

Über die Autoxydation der tertiären Ester der phosphorigen Säure

VON KARL SMEYKAL, HANS BALTZ UND HORST FISCHER

Inhaltsübersicht

Trialkylphosphite lassen sich bei Temperaturen zwischen 20 und 80° mit molekularem Sauerstoff in die entsprechenden Trialkylphosphate überführen; die Reaktion wird durch UV-Bestrahlung beschleunigt, durch Zugabe von Hydrochinon gehemmt. Triphenyl-, Tri-(*o*-kresyl)-, Trixylenyl- und Monophenyl-di-(2-äthylhexyl)-phosphit sowie Dialkylphosphite lassen sich unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht autoxydieren.

Mittels der Oxosynthese hergestellte Alkohole enthalten geringe Mengen an Aldehyden, Olefinen oder schwefelhaltigen Verbindungen und geben daher bei der Veresterung mit Phosphoroxychlorid dunkel gefärbte Trialkylphosphate¹⁾. Setzt man diese Alkohole unter geeigneten Bedingungen mit Phosphortrichlorid um, so erhält man dagegen farbschwache und nach der Destillation sogar farblose Trialkylphosphite²⁾. Es gelang uns, die Trialkylphosphite durch schonende Autoxydation in annähernd farblose Trialkylphosphate zu überführen³⁾, welche bei Kohlenstoffkettenlängen der Alkylreste im Bereich C₇—C₉ sehr geschätzte schwer entflammbare Weichmacher für PVC darstellen.

Über die Verwendung von molekularem Sauerstoff zur Oxydation von Triestern der phosphorigen Säure ist in der Literatur nur wenig bekannt⁴⁾. Nach einer älteren Arbeit von C. ZIMMERMANN⁵⁾ läßt sich Triäthylphosphit beim Stehen unter reinem Sauerstoff zum Triäthylphosphat oxydieren. COX und WESTHEIMER⁶⁾ bemühten sich neuerdings vergeblich, den gleichen Versuch mit Luft zu wiederholen, und nach DIMROTH und PLOCH⁷⁾ sind ganz all-

¹⁾ L. F. HATCH, Higher Oxo Alcohols, John Wiley & Sons, New York 1957; F. DEAN, E. P. 684 335 (1958).

²⁾ H. BRETSCHNEIDER, DBP 833 037 (1955).

³⁾ K. SMEYKAL, H. BALTZ u. H. FISCHER, DBP 1 135 458 (1961).

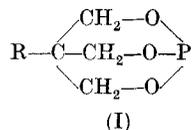
⁴⁾ G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York 1950; J. I. G. CADOGAN, Quart. Rev. **16**, 2, 208 (1962).

⁵⁾ C. ZIMMERMANN, Liebigs Ann. Chem. **175**, 1 (1875).

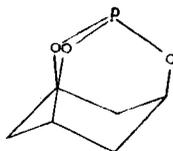
⁶⁾ J. R. COX jr. u. F. H. WESTHEIMER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5441 (1958).

⁷⁾ K. DIMROTH u. R. PLOCH, Chem. Ber. **90**, 801 (1957).

gemein chemisch reine tertiäre Phosphite nicht autoxydierbar. Auch WADSWORTH und EMMONS⁸⁾ behaupten, daß aus Triolen und Phosphortrichlorid hergestellte bicyclische Phosphite der allgemeinen Formel



gegen Luftsauerstoff stabil sind. Andererseits gelang KUSNETZOW und WALETDINOW⁹⁾ die Darstellung von Triallylphosphat und Tri- α -cyanoisopropylphosphat durch Oxydation der entsprechenden Phosphite mit Sauerstoff, und D. G. COE¹⁰⁾ konnte Triisopropylphosphit mit feuchter Luft oxydieren, wenn die Substanz während der Reaktion der Einwirkung einer γ -Strahlung unterlag. STETTER und STEINACKER¹¹⁾ beobachteten, daß sich der aus Phloroglucit und Phosphortrichlorid erhältliche bicyclische Ester, das 1-Phospha-2, 8, 9-trioxa-adamantan



(II)

bereits beim Liegen an der Luft allmählich zum Phosphorsäureester oxydiert. Schließlich stellten KAMAI und KOSHKINA¹²⁾ Tri-(*o*-chlorphenyl)- und Tri-(*p*-chlorphenyl)-phosphat durch Oxydation mit molekularem Sauerstoff aus den entsprechenden Phosphiten her.

Die Versuche wurden unter Anwendung der unverdünnten Verbindungen und von reinem Sauerstoff in einer Schüttelente durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde volumetrisch verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Autoxydation der Trialkylphosphite ließ sich durch Zusatz von Cumolhydroperoxyd oder Azodiisobutyronitril nicht beschleunigen, UV-Licht vergrößert dagegen unter den angewandten Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit um das 8- bis 9fache. Dadurch wird die Reaktion nicht nur für präparative, sondern auch für technische Zwecke interessant. Da die Autoxydation in Gegenwart von Hydrochinon wesentlich langsamer ver-

⁸⁾ W. S. WADSWORTH u. W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 610 (1962).

⁹⁾ J. W. KUSNETZOW u. R. K. WALETDINOW, J. allg. Chem. (russ.) **29**, (91), 2017 (1959). C. A. 1957, 11 985f.

¹⁰⁾ D. G. COE, Nature (London) **181**, 1519 (1958).

¹¹⁾ H. STETTER u. K. H. STEINACKER, Chem. Ber. **85**, 451 (1952).

¹²⁾ G. KAMAI u. E. S. KOSHKINA, C. A. **1956**, 6346i.

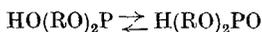
Tabelle 1

Vers. Nr.	Bedingun- gen t (°C) UV-Licht	Phosphit	Aufgenommene Sauerstoffmenge in % d. Th. nach der Zeit in Minuten											
			15	30	60	90	120	150	180	210	240			
1	16	Trimethyl-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	25	Tri-n-propyl-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	19	Trihexahydrobenzyl-			0,5									2
4	26	Tri-n-butyl-	1	4	2,5							7		9,5
5	25	Tri-n-octyl-	2	4	6,5							12,5		14
6	29	Tri-(2-äthylhexyl)-	2,5	5	8							15		17
7	24	Trimethyl-	0	1	4							26	28	30
8	21	Tri-n-propyl-	12	25	50	11	18	22,5				82	85	88
9	51	Tri-n-propyl-	15	50	79	88	93	94						
10	21	Tri-n-butyl-	11	29	50	62	71	76				80	84	87
11	52	Tri-n-butyl-	28	57	82	90	92	92						
12	26	Trisobutyl-	13	40	77	98	100	100						
13	26	Trihexahydrobenzyl-	2	5	8	14	22	28				35	44	50
14	30	Tri-n-octyl	15	29	51	69	82	90				94	97	99
15	22	Tri-(2-äthylhexyl)-	20	40	75	95	100	100						
16	23	Tri-(2-äthylhexyl)-mit 2 Mol-% Hydrochinon	0	1	1,5		3					4		5
17	23	Trisooctyl-(aus Oxoalko- hol der Kettenlänge C ₈ hergestellt)	2	19	44	64,5	83	91				98	99	100
18	88	Formel I (R=C ₈ H ₉)	0	0	nach 7,5 Stunden	69%	—	—				0	0	0
19	29	Diisopropyl-	0	0	0	0	0	0				0	0	0
20	27	Di-(2-äthylhexyl)-	0	0	0	0	0	0				0	0	0
21	51	Triphenyl-	0	0	0	0	0	0				0	0	0

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Vers. Nr.	Bedingun- gen t (°C) UV-Licht	Phosphit	Aufgenommene Sauerstoffmenge in % d. Th. nach der Zeit in Minuten										
			15	30	60	90	120	150	180	210	240		
22	48 UV	Tribenzyl-	1,5	3	6	8	10	12	13	14	14	14	
23	48 UV	Tri-(β -phenyläthyl)-	5	10	17	24	30	36	41	46	51	51	
24	20 UV	Monophenyl-di-(2-äthyl- hexyl)-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
25	32 UV	Triorthokresyl-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
26	55 UV	Tri-(1,3,4-xylyl-)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27	29 UV	Tri-(2-äthylhexyl)- mit 2 Mol-% Triphenyl-	—	3,5	6,5	8	11	14	—	—	—	17,5	
28	29 UV	Tri-(2-äthylhexyl)- mit 2-Mol-% Monophenyl-di- (2-äthylhexyl)-	—	4	8	12,5	17	20	24	26	30	30	
29	26 —	Diphenylphosphorigensäure- monochlorid	29	50	70	75	81	84	84	86	86	86	
30	30 UV	Diphenylphosphorigensäure- monochlorid	—	55	84	89	—	—	92	—	—	—	
31	25 UV	Monophenylphosphorig- säuredichlorid	47	65	71	75	79	81	82	84	85	85	

läuft, handelt es sich also offenbar um eine Radikalkettenreaktion. Daß an ihrem Verlauf peroxydische Zwischenstufen beteiligt sind, beweisen die heftigen Verpuffungen, welche bei Arbeitstemperaturen über 60 °C mehrmals auftraten und die vollständige Zertrümmerung der Schüttelente zur Folge hatten. Ähnliche Feststellungen machten auch STETTER und STEINACKER¹¹⁾ bei der elementaranalytischen Verbrennung ihres 1-Phospha-2,8,9-trioxaadamantans. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Verbindung mit der Formel I ($R = C_2H_5$) ist in Wirklichkeit größer als in der Tabelle angegeben. Sie wird jedoch durch die bei 203–205 °C schmelzenden Kristalle des sich bildenden Phosphates verringert, welche sich nach kurzer Zeit an den Wänden der Schüttelente abscheiden und das Phosphit der weiteren Einwirkung des UV-Lichtes entziehen. Es wäre auch schwer verständlich gewesen, wenn bicyclische Phosphite der genannten Konstitution keine Tendenz zur Autoxydation gezeigt hätten, da ein elektrophiler Angriff am Phosphor durch den Molekülaufbau begünstigt sein sollte. Dialkylphosphite erweisen sich auch unter UV-Bestrahlung als nicht autoxydierbar. Dieses Verhalten mag als Hinweis dafür dienen, daß sie überwiegend in der Phosphonatform



vorliegen¹³⁾. Triphenyl- und Monophenyl-di-(2-äthylhexyl)-phosphit sind nicht nur gegen den Angriff des Sauerstoffes stabil, sondern sie wirken im Gemisch mit Trialkylphosphiten wie Antioxydantien. Demgegenüber ist die Autoxydationsgeschwindigkeit von Diphenylphosphorigsäuremonochlorid und Monophenylphosphorigsäuredichlorid so groß, daß die Anwendung von UV-Licht nur noch eine relativ kleine Beschleunigung bringt.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Ester der phosphorigen Säure

Zur Darstellung von Trialkylphosphiten hat sich am besten die mit sehr guter Ausbeute verlaufende Umsetzung von Phosphorigsäuretri-(N,N-diäthyl)-amid mit einem Überschuß an Alkohol bewährt¹⁴⁾. Die präparative und insbesondere im technischen Maßstab allgemein gebräuchliche Darstellungsmethode durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den betreffenden Alkohol in Gegenwart von Ammoniak oder tertiären Aminen führt stets zu einem Gemisch von Tri- und Dialkylphosphiten. Eine destillative Trennung der Komponenten läßt sich nur schwer durchführen, weil sich die Phosphite während der langen Zeitdauer einer fraktionierten Destillation bei hohem Rücklaufverhältnis teilweise zersetzen. Die Beseitigung der Diester durch Zusatz von metallischem Natrium und anschließende Destillation ist umständlich und langwierig.

Während Triarylphosphite auf dem gebräuchlichen Wege durch Erhitzen von Phenolen mit Phosphortrichlorid erhalten wurden¹⁵⁾, ließ sich Mopophenyl-di-(2-äthylhexyl)-

¹³⁾ L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. 80, 5301 (1958).

¹⁴⁾ R. SCHLIEBS, DAS 1079022 (1958).

¹⁵⁾ G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York 1950.

phosphit aus Monophenylphosphorigsäuredichlorid durch weitere Reaktion mit 2-Äthylhexanol in Gegenwart von Pyridin erhalten. Monophenylphosphorigsäuredichlorid und Diphenylphosphorigsäuremonoehlorid wurden durch die Umsetzung von Triphenylphosphit mit Phosphortrichlorid dargestellt. Dies geschah in Abwandlung einer Vorschrift von CONANT, WALLINGFORD und GANDHEKER¹⁶⁾ nicht im Bombenrohr, sondern durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart katalytischer Mengen Magnesium- oder Aluminiumchlorid unter Rückfluß bis zum Erreichen der Siedepunktskonstanz des Gemisches.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Autoxydation

Aufbau der Versuchsanordnung

Eine mit Thermometer, Sauerstoffzuführungsstutzen und Heiz- bzw. Kühlschlange versehene Schüttelente mit einem freien Raum von 600 ml war mit Schläuchen über einen mit Ätzkali gefüllten Trockenturm und über eine Tauchung mit einer Meßbürette verbunden, die ungefähr 1,2 Liter Sauerstoff faßt. Die Heiz- bzw. Kühlschlange war an einen Thermostaten angeschlossen. In 10 cm Entfernung von der Ruhelage der Schüttelente war eine UV-Lampe vom Typ Osram, HQA – 80 Watt, fest installiert.

Versuchsdurchführung

Die Schüttelente wurde mit einer Bürettenfüllung gespült, danach mit etwa $\frac{1}{10}$ Mol des zu oxydierenden Phosphits beschickt, mit zwei weiteren Bürettenfüllungen Sauerstoff gespült, verschlossen und nach Einstellung der Wasserkühlung oder der Temperatur am Thermostaten mit einer Frequenz von ungefähr 150 Minute⁻¹ in Betrieb genommen.

Der unter den im Arbeitsraum herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen gemessene Sauerstoffverbrauch wurde auf Normalbedingungen umgerechnet.

Zur Kontrolle der Sauerstoffmenge wurden einige Trialkylphosphate, die durch quantitative Oxydation der entsprechenden Phosphite erhalten wurden, ohne jede vorhergehende Reinigungsoperation elementaranalytisch untersucht. Wie die folgenden Beispiele zeigen, konnten die auf volumetrischem Wege ermittelten Ergebnisse bestätigt werden:

Tabelle 2

Tri-n-propylphosphat	ber.: C 48,20%, H 9,37%, P 13,83% gef.: C 48,46%, H 9,06%, P 13,67%
Tri-n-butylphosphat	ber.: C 54,20%, H 10,16%, P 11,66% gef.: C 54,21%, H 10,12%, P 12,15%
Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	ber.: C 66,3 %, H 11,76%, P 7,14% gef.: C 66,12%, H 11,65%, P 7,30%

¹⁶⁾ J. B. CONANT, V. H. WALLINGFORD u. S. S. GANDHEKER, J. Amer. chem. Soc. **45**, 762 (1923).

Leuna (Krs. Merseburg), VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ Zentrales Versuchslaboratorium.

Bei der Reaktion eingegangen am 22. März 1963.