

Reduktion der O-Alkylsalze von Phosphinoxiden, Phosphonaten und Phosphoniten

Von

A. Rhomberg und P. Tavs

Aus der Shell Grundlagenforschungs-Gesellschaft m. b. H.,
D-5201 Schloß Birlinghoven, Siegkreis

(Eingegangen am 21. Oktober 1966)

O-Alkylierung von Triphenylphosphinoxid, Benzolphosphonsäurediäthylester oder Diphenylphosphinsäureäthylester mit Triäthoxoniumtetrafluorborat führt zu Salzen, die sich mit Hilfe von Magnesium in Methanol zu Triphenylphosphin, Benzolphosphonigsäureester bzw. Diphenylphosphinigsäureester reduzieren lassen.

Es ist bekannt, daß die P=O-Doppelbindung tertiärer Phosphinoxide unter milden Bedingungen nicht reduzierbar ist. Unter derben Reduktionsbedingungen treten häufig Ausweichreaktionen (z. B. Verlust eines Alkylrestes) ein¹⁻³. Einzig mit Hilfe von Silanen oder Trichlorsilan konnten aus Phosphinoxiden, Phosphonaten und Phosphoniten die entsprechenden Phosphine erhalten werden⁴. Die Reduktion von Phosphonaten oder Phosphinaten zu Phosphoniten bzw. Phosphiniten unter Erhaltung der Estergruppen dagegen ist bisher nicht bekannt. Wir stellten uns die Frage, ob die P=O-Gruppe in Phosphonsäureestern oder Phosphinsäureestern direkt oder über leicht zugängliche Derivate unter Erhaltung der P—OR-Gruppe reduziert werden kann.

Die direkte Reduktion schien uns von vornherein nicht durchführbar, da zur Reduktion von P=O-Bindungen geeignete Reduktionsmittel auch die P—OR-Bindung angreifen⁴. Wir haben daher versucht, durch O-Alky-

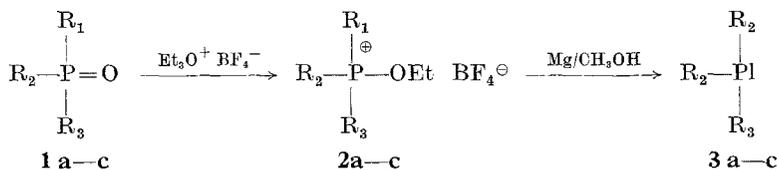
¹ F. Hein und H. Hecker, Chem. Ber. **93**, 1339 (1960).

² L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. **92**, 2088 (1959).

³ F. Hein, H. Plust und H. Pohlemann, Z. anorg. Chem. **272**, 25 (1953).

⁴ H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **97**, 1988 (1964); **98**, 171, 1681 (1965).

lierung die P=O-Doppelbindung bei gleichzeitiger Positivierung des Phosphors so zu schwächen, daß eine Reduktion unter milden Reduktionsbedingungen erwartet werden konnte. Zur Alkylierung der P=O-Bindung verwendeten wir das schon einmal für Phosphorverbindungen angewendete⁵ Triäthoxoniumtetrafluorborat.



a: R₁ = R₂ = R₃ = Phenyl, **b:** R₁ = R₂ = Phenyl, R₃ = O-Äthyl
c: R₁ = Phenyl, R₂ = R₃ = O-Äthyl

Wahl des Reduktionsmittels

Als Reduktionsmittel wurden Metallhydride, Metalle und Amalgame in verschiedenen Lösungsmitteln angewendet.

2 a-c reagieren mit NaH und LiAlH₄ in Äther (auch bei tiefen Temperaturen) unter Alkanentwicklung und Bildung der entalkylierten P=O-Verbindung. Die Empfindlichkeit von **2 a-c** gegenüber Hydridionen ist nicht überraschend, da bereits schwächere nukleophile Reagentien (Br⁻, RO⁻) Entalkylierung hervorrufen⁵.

Metallisches Natrium oder Natriumamalgam reagierten in Toluol oder Benzol bei Zimmertemperatur nicht, beim Erwärmen trat spontane Reaktion ein, die jedoch völlig uneinheitlich verlief. Besonders interessant schien uns mit Hg₂Cl₂ aktiviertes Aluminium zu sein, weil damit in neutraler Lösung reduziert werden kann⁶, was infolge der Instabilität der O-Alkylsalze wesentlich ist. Tatsächlich gelang es auch, O-Äthyltriphenylphosphinoxidtetrafluorborat in wäßrig-alkoholischer Lösung zu Triphenylphosphin zu reduzieren, allerdings konnte die Ausbeute nicht über 40% gesteigert werden.

Noch besser eignete sich mit Jod aktiviertes Magnesium in absolutem Methanol, wobei Methanol einerseits H-Donator ist, andererseits aber auch ein geeignetes Lösungsmittel für die hydrolyseempfindlichen O-Alkylsalze darstellt.

Die Reduktion führte bei -40° C in allen Fällen (**2 a-c**) zu den erwünschten Reduktionsprodukten **3 a-c**. Die Ausbeuten sind stark vom Substrat und den Reaktionsbedingungen abhängig. Bei höheren Temperaturen tritt die Übertragung des Alkylrestes der Phosphoniumsalze **2 a-c**

⁵ K. Dimroth und A. Nürrenbach, Chem. Ber. **93**, 1649 (1960).

⁶ H. Wislicenus und L. Kaufmann, Ber. dt. chem. Ges. **28**, 1323 (1895).

auf das Lösungsmittel oder auf bereits gebildetes Reduktionsprodukt in den Vordergrund. Daneben tritt auch bei tiefen Temperaturen Umesterung von **3 b** und **3 c** mit dem Lösungsmittel ein.

Bei gegebenem Alkylierungsmittel nimmt die Alkylierungsgeschwindigkeit von **3 a** nach **3 c** stark zu. Dementsprechend wurde auch beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen **3 c** nur in 19proz. Ausbeute neben Phenyläthylphosphinsäureester und Benzolphosphonsäurediäthylester (**1 c**) erhalten, während aus **2 a** 70% Triphenylphosphin (**3 a**) erhalten wurden. Die Reduktion von **2 b** gab etwa 35% Diphenylphosphinit (**3 b**).

Bei der Reduktion von **2 b** und **2 c** bei -40°C konnte Phenylphosphin bzw. Diphenylphosphin nicht nachgewiesen werden. Da andererseits auch **1 a—c** unter den gleichen Reduktionsbedingungen inert sind, nehmen wir an, daß die selektive Reduktion durch den positiv geladenen Phosphor in **2 a—c** stark erleichtert wird⁷.

Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Frau Antje Brosza)

O-Alkylierungen mit Triäthoxoniumtetrafluorborat

1 a in 2 a:

18,9 g (0,1 Mol) Triäthoxoniumtetrafluorborat wurden in 80 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 27,8 g (0,1 Mol) Triphenylphosphinoxid (**1 a**, sorgfältig entwässert) in 120—140 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Dann wurde 90 Min. schwach zum Rückfluß erwärmt. Die klare Lösung wurde etwas eingeeengt, dabei fiel das O-Alkylsalz (**2 a**) aus. Durch Zugabe von absol. Äther wurde es vollständig ausgefällt. Das Rohprodukt war nach Filtration und Waschen mit Äther ziemlich rein; Umkristallisation aus Methylenchlorid lieferte weiße Kristalle, Schmp. $132\text{—}133^{\circ}\text{C}$ (Ausb. 97%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{OP}$. Ber. C 60,94, H 5,11, P 7,85.

Gef. C 60,6, H 5,1, P 8,3.

1 b oder 1 c in 2 b oder 2 c

Molare Mengen Ester (**1 b** oder **1 c**) und Triäthoxoniumtetrafluorborat wurden in wenig trockenem CH_2Cl_2 (z. B. für 0,1 Mol Ester: 15 ml CH_2Cl_2) 2—3 Stdn. schwach zum Rückflußsieden erwärmt, anschließend das CH_2Cl_2 im Vak. entfernt. Die mit Äther nicht mischbaren Vakuumindampfreste konnten im Falle von **2 c** nicht kristallisiert werden; **2 b** ist kristallisierbar, beide wurden als Rohprodukt weiter verwendet. Die Elementaranalyse lieferte zu niedrige CH-Werte, jedoch lassen NMR- und IR-Spektroskopie (z. B. Fehlen der P=O-Bande) auf die angenommenen Strukturen (**2 b**, **2 c**) schließen.

2 b und **2 c** sind äußerst empfindlich gegen hydrolytische Einflüsse, in Alkohol sind sie bei tiefer Temp. (z. B. -40°C) einige Stdn. stabil. Beim Erwärmen zersetzen sich die Salze.

⁷ L. Horner und A. Mentrup, Ann. Chem. **646**, 49 und 65 (1961).

Reduktion der O-Alkylsalze

2 a zu 3 a:

5,0 g mit Joddämpfen aktiviertes Magnesium wurden bei -25°C mit 15 ml absol. Methanol behandelt. Nach Einsetzen der Wasserstoffentwicklung wurden 35 ml absol. CH_2Cl_2 hinzugegeben, auf -40°C gekühlt und 2,95 g **2 a** hinzugefügt. Es wurde 7–8 Stdn. bei -30 bis -40°C gerührt (Magnet-rührer). Nach 4 Stdn. wurden noch einmal 5 ml Methanol zugegeben, um die Wasserstoffentwicklung zu verstärken. Dann wurde mit Wasser zersetzt und der entstandene dicke Brei mit Benzol extrahiert. Nach dem Eindampfen der Benzolphasen verblieben 2,3 g eines Gemisches von ca. $\frac{1}{3}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (**1 a**) und $\frac{2}{3}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (**3 a**). Durch Extraktion mit wenig Äther wurde das leichter lösliche **3 a** abgetrennt. Es wurden 1,38 g **3 a** erhalten (Ausb. 70%).

2 b zu 3 b:

2,5 g mit Jod aktiviertes Mg wurde bei -25°C in 15 ml absol. Methanol gegeben und so lange gewartet, bis Wasserstoffentwicklung eintrat. Dann wurde auf -40° bis -50°C gekühlt und innerhalb von ca. 2 Stdn. eine Lösung von 2,65 g **2 b** in 10 ml absol. CH_2Cl_2 unter Rühren zugetropft (Stickstoffatmosphäre!). Nach beendeter Zugabe wurde 5 Stdn. bei -40 bis -50°C gerührt. (Nach ungefähr der Hälfte der Reaktionszeit wurde noch 0,5 g aktiviertes Mg und 10 ml Methanol zugegeben.) Anschließend wurde mit Ligroin oder Petroläther (*PÄ*) extrahiert. Die *PÄ*-Phasen wurden bei Zimmertemp. im Vak. eingedampft und der Eindampfrest noch einmal, ohne zu erwärmen, mit *PÄ* extrahiert. Nach Eindampfen im Vak. bleiben ca. 0,8 g einer Mischung, die gaschromatographisch analysiert wurde. Identifizierung: gaschromatographische Trennung erfolgte auf einer 10%-Siliconsäule (Detektor 300°C , Einspritzblock 290°C , programmiert 150 – 280°C , 20° pro Minute). Das Chromatogramm zeigte 3 peaks: 75% Diphenylphosphinit (**3 b**) (als Methylester), 5% Diphenylphosphinat (**1 b**) sowie ca. 20% einer nicht identifizierten Substanz. Die Identifizierung erfolgte durch Einspritzen von Vergleichssubstanzen. Die Ausbeute von **3 b** ist 35% (bez. auf eingesetztes **2 b**).

Außerdem wurde Identität und Ausbeute durch Überführen in das Thiophosphinat (Erwärmen von **3 b** mit Schwefel) bestätigt.

2 c zu 3 c:

5,0 g mit Jod aktiviertes Mg wurde bei -25°C in 25 ml absol. Methanol gegeben. Nach Einsetzen der Wasserstoffentwicklung wurden 7,0 g **2 c** zugegeben und bei -35°C 7 Stdn. gerührt. Anschließend wurde analog zur Reduktion von **2 b** aufgearbeitet und der Eindampfrest (1,9 g) gaschromatographisch analysiert. Das Gaschromatogramm zeigte 5 peaks, von denen vier aufgeklärt wurden.

Es wurden gefunden: 35% Benzolphosphonigsäurediäthylester, 15% Benzolphosphonigsäuremethyläthylester (beide entsprechen Typ **3 c**), 40% Benzolphosphonsäurediäthylester (**1 c**), 5% Phenyläthylphosphinsäureäthylester (tritt bei der angewendeten Säule als schwer erkennbare Schulter des **1 c**-peaks auf) und eine nicht identifizierte Substanz (ca. 5%), deren Siedepunkt höher als der von **3 c** liegt. Ausb. an **3 c** ist 19% (bezogen auf das eingesetzte **2 c**). Die reduzierten Anteile wurden zur Bestätigung durch Erwärmen mit Schwefel in die entsprechenden Thiophosphonate übergeführt.