

ERWIN STEININGER¹⁾

Über die Herstellung von Estern der Mono-alkylol-phosphine und Mono-alkylol-phosphinoxyde

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

(Eingegangen am 9. April 1962)

Methylolphosphine, Propylol-(3)-phosphine und die entsprechenden Phosphinoxyde lassen sich mit freien Carbonsäuren nicht befriedigend verestern. Erfolgreich ist die Umesterung von Carbonsäureestern mit den Alkylol-Phosphorverbindungen. Die besten Ausbeuten an Ester ergibt jedoch die Reaktion der Alkylol-Phosphorverbindungen mit Carbonsäurechloriden.

Während über die Darstellung und Spaltung der Alkylolphosphine und deren Oniumsalze, vor allem des Trimethylolphosphins²⁾ und des Tetramethylolphosphoniumchlorids³⁾, bereits zahlreiche Untersuchungen bekannt wurden⁴⁾, sind erst in jüngster Zeit zwei Arbeiten über Ester von Alkylolphosphinen bzw. deren Oxyden veröffentlicht worden.

S. TRIPPET⁵⁾ erhielt aus Diphenyl-methylol-phosphin und Eisessig in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure den entsprechenden Essigsäureester neben viel Phosphinoxyd und etwas Diphenylphosphin in 48% Ausbeute; er führte den Ester, ohne ihn zu isolieren, mit Methyljodid in das Phosphoniumsalz über, welches er charakterisierte. L. M. KINDLEY⁶⁾ versuchte Trimethylolphosphinoxyd mit Essigsäure zu verestern. Unter 100° wurden nur 20% der theoretischen Menge an Wasser abgespalten; auf die Reaktionsprodukte ging er nicht ein. Bei Temperaturen über 100° trat Zersetzung zu Formaldehyd und Dimethylolphosphinoxyd ein. Mit Carbonsäurechloriden und -anhydriden erhielt er Ester, machte aber keine näheren Angaben über Darstellung und Ausbeuten.

Ziel unserer Arbeit war, die Veresterung von Monoalkylolphosphinen und deren Oxyden näher kennenzulernen und vor allem die Benzoesäureester darzustellen.

1) Unter exp. Mitarb. von W. MAUL und M. SCHMIDT.

2) FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf.: M. REUTER und L. ORTHNER), D. A. S. 1035 135 v. 31. 7. 1958, C. 1959, 2616.

3) W. A. REEVES, F. F. FLYNN und J. D. GUTHRIE, J. Amer. chem. Soc. 77, 3923 [1955]; FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf.: M. REUTER), Amer. Pat. 2912 466 v. 10. 11. 1959, C. A. 54, 2169^b [1960].

4) a) H. HELLMANN und O. SCHUMACHER, Angew. Chem. 72, 211 [1960]; b) S. A. BUCKLER und V. P. WYSTRACH, J. Amer. chem. Soc. 83, 168 [1961]; c) H. SCHINDLBAUER, Dissertat. Techn. Hochschule Wien 1960; d) O. SCHUMACHER, Dissertat. Univ. Tübingen 1961; e) K. A. PETROV und Mitarbb., Zhur. Obshchei Khim. 31, 2729, 3411, 3417, 3421 [1961]; C. A. 56, 11612^s [1962].

5) J. chem. Soc. [London] 1961, 2813.

6) Amer. chem. Soc., Chicago Meeting, Div. Polymere Chem. 2/2 39–44 [Sept. 1961].

Die sekundären Phosphine, aus denen wir die Alkylolphosphine darstellten, sind heute auf zahlreichen Wegen zugänglich⁷⁻¹³). Nach F. PASS und Mitarbb.¹²) stellten wir aus primären Phosphinen die Mononatriumverbindung (RPNaH) und daraus mit Alkylhalogeniden die sekundären Phosphine her. Monophenylphosphin wurde in bekannter Weise durch Reduktion des Dichlorphosphins erhalten¹¹), Mono-*n*-butyl-phosphin dagegen durch Reaktion des $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ -Komplexes mit Alkylhalogeniden¹⁴). Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde das Äthylphenyl- und das Dibutylphosphin verwendet.

Methylolphosphine werden meist durch alkalische Spaltung von Methylolphosphoniumsalzen⁴) dargestellt; diese sind durch Addition von Formaldehyd an Phosphine in wäßriger Säure, eventuell unter Zusatz von Katalysatoren zugänglich³). Methylolphosphine sind auch direkt durch Addition von Phosphinen an Formaldehyd in Gegenwart von Platinsalzen synthetisiert worden²). Mit Acetaldehyd erhält man die analogen Äthylol-(1)-phosphine^{4e}), mit Äthylenoxyd aus Phosphinen, die mindestens eine P—H- oder P-Alkalimetallbindung enthalten, die Äthylol-(2)-phosphine¹⁵). Propylol-(3)-phosphine wurden durch peroxydkatalysierte oder UV-angeregte Addition von Phosphinen mit mindestens einer P—H-Bindung an Allylalkohol dargestellt¹⁶).

Das Äthylphenylmethylolphosphin haben wir in 61% Ausbeute aus dem sekundären Phosphin mit Formaldehyd über das Äthylphenyldimethylolphosphoniumchlorid synthetisiert; dieses haben wir jedoch nicht isoliert, sondern aus der salzsäuren Lösung durch Laugenzugabe sofort in das Phosphin übergeführt. Das Dibutylmethylolphosphin wurde analog in 31% Ausbeute gewonnen. — Die entsprechenden Propylol-(3)-phosphine wurden durch Addition von sekundären Phosphinen an Allylalkohol unter UV-Bestrahlung erhalten. An Äthylphenylpropylolphosphin erreichten wir eine Ausbeute von 87% und an Dibutylpropylolphosphin von 91.5%. Alle vier Alkylolphosphine ließen sich in Chloroformlösung mit Wasserstoffperoxyd praktisch quantitativ zu den entsprechenden Alkylolphosphinoxyden oxydieren.

Um die Alkylolphosphine und deren Oxyde mit Benzoesäure zu verestern, erhitzten wir die Alkylolverbindung mit Benzoesäure in Xylol nach Zugabe von Veresterungskatalysatoren zum Sieden; das entstehende Wasser wurde in einem Abscheider gesammelt. Methylolphosphine ließen sich weder mittels *p*-Toluolsulfonsäure noch mittels Schwefelsäure verestern; bei Methylolphosphinoxyden entsprach die abgeschiedene Wassermenge ca. 20% der Theorie.

7) L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 [1958].

8) L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 [1959].

9) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 704 [1959].

10) H. NIEBERGALL, Angew. Chem. 72, 210 [1960]; H. NIEBERGALL und B. LANGENFELD, Chem. Ber. 95, 64 [1962].

11) F. PASS und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. 90, 148 [1959].

12) F. PASS, E. STEININGER und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. 90, 792 [1959].

13) M. SANDER, Chem. Ber. 93, 1220 [1960].

14) F. PASS, E. STEININGER und H. ZORN, Mh. Chem. 93, 230 [1962]; H. ZORN, F. PASS und E. STEININGER, Canad. Pat. 618333 [1961]; Franz. Pat. 1269142 [1961].

15) I. L. KNUNYANTS und R. N. STERLIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (Doklady Akad. Nauk. SSSR) 56, 49 [1947]; C. A. 42, 5198 [1948]; F. Y. PERVEE und K. RIKHMER, J. gen. Chem. USSR 30, 800 [1960]; K. ISSLEIB und H. M. MÖBIUS, Chem. Ber. 94, 102 [1961].

16) A. R. STILES, F. F. RUST und W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 3282 [1952]; SHELL DEVELOPMENT CO. (Erf.: A. R. STILES, F. F. RUST und Wm. E. VAUGHAN), Amer. Pat. 2803597 v. 20. 8. 1957, C. A. 52, 2049a [1958].

Bei Propylolphosphinen wurden ca. 10% der theoret. Wassermenge abgeschieden, bei Propylolphosphinoxyden ca. 25%. Die Ausbeuten an Benzoesäureester betragen nie über 10%.

Die Acylierung mittels Carbonsäure-äthylestern durch Umesterung unter Zugabe von Natrium verlief dagegen erfolgreich. So konnte der Buttersäureester des Dibutylpropylol-phosphinoxyds in 48-proz. und der Benzoesäureester des Äthyl-phenyl-methylol-phosphins in 19-proz. Ausbeute erhalten werden.

Ausbeuten an Ester bis zu 89% d. Th. wurden durch Umsetzung der Alkylolverbindungen in Chloroform mit Carbonsäurechloriden, z. B. mit Benzoylchlorid, erreicht. Die Benzoesäureester ließen sich alle im Vakuum destillieren. Die Ester des Äthyl-phenyl-methylol-phosphinoxyds und des Äthyl-phenyl-propylol-phosphinoxyds konnten zur Kristallisation gebracht werden. Auch Buttersäurechlorid, als Beispiel eines aliphatischen Carbonsäurechlorids, ergab in glatter Reaktion den Ester.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, sind Methylolphosphine wesentlich schwerer zu verestern als Propylolphosphine. Bei den Alkylolphosphinoxyden, die an sich leichter verestert werden, ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt. Ein Grund für die schwere Veresterbarkeit der Methylolverbindungen dürfte deren leichte Spaltbarkeit unter Abgabe von Formaldehyd sein⁶). So wurde bei der Veresterung der Methylolverbindungen mit Carbonsäuren und bei der Umesterung stets das Entstehen von Formaldehyd festgestellt. Aber auch auf Grund der Basizität der Phosphingruppe läßt sich erklären, warum vor allem Methylolphosphine schwer zu verestern sind. Es ist verständlich, daß durch diese Basizität das Proton der Methylolgruppe fester gebunden und daher schwerer zu ersetzen ist. Durch den größeren Abstand wirkt sich dieser Einfluß bei den Propylolphosphinen wesentlich schwächer aus. Bei den Alkylolphosphinoxyden ist die Basizität stark herabgesetzt, wenn nicht aufgehoben; daher ist hier der Einfluß des Phosphors geringer, und Alkylolphosphinoxyde lassen sich leichter verestern.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Alkylolphosphine

Äthyl-phenyl-methylol-phosphin: Dem Gemisch von 84 ccm 35-proz. *Formaldehyd* und 50 ccm 36-proz. Salzsäure wurden unter Stickstoff 69 g *Äthyl-phenyl-phosphin* innerhalb von 30 Min. zutropft. Die anfänglich trübe Mischung klärte sich unter schwacher Erwärmung bald auf; hierauf wurde das Dialkylolphosphoniumchlorid durch langsame Zugabe von 24 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser zersetzt. Das sich abscheidende Produkt wurde in Äther aufgenommen, die wäßr. Phase ausgeäthert, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp.₁₄ 116–117°, n_D^{20} 1.5815; Ausb. 57 g (61% d. Th.).

$C_9H_{13}OP$ (168.2) Ber. C 64.26 H 7.79 P 18.42 Gef. C 64.41 H 7.81 P 18.23

Dibutyl-methylol-phosphin wurde analog aus 84 ccm 35-proz. *Formaldehyd* und 73 g *Dibutyl-phosphin* erhalten. Sdp.₁₄ 106–107°, n_D^{20} 1.4851; Ausb. 23.5 g (31% d. Th.).

$C_9H_{21}OP$ (176.2) Ber. C 61.35 H 12.01 P 17.58 Gef. C 61.03 H 12.26 P 17.61

Äthyl-phenyl-propylol-(3)-phosphin: Die Mischung aus 27.6 g *Äthyl-phenyl-phosphin* und 12.9 g *Allylalkohol* wurde unter Stickstoff in einem Quarzgefäß 15 Stdn. mit UV-Licht

bestrahlt und anschließend destilliert. Sdp.₁₄ 172—173°, n_D^{20} 1.5649; Ausb. 34 g (87% d. Th.).

$C_{11}H_{17}OP$ (196.3) Ber. C 67.29 H 8.73 P 15.80 Gef. C 66.94 H 8.77 P 15.74

Dibutyl-propylol-(3)-phosphin wurde analog aus 20 g *Dibutylphosphin* und 8 g *Allylalkohol* erhalten. Sdp.₁₄ 154—155°, n_D^{20} 1.4850; Ausb. 24.5 g (91% d. Th.).

$C_{11}H_{25}OP$ (204.3) Ber. C 64.66 H 12.34 P 15.16 Gef. C 64.39 H 12.14 P 15.32

Darstellung der Alkylolphosphinoxyde

Äthyl-phenyl-methylol-phosphinoxyd: Zu 20 g *Äthyl-phenyl-methylol-phosphin* in 50 ccm Chloroform wurden innerhalb von 30 Min. 55 ccm 10-proz. *Wasserstoffperoxyd* zugetropft. Die exotherme Reaktion brachte das Chloroform zum Sieden. Nach dem Trocknen der organischen Schicht über Natriumsulfat wurde destilliert. Sdp._{0.8} 210—215°, Schmp. 34°; Ausb. 18.5 g (85% d. Th.).

$C_9H_{13}O_2P$ (184.2) Ber. C 58.68 H 7.11 P 16.82 Gef. C 57.87 H 7.63 P 16.12

Analog wurden dargestellt: *Dibutyl-methylol-phosphinoxyd*: Sdp._{0.8} 180—185°, n_D^{20} 1.4698; Ausb. 82.5% d. Th.

$C_9H_{21}O_2P$ (192.2) Ber. C 56.24 H 11.01 P 16.12 Gef. C 57.16 H 11.73 P 15.74

Äthyl-phenyl-propylol-(3)-phosphinoxyd: Sdp.₁ 200—210°, n_D^{20} 1.5510; Ausb. 84% d. Th.

$C_{11}H_{17}O_2P$ (212.3) Ber. C 62.22 H 8.07 P 14.59 Gef. C 62.41 H 8.13 P 14.62

Dibutyl-propylol-(3)-phosphinoxyd: Sdp._{0.2} 166—168°, n_D^{20} 1.4788; Ausb. 89% d. Th.

$C_{11}H_{25}O_2P$ (220.3) Ber. C 59.96 H 11.44 P 14.06 Gef. C 59.23 H 10.76 P 13.78

Umesterung

Buttersäureester des Dibutyl-propylol-(3)-phosphinoxyds: 7.2 g Phosphinoxyd wurden mit 22 g *Buttersäure-äthylester* unter einer kleinen mit Raschig-Ringen gefüllten Kolonne zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0.1 g Natrium konnte über die Kolonne Äthanol, gemischt mit Buttersäureester, abgenommen werden. Nach 5 Stdn. destillierte reiner Buttersäureester. Beim Auswaschen mit Wasser ging der Ester des Phosphinoxyds in die wäbr. Schicht; er wurde daraus mit Chloroform ausgeschüttelt und destilliert. Sdp.₂₀ 241—245°, n_D^{20} 1.4751; Ausb. 4.6 g (48% d. Th.).

$C_{15}H_{31}O_3P$ (290.3) Ber. C 62.06 H 10.96 P 10.67 Gef. C 62.36 H 11.32 P 10.23

Benzoessäureester des Äthyl-phenyl-methylol-phosphins: 8.4 g Phosphin wurden mit 30 g *Benzoessäure-äthylester* in 50 ccm Xylol nach Zugabe von 0.1 g Natrium unter einer kleinen Kolonne zum Sieden erhitzt. Im Destillat wurde etwas Äthanol nachgewiesen. Nach Aufarbeitung wie oben wurde das Produkt erhalten. Sdp._{0.2} 146—149°, n_D^{20} 1.5628; Ausb. 2.6 g (19% d. Th.).

$C_{16}H_{17}O_2P$ (272.2) Ber. P 11.38 Gef. P 11.68

Veresterung mittels Carbonsäurechloride

Benzoessäureester des Äthyl-phenyl-methylol-phosphins: Zu 5.5 g des Phosphins in 50 ccm Chloroform wurden 25 g *Benzoylchlorid* innerhalb von 20 Min. unter Stickstoff zugetropft. In exothermer Reaktion wurde Chlorwasserstoff frei. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß wurde Chloroform und i. Vak. überschüss. Benzoylchlorid abdestilliert. Vakuumdestillation lieferte 5.8 g Ester (64% d. Th.); Sdp._{0.1} 137—139°, n_D^{20} 1.5637.

$C_{16}H_{17}O_2P$ (272.2) Ber. C 70.60 H 6.29 P 11.38 Gef. C 69.87 H 6.44 P 11.52

Die analog dargestellten übrigen Ester zeigt die Tabelle.

Benzoessäureester des	Sdp.°C/Torr	n_D^{20}	Ausb. %	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen P	
					Ber.	Gef.
Dibutyl-methylol-phosphins	121–122/0.2	1.4993	65	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ P (280.4)	11.05	11.37
Äthyl-phenyl-propylol-(3)- phosphins	155–160/0.2	1.5560	77	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ P (300.4)	10.31	10.51
Dibutyl-propylol-(3)- phosphins	150–152/0.2	1.5179	82	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ P (308.5)	10.04	9.74
Äthyl-phenyl-methylol- phosphinoxyds	151–154/0.1	Schmp. (aus Cyclohexan) 76°	58	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ P (288.2)	10.75	11.19
Dibutyl-methylol- phosphinoxyds	135–140/0.1	1.5142	88	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ P (296.4)	10.45	10.60
Äthyl-phenyl-propylol-(3)- phosphinoxyds	212–220/0.2	Schmp. (aus Cyclohexan) 78°	86	C ₁₈ H ₂₁ O ₃ P (316.4)	9.79	10.08
Dibutyl-propylol-(3)- phosphinoxyds	148–150/0.1	1.5304	85	C ₁₈ H ₂₉ O ₃ P (324.5)	9.55	9.23

Buttersäureester des	Sdp.°C/Torr	n_D^{20}	Ausb. %	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen P	
					Ber.	Gef.
Dibutyl-propylol-(3)- phosphinoxyds	169/1	1.4748	65	C ₁₅ H ₃₁ O ₃ P (290.3)	10.67	11.12