

Helmut Timmler und Jürgen Kurz

## Zur Bildung von Phosphorsäureestern und $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäureestern bei der Umsetzung von Dialkylphosphiten mit aromatischen Ketonen

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld  
(Eingegangen am 30. Juni 1971)

Im Gegensatz zu anderslautenden Literaturangaben entstehen bei der Umsetzung von Dialkylphosphiten mit aromatischen Ketonen in Gegenwart starker Basen in exothermer Reaktion Phosphorsäure-diarylmethylester-dialkylester. Wenn hingegen diese Reaktion in Gegenwart sehr geringer Menge Base (z. B. 0.01 Mol Natriumäthylat pro Mol Keton) bei Temperaturen unter 30° ausgeführt wird, erhält man [[Hydroxy-diaryl-methan]-phosphonsäure-dialkylester in guter Ausbeute, die durch weitere Alkoholatmengen schon bei Raumtemperatur in die Phosphorsäureester umgelagert werden.

### Formation of Phosphoric Acid Esters and $\alpha$ -Hydroxyphosphonic Acid Esters by Treatment of Dialkyl Phosphites with Aromatic Ketones

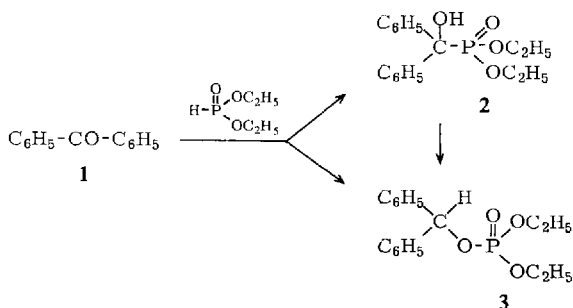
In contrast to some reports in the literature, treatment of dialkyl phosphites with aromatic ketones in the presence of strong bases yields dialkyl diarylmethyl phosphates in a strongly exothermal reaction. When, however, the reaction is carried out in the presence of very small amounts of base (e. g., 0.01 mole sodium ethoxide per mole ketone) at temperatures below 30°, dialkyl (diarylhydroxymethane)phosphonates are obtained in good yield, which rearrange to the corresponding phosphates at higher concentrations of base even at room temperature.

Es wurde versucht, nach den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Diäthylphosphit mit Benzophenon (1) in Benzol bei Gegenwart geringer Natriummengen den [Hydroxy-diphenyl-methan]-phosphonsäureester 2 herzustellen. Bei der Überprüfung der Struktur der beschriebenen Verbindung zeigte es sich jedoch, daß es sich um den Phosphorsäure-diphenylmethylester-diäthylester (3) handelt.

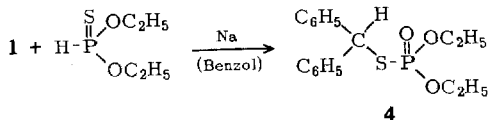
Die Umsetzung zum Phosphorsäureester 3 verläuft unter den gewählten Reaktionsbedingungen bereits bei Temperaturen zwischen 0 und +10° mit Ausbeuten von über 80%.

Die Herstellung des Esters 3 gelingt auch unter anderen Reaktionsbedingungen, z. B. durch Zugabe von Natriumäthylat oder quartären organischen Basen wie Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxid (Triton B®) zu äquimolaren Mengen Diäthylphosphit und Benzophenon. Mit tertiären Basen wie Triäthylamin oder allein durch Wärme konnte hingegen keine Umsetzung erreicht werden.

<sup>1)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/1, S. 477, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963; Roche Products Ltd. (Erf. A. L. Morrison und F. R. Atherton), Brit. Pat. 682706 (1952), C. A. 47, 11223 (1953).

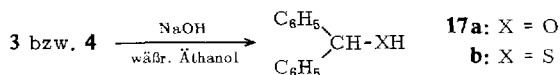


Thiophosphorsäure-*O,O*-diäthylester setzt sich mit Benzophenon in Benzol in Gegenwart von Natrium in analoger Weise unter Bildung des Thiophosphorsäure-*S*-diphenylmethylester-*O,O*-diäthylesters (**4**) um.



Weiterhin wurden Benzophenon, substituierte Benzophenone sowie andere bis-aromatische Ketone wie Fluorenon, Dibenzosuberone und heterocyclisch-aromatische Ketone mit Dialkylphosphiten bzw. Dialkylthiophosphiten zu den in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Phosphorsäure- bzw. Thiophosphorsäureestern umgesetzt.

Die Strukturen dieser Ester wurden außer durch Analyse und Absorptionsspektren (siehe unten) auch durch Verseifung zu den entsprechenden sek. Alkoholen bestimmt. So entsteht z. B. aus dem Phosphorsäure-benzhydrylester **3** bei der alkalischen Verseifung Benzhydrol (**17a**) und aus dem Thiophosphorsäureester **4** Thiobenzhydrol (**17b**).



Die Umsetzung von aromatischen Ketonen mit Dialkylphosphiten und anschließende Verseifung zu den sekundären Alkoholen stellt demnach ein Reduktionsverfahren dar, das sich in der Benzophenon-Reihe auch als präparatives Verfahren eignet und ohne Isolierung des entstandenen Phosphorsäureesters als Eintopfverfahren durchführbar ist. Einer allgemeinen Anwendung dieser Methode steht entgegen, daß die entstehenden Carbinole unter den Verseifungsbedingungen z. T. weiterreagieren; es wurden Disproportionierungen (beim Fluorenon) und Ätherbildungen z. B. beim Phenyl-thienyl-ke-ton beobachtet.

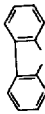
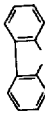
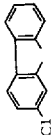
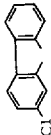


Wir nehmen an, daß der Reaktionsverlauf zunächst erwartungsgemäß<sup>2)</sup> zu den  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureestern führt, die dann unter den Reaktionsbedingungen (Gegenwart starker Basen) zu den Phosphorsäureestern umgelagert werden. In Übereinstimmung damit konnten wir aus Benzophenon (**1**) und Diäthylphosphit in Gegen-

<sup>2)</sup> Houben-Weyl<sup>1)</sup>, S. 475; V. S. Abramov, Doklady Akad. S.S.S.R. **73**, 487 (1950), C. A. **45**, 2855 (1951).

Tab. 1. Dargestellte Phosphorsäureester aus aromatischen Ketonen und Dialkylphosphiten

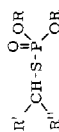


Phosphorsäure-	R	R'	R''	Sdp./Torr	Brechungsindex	% Ausb. (Methode)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H P
3	diphenylmethyl- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	160°/0.1	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5218	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P (320.3)	Ber. 63.7 6.6 9.7 Gef. 63.5 6.7 10.0
5	dimethyl- ester-diphenyl- methyl- ester	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	176°/1.4	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5312	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P (292.3)	Ber. 61.6 5.9 10.6 Gef. 61.4 5.8 11.0
6	[phenyl-(4-chlor-phenyl)- methyl- ester]- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	172°/0.08	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5275	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClO <sub>4</sub> P (354.5)	Ber. 57.6 5.7 8.8 Gef. 57.7 6.0 9.1
7	diphenylmethyl- diisopropylester	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	168°/0.2	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5098	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> P (348.4)	Ber. 65.5 7.2 8.9 Gef. 65.2 7.2 9.0
8	[phenyl-(4-thieryl- methyl- ester)- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Thienyl-(2)	nicht destillierbar	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5341	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> PS (326.4)	Ber. 55.0 5.9 9.8 Gef. 55.5 6.1 9.5
9	[phenyl-(4-methoxy- phenyl)-methyl- ester]- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	161°/0.1	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5447	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> P (350.5)	Ber. 61.7 6.6 8.8 Gef. 62.3 6.6 8.9
10	[phenyl-pyridyl-(2)- methyl- ester]- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Pyridyl-(2)	nicht destillierbar	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5432	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> P (321.3)	Ber. 59.8 6.3 9.7 Gef. 59.3 6.4 10.0
11	[bis-(4-chlor-phenyl)- methyl- ester]- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180°/0.05	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5541	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P (389.2)	Ber. 52.5 4.9 10.7 Gef. 52.5 5.1 10.3
12	[phenyl-(4-nitro-phenyl)- methyl- ester]- diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	nicht destillierbar	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5552	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>6</sub> P (365.3)	Ber. 55.9 5.5 8.5 Gef. 56.3 5.9 8.7

<b>13</b>	-diäthylester- [fluorenyl-(9)-ester]		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		185°/0.2	$n_D^{25}$ 1.5407	78 (a)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P (318.3)	Ber. 64.1 6.0 9.8 Gef. 64.4 6.3 10.1
<b>14</b>	-diäthylester-[2-chlor- fluorenyl-(9)-ester]		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		198 bis 200°/0.2	$n_D^{25}$ 1.5348	72 (a)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClO <sub>4</sub> P (352.5)	Ber. 57.9 5.1 8.8 Gef. 57.7 5.8 9.0
<b>15</b>	-diäthylester-[10.11-di- hydro-5H-dibenzo- [a,d]cycloheptenyl-(5)- ester]		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		*)	$n_D^{25}$ 1.5658	70 (a)	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> P (346.3)	Ber. 65.9 6.7 9.0 Gef. 65.5 6.8 9.1

\*) Unbeständig, spaltet in der Wärme Diäthylphosphat ab unter Bildung von 1.2;5.6-Dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5), Schmp. 130 ° (aus Methanol), Lit. 3): Schmp. 128 - 130°.

Tab. 2. Dargestellte Thiophosphorsäureester aus Ketonen und Thiophosphorsäure-*O*-*O*-dialkylestern

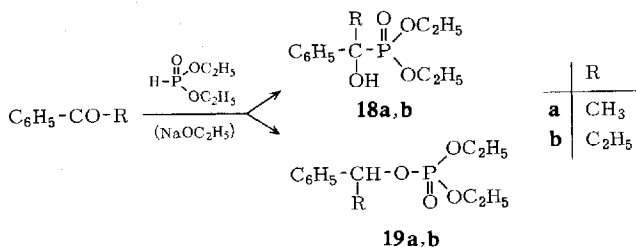


Thiophosphorsäure-	R	R'	R''	Sdp./Torr	Brechungs- index	% Ausb. (Methode)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse C H P
<b>4</b> - <i>S</i> -diphenylmethyl- <i>O</i> - <i>O</i> -diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	171°/0.1	$n_D^{25}$ 1.5641	85 (a)	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS (336.4)	Ber. 60.8 6.3 9.4 Gef. 60.7 6.3 9.6
<b>16</b> - <i>O</i> - <i>O</i> -dimethyl- <i>S</i> - diphenylmethyl-ester	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	155°/0.1	$n_D^{25}$ 1.5763	65 (b)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> PS (308.3)	Ber. 58.3 5.5 10.2 Gef. 58.1 6.1 10.3

3) *W. Treibs* und *H.-J. Klinkhammer*, Chem. Ber. **84**, 671 (1951).

wart sehr geringer Mengen Natriumäthylats (pro Mol Benzophenon bzw. Diäthylphosphit 0.01–0.05 Mol Äthylat) und bei Temperaturen unter 30° den [Hydroxydiphenyl-methan]-phosphonsäureester **2** erhalten, der bereits bei Raumtemperatur durch weiteres Natriumäthylat in den Phosphorsäureester **3** umgelagert wird. In Übereinstimmung mit der Struktur von **2**, die durch IR- und NMR-Spektren sichergestellt wurde, erfolgt beim Behandeln von **2** mit wäßrigen bzw. alkoholischen Alkalien, wie zu erwarten<sup>4)</sup>, Rückspaltung zum Benzophenon, während dagegen **3** unter diesen Bedingungen zu Benzhydrol verseift wird. Der Hydroxyphosphonsäureester **2** ist temperaturempfindlich. Beim Kochen in Toluol findet Rückspaltung zu Benzophenon und Phosphit statt.  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureester konnten auch aus Fluorenon und anderen aromatischen Ketonen erhalten werden (siehe Tab. 4).

In letzter Zeit wurde von anderer Seite<sup>5)</sup> gezeigt, daß auch bei der Umsetzung von aliphatisch-aromatischen Ketonen wie z. B. Aceto- oder Propiophenon mit Dialkylphosphiten in Gegenwart von Natriumalkoholat, im Gegensatz zu Literaturangaben<sup>6)</sup>, Phosphorsäureester **19** entstehen, daß es aber gelingt, bei Reaktionstemperaturen unter 100° die primär entstehenden  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureester **18** zu isolieren.



Diese Angaben können wir nur zum Teil bestätigen. Ausschlaggebend für die Bildung der Phosphorsäureester bzw.  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureester ist allein die zur Auslösung der Reaktion benötigte Natriumalkoholatmenge (siehe experimenteller Teil).

Während die  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureester **18** in Abwesenheit von Alkali therm stabil sind und sich sogar destillieren lassen, im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureestern aus bis-aromatischen Ketonen, wie z. B. **2**, erfolgt bei Anwesenheit von Alkalialkoholat die Umlagerung von **18** zu **19** bereits bei Raumtemperatur.

Außer aliphatisch-aromatischen Ketonen lassen sich auch aliphatisch-heterocyclische Ketone mit Dialkylphosphiten zu Phosphorsäureestern umsetzen (siehe Tab. 3).

Die in Tab. 4 genannten Hydroxyphosphonsäureester lassen sich leicht anhand der IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von den in den Tabellen 1–3 aufgeführten Phosphor- bzw. Thiolphosphorsäureestern unterscheiden.

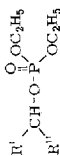
Charakteristisch für die Hydroxyphosphonsäureester ist die IR-Absorption der Hydroxylgruppe zwischen 3550 und 3564/cm (Tab. 5). Die Hydroxylgruppe läßt sich

<sup>4)</sup> V. S. Abramov, L. P. Semenova und L. G. Semenova, Doklady Akad. S.S.S.R. **84**, 281 (1952), C. A. **47**, 3227 (1953).

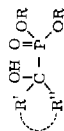
<sup>5)</sup> A. N. Pudovik und I. V. Konovalova, Doklady Akad. S.S.S.R. **149**, 1091 (1963), C. A. **59**, 6434 (1963); U. Hasserodt und F. Korte, Angew. Chem. **75**, 138 (1963).

<sup>6)</sup> V. S. Abramov, Z. obsc. Chim. **22**, 647 (1952), C. A. **47**, 5351 (1953).

Tab. 3. Dargestellte Phosphorsäureester aus aliphatisch-aromatischen  
bzw. aliphatisch-heterocyclischen Ketonen und Diäthylphosphit



Phosphorsäure-	R'	R''	Sdp./Torr	Brechungs- index	% Ausb. (Methode)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H P
<b>19a</b> -diäthylester-[1-phenyl- äthylester]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	110—113°/0.1 (Lit. <sup>5)</sup> ; 150°/6.5)	$n_D^{20}$ 1.4751	90 (a)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P (258.3)	Ber. 55.9 7.4 12.0 Gef. 56.1 7.6 12.1
<b>19b</b> -diäthylester-[1-phenyl- propylester]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	132°/0.3 (Lit. <sup>5)</sup> ; 141°/3)	$n_D^{25}$ 1.4780	55 (a)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P (272.3)	Ber. 57.4 7.8 11.4 Gef. 57.8 8.1 11.5
<b>20</b> -diäthylester-[1-pyridyl-(4)- äthylester]	Pyridyl-(4)	CH <sub>3</sub>	128°/0.1	$n_D^{20}$ 1.4712	40 (a)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>4</sub> P (259.2)	Ber. 51.0 7.0 12.0 Gef. 50.9 6.9 11.9
<b>21</b> -diäthylester-[2.2-di- methyl-1-phenyl- propylester]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	128°/0.2	$n_D^{20}$ 1.4718	20 (a)	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> P (300.3)	Ber. 60.0 8.4 10.5 Gef. 59.5 8.6 10.1

Tab. 4. Dargestellte  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureester

Hydroxyphosphon- säureester	R	R'	R''	Sdp./Torr	Schmp. (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H P
<b>2</b> [Hydroxy-diphenyl-methan]- phosphonsäure-diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	157° (Benzol)	68	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P (320.2)	Ber. 63.7 6.6 9.7 Gef. 63.5 6.7 10.0
<b>18a</b> [1-Hydroxy-1-phenyl-äthan]- phosphonsäure-diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	135°/0.1	77° (Äthanol) (Lit. 5): 72—73°)	82	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P (258.3)	Ber. 55.9 7.4 12.0 Gef. 56.1 7.7 12.2
<b>22</b> [Hydroxy-diphenyl-methan]- phosphonsäure-dimethylester	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	170° (Äthanol)	60	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P (292.3)	Ber. 61.6 5.9 10.6 Gef. 61.3 6.2 12.2
<b>23</b> [9-Hydroxy-fluorenyl-(9)]- phosphonsäure-diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			—	145° (Benzol/Ligroin)	70	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P (318.3)	Ber. 64.1 6.0 9.8 Gef. 64.0 6.4 10.1
<b>24</b> [9-Hydroxy-fluorenyl-(9)]- phosphonsäure-dimethylester	CH <sub>3</sub>			—	194° (Methanol)	65	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P (290.3)	Ber. 62.1 5.2 10.2 Gef. 61.8 5.4 10.5
<b>25</b> [Hydroxy-phenyl-(4-chlor- phenyl)-methan]- phosphonsäure-diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	137° (Ligroin)	45	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> ClO <sub>4</sub> P (357.7)	Ber. 57.5 5.7 8.8 Gef. 59.3 6.0 8.9
<b>26</b> [Hydroxy-phenyl-(pyridyl- (4)-methan)- phosphonsäure-diäthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pyridyl-(4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	142° (Benzol/Ligroin)	45	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> P (321.3)	Ber. 59.8 6.3 9.7 Gef. 59.4 6.3 9.5

Tab. 5. NMR- und IR-Daten der dargestellten Verbindungen

Verb. Nr.	Tab. Nr.	$\text{>CH-}$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\tau$ -Werte) <sup>a)</sup> (JPH)	$^1\text{H-NMR}$ ( $\tau$ -Werte) <sup>a)</sup> CDCl <sub>3</sub> DMSO-d <sub>6</sub> (JPH)	$^3\text{P-NMR}$ <sup>b)</sup> (ppm)	--OH	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>c)</sup> --P=O --P--O--C $\overset{\text{H}}{\text{C}}$
3	1	6.59 (d)	(8.5 Hz)		+1.54		1265 (s)
5	1	6.46 (d)	(8.5 Hz)		-0.85		1030 (ss)
6	1	6.44 (d)	(8.5 Hz)		+1.62		1267 (s)
7	1	6.48 (d)	(8.7 Hz)		+2.9		1270 (s)
10	1	6.65 (d)	(8.9 Hz)		+1.90		1252 (s)
11	1	6.62 (d)	(8.5 Hz)		+1.65		988 (ss)
12	1	6.67 (d)	(8.9 Hz)				1265 (s)
13	1	6.16 (d)	(9.0 Hz)		+0.09		1029 (ss)
14	1	6.09 (d)	(9.4 Hz)				1255 (s)
4	2	5.80 (d)	(11.9 Hz)		-24.45		1025 (ss)
16	2	5.65 (d)	(11.7 Hz)				1255 (s)
19a	3	5.55 (m)	(8.0 Hz)		+1.90		1012 (ss)
19b	3	5.25 (m)	(7.4 Hz)		+1.70		1260 (s)
20	3	5.54 (m)	(7.8 Hz)		+1.98		1030 (ss)
21	3	5.00 (m)	(8.8 Hz)		+1.38		1266 (s)
2	4			4.56	-19.55	3560	1254 (s)
18a	4			4.62	-23.38	3564	1020 (ss)
22	4			4.15	-22.00	3560	1240 (s)
23	4			5.49		3562	1015 (ss)
24	4			6.66		3550	1235 (s)
25	4			4.87		3570	1245 (s)
							1054 (ss)
							1028 (ss)
							1040 (ss)
							1040 (ss)

a) Bei ausreichender Löslichkeit ca. 10proz. Lösungen, bei geringerer Löslichkeit gesättigte Lösungen, Varian A 60.  
 b) Ca. 20proz. bzw. gesättigte CDCl<sub>3</sub>-Lösungen, NMR-Spektrometer der Firma Jeol, Typ C60H, Interner Standard 85proz. Phosphorsäure. Für diese Messungen danken wir Herrn Dr. W. Geiger aus den Wiss. Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-E.  
 c) Für OH, 5proz. Chloroformlösungen, für P=O und P-O-C-Filme, Perkin-Elmer 225.  
 d) Sehr breit, so daß die PH-Kopplungskonstante nicht ermittelt werden kann.



außerdem in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachweisen. In 10proz. Deuteriochloroformlösung tritt im Bereich von  $\tau$  4.15–5.49 ein breites Resonanzsignal auf, dessen Fläche einem Proton entspricht, und das beim H/D-Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet. In  $\text{DMSO-d}_6$ -Lösung läßt sich bei einigen dieser Verbindungen (Tab. 5) die Kopplung zwischen dem Hydroxylproton und dem Phosphoratom nachweisen. Ein weiterer Hinweis auf die Hydroxyphosphonsäurestruktur ergibt sich aus den für Phosphonsäureester charakteristischen  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen (Tab. 5).

Demgegenüber fehlt in den IR-Spektren der Phosphor- bzw. Thiolphosphorsäureester die Hydroxyl-Absorption. Charakteristisch für die in den Tabellen 1–3 aufgeführten Ester ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Methinprotons im Bereich von  $\tau$  5.00 bis 6.67. Die  $^1\text{H-}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten sind der Tab. 5 zu entnehmen. Typisch für die Phosphor- bzw. Thiolphosphorsäureester sind außerdem die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen (Tab. 5).

## Beschreibung der Versuche

*Phosphorsäureester bzw. Thiophosphorsäureester aus aromatischen Ketonen (Tabellen 1–3)*

Methode a): Zu einer Lösung von 0.1 Mol *Phosphorigsäure-* bzw. *Thiophosphorigsäure-O,O-dialkylester* in 100 ccm Benzol werden 0.4 g Natrium gegeben. Nach dessen Auflösung wird eine Lösung von 0.1 Mol des *Ketons* in 30–50 ccm Benzol zutropft. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemp. wird mit Essigsäure neutralisiert, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Benzols destilliert. (Einige der Phosphorsäureester ließen sich nicht unzersetzt destillieren.)

Methode b): Zu einem äquimolaren Gemisch aus *Dialkylphosphit* und aromatischem *Keton* wird unter Rühren eine Lösung von 2.3 g (0.1 g-Atom) Natrium in 20 ccm Äthanol pro Mol Keton bzw. *Dialkylphosphit* getropft. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird wie bei Methode a) aufgearbeitet.

Methode c): Wie Methode b), nur werden anstelle von 2.3 g Natrium 8.5 g einer 40proz. methanolischen Lösung von *Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxid* (Triton B<sup>®</sup>) als Katalysator verwendet.

*Verseifung der Phosphorsäureester*

*Benzhydrol (17a)*: 32 g (0.1 Mol) *Phosphorsäure-diphenylmethylester-diäthylester (3)* werden zu einer Lösung von 12 g *Natriumhydroxid* in 200 ccm Äthanol und 200 ccm Wasser gegeben. Nach mehrstündigem Rühren bei 50–60° wird abgekühlt und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand erstarrt beim Verreiben mit Petroläther kristallin. Man erhält so 16.5 g (90%) *Benzhydrol* vom Schmp. 69°.

Für die präparative Herstellung von *Benzhydrol* nach dieser Methode braucht man nicht vom reinen Ester **3** auszugehen, man setzt vielmehr *Benzophenon* und *Diäthylphosphit* nach Methode b) (siehe oben) um und verseift den so erhaltenen Ester **3** direkt ohne weitere Reinigung.

*Thiobenzhydrol (17b)*: 33.6 g (0.1 Mol) *Thiophosphorsäure-S-diphenylmethylester-O,O-diäthylester (4)* werden in analoger Weise zu 12 g (60%) *Thiobenzhydrol* verseift. Sdp.<sub>0.1</sub> 116°.

*$\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäureester (Tab. 4)*: Äquimolare Mengen\*) des aromatischen *Ketons* und frisch destillierten, säurefreien *Dialkylphosphits* werden unter guter Kühlung tropfenweise

\*) Bei schwerlöslichen Ketonen kann überschüssiges *Dialkylphosphit* (auf 1 Mol Keton 2–5 Mol *Dialkylphosphit*) als Lösungsmittel verwandt werden.

mit einer konzentrierten Lösung von 0.01–0.03 g-Atom *Natrium* (pro Mol Keton) in *Äthanol* bzw. *Methanol* versetzt. Die Temperatur soll hierbei nicht über 30° steigen. Nach Abklingen der Reaktion wird mit Petroläther versetzt und der ausgeschiedene *Phosphorsäureester* abgesaugt. In der Mutterlauge sind außer unumgesetzten Ausgangsmaterialien auch durch Umlagerung aus den Phosphonestern entstandene *Phosphorsäureester* nachweisbar. Bei Anwendung von mehr als 0.03 Mol *Natriumalkoholat* pro Mol Keton bzw. *Dialkylphosphit* führt die stark exotherme Reaktion ausschließlich zu *Phosphorsäureestern* (Tab. 1).

*Umlagerung von  $\alpha$ -Hydroxy-phosphorsäureestern zu Phosphorsäureestern*: 32 g (0.1 Mol) [*Hydroxy-diphenyl-methan*]-*phosphorsäure-diäthylester* (**2**) werden mit 250 ccm Toluol vermischt. Nach Zugabe einer Lösung von 0.3 g-Atom *Natrium* in 5 ccm *Äthanol* wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, nach Neutralisieren mit Eisessig Toluol abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhält so 30 g (94%) *Phosphorsäure-diphenylmethylester-diäthylester* (**3**) vom Sdp.<sub>0,1</sub> 160°.

*Rückspaltung der  $\alpha$ -Hydroxy-phosphorsäureester zum Ausgangsketon*

a) *Durch Alkalien*: 32 g (0.1 Mol) des *Esters 2* werden mit einer Lösung von 12 g *NaOH* in einem Gemisch aus 200 ccm Wasser und 200 ccm *Äthanol* einige Stdn. auf 50–60° erwärmt. Hierauf wird i. Vak. eingengt und anschließend ausgeäthert. Der Ätherrückstand erstarrt kristallin. 17.5 g (98%) *Benzophenon* vom Schmp. 48°.

b) *Thermische Rückspaltung*: 32 g (0.1 Mol) des *Esters 2* werden in 300 ccm Toluol 12 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge Toluol wird Petroläther zugesetzt, abgekühlt und von nicht gespaltenem Ausgangsester **2** abgesaugt, 9 g (31%). Die Mutterlauge wird eingengt und das zurückbleibende Öl destilliert. Neben geringen Mengen *Diäthylphosphit* im Vorlauf erhält man 11.2 g (61.5%) *Benzophenon*, Sdp.<sub>0,4</sub> 119°, Schmp. 48°.

[243/71]