

CLAUS STÖLZER*) und ARTHUR SIMON†

Fluorophosphorverbindungen, VII¹⁾

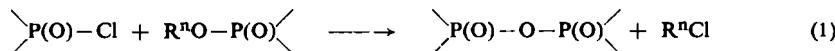
Zum Mechanismus der Bildung organischer Diphosphorsäurederivate durch Kondensation unter Alkylhalogenidabspaltung

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden,
und aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

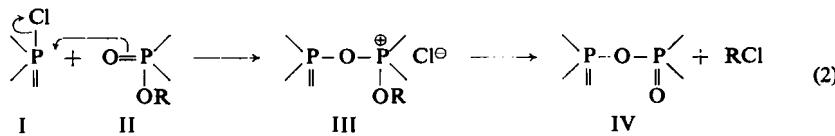
(Eingegangen am 16. August 1962)

Die Leichtigkeit der unter Alkylhalogenidabspaltung zu organischen Diphosphorsäurederivaten führenden Kondensation ist abhängig von Zahl und Verteilung der stark elektronegativen Substituenten im Molekül, wie an der Darstellung zahlreicher Fluoro-diphosphorsäureverbindungen erneut nachgewiesen wird. Unter Zuhilfenahme von Elektronegativitätswerten sind die Verhältnisse — in gewissen Grenzen — quantitativ erfaßbar. Damit wird der für diese Reaktion von anderer Seite^{2,3)} vorgeschlagene Mechanismus gestützt.

Eines der wichtigsten Verfahren zur Herstellung organischer Diphosphorsäureverbindungen ist die Kondensation unter Alkylhalogenidabspaltung (R^n : niederer Alkylrest):



Neben sehr vielen Arbeiten zur praktischen Anwendung dieser Reaktion liegen jedoch kaum Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus vor. Nachdem KOSOLAPOFF²⁾ bereits 1948 eine sehr wahrscheinliche Deutung des Reaktionsablaufes gegeben hatte, haben anscheinend nur BAUDLER und GIESE³⁾ nochmals über diesen Gegenstand publiziert. Nach den Angaben besonders der letztgenannten Autoren ist der Mechanismus der Kondensation des Phosphorhalogenids I mit dem Ester II wie folgt aufzufassen:



Aus den Untersuchungen von BAUDLER und GIESE geht überdies hervor, daß die elektrophile Aktivität des Phosphoratoms in I von den neben Chlor noch vorhandenen anderen Substituenten abhängt. — Nach KOSOLAPOFF^{2,4)} ist weiterhin auch die Additionsbereitschaft des die Phosphorylgruppe enthaltenden Esters II wichtig. — Beide Effekte beeinflussen den Reaktionsablauf.

*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld.

† VI. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON†, Chem. Ber. 96, 881 [1963], vorstehend.

2) G. M. KOSOLAPOFF, Science [New York] 108, 485 [1948].

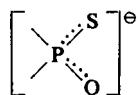
3) M. BAUDLER und W. GIESE, Z. anorg. allg. Chem. 290, 258 [1957].

4) G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, S. 338 f., Verlag J. Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1950.

Die zahlreichen zur Darstellung fluorhaltiger kondensierter Phosphorsäureverbindungen erforderlichen Umsetzungen^{1,5)} boten nun Gelegenheit, der geschilderten Theorie eine breitere experimentelle Grundlage zu geben.

Zunächst konnte der prinzipielle Reaktionsvorgang — nucleophiler Angriff der Gruppe $P=O$ in II auf das elektrophile Zentrum (Phosphoratom) von I — bestätigt werden: Ersetzt man den die $P=O$ -Gruppe enthaltenden Ester II durch eine Verbindung mit $P=S$ -Gruppe, so tritt keine Umsetzung mehr ein. Die in einigen Fällen dennoch stattfindenden Reaktionen ließen sich stets auf eine jeweils unmittelbar vorangehende Thiono-Thiolschweif-Umlagerung zurückführen, in deren Verlauf die zur Kondensation erforderlichen $P=O$ -Gruppen entstehen*).

*¹⁾ Es wäre zweifellos interessant zu wissen, warum sich der Thionoschweif nicht analog dem Sauerstoff an das elektrophile Phosphoratom anlagert. Eigentlich sollte man für den Schweif sogar eine größere Reaktionsfähigkeit erwarten, da er nucleophil ist. Jedoch waren bisher alle Versuche zur Synthese von Verbindungen mit $>P(O)-S-P(O)<-$ und $>P(S)-S-P(O)<-$ -Gerüst — auch nach anderen Verfahren — ohne Erfolg⁶⁻¹²⁾, und auch Stoffe mit $>P(S)-S-P(S)<-$ -Struktur sind nur ausnahmsweise und nach ganz bestimmten Methoden herstellbar^{7d, 13)}. Möglicherweise ist ein Angriff des großen Schwefelatoms am dicht mit Substituenten besetzten Phosphor aus räumlichen Gründen nicht möglich. — Für die Kondensation zwischen substituierten (Thio)Phosphorylhogeniden

einerseits und den Ionen  andererseits ist außerdem noch ein weiterer

Gesichtspunkt geltend zu machen: Nach Untersuchungen von A. R. TODD und Mitarbb.¹⁴⁾ sind von den Anionen zweier Säuren jeweils die der schwächeren Säure entsprechenden zur Anhydridbildung mit einem geeigneten elektrophilen Partner bevorzugt in der Lage. Messungen von M. I. KABATSCHEK und Mitarbb.¹⁵⁾ haben ergeben, daß in organischen Lösungsmitteln *Thiolphosphorsäuren* stärker sind als die homologen *Oxosäuren*, z. B.

	pK in 7-proz. Äthanol	pK in 80-proz. Äthanol
$P(O)(OC_2H_5)_2OH$	1.37 ↑	3.15
$P(S)(OC_2H_5)_2OH \rightleftharpoons P(O)(OC_2H_5)_2SH$	1.49	2.84 ↓
$P(S)(OC_2H_5)_2SH$	1.62	2.56 ↓

Hieraus läßt sich ableiten, daß beim obengenannten Ion unter den üblicherweise angewandten Reaktionsbedingungen stets das Sauerstoffatom unter Anhydridbildung reagiert **).

**) Siehe Anm. b. d. Korr. auf S. 901.

5) C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 2578 [1960].

6) EASTMAN KODAK CO. (A. BELL), Amer. Pat. 2514621 [1946], C. A. 44, 9114c [1950].

7) a) FARBENFABRIKEN BAYER A G (Erf. W. LORENZ und G. SCHRADER), Dtsch. Bundes-Pat. 820001 [1949], C. 1952, 2571; b) (Erf. R. MÜHLMANN und G. SCHRADER) Dtsch. Bundes-Pat. 947366 [1954], C. 1957, 3651; c) (Erf. G. SCHRADER) Dtsch. Bundes-Pat. 953795 [1955], C. 1957, 10596; d) G. SCHRADER, W. LORENZ und R. MÜHLMANN, Angew. Chem. 70, 690 [1958].

8) J. MICHALSKI und Mitarbb., Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 27, 482 [1953]; 30, 799 [1956]; J. chem. Soc. [London] 1960, 881.

9) SHELL DEVELOPMENT CO. (D. HARMAN und A. R. STILES), Amer. Pat. 2630450 [1953], C. A. 48, 7047 [1954].

10) R. A. McIVOR, G. D. McCARTHY und G. A. GRANT, Canad. J. Chem. 34, 1819 [1956].

11) D. G. COE, B. J. PERRY und R. K. BROWN, J. chem. Soc. [London] 1957, 3604.

12) E. THILO und G. LADWIG, Angew. Chem. 72, 636 [1960] (Vortragsref.).

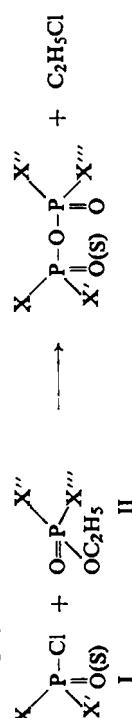
13) FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. W. LORENZ und G. SCHRADER), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 23 316 IVb/120 [1957], Amer. Pat. 3 060080 [1962].

14) J. chem. Soc. [London] 1951, 2267; 1952, 1234.

15) Z. Chem. 1, 289 [1961]; Tetrahedron [London] 9, 10 [1960].

Tab. Übersicht zur Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von Zahl und Verteilung der stark elektronegativen Substituenten bei der Kondensation unter C_2H_5Cl -Abspaltung (R: $-C_2H_5$, R': $-CH_3$, R'': $-n-C_3H_7$ oder $-n-C_4H_9$; *) $O-P(O)-$ <

Nr.	X	X'	O(S)	Cl	ϵ_1	X''	X'''	OC_2H_5	O	ϵ_{II}	$\Delta\epsilon$	Reaktions-temperatur	Verbindung	Literatur	
	X	X'	O(S)	Cl	ϵ_1	X''	X'''	OC_2H_5	O	ϵ_{II}	$\Delta\epsilon$				
1	OR	F	O	Cl	3.5	13.5	NR ₂	OC ₂ H ₅	O	11.3	2.2	70–80°	$RO-P(O)-NR_2$	1)	
	3.0	4.0	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4	3.0	3.5						
2	NR ₂	F	O	Cl	3.5	12.9	NR ₂	OC ₂ H ₅	O	11.3	1.6	110–115°	$R_2N-P(O)-NR_2$	1)	
	2.4	4.0	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4	3.0	3.5						
3	OR	OR	O	Cl	3.5	12.5	R	OR	OC ₂ H ₅	O	11.5	1.0	105–110°	$RO-P(O)-OR$	BAUDLER und GIESE ³⁾
	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.5						
4	NR ₂	F	O	Cl	3.5	12.9	NR ₂	OR	OC ₂ H ₅	O	11.9	1.0	130°	$R_2N-P(O)-OR$	1)
	2.4	4.0	3.0	2.4	2.4	2.4	3.0	3.0	3.5						
5	NR ₂	F	S	Cl	3.0	11.9	NR ₂	NR ₂	OC ₂ H ₅	O	11.3	0.6	145°	$R_2N-P(O)-NR_2$	1)
	2.4	4.0	2.5	3.0	2.4	2.4	2.4	3.0	3.5						
6	OR	F	O	Cl	3.5	13.5	NR ₂	F	OC ₂ H ₅	O	12.9	0.6	140–145°	$RO-P(O)-NR_2$	1)
	3.0	4.0	3.0	2.4	2.4	4.0	4.0	3.0	3.5						
7	R	R	O	Cl	3.5	10.5	R	R	OC ₂ H ₅	O	10.5	0.0	140–145°	$R-P(O)-R$	s. Versuchsteil
	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.5						



8	OR	F	O	Cl	13.5	OR	F	OC ₂ H ₅	O	13.5	0.0	140°	RO ₂ P(OR)(OR') ₂	5)
3.0	4.0	3.5	3.0	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0	3.5				RO ₂ P(OR)(OR') ₂	HALL und JACOBSON ¹⁶⁾
9	OR	OR	O	Cl	12.5	OR	OR	OC ₂ H ₅	O	12.5	0.0	150°	RO ₂ P(OR)(OR') ₂	
3.0	3.0	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5				RO ₂ P(OR)(OR') ₂	KOSOLAPOFF und WATSON ¹⁷⁾
10	R''	R''	O	Cl	10.5	R''	R''	OC ₂ H ₅	O	10.5	0.0	150—165°	R''P(OR)(OR') ₂	
2.0	2.0	3.5	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.5				R''P(OR)(OR') ₂	KOSOLAPOFF und WATSON ¹⁷⁾
11	NR ₂	F	O	Cl	12.9	NR ₂	F	OC ₂ H ₅	O	12.9	0.0	160—165°	R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	1)
2.4	4.0	3.5	3.0	2.4	4.0	2.4	4.0	3.0	3.5				R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	
12	NR' ₂	NR' ₂	O	Cl	10.9	NR ₂	NR ₂	OC ₂ H ₅	O	11.3	—0.4	160—170°	R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	NIKONOROW und SPERANSKAJA ¹⁸⁾
2.2	2.2	3.5	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4	3.0	3.5				R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	
13	NR' ₂	NR' ₂	O	Cl	10.9	*)	NR' ₂	OC ₂ H ₅	O	11.7	—0.8	130°	Triphosphorsäure-dimethylamid	TOLKSMITH ¹⁹⁾
2.2	2.2	3.5	3.0	3.0	2.2	3.0	2.2	3.0	3.5				R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	
14	NR ₂	NR ₂	S	Cl	10.3	NR ₂	NR ₂	OC ₂ H ₅	O	11.3	—1.0	170—175°	R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	NIKONOROW und SPERANSKAJA ¹⁸⁾
2.4	2.4	2.5	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4	3.0	3.5				R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	
15	NR ₂	F	S	Cl	11.9	NR ₂	F	OC ₂ H ₅	O	12.9	—1.0	185—190°	R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	1)
2.4	4.0	2.5	3.0	2.4	4.0	3.0	3.5						R ₂ N ₂ P(OR)(OR') ₂	

16) S. A. HALL und M. JACOBSON, Ind. Engng. Chem. **40**, 694 [1948].17) G. M. KOSOLAPOFF und R. M. WATSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4101 [1951].18) Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk **1958**, 964; C. A. **53**, 1118 [1959].19) J. Amer. chem. Soc. **75**, 5270, 5276 [1953].

In Übereinstimmung mit der Theorie findet eine Reaktion jedoch statt, wenn man im Phosphorhalogenid I einen Austausch von Sauerstoff gegen Thionoschwefel vornimmt.

Besonders eingehend wurde der Substituenteneinfluß auf den Ablauf der Reaktion untersucht: Die Kondensation verläuft umso leichter, je *mehr* stark elektronegative Substituenten (außer Chlor) im *Phosphorhalogenid I* enthalten sind, d. h., — in Übereinstimmung mit der Theorie — je stärker das Phosphoratom positiviert ist. Die Kondensation verläuft weiterhin umso leichter, je *weniger* stark elektronegative Substituenten (außer doppelt gebundenem Sauerstoff und Alkoxy) im *Ester II* enthalten sind, d. h., je größer die Elektronendichte am doppelt gebundenen Sauerstoff ist. — Die geschilderten Verhältnisse lassen sich innerhalb gewisser Grenzen *) zahlenmäßig erfassen: Man bildet zunächst die Summe der Elektronegativitätswerte aller Substituenten im Phosphorhalogenid I einerseits und im Ester II andererseits. Die Differenz dieser beiden Werte,

$$\Delta \epsilon = \epsilon_I - \epsilon_{II} \quad (3)$$

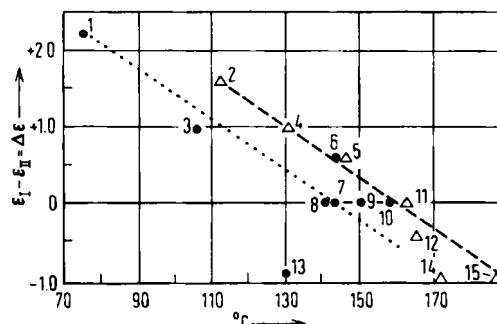
muß dann ein Maß für die Leichtigkeit der Kondensation sein. Tatsächlich findet man, wie aus der Tabelle und aus der Abbild. hervorgeht, die erwartete umgekehrte Proportionalität zwischen $\Delta \epsilon$ und der erforderlichen Kondensationstemperatur. Die vorhandenen Abweichungen (s. Abbild.) dürften sicher maßgeblich auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Trägt nämlich das elektrophile Zentrum im Halogenid I keine raumbeanspruchenden Diäthylaminogruppen, sondern ausschließlich Fluor, Alkyl-, Alkoxy-, oder auch Dimethylaminogruppen, so liegen die Kondensationstemperaturen etwas niedriger als bei bezüglich ϵ_I vergleichbaren Diäthylaminoderivaten. Man kann die Verhältnisse auch zum Ausdruck bringen, indem man die *sterisch* jeweils zusammengehörigen Kurvenpunkte durch *zwei* zueinander parallele Gerade verbindet (— — — Diäthylaminoderivate, · · · · · sterisch nicht gehinderte Derivate). — Nur die von H. TOLKMIT¹⁹⁾ bei der Herstellung von Polyphosphorsäure-dimethylamiden gewonnenen Versuchsergebnisse weichen stärker von den geschilderten Zusammenhängen ab. Möglicherweise sind diese Differenzen auf eine absichtlich schonende und langsame, deshalb bei niedrigen Temperaturen vorgenommene Kondensation zurückzuführen *). In geringerem Maße gilt dies auch für die von K. W. NIKONOROW und S. G. SPERANSKAJA¹⁸⁾ dargestellten Tetrakis-diäthylamide der Diphosphorsäure und Thionodiphosphorsäure.

Wie aus der Tab. hervorgeht, wurden die mit Fluorverbindungen erarbeiteten Werte durch Versuchsdaten an fluorfreien Verbindungen aus der Literatur ergänzt, soweit erreichbar. Hierbei wurden nur unter *Äthylchloridabspaltung* verlaufende Kondensationen aufgenommen, da die energetischen Verhältnisse nicht mehr vergleichbar sind, wenn verschiedene Alkylreste bzw. Halogenatome benutzt werden. Auch Kondensationen mit vorangehender Isomerisierung wurden aus diesem Grunde nicht berücksichtigt³⁾.

*) Für die vorliegende Betrachtung wurde als „Reaktionstemperatur“ die Temperatur bezeichnet, bei der eine deutlich sichtbare, gleichmäßige Äthylchloridentwicklung einsetzte.

Zur Berechnung der Elektronegativitätssummen ϵ_I und ϵ_{II} fanden die von L. PAULING²⁰⁾ sowie J. V. BELL und Mitarb.²¹⁾ angegebenen Werte Verwendung. Der für die Gruppe $-\text{NR}_2$ angegebene Wert²¹⁾ wurde auf Grund eigener Infrarotmessungen auf 2.4 für die $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe bzw. auf 2.2 für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe berichtigt (vgl. auch l. c.²²⁾).

Zur Abhängigkeit der Reaktions-temperatur von Zahl und Verteilung der stark elektronegativen Substituenten bei der Kondensation unter $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ -Abspaltung



Der eine von uns (St.) dankt der Firma ISIS-CHEMIE, Zwickau, für die Unterstützung der Arbeit.

Versuchsteil

Bezogen auf $\Delta\epsilon$, liegt die Kondensationstemperatur bei der Herstellung der Anhydride von Di-n-propylphosphinsäure und Di-n-butylphosphinsäure relativ hoch (Nr. 10 in Tabelle und Diagramm¹⁷⁾). Möglicherweise hat man auch hier gewisse sterische Effekte zu berücksichtigen, die bei den niederen Homologen nicht auftreten sollten. Um dies nachzuweisen, wurde das Anhydrid der Diäthylphosphinsäure analog l. c.²³⁾ erneut dargestellt.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: Aus 9.0 g $\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ^{23, 24)} und 9.6 g $\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Reaktionstemperatur 140–145°. Ausb. 10.0 g (73.0 % d. Th.). Sdp.₁₀ 184°, n_D^{20} 1.4727.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{P}_2$ (214.1) Ber. P 28.93 Gef. P 28.72, 28.50

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 3576 [1932].

²¹⁾ J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM und J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. 76, 5185 [1954].

²²⁾ R. B. HARVEY, J. E. MAYHOOD, Canad. J. Chem. 33, 1552 [1955].

²³⁾ G. M. KOSOLAPOFF und R. M. WATSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5466 [1951].

²⁴⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 71, 162 [1959].

Anmerkung b. d. Korr.: Der hier theoretisch abgeleitete Mechanismus wurde inzwischen durch Verwendung optisch aktiver Ausgangsverbindungen bestätigt (J. MICHALSKI und Mitarb., Chem. and Ind. 1962, 819).