsäure-diäthylester und Propionsäure* (Vb), Sdp._{0.001} 65–67°, n_D^{20} 1.4151 (Lit.⁸): Sdp._{0.05} 68°, n_D^{25} 1.4140.

$C_7H_{15}O_5P$ (210.2) Ber. C 40.0 H 7.2 P 14.7 Gef. C 39.9 H 7.5 P 15.2

c) *Trichloressigsäure*: 13.7 g (0.05 Mol) Ia (gelöst in 10 ccm Äther) und 8.1 g (0.05 Mol) Trichloressigsäure (gelöst in 20 ccm Äther) lieferten analog 9.4 g (63% d. Th.) *Anhydrid des Phosphorsäure-diäthylesters mit Trichloressigsäure* (Vc), Sdp._{0.01} 93–95°, n_D^{20} 1.4482.

$C_6H_{10}Cl_3O_5P$ (299.5) Ber. C 24.1 H 3.4 P 10.3 Gef. C 25.0 H 3.8 P 10.4

d) *Benzoessäure*: Die Lösung von 6.1 g (0.05 Mol) Benzoessäure und 13.7 g (0.05 Mol) Ia in 25 ccm Äther wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der Entfernung des Äthers unter vermindertem Druck wurden 82% der Benzoessäure und 90% des Anhydrids unverändert zurückgewonnen.

Umsetzung des Anhydrids aus Phosphorsäure-diäthylester und Essigsäure (Va) mit Anilin: Zur Lösung von 4.5 g Anilin in 15 ccm Benzol tropfte man unter Rühren die Lösung von 4.8 g Va in 10 ccm Benzol (Temperatur bei der exothermen Reaktion 25–30°) und rührte weitere 2 Stdn. Nach Waschen der Lösung mit Wasser und verd. Salzsäure destillierte man das Lösungsmittel ab. Die Umkristallisation des erhaltenen Rohprodukts aus Wasser lieferte 2.3 g (70% d. Th.) *Acetanilid*, Schmp. und Misch-Schmp. 112°.

Umsetzung des Anhydrids aus Phosphorsäure-diäthylester und Propionsäure (Vb) mit Anilin: Die Lösung von 2.1 g Vb in 10 ccm Äther ließ man mit 1.9 g Anilin über Nacht bei Raumtemperatur stehen; nach Waschen mit Wasser und verd. Salzsäure wurde getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt aus Wasser/Äthanol umgelöst: 1.1 g (79% d. Th.) *Propionanilid*, Schmp. und Misch-Schmp. 105–106°.

Umsetzung des Phosphorsäure-diäthylester-chlorids mit Essigsäure

a) Zur Lösung von 17.2 g (0.1 Mol) Phosphorsäure-diäthylester-chlorid und 6.0 g (0.1 Mol) Essigsäure in 45 ccm Benzol ließ man unter Rühren bei 25–30° die Lösung von 7.9 g (0.1 Mol) Pyridin in 10 ccm Benzol fließen, filtrierte nach 1 stdg. Rühren das Pyridin-hydrochlorid ab und wusch mit 20 ccm Benzol nach. Benzol wurde unter vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand lieferte bei der Destillation 11.3 g (78% d. Th.) *Pyrophosphorsäure-tetraäthylester*, Sdp._{0.05} 97°, n_D^{25} 1.4190.

$C_8H_{20}O_7P_2$ (290.2) Ber. P 21.35 Gef. P 21.5

b) Die Kondensation wurde durchgeführt, wie im vorigen Versuch beschrieben. Nach Absaugen des Pyridin-hydrochlorids setzte man der Lösung 4.6 g (0.1 Mol) Äthanol zu. Bei Zugabe des Alkohols wurde keine Temperaturerhöhung beobachtet. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abgezogen; die Destillation des Rückstands lieferte 11.0 g (76% d. Th.) *Pyrophosphorsäure-tetraäthylester*, Sdp._{0.03} 95–97°, n_D^{25} 1.4187.

Umsetzung des Tetraäthylesters des Phosphorsäure-phosphorigsäure-anhydrids (Ia) mit Äthansulfonsäure: Zur Lösung von 13.7 g (0.05 Mol) des Anhydrids Ia in 20 ccm Äther ließ man bei 20–25° unter Rühren die Lösung von 5.5 g (0.05 Mol) Äthansulfonsäure in 5 ccm Äther fließen. Nach Aufbewahren bei Raumtemperatur über Nacht wurde der Äther abdestilliert. Die Destillation des Rückstands lieferte 3.9 g (57% d. Th.) *Diäthylphosphit*, Sdp._{0.05}

38–40°, n_D^{25} 1.4112, und 9.8 g (80% d. Th.) *Anhydrid des Phosphorsäure-diäthylesters mit Äthansulfonsäure* (VI), Sdp._{0.005} 77°, n_D^{25} 1.4296.

$C_6H_{15}O_6PS$ (246.2) Ber. C 29.3 H 6.15 P 12.6 Gef. C 28.8 H 6.2 P 12.6

Umsetzung des Anhydrids aus Phosphorsäure-diäthylester und Äthansulfonsäure (VI) mit:

a) *Cyclohexylamin*: Zur Lösung von 2.0 g (0.02 Mol) Cyclohexylamin in 20 ccm Äther wurde unter Rühren die Lösung von 2.5 g (0.01 Mol) VI in 5 ccm Äther zugetropft (exotherme Reaktion). Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das *Cyclohexylammoniumsalz der Äthansulfonsäure* abgesaugt und mit 20 ccm Äther gewaschen: 0.7 g (35% d. Th.), Schmp. 135–136° (aus Aceton).

$C_8H_{19}NO_3S$ (209.3) Ber. C 45.9 H 9.15 Gef. C 46.3 H 9.4

Die äther. Lösung wurde mit 5 ccm verd. Salzsäure und 10 ccm Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte der Rückstand beim Umlösen aus Ligroin 1.6 g (68% d. Th.) *Phosphorsäure-diäthylester-cyclohexylamid*, Schmp. und Misch-Schmp. 73–74°.

b) *Anilin*: Die Umsetzung wurde analog dem vorigen Versuch mit 2.2 g Anhydrid VI und 1.7 g Anilin durchgeführt. Man erhielt 1.3 g (57% d. Th.) *Phosphorsäure-diäthylester-anilid*, Schmp. und Misch-Schmp. 93° (aus Ligroin), und 1.1 g (55% d. Th.) *Aniliniumsalz der Äthansulfonsäure*, Schmp. 145–146° (aus Aceton).

$C_8H_{13}NO_3S$ (203.3) Ber. C 47.3 H 6.45 Gef. C 47.95 H 6.2
