

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 3

S. 805 – 1210

Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Phosphinsäureestern¹⁾

Rolf Appel* und Ursula Warning

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

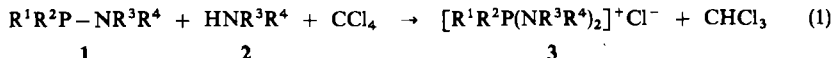
Eingegangen am 3. Juli 1975

Bei der gemeinsamen Einwirkung von Alkoholen und Tetrachlorkohlenstoff auf Chlorphosphine in Gegenwart einer Hilfsbase entstehen Phosphinsäureester **6** in guten Ausbeuten.

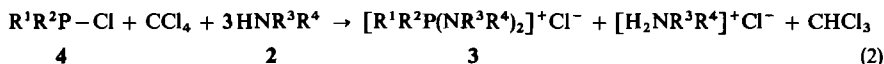
A Novel Synthesis of Alkyl Phosphinates¹⁾

Alkyl phosphinates **6** are formed in good yields by the simultaneous action of alcohols and carbon tetrachloride on chlorophosphines in the presence of an auxiliary base.

Das auf der gemeinsamen Einwirkung von Aminen und Tetrachlorkohlenstoff auf tertiäre Phosphine²⁾ beruhende Verfahren zur Darstellung von Aminophosphoniumsalzen ist inzwischen erfolgreich auch auf Aminophosphine angewendet worden^{3,4)}. Die hierbei entstehenden Diorganyldiaminophosphonium-chloride **3** können leicht in kristalliner Form isoliert werden.



Das für diese Reaktion benötigte Aminophosphin **1** kann auch in situ aus dem entsprechenden Diorganylmonochlorphosphin **4** und dem Amin **2** dargestellt werden³⁾. In diesem Fall läßt sich das Reaktionsgeschehen durch Gl. (2) beschreiben.



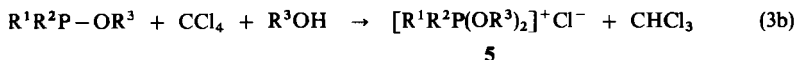
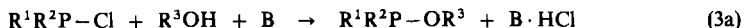
¹⁾ 31. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile: 30. Mitteil.: R. Appel, G. Bäumer und W. Strüver, Chem. Ber. **109**, 801 (1976), vorstehend.

²⁾ R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970).

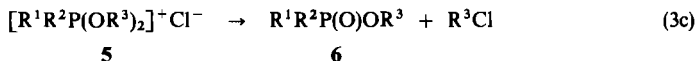
³⁾ G. Saleh, Dissertation Bonn 1972.

⁴⁾ H. Teichmann, W. Gerhard und W. Kochmann, Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 105242 (1974) [C. A. **82**, 43 042 a (1975)].

Setzt man Diorganylchlorphosphine in Gegenwart von CCl_4 und einer Hilfsbase nicht mit Aminen, sondern mit Alkoholen um, so sollten die intermediär entstehenden Alkoxyphosphine in analoger Weise zu Diorganyldialkoxyphosphonium-chloriden **5** reagieren.



Solche Salze zeigen jedoch nur dann eine gewisse Stabilität, wenn die Reste R^3 aromatischer Natur sind^{5,6}. Diorganyldialkoxyphosphonium-chloride hingegen lagern sich spontan unter Alkylhalogenidabspaltung zu den Phosphinsäureestern **6** um.

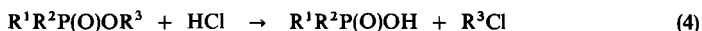


Wir fanden, daß sich die in Tabelle 1 aufgeführten Phosphinsäureester erwartungsgemäß durch die Dreikomponentenreaktion Chlorphosphin/ CCl_4 /Alkohol gemäß Gl. (3) in zum Teil guter Ausbeute gewinnen lassen.



Die zusammen mit den Estern gebildeten Alkylhalogenide und das Chloroform wurden gaschromatographisch und massenspektroskopisch nachgewiesen.

Die hierbei verwendete Hilfsbase Triäthylamin bindet den bei der Alkoholyse des Chlorphosphins freiwerdenden Chlorwasserstoff. Verzichtet man auf den Zusatz der Base, so spaltet der dann im Reaktionsgemisch frei vorliegende Chlorwasserstoff den Phosphinsäureester in einer bekannten Reaktion⁷ zur freien Phosphinsäure und Alkylhalogenid.



Die bisher beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Phosphinsäureestern weisen verschiedentlich Nachteile auf, die bei der hier oben beschriebenen Synthese vermieden werden:

1. Verwendung schwer zugänglicher Ausgangssubstanzen, z. B. Silbersalze der Phosphinsäuren^{8,9}, Phosphinsäurechloride¹⁰⁻¹², Diorganyltrichlorphosphorane^{13,14}.
2. Isolierung der empfindlichen und stark toxischen Alkoxyphosphine¹⁵⁻¹⁸.

⁵) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **315**, 57 (1901).

⁶) G. Kamai und E. A. Gerasimova, Trans. Kirov's Inst. Chem. Technol. Kazan **1950**, Nr. 15, 26 [C. A. **51**, 11273 (1957)].

⁷) K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 12/1, S. 249f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

⁸) S. Littauer, Ber. Deut. Chem. Ges. **22**, 2144 (1889).

⁹) C. Marie, C. R. Acad. Sci. **133**, 818 (1901).

¹⁰) C. S. Gibson und J. D. A. Johnson, J. Chem. Soc. **1928**, 92.

¹¹) A. Michaelis und W. La Coste, Ber. Deut. Chem. Ges. **18**, 2109 (1885).

¹²) M. I. Kabachnik und E. S. Shepeleva, Izv. Akad. Nauk USSR **1953**, 862 [C. A. **49**, 843 (1955)].

¹³) G. M. Kosolapoff und W. F. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2020 (1947).

¹⁴) G. M. Kosolapoff, Org. React. **VI**, 297 (1951).

¹⁵) M. M. Rauhut und H. A. Currier, J. Org. Chem. **26**, 4628 (1961).

¹⁶) M. I. Kabachnik und E. N. Tsvetkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **135**, 323 (1960) [C. A. **55**, 14288f. (1961)].

¹⁷) C. Stuebe, W. M. Le Suer und G. R. Norman, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3526 (1955).

¹⁸) K. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **31**, 3085 (1961) [C. A. **56**, 15535a (1962)].

3. Einschränkung der Anwendungsbreite auf rein aromatische Phosphinsäuren¹⁹⁾ bzw. solche, die mindestens einen aliphatischen Rest tragen^{20–27)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Äthylphenylchlorphosphin und Phenylpropylchlorphosphin wurden nach *Issleib und Seidel*²⁸⁾ dargestellt. Die übrigen Substanzen sind Handelsware. Sie wurden nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Phosphinsäureester

	Verbindung	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Ausb. (%)
6a	$(C_6H_5)_2P(O)OCH_3$	162–163/0.3 (Lit. ¹⁹⁾ : 180–190/2.5) 57 (Lit. ¹⁹⁾ : 59)	71.6
b	$(C_6H_5)_2P(O)OC_2H_5$	178–180/0.01 (Lit. ¹⁹⁾ : 195–200/2.5) 42 (Lit. ¹⁹⁾ : 43.5)	68.4
c	$(C_6H_5)_2P(O)Oi-C_3H_7$	94–95 (Aceton/Wasser) (Lit. ¹⁹⁾ : 95–96)	60.5
d	$(C_6H_5)_2P(O)On-C_4H_9$	93–94 (Aceton/Wasser) (Lit. ¹⁹⁾ : 93)	60.6
e	$C_6H_5 \text{---} P(O)OCH_3$ $C_2H_5 \text{---} \text{>}$	109/0.8 (Lit. ^{29, 30)} : 106–108/0.8)	64.5
f	$C_6H_5 \text{---} P(O)OC_2H_5$ $C_2H_5 \text{---} \text{>}$	118–120/1.5 (Lit. ³¹⁾ : 113–114/1.3)	62.7
g	$C_6H_5 \text{---} P(O)Oi-C_3H_7$ $C_2H_5 \text{---} \text{>}$	89–90/0.1 (Lit. ³²⁾ : 146.5/9)	65.8
h	$C_6H_5 \text{---} P(O)On-C_3H_7$ $n-C_3H_7 \text{---} \text{>}$	92/0.01 (Lit. ²⁵⁾ : 163/14)	72.1

¹⁹⁾ J. E. Quick und D. L. Venezky, J. Chem. Eng. Data **15**, 377 (1970).

²⁰⁾ A. Arbusov, Zh. Russ. Fiz.-Khim. Ova., Chast Khim. **42**, 395 (1910) [C. **1910/II**, 453].

²¹⁾ G. Kamai und V. S. Civanin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **128**, 543 (1959) [C. A. **54**, 7538 (1960)].

²²⁾ J. H. Harwood und D. W. Grisley jr., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 423 (1960).

²³⁾ A. F. Arbusov, G. G. Kamai und O. N. Belorossova, Zh. Obshch. Khim. **15**, 766 (1945) [C. A. **41**, 105 (1947)].

²⁴⁾ A. E. Arbusov und I. A. Arbusova, Zh. Russ. Fiz.-Khim. Ova., Chast. Khim. **61**, 1905 (1929) [C. A. **24**, 5289 (1930)].

²⁵⁾ A. E. Arbusov und A. I. Razumov, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Classe Sci. Khim. **1945**, 167 [C. A. **40**, 3411 (1946)].

²⁶⁾ A. E. Arbusov und B. A. Arbusov, Zh. Russ. Fiz.-Khim. Ova., Chast Khim. **61**, 1599 (1929) [C. A. **24**, 5289 (1930)].

²⁷⁾ Shell Development Co. (Erf. A. R. Stiles und D. Harman), US-Pat. 2711403 (21. Juni 1955) [C. A. **50**, 5027 d (1956)].

²⁸⁾ K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

²⁹⁾ M. Green und R. F. Hudson, Proc. Chem. Soc., London **1961**, 145.

³⁰⁾ H. Budzikiewicz und Z. Pelah, Monatsh. Chem. **96**, 1739 (1965).

³¹⁾ A. J. Razumov und G. A. Savicheva, Zh. Obshch. Khim. **35**, 2038 (1965) [C. A. **64**, 6679 e (1966)].

³²⁾ A. N. Pudovik und M. A. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. **36**, 1467 (1966) [C. A. **66**, 11001 y (1967)].

¹H-NMR-Spektren: 60-MHz-Gerät der Fa. Varian (A 56/60). — ³¹P-NMR-Spektren: Gerät der Fa. Jeol (C 60/HL). — IR-Spektren: Gerät der Fa. Perkin-Elmer (Typ 325).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphinsäureester 6: 0.1 mol des jeweiligen Chlorphosphins werden mit äquimolaren Mengen CCl₄ und Triäthylamin und 0.2 mol des entsprechenden Alkohols in 200 ml Acetonitril bei -40°C unter Sauerstoffausschluß gelöst. Man rührt 20 h bei Raumtemp. nach und filtriert vom ausgefallenen Amin-hydrochlorid ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei 30°C abgezogen. Die verbleibenden Ester werden dann entweder i. Hochvak. destilliert oder aus Aceton/Wasser umkristallisiert (s. Tab. 1 und 2).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Phosphinsäureester

	IR (cm ⁻¹) P=O P-O-C	³¹ P-NMR (CH ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.) δ (ppm)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS int.) δ (ppm)
6a	1220 (KBr) 1025	-29.8	3.78 (d; J = 11 Hz; OCH ₃), 7.2-8.0 (m, C ₆ H ₅)
b	1225 (KBr) 1025	-27.9	1.36 (t; J = 7 Hz; CH ₃), 4.1 (dq; J(³¹ P-O-CH ₂) = 8 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7 Hz; OCH ₂)
c	1215 (KBr) 980	-26.8	1.15 (d; J = 6.5 Hz; 2 CH ₃), 4.2-5.0 (m; C-H), 7.22-8.08 (m; C ₆ H ₅)
d	1215 (KBr) 1025	-28.1	0.7-1.1 (m; CH ₃), 1.1-2.0 (m; 2 CH ₂), 3.92 (dt; J(³¹ P-O-CH ₂) = 6.5 Hz; J(OCH ₂ CH ₂) = 6.5 Hz; OCH ₂), 7.0-7.9 (m; C ₆ H ₅)
e	1208 (KBr) 1025	-44.3	1.08 (dt; J(³¹ P-CH ₂) = 15 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7.5 Hz; CH ₃ der C ₂ H ₅ -Gruppe), 1.95 (dq; J(³¹ P-CH ₂) = 15 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7.5 Hz; P-CH ₂), 3.55 (d; J = 11 Hz; OCH ₃), 7.22-7.90 (m; C ₆ H ₅)
f	1205 (NaCl) 1030	-42.0	1.1 (dt; J(³¹ P-CH ₂ -CH ₃) = 18.5 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7.5 Hz; CH ₃ der P-C ₂ H ₅ -Gruppe), 1.25 (t; J = 7 Hz; CH ₃ der OC ₂ H ₅ -Gruppe), 1.87 (dq; J(³¹ P-CH ₂) = 15.5 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7.5 Hz; P-CH ₂), 4.00 (dq; J(³¹ P-O-CH ₂) = 7.5 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7 Hz; O-CH ₂), 7.3-8.0 (m, C ₆ H ₅)
g	1225 (NaCl) 975	-41.3	1.08 (dt; J(³¹ P-CH ₂ -CH ₃) = 18.5 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7.5 Hz; CH ₃ der P-C ₂ H ₅ -Gruppe), 1.3 (dd; J(³¹ P-O-CH-CH ₃) = 13 Hz; J(CH-CH ₃) = 6 Hz; CH ₃ der i-C ₃ H ₇ -Gruppe), 1.82 (dq; J(³¹ P-CH ₂) = 15 Hz; J(CH ₂ CH ₃) = 7.5 Hz; P-CH ₂), 4.12-4.90 (m; C-H), 7.2-8.0 (m; C ₆ H ₅)
h	1230 (NaCl) 990	-40.7	0.7-1.2 (m; 2 CH ₃), 1.2-2.2 (m; 3 CH ₂), 3.6-4.2 (m; OCH ₂), 7.2-7.9 (m; C ₆ H ₅)

Dreikomponentenreaktion Chlorphosphin/CCl₄/Alkohol ohne Hilfsbase: 23.8 g (0.108 mol) Di-phenylchlorphosphin werden in 200 ml Acetonitril unter Sauerstoffausschluß gelöst und unter

Rühren bei -40°C mit 16.6 g (0.108 mol) CCl_4 und 6.9 g (0.216 mol) Methanol versetzt. Nach 24 h ist ein feiner farbloser Niederschlag von Diphenylphosphinsäure ausgefallen, der abfiltriert und getrocknet wird. Ausb. 9.5 g (40.4%). Schmp. $194-195^{\circ}\text{C}$ (Lit.³³⁾ $194-195^{\circ}\text{C}$.

^{31}P -NMR (DMF): $\delta = -22.7$ ppm. — ^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ DMF): $\delta = 7.4-8.1$ ppm (m; arom. H). — IR (KBr): Identisch mit dem IR-Spektrum einer authent. Probe.

³³⁾ G. M. Kosolapoff und R. F. Struck, J. Amer. Chem. Soc. **1959**, 3950.