

ERWIN STEININGER¹⁾**Über Phosphonigsäure-monoester-monochloride**

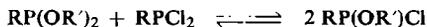
Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 16. Juni 1962)

Phosphonigsäure-monoester-monochloride (RP(OR')Cl) lassen sich aus den Diestern und Dichlorphosphinen durch Konproportionierung in guter Ausbeute herstellen. Sie geben an der P—Cl-Bindung alle von Chlorphosphiten und Chlorphosphinen her bekannten Reaktionen und ermöglichen in guter Ausbeute die Herstellung gemischter Phosphinigsäure- und Phosphonigsäureester, von Phosphonigsäure-monoester-monothioestern und von Phosphonigsäure-monoester-monoamiden.

Über die Herstellung und Eigenschaften von Phosphonig- und Phosphinigsäureester sind in letzter Zeit zahlreiche Arbeiten bekanntgeworden²⁾. Jedoch sind fast ausschließlich solche Verbindungen bekannt und leicht zugänglich, an denen zwei Alkoxy- bzw. Alkyl- oder Arylgruppen identisch sind. Verbindungen und Methoden zur Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, bei denen alle drei Substituenten verschieden sind, sind selten. Wohl gelingt es, Phosphine mit drei verschiedenen Substituenten herzustellen³⁾, aber nur wenige Verbindungen sind beschrieben worden, deren drei Liganden am Phosphor aus verschiedenen Klassen stammen. An Phosphonigsäure-monoester-monochloriden sind lediglich Alkylphosphonigsäure-2-chloräthylester-chloride (RP(OCH₂-CH₂Cl)Cl) bekannt; sie wurden durch Reaktion von Dichlorphosphinen mit Äthylenoxyd erhalten⁴⁾. Phosphonigsäure-monoester-monochloride wurden als Zwischenprodukt zur Herstellung der entsprechenden Sulfide (RP(S)(OR')Cl) durch partielle Veresterung von Dichlorphosphinen mittels Alkohols und Triäthylamin oder Diäthylanilin hergestellt, aber nicht isoliert⁵⁾. Alkylphosphonigsäure-monoester-monoamide (RP(OR')NR''₂) wurden über die entsprechenden Monoamide-monochloride (RP(NR''₂)Cl) erhalten⁶⁾.

Wir versuchten, Phosphonigsäureesterchloride durch partielle Alkoholyse von Dichlorphosphinen herzustellen; die Ausbeuten waren vor allem durch Verluste bei der Aufarbeitung gering. Daraufhin wurde angestrebt, diese Verbindungen durch Konproportionierung von Phosphonigsäurediestern mit Dichlorphosphinen zu gewinnen:



1) Unter experimenteller Mitarbeit von MANFRED SCHMIDT.

2) W. FRANK, Chem. Reviews 61, 389 [1961].

3) F. PASS, H. SCHINDLBAUER und E. STEININGER, Mh. Chem. 90, 792 [1959]; H. HELLMANN und O. SCHUMACHER, Angew. Chem. 72, 211 [1960].

4) S. Z. IVIN und K. V. KARAVANOV, Zhur. Obshehei Khim 29, 3456 [1959]; C. A. 54, 15224i [1960].

5) F. W. HOFFMANN, D. H. WADSWORTH und H. D. WEISS, J. Amer. chem. Soc. 80, 3945 [1958].

6) B. A. ARBUSOW, N. J. RIZPOLOZHENSKY und M. A. ZVEREVA, Izvest. Akad. Nauk SSSR 1955, 1021, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 1957, 189.

Die Äquilibrierung von Phosphorigsäureestern mit Phosphortrichlorid wird seit langem zur Darstellung von Phosphorigsäureesterchloriden herangezogen⁷⁾; auch der



Ersatz beider Alkoxygruppen von Phosphonigsäureestern durch Chlor mittels Phosphortrichlorids ist bekannt⁸⁾. Es scheint sich in beiden Fällen um typische Gleichgewichtsreaktionen zu handeln, bei denen erst die Verwendung überschüssiger Mengen einer Komponente eine gute Ausbeute des gewünschten Produktes ermöglicht. Da bei der von uns beabsichtigten Reaktion nur stöchiometrische Mengen der Reaktanten verwendet werden dürfen, war ein Gemisch aller drei Reaktionskomponenten zu erwarten. Gibt man äquimolare Mengen eines Phosphonigsäureesters und eines Dichlorphosphins zusammen, so tritt eine schwach exotherme Reaktion ein; bei destillativer Aufarbeitung wird überraschenderweise, selbst unter schonendsten Bedingungen, keines der Ausgangsprodukte, sondern nur das Phosphonigsäure-monoester-monochlorid gewonnen. Dies zeigt, daß das Gleichgewicht völlig nach rechts verschoben ist.

Die erhaltenen Chlorphosphonite sind ziemlich unbeständig. Bei Temperaturen über 50° in der aliphatischen und über 90° in der aromatischen Reihe werden sie durch Isomerisierung und Arbusow-Reaktion zerstört. Bei Destillation über diesen Temperaturen wird keine einheitliche Verbindung erhalten. Im Vakuum bei niedrigeren Temperaturen lassen sich die niedermolekularen Glieder der Phosphonigsäureesterchloride gut destillieren. So wurden das Phenylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid in einer Ausbeute von 74% und das Äthylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid in einer Ausbeute von 77% erhalten. Da beide Verbindungen bei der Konproportionierung in Äther in großer Reinheit anfallen, kann man ihre Lösung direkt zu weiteren Reaktionen heranziehen, was vor allem bei höhermolekularen Verbindungen von Bedeutung ist, da diese sich nicht destillieren lassen. Wir konnten so an die Stelle des am Phosphor gebundenen Chlors eine Reihe von Substituenten setzen.

Durch Reaktion mit Grignard-Verbindungen oder anderen Organometallverbindungen werden unsymmetrische Phosphinigsäureester erhalten:



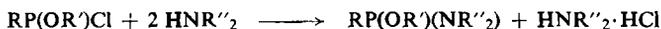
Durch Umsetzung mit Alkoholen in Gegenwart einer Base werden entsprechend unsymmetrische Phosphonigsäureester gebildet:



Reaktion mit Mercaptanen in Gegenwart einer Base ergibt in guter Ausbeute Phosphonigsäure-monoester-monothioester:



Mittels primärer oder sekundärer Amine werden Phosphonigsäure-monoester-monoamide erhalten:



⁷⁾ G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, S. 186, John Wiley & Sons, New York 1950.

⁸⁾ M. SANDER, *Chem. Ber.* **93**, 1220 [1960].

Sicherlich lassen sich an den Phosphonigsäure-monoester-monochloriden noch zahlreiche andere Umsetzungen durchführen. Sie ermöglichen also in einfacher Weise, eine große Zahl von Verbindungen des drei- und fünfwertigen Phosphors herzustellen, an denen drei verschiedene Substituenten am Phosphor gebunden sind.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Phosphonigsäure-monoester-monochloriden

Phenylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid: Zu 22.4 g (0.125 Mol) *Phenyldichlorphosphin* in 100 ccm trockenem Äther wurden unter Eiskühlung in Stickstoffatmosphäre 24.8 g (0.125 Mol) *Phenylphosphonigsäure-diäthylester* zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde der Äther i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Das Produkt ging anschließend bei 74–75°/0.2 Torr über. n_D^{20} 1.5664, Ausb. 35 g (74%).

$C_8H_{10}ClOP$ (188.6) Ber. P 16.4 Cl 18.8 Gef. P 16.2 Cl 19.2

Äthylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid wurde analog aus 45 g (0.3 Mol) *Äthylphosphonigsäure-diäthylester* und 39.3 g (0.3 Mol) *Äthyl-dichlorphosphin* hergestellt; Sdp.₁₈ 35–36°, n_D^{20} 1.4554, Ausb. 65 g (77%).

$C_4H_{10}ClOP$ (140.6) Ber. P 22.0 Cl 25.2 Gef. P 22.3 Cl 24.9

Darstellung von Phosphinigsäureestern

Äthyl-butyl-phosphinigsäure-äthylester: In 56.2 g (0.4 Mol) *Äthylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid* in 400 ccm Äther wurde bei 5–10° die äther. Lösung von 0.4 Mol *Butylmagnesiumchlorid* eingetropft. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgefallenen Magnesiumchlorid abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. I. Wasserstrahlvak. ging das Produkt bei 63–64°/15 Torr über; n_D^{20} 1.4428, Ausb. 30.5 g (47%).

$C_8H_{19}OP$ (162.2) Ber. P 19.1 Gef. P 19.1

Di-butyl-phosphinigsäure-äthylester: Zu 17.8 g (0.1 Mol) *Butylphosphonigsäure-diäthylester* in 100 ccm Äther wurden bei Raumtemperatur 15.9 g (0.1 Mol) *Butyl-dichlorphosphin* tropfenweise zugegeben. Nach 2 Stdn. wurde die äther. Lösung von 0.2 Mol *Butylmagnesiumchlorid* zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht war das zunächst schmierig ausgefallene Magnesiumchlorid kristallin und wurde abgesaugt; das Filtrat wurde eingengt und i. Vak. destilliert; Sdp.₁₇ 99–100°, n_D^{20} 1.4487, Ausb. 14.8 g (39%).

$C_{10}H_{23}OP$ (190.3) Ber. P 16.2 Gef. P 16.3

Äthyl-phenyl-phosphinigsäure-äthylester

1. 39.6 g (0.2 Mol) *Phenylphosphonigsäure-diäthylester* und 35.8 g (0.2 Mol) *Phenyldichlorphosphin* wurden in 300 ccm Äther bei 5° 3 Stdn. gerührt; anschließend wurde bei maximal 20° die äther. Lösung von 0.4 Mol *Äthylmagnesiumchlorid* zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt, eingengt und i. Vak. destilliert; Sdp.₁₄ 101–102°, n_D^{20} 1.5268, Ausb. 39 g (54%).

$C_{10}H_{15}OP$ (182.2) Ber. P 17.0 Gef. P 16.8

2. Zum Produkt aus 30 g (0.2 Mol) *Äthylphosphonigsäure-diäthylester* und 26.2 g (0.2 Mol) *Äthyl-dichlorphosphin* in 200 ccm Äther wurde bei –10° die Lösung von 0.4 Mol *Phenylmagne-*

siumchlorid in 300 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das gleiche Produkt wie bei I. erhalten; Sdp.₁₅ 103°, n_D^{20} 1.5272, Ausb. 17 g (23%).

$C_{10}H_{15}OP$ (182.2) Ber. P 17.0 Gef. P 16.6

Darstellung von Phosphonigsäureestern

Phenylphosphonigsäure-monoäthyl-monobutylester: Nachdem 35.8 g (0.2 Mol) *Phenyldichlorphosphin* und 39.6 g (0.2 Mol) *Phenylphosphonigsäure-diäthylester* in 120 ccm Äther in üblicher Weise zur Reaktion gebracht worden waren, wurde bei -20° ein Gemisch aus 34.8 g (0.44 Mol) Pyridin und 29.6 g (0.4 Mol) Butanol in 250 ccm Äther zugetropf. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgefallenen Pyridin-hydrochlorid abgesaugt und destilliert. Das bei 15 Torr zwischen 130 und 150° erhaltene Produkt wurde über eine kleine Kolonne destilliert; Sdp._{0.2} 105– 107° , n_D^{20} 1.5039, Ausb. 75 g (83%).

$C_{12}H_{19}O_2P$ (226.2) Ber. P 13.7 Gef. P 13.8

Äthylphosphonigsäure-monoäthyl-monobutylester wurde analog dem vorstehenden Versuch aus 30 g (0.2 Mol) *Äthylphosphonigsäure-diäthylester*, 26.2 g (0.2 Mol) *Äthylphosphin*, 29.6 g (0.4 Mol) *Butanol* und 34.8 g (0.44 Mol) Pyridin dargestellt. Bei der Destillation über eine kleine Kolonne wurde neben der gewünschten Verbindung, Sdp.₁₂ 71° , n_D^{20} 1.4310, Ausb. 38 g (53%)

$C_8H_{19}O_2P$ (178.2) Ber. P 17.4 Gef. P 17.4

auch *Äthylphosphonigsäure-dibutylester* erhalten; Sdp.₁₂ $94-95^\circ$, n_D^{20} 1.4354, Ausb. 9 g (11%).

$C_{10}H_{23}O_2P$ (206.3) Ber. P 15.0 Gef. P 14.8

Darstellung von Phosphonigsäure-monoester-monothioestern

Phenylphosphonigsäure-monoäthyl-monothioäthylester: Dicäther. Lösung von 75.4 g (0.4 Mol) *Phenylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid* wurde bei -30° zu 24.8 g (0.4 Mol) *Äthylmercaptan* und 34.8 g (0.44 Mol) Pyridin in 300 ccm Äther getropft. Nach dem Abfiltrieren wurde wie oben destilliert; Sdp.₁₇ $172-174^\circ$, n_D^{20} 1.5619, Ausb. 50 g (59%).

$C_{10}H_{19}OPS$ (214.3) Ber. P 14.5 S 15.0 Gef. P 14.7 S 14.9

Darstellung von Phosphonigsäure-monoester-monoamiden

Phenylphosphonigsäure-monoäthylester-monodiäthylamid: Zu 58.6 g (0.8 Mol) *Diäthylamin* in 500 ccm Äther wurde bei -30° die äther. Lösung von 75.4 g (0.4 Mol) *Phenylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid* tropfenweise zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgefallenen Diäthylamin-hydrochlorid abfiltriert und destilliert; Sdp._{0.7} $83-85^\circ$, n_D^{20} 1.5189, Ausb. 59 g (65%).

$C_{12}H_{20}NOP$ (225.3) Ber. P 13.8 N 6.22 Gef. P 13.6 N 5.95