

Selektive Alkylierung von mehrbasigen Säuren des 4-bindigen Phosphors mit Trialkylphosphit

Anna Markowska*, Jadwiga Olejnik und Jan Michalski

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Łódź
(Politechnika Łódzka), Zwirki 36, 90–924 Łódź, Polen

Eingegangen am 31. Januar 1975

Die Synthese von Phosphorsäure-monoäthylester, -diäthylester und -triäthylester (1–3) sowie von Phenylmethanphosphonsäure-monoäthylester und -diäthylester (4, 5) durch selektive Alkylierung der Orthophosphorsäure und Phenylmethanphosphonsäure mit Triäthylphosphit wird beschrieben.

Selective Alkylation of Polybasic Phosphoric Acids with Trialkyl Phosphite

The synthesis of mono-, di-, and triethyl phosphate (1–3) as well as of mono- and diethyl phenylmethane phosphonate (4, 5) by selective alkylation of orthophosphoric and phenylmethane phosphonic acid with triethyl phosphite is described.

Die Alkylierung von phosphoriger Säure mit Trialkylphosphiten wird in vielen Arbeiten und Patenten beschrieben^{1–4}. Die Alkylierung von Orthophosphorsäure und Phosphorsäurepartialestern mit Trialkylphosphiten zu Phosphorsäure-trialkylestern wird jedoch nur in einem Patent erwähnt⁵.

Tab. Alkylierung von 15.4 g (0.1 mol) Phosphorsäure-diäthylester mit Triäthylphosphit zu Phosphorsäure-triäthylester

($\ddot{\text{A}}\text{tO}$) ₃ P g (mol)	Lösungsmittel (ml)	Temp. (°C)	Reaktionsdauer (h)	Ausb. an ($\ddot{\text{A}}\text{tO}$) ₃ P=O (3) g (%)
16.6 (0.1)	MeNO ₂ (20)	100	5	15.4 (85)
24.9 (0.15)	($\ddot{\text{A}}\text{tO}$) ₃ P	100	7	16.1 (88)
16.6 (0.1)	ohne L.	100	9	16.0 (88)
16.6 (0.1)	MeNO ₂ (20)	20	3 Monate	16.3 (90)

Wir haben schon kurz über die Alkylierung von Phosphorsäure-diäthylester mit Trimethylphosphit und Triäthylphosphit in Nitromethan berichtet⁶. In dieser Arbeit beschreiben wir diese Versuche (siehe Versuch 3b und 4). Das Ergebnis der Alkylierung

¹) E. N. Walsh, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3023 (1959).

²) R. Wolf, R. Mathis-Noel und F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France 1960, 124.

³) Monsanto Chemical Co. (Erf. D. H. Chadwick), US-Pat. 2834797 (13. Mai 1958) [C. A. 52, 14998b (1958)].

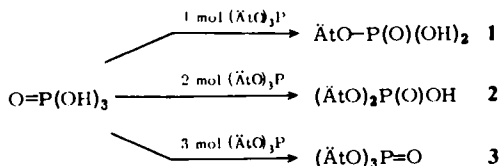
⁴) Esso Research and Engineering Co. (Erf. F. C. Gunderloy jr.), US-Pat. 3019249 (30. Jan. 1962) [C. A. 58, 9140f (1963)].

⁵) Eastman Kodak Co. (Erf. M. A. McCall und H. W. Coover jr.), US-Pat. 2960529 (15. Nov. 1960) [C. A. 55, 7357g (1961)].

⁶) A. Markowska und J. Olejnik, Zesz. Nauk. Politech. Łódź. Chem. 1974, 103 [C. A. 81, 77422u (1974)].

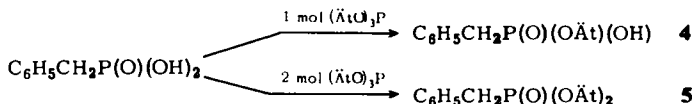
von Phosphorsäure-diäthylester mit Triäthylphosphit unter verschiedenen Bedingungen ist in der Tabelle angegeben.

Triäthylphosphit kann zur selektiven Alkylierung von Orthophosphorsäure und Phenylmethanphosphorsäure ausgenutzt werden. Orthophosphorsäure liefert dabei gemäß nachstehendem Schema Phosphorsäure-monoäthylester, -diäthylester und -triäthylester (1–3).



Als Nebenprodukt entsteht in allen Fällen Diäthylphosphit. Alle Reaktionen wurden in Nitromethan bei 100°C durchgeführt. Die Ausbeuten der isolierten Alkylierungsprodukte betragen 65–80%. Phosphorsäure-monoäthylester und -diäthylester wurden als Salze mit Cyclohexylamin und Anilin identifiziert. Phosphorsäure-triäthylester wurde mit authentischer Verbindung mittels DC und GC verglichen.

Eine selektive Alkylierung scheint allgemein möglich zu sein und führt im Falle von Phenylmethanphosphorsäure zu Phenylmethanphosphorsäure-monoäthylester (4) und -diäthylester (5):



Die Struktur beider Ester wird durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

Es ist ein reizvolles Problem zu überprüfen, ob man mittels selektiver Alkylierung von Orthophosphorsäure und Phenylmethanphosphorsäure beliebige Ester mit guter Ausbeute erhalten kann, wenn die entsprechenden Trialkylphosphite zugänglich sind. Entsprechende Versuche werden von uns unternommen.

Experimenteller Teil

100proz. Orthophosphorsäure⁷⁾, Phosphorsäure-diäthylester⁸⁾, Phenylmethanphosphorsäure⁹⁾ wurden nach der Literatur dargestellt. Triäthyl- und Trimethylphosphit wurden vor Gebrauch über Na destilliert.

Allgemeine Bemerkungen: Die alkylierten Säuren wurden gründlich über P₂O₅ getrocknet. Alle Alkylierungsreaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Das Verschwinden des Triäthylphosphit-Fleckes (R_F 0.645, Laufmittel B) wurde als Ende der Umsetzung angenommen. Die Hauptprodukte der Alkylierungsreaktionen wurden mit DC, GC bzw. ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert. DC: Kieselgel G-Platten (Merck), Laufmittel A: Benzol/Aceton/Chloroform (20:20:3); Laufmittel B: Benzol/Aceton/Chloroform (20:10:3). Zur Sichtbarmachung der Sub-

⁷⁾ Handbook of preparative inorganic chemistry, G. Brauer Ed., Vol. 1, p. 543, Academic Press, New York 1963.

⁸⁾ A. Zwierzak, Roczn. Chem. 39, 1411 (1965).

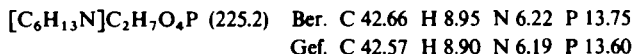
⁹⁾ G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2259 (1945).

stanzen dienten Jod-Dämpfe. — Gaschromatographische Analyse: Modell 1520 B (Varian Aerograph), Säule $10' \times 3/8''$, 10% DEGA auf Chromosorb W (FID, N_2 als Trägergas). — NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60 HL Kernresonanz-Spektrometer. — Das als Nebenprodukt entstehende Diäthylphosphit wurde in allen Fällen isoliert und identifiziert: Ausb. 94–98%, Sdp. 60–61°C/10 Torr, n_D^{20} 1.4078 (Lit.^{10a}) n_D^{20} 1.4082), nach GC (125°C, R_t 8.7 min) identisch mit authent. Material. — Abweichungen von diesen Angaben werden gesondert vermerkt.

1. Phosphorsäure-monoäthylester (1)

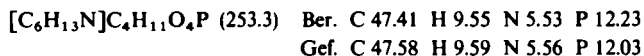
a) *Phenylammoniumsalz*: 4.9 g (50 mmol) Orthophosphorsäure und 8.3 g (50 mmol) Triäthylphosphit werden in 10 ml Nitromethan 2.5 h auf 100°C erwärmt. Lösungsmittel und Diäthylphosphit werden i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wird in 150 ml Aceton aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 4.65 g (50 mmol) Anilin in 25 ml Aceton gegeben. Der Niederschlag wird nach Abkühlen auf 0°C abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus absol. Äthanol umkristallisiert. Man erhält 8.1 g (74%) analysenreine farblose Kristalle vom Schmp. 164–165°C (Zers.) (Lit.¹¹) 164–166°C).

b) *Cyclohexylammoniumsalz*: Aus 4.9 g (50 mmol) Orthophosphorsäure, 8.3 g (50 mmol) Triäthylphosphit und 4.95 g (50 mmol) Cyclohexylamin erhält man analog a) 8.55 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 134–135°C (aus Wasser).



2. *Phosphorsäure-diäthylester (2)*: 4.9 g (50 mmol) Orthophosphorsäure und 16.6 g (100 mmol) Triäthylphosphit werden in 20 ml Nitromethan 4 h auf 100°C erhitzt. Das Nitromethan wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhält neben Diäthylphosphit (siehe allg. Bemerkungen) 5.05 g (66%) 2, Sdp. 98–100°C/0.03 Torr, n_D^{20} 1.4158 (Lit.⁹) Sdp. 101–102°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.4160).

Cyclohexylammoniumsalz: Schmp. 150–151°C (Zers.) (aus Wasser).



3. Phosphorsäure-triäthylester (3)

a) *Aus Orthophosphorsäure*: 4.9 g (50 mmol) Orthophosphorsäure und 24.9 g (150 mmol) Triäthylphosphit werden in 20 ml Nitromethan 6 h auf 100°C erhitzt. Fraktionierte Destillation nach Abdampfen des Lösungsmittels ergibt neben Diäthylphosphit 7.8 g (85%) 3, Sdp. 83–85°C/7 Torr, n_D^{20} 1.4042 (Lit.^{10b}) Sdp. 108°C/25 Torr, n_D^{20} 1.4039). Nach GC (125°C, R_t 18.2 min) identisch mit authent. Material.

b) *Aus Phosphorsäure-diäthylester*: 15.4 g (0.10 mol) Phosphorsäure-diäthylester und 16.6 g (0.10 mol) Triäthylphosphit werden in 20 ml Nitromethan 5 h auf 100°C erhitzt. Man erhält analog a) 15.35 g (84%) Phosphorsäure-triäthylester, Sdp. 82–83°C/8 Torr, n_D^{20} 1.4045, DC R_F 0.512 (Laufmittel B). Es wurden noch 3 Varianten der Reaktion 3b ausgeführt. Die Bedingungen und die Ergebnisse aller Reaktionen sind in der Tabelle zusammengestellt.

4. *Phosphorsäure-diäthylester-methylester*: 7.7 g (50 mmol) Phosphorsäure-diäthylester und 6.2 g (50 mmol) Trimethylphosphit werden in 15 ml Nitromethan 3 h auf 100°C erhitzt. Fraktionierte Destillation nach Abdampfen von Nitromethan ergibt neben Dimethylphosphit (Ausb. 94%, Sdp. 56–57°C/11 Torr, n_D^{20} 1.4036; Lit.^{10a}) Sdp. 56–58°C/11 Torr, n_D^{20} 1.4036) 7.1 g (85%)

¹⁰⁾ G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus compounds*, a) S. 202, b) S. 258, John Wiley, New York 1958.

¹¹⁾ T. Obata und T. Mukaiyama, *J. Org. Chem.* **32**, 1063 (1967).

Phosphorsäure-diäthylester-methylester, Sdp. 67–70°C/10 Torr, n_D^{20} 1.4292 (Lit.¹²) Sdp. 208.2°C). Nach DC (R_F 0.239, Laufmittel B) und GC (125°C, R_t 5.92 min) identisch mit authent. Material, erhalten nach Lit.¹²).

5. *Phenylmethanphosphonsäure-monoäthylester (4)*: 1.00 g (6.0 mmol) Phenylmethanphosphonsäure und 0.965 g (6.0 mmol) Triäthylphosphit werden in 5 ml Nitromethan 7 h auf 100°C erhitzt. Nach Abdestillieren von Nitromethan und Diäthylphosphit i. Vak. wird der erstarrte Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.93 g (80%), Schmp. 64–65°C (aus Benzin) (Lit.¹³) 64–65°C). Nach DC (R_F 0.580, Laufmittel A) identisch mit authent. Verbindung, erhalten nach Lit.¹³). – ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ = 1.20 ppm (t, 3 H, J_{HH} 7.5 Hz, CH₃CH₂OP), 3.08 (d, 2 H, J_{PH} 22.5 Hz, PhCH₂P), 3.95 (quin, 2 H, $J_{HH} = J_{PH} = 7.5$ Hz, CH₃CH₂OP), 7.35 (m, 5 H, aromat. H), 13.10 (s, 1 H, HOP).

6. *Phenylmethanphosphonsäure-diäthylester (5)*: 1.00 g (6.0 mmol) Phenylmethanphosphonsäure und 1.93 g (12 mmol) Triäthylphosphit werden in 10 ml Nitromethan 9 h auf 100°C erhitzt. Fraktionierte Destillation ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. neben Diäthylphosphit 1.15 g (87%) **5**, Sdp. 146–148°C/10 Torr, n_D^{20} 1.4923 (Lit.¹⁴) Sdp. 154–155°C/12 Torr). Nach DC (R_F 0.548, Laufmittel A) und GC (180°C, R_t 2.98 min) identisch mit authent. Verbindung, erhalten nach Lit.¹⁴). GC: Säule 10' × 3/8", 10% Reoplex auf Chromosorb W (FID, N₂ als Trägergas). – ¹H-NMR (100%, i-TMS): δ = 1.12 ppm (t, 6 H, J_{HH} 7.5 Hz, CH₃CH₂OP), 3.20 (d, 2 H, J_{PH} 22.5 Hz, PhCH₂P), 4.00 (quin, 4 H, $J_{HH} = J_{PH} = 7.5$ Hz, CH₃CH₂OP), 7.98 (m, 5 H, aromat. H).

¹²) P. Chabrier und M. Selim, C. R. Acad. Sci. **244**, 2730 (1957).

¹³) R. Rabinowitz, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4564 (1960).

¹⁴) B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild und J. G. E. Wilding, J. Chem. Soc. **1948**, 699.