

Darstellung höherer Alkylester von Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren durch Umalkylierung

VON HANS-GEORG HENNING, GÜNTER HILGETAG und GERTRAUT BUSSE

Inhaltsübersicht

In Gegenwart tertiärer Phosphine reagieren höhere Alkylhalogenide bei 140–180 °C mit Methyl- oder Äthylestern von Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren (I) leicht unter Freisetzung von Methyl- oder Äthylhalogeniden. Dabei entstehen im Sinne einer schrittweisen Umalkylierung die höheren Alkylester der Phosphor-Säuren. Die katalytische Wirkung der tertiären Phosphine beruht auf der primären Bildung quartärer Phosphoniumhalogenide, die sich ohne Beeinträchtigung der Esterausbeute auch durch Lithiumchlorid ersetzen lassen.

Eine wichtige Eigenschaft der Phosphorsäure-alkylester ist ihre Fähigkeit, den Esteralkylrest auf nucleophile Reaktionspartner zu übertragen. Ähnlich wie bei den Schwefelsäure-alkylestern ist dieses Alkylierungsvermögen am besten bei den Methylestern und nimmt bei Vergrößerung des Alkylrestes ab. Eine weitere Analogie zu den Alkylsulfaten ist die stufenweise Abgabe der Alkylgruppen. Eine praktisch bedeutsame Reaktion, die auf diesen Eigenschaften beruht, ist die Mono-debenzylierung von Benzylphosphaten mit Hilfe von Natriumjodid¹⁾ bzw. Lithiumchlorid²⁾, die auf Grund der besonders leichten Ablösbarkeit des Benzylrestes bereits bei relativ milden Bedingungen gelingt.

A. N. PUDOWIK und Mitarbeiter³⁾ fanden, daß unter drastischen Bedingungen (etwa 25stündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 160–210 °C) auch organische Halogenverbindungen mit Alkan-phosphonsäureestern reagieren. Während Alkylchloride selbst bei hohen Temperaturen nur sehr unvollstän-

¹⁾ L. ZERVAS u. I. DILARIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5354 (1955).

²⁾ V. M. CLARK u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1950**, 2030.

³⁾ A. N. PUDOWIK, A. A. MURATOWA, T. J. KONNOWA, T. FEOKTISTOWA u. L. N. LEWKOWA, Ž. obšč. Chim. **30**, 2624 (1960); Chem. Abstr. **55**, 15332 (1961).

dige Umsetzungen gaben, erhielt man mit Bromiden und Jodiden gute Ausbeuten an den höheren Alkylestern der Alkanphosphonsäuren.

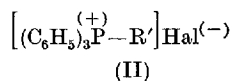
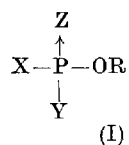
Bei Untersuchungen mit Phosphonylcarbonsäuren⁴⁾ stießen wir ebenfalls auf derartige Reaktionen. Versetzte man eine Lösung von äquimolaren Mengen Carbäthoxymethyl-phosphonsäure-diäthylester (Id) und Tributylphosphin in siedendem Xylol mit 1 Äquivalent Benzylchlorid, so begann unmittelbar danach eine lebhafte Entwicklung von Äthylchlorid, während ein zunächst auftretender farbloser Niederschlag allmählich wieder verschwand. Nach 90 Minuten hatte sich in der Vorlage 0,77 Äquivalent Äthylchlorid gesammelt. Ersetzte man das Tributylphosphin durch Triphenylphosphin, so nahm die Reaktion den gleichen Verlauf. Wieder schieden sich nach der Zugabe des Benzylchlorids zunächst farblose Kristalle ab, während unmittelbar darauf die Äthylchlorid-Entwicklung einsetzte, die nach 120 Minuten nahezu vollständig war. Der Charakter dieser Reaktionen wurde deutlich, als wir eine Lösung des gleichen Phosphonsäureesters (Id) in N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 140° mit einer äquivalenten Menge Triphenylbenzylphosphoniumchlorid (IIc) versetzten (Tab. 1, Ansatz 13). Auch hier setzte nach zwei bis drei Minuten die Entwicklung von Äthylchlorid ein und führte im Laufe von 60 Minuten zu 79proz. Ausbeute. Wir prüften daraufhin das Verhalten auch anderer Phosphor-Säureester (I) gegenüber Triphenylalkyl- (oder aralkyl-) phosphoniumhalogeniden (II) und fanden den gleichen Verlauf der Umsetzungen unabhängig davon, ob die Salze II direkt zugegeben oder durch aufeinanderfolgende Zugabe der Komponenten erst in den Ansätzen gebildet wurden. Die Aufarbeitung der Ansätze führte stets zu farblosen Ölen, die auch nach längerem Stehen und verschiedenartiger Behandlung nicht kristallisierten und sich nicht destillieren ließen. Der äußere Ablauf der Reaktionen geht aus der Tab. 1 hervor.

Bemerkenswert war eine Beobachtung, die wir bei der Einwirkung von Ia auf die äquivalente Menge II f (Tab. 1, Ansatz 4) machten. Bei der Aufarbeitung wurden nämlich 0,28 Äquivalente Triphenylphosphin erhalten. Unter den Bedingungen der Reaktion war also ein erheblicher Teil des eingesetzten Phosphoniumhalogenids gespalten worden. Bei der Umsetzung von Ia mit äquimolaren Mengen Benzhydrylchlorid und Triphenylphosphin (Tab. 1, Ansatz 5) wurden 51,5% des tertiären Phosphins zurückerhalten. Wir verminderten daraufhin die Menge des tertiären Phosphins in unseren Ansätzen, wobei wir ferner auf das Lösungsmittel verzichteten. Wie die Tab. 2 zeigt, trat die Abspaltung des Äthylchlorids auch unter diesen Bedingungen in nahezu unvermindertem Maße ein.

⁴⁾ H. G. HENNING, Z. Chem. 5, 417 (1965).

Tabelle 1

Einwirkung von Methyl- und Äthylestern (I) verschiedener Säuren des Phosphors auf quartäre Phosphoniumhalogenide (II) im Verhältnis 1:1



- Ia: X = Y = OC₂H₅; Z = O; R = C₂H₅
 Ib: X = Y = OCH₃; Z = S; R = CH₃
 Ic: X = C₂H₅; Z = O; R = C₂H₅; Y = OC₂H₅
 Id: X = CH₂-COOC₂H₅; Z = O; R = C₂H₅; Y = OC₂H₅
 Ie: X = Y = C₂H₅; Z = O; R = C₂H₅
 If: X = Y = n-C₄H₉; Z = O; R = C₂H₅
 Ig: X = Y = cyclo-C₆H₁₁; Z = O; R = CH₃
 IIa: R' = n-C₄H₉; Hal = Cl
 IIb: R' = n-C₄H₉; Hal = Br
 IIc: R' = CH₂-C₆H₅; Hal = Cl
 IId: R' = CH₂-C₆H₅; Hal = Br
 IIe: R' = CH₂-C₆H₄-NO₂-p; Hal = Br
 II f: R' = CH(C₆H₅)₂; Hal = Cl

Nr.	I	II	Lösungs- mittel ⁵⁾	Zeit [Min.]	Freigesetztes Alkylhalogenid [% d. Th.]
1	a	a	DCB	180	(0)
2	a	c	DCB	300	Äthylchlorid (65,1)
3	a	Triphenylphosphin + Benzylchlorid	—	90	Äthylchlorid (82,8)
4	a	f	DCB	210	Äthylchlorid (40,6)
5	a	Triphenylphosphin + Benzhydryl- chlorid	DCB	35	Äthylchlorid (87,5)
6	a	Triphenylphosphin + Triphenyl- chlormethan	DCB	15 75	Äthylchlorid (86) (93)
7	a	b	DMF	180	Äthylbromid (20)
8	a	d	DCB	240	Äthylbromid (54,1)
9	a	e	DCB	240	Äthylbromid (78)
10	a	c	DMF	120	Äthylchlorid (50)
11	b	c	DMF	10	Methylchlorid (77)
12	c	c	DMF	60	Äthylchlorid (25,3)
13	d	c	DMF	60	Äthylchlorid (79)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	I	II	Lösungs- mittel ⁵⁾	Zeit [Min.]	Freigesetztes Alkylhalogenid [% d. Th.]
14	d	Triphenylphosphin + Benzylchlorid	Xylol	120	Äthylchlorid (80)
15	d	Tributylphosphin + Benzylchlorid	Xylol	90	Äthylchlorid (77)

Tabelle 2

Vergleichende Umsetzungen von Ia mit Alkyl-(oder aralkyl)-halogeniden (1:1) in Gegenwart von weniger als einem Äquivalent Triphenylphosphin bei 180°

Nr.	Eingesetzte Halogenverbindung	(C ₆ H ₅) ₃ P [Val]	Zeit [Min.]	Freigesetztes Äthylchlorid [% d. Th.]
1	n-Decylchlorid	0,5	35	70,3
2	Benzylchlorid	0,1	40	73,4
2a	Benzylchlorid	0,01	40	73,5
3	Benzhydrylchlorid	0,5	30	84,4
4	Triphenylchlormethan	0,5	40	75,0

Nach diesen Ergebnissen darf man annehmen, daß das tertiäre Phosphin bei den Reaktionen der Ester I mit den Halogenverbindungen eine katalytische Rolle spielt⁶⁾.

Wir versuchten daraufhin, an Stelle des tertiären Phosphins andere trivalente Phosphorverbindungen (Benzolphosphonigsäure-di-isobutylester, Triphenylphosphit) bzw. Triphenylphosphin-oxid unter sonst unveränderten Bedingungen einzusetzen. Diese Verbindungen blieben jedoch unwirksam⁷⁾.

Schließlich interessierte uns die Frage einer eventuellen Abstufung des Reaktionsablaufs in Abhängigkeit vom Charakter des Esters I. Wie aus Tab. 3 ersichtlich setzte Phosphorsäureester unter gleichen Bedingungen leichter Äthylhalogenid frei als die Äthylester vergleichbarer Phosphon- und Phosphinsäuren. Die freien Säuren an Stelle der Ester I reagierten nicht.

Auch diese Befunde charakterisieren im wesentlichen nur den äußeren Reaktionsablauf. Die Aufklärung der eigentlichen Vorgänge erforderte die Aufarbeitung der Ansätze, die sich jedoch, wie zahlreiche Versuche zeigten,

⁵⁾ DCB = o-Dichlorbenzol; DMF = N,N-Dimethylformamid.

⁶⁾ Eine ähnliche Wirkung besitzen tertiäre Amine in Gegenwart von Alkalicarbonat. [A. P. 2. 612. 514 (1952), Food Machinery & Chemical Corp., Erf. E. P. PLUEDDEMANN, Chem. Abstr. 47, 7534 (1953).]

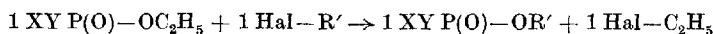
⁷⁾ H. G. HENNING u. G. BUSSE, Angew. Chem. 77, 963 (1965).

als sehr mühselig erwies. Größere Mengen Phosphoniumsalz verhinderten eine Ausführung exakter fraktionierter Destillationen; aber auch bei Anwesenheit von Spuren II (siehe z. B. Tab. 2, Ansatz 2a) reichte in einigen Fällen vier- bis fünfmalige Hochvakuumdestillation der einzelnen Fraktionen zum Erreichen der Analysenreinheit nicht aus, weil die Produkte bei den erforderlichen Temperaturen Sekundärreaktionen (siehe unten) eingingen.

Tabelle 3
Vergleichende Umsetzungen von Phosphorsäure-, Äthanphosphonsäure- und Diäthylphosphinsäureäthylestern mit Benzylchlorid (1:1) bei 180° in Gegenwart von 0,5 Vol Triphenylphosphin

Nr.	I	Zeit [Min.]	Freigesetztes Äthylchlorid [% d. Th.]
1	a	15	70,3
2	c	15	46,9
3	e	15	23,4

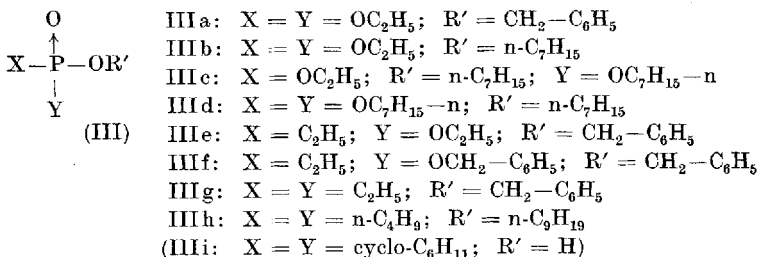
Wie die in der Tab. 4 zusammengefaßten Ergebnisse erkennen lassen, entstehen neben dem jeweils freigesetzten Methyl- oder Äthylhalogenid höhere Alkyl- bzw. Aralkylester der Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren (III). Die Reaktionen sind demnach Umalkylierungen, die bei 140–180° unter Katalyse durch tertiäre Phosphine in relativ kurzen Zeiten (20–120 Minuten) erfolgen. Bei einem Ansatzverhältnis I:Alkyl-(bzw. aralkyl-) halogenid = 1:1, das in unseren Versuchen eingehalten wurde, charakterisiert die Menge des abgespaltenen Methyl- bzw. Äthylhalogenids nur im Falle der Phosphinsäureester (Ie, f, g) zugleich auch die Ausbeute an dem Umalkylierungsprodukt III:



Phosphonsäure-diäthylester (Ic, d) und Phosphorsäure-triäthyl-(bzw. methyl-)ester (Ia, b) reagieren dagegen stufenweise, so daß die Äthylhalogenidmenge den Gesamtumsatz, nicht aber die Ausbeute an den einzelnen Estern angibt.

Für die Diskussion des Mechanismus dieser Umalkylierungen war die Beobachtung, daß stets erst die direkt zugegebenen bzw. primär gebildeten Phosphoniumsalze II die Reaktion in Gang setzten, von Bedeutung. Man darf da-

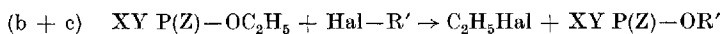
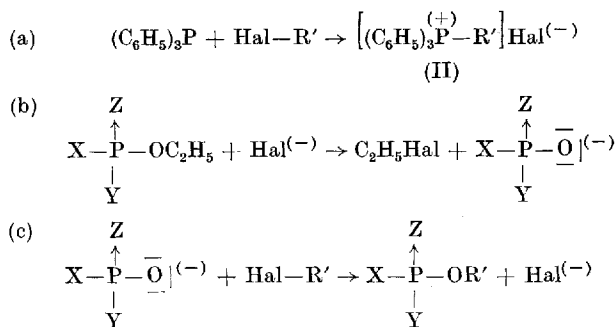
Tabelle 4
 Darstellung höherer Alkylester (III) von Phosphor-,
 Phosphon- und Phosphinsäuren durch Umalkylierung
 (180°; 60 Min.; 0,01 Val Triphenylphosphin;
 Ansatzverhältnis I : Halogenverbindung = 1 : 1)



Nr.	I	Halogenverbindung	III [% d. Th.]	Freigesetztes Alkylhalogenid [% d. Th.]
1	a	Benzylchlorid ⁸⁾	a (15,6)	Äthylchlorid (95,8)
2	a	n-Heptylbromid	b (30,0) c (9,1) d (6,2)	Äthylbromid (77,1)
3	c	Benzylchlorid ⁸⁾	e (21,7) f (10,8)	Äthylchlorid (96,4)
4	e	Benzylchlorid ⁸⁾	g (59,5)	Äthylchlorid (66,4)
5	f	n-Nonylbromid	h (45,6)	Äthylbromid (47,6)
6	g	n-Heptylbromid	(i) (17,6)	Methylbromid (74)

her annehmen, daß die Salze II analog den Alkalihalogeniden NaJ¹⁾ und LiCl²⁾ im Reaktionsschritt (b) die Ester I im Sinne einer Esterspaltung angriffen und so eine Ionen-Kettenreaktion auslösten:

⁸⁾ Die Benzylester III ließen sich nur sehr schwierig rein isolieren. Ihre Neigung, bei höheren Temperaturen Sekundärreaktionen einzugehen, steht sicher mit der leichten Ablösbarkeit des Benzylrestes im Sinne einer Esterspaltung^{1) 2)} in Zusammenhang.



V. M. CLARK und A. R. TODD²⁾ hatten Phosphorsäure-tribenzylester in Äthoxyäthanol mit drei Äquivalenten Lithiumchlorid (100°, 120 Min.) zu 80 Prozent monodebenzyliert. Wenn eine solche, dem Reaktionsschritt (b) entsprechende Esterspaltung Voraussetzung für die von uns beobachteten Reaktionen war, so mußten die Umalkylierungen I → III auch ohne tertiäre Phosphine zum Beispiel in Gegenwart geringer Mengen Lithiumchlorid ablaufen. Wir konnten zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Ein Gemisch von Ic und n-Nonylbromid (1:1) ergab in 90 Minuten bei 180° 27,3 % Äthanphosphorsäure-äthylester-nonylester neben 13,8% Äthanphosphorsäure-di-nonylester. Dieses Ergebnis spricht eindeutig für den angegebenen Mechanismus und gestattet folgende Aussagen:

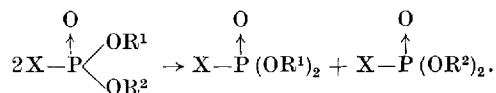
1. Werden Methyl- oder Äthylester (I) von verschiedenen Säuren des Phosphors mit äquivalenten Mengen Lithiumchlorid oder quartären Phosphoniumhalogeniden erhitzt, so tritt eine Esterspaltung ein. Die resultierenden Alkalisalze der Phosphor-Säuren ließen sich isolieren^{1) 2)}, die Phosphoniumsalze der Phosphor-Säuren fielen stets als Öle an und konnten von uns nicht kristallin erhalten und charakterisiert werden.

2. Werden die Reaktionen bei sonst unveränderten Bedingungen mit katalytischen Mengen Lithiumchlorid, quartärem Phosphoniumhalogenid oder tertiärem Phosphin in Gegenwart äquivalenter Mengen höherer Alkylhalogenide vorgenommen, so finden Umalkylierungen statt. Man hat so die Möglichkeit, in brauchbaren Ausbeuten die anders schwer erreichbaren unsymmetrischen Ester sowie höhere Alkylester der Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren darzustellen.

Die entstehenden Ester III können unter Umständen weiterreagieren. Wir beobachteten drei Typen von Folgereaktionen:

1. Sind X und/oder Y weitere Estergruppierungen OR, so greift unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein zweites bzw. drittes Molekül Hal-R' im Sinne einer stufenweisen Umalkylierung an (Tab. 4, Ansätze 2 und 3).

2. Die dabei u. a. entstehenden unsymmetrischen Ester können bei höheren Temperaturen „disproportionieren“:



Diese Erscheinung trat auch bei reinen unsymmetrischen Estern auf, die bei erneuter Destillation oberhalb 150° häufig deutlich nachweisbare Anteile an „Disproportionierungsprodukten“ ergaben⁸⁾.

3. Einige Phosphinsäureester III spalteten oberhalb 180° den Esterrest als Alken ab und gingen in die freien Säuren über. So wurde bei der Umsetzung von Dicyclohexyl-phosphinsäure-methylester (Ig) mit n-Heptylbromid (Tab. 4, Ansatz 6) an Stelle des erwarteten Esters III lediglich die freie Dicyclohexyl-phosphinsäure (IIIi) isoliert. Noch deutlicher trat diese Sekundärreaktion bei der Umsetzung von Dibutylphosphinsäure-äthylester (If) mit n-Nonylbromid hervor (Tab. 4, Ansatz 5). Der zunächst rein erhaltene Nonylester IIIh lieferte bei erneuter Destillation zu etwa 40% Dibutylphosphinsäure neben unverändertem Ester und 1-Nonen.

Beschreibung der Versuche

Die quartären Phosphoniumhalogenide (II) wurden durch Einwirkung von Triphenylphosphin auf Alkyl-(bzw. aralkyl)-halogenide in Anlehnung an K. FRIEDRICH und H. G. HENNING⁹⁾ hergestellt.

Die Vorschriften zur Darstellung der Ester I wurden der einschlägigen Literatur entnommen. Der Phosphorsäuretriäthylester (Ia) mußte vor der Verwendung 2–3 Stunden mit Wasser zum Sieden erhitzt und nach Abkühlung, Abtrennen und Trocknen fraktioniert werden. Nicht vorbehandelter Ester Ia entwickelte mit Alkylhalogeniden bei 180° bereits ohne Zusatz des tertiären Phosphins geringe Mengen Methyl-(bzw. Äthyl-)halogenid.

Reaktion quartärer Phosphoniumhalogenide (II) mit Methyl- oder Äthylestern (I) verschiedener Säuren des Phosphors (allgemeine Vorschrift)

In einem 100-ml-Dreihalskolben (Tropftrichter, mechan. Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetzter Destillationsapparatur) wird eine Suspension von 0,1 Mol II in 50 ml wasserfreiem Lösungsmittel [Xylol, DMF oder DCB⁵⁾] auf 120° erwärmt. Man setzt dann den Rührer in Gang und gibt durch den Tropftrichter in einem Guß 0,1 Mol des Esters I ins Reaktionsgefäß. Anschließend wird bis zur beginnenden Methyl-(oder Äthyl-)halogenid-Entwicklung weiter erwärmt und der Ansatz dann bei der erreichten Temperatur (gewöhnlich 180°) belassen. Mit Hilfe eines Umlaufthermostaten leitet man durch den Rückflußkühler vorgewärmtes Wasser (Temperatur etwa 30° oberhalb der Siedetemperatur des entweichenden Alkylhalogenids). Die den Rückflußkühler passierenden Dämpfe kondensieren im absteigenden Kühler bzw. in einer vorgelegten Kühlfalle. Das Kondensat wird ausgewogen oder durch Messung des Volumens in der Vorlage quantitativ erfaßt.

(Ergebnisse siehe Tab. 1.)

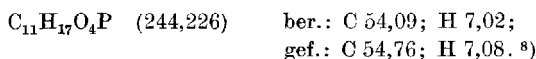
⁹⁾ K. FRIEDRICH u. H. G. HENNING, Chem. Ber. **92**, 2756 (1959).

Reaktion höherer Alkyl- (bzw. Aralkyl-)halogenide R'Hal mit den Estern I in Gegenwart von Triphenylphosphin (allgemeine Vorschrift)

Die oben beschriebene Apparatur wird mit je 0,1–0,3 Mol R'Hal und Ester I sowie mit 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin beschickt. Mit einem Metallbad erwärmt man dieses Gemisch, das kräftig gerührt wird, auf 180° und fängt das freigesetzte Methyl-(oder Äthyl)-halogenid wie oben beschrieben auf. Bildet sich in der Vorlage kein Kondensat mehr, so ist die Reaktion beendet. Der Ansatz wird im Vakuum destilliert.

Phosphorsäure-diäthylester-benzylester (IIIa)

Ein Gemisch von 54,6 g (0,3 Mol) Phosphorsäure-triäthylester (Ia), 38 g (0,3 Mol) Benzylchlorid und 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin gibt im Laufe von 20 Minuten bei 180° 18,5 g (0,283 Mol entspricht 95,8%) Äthylchlorid ab. Die Destillation liefert zwischen 171 bis 184° (12 Torr) nur eine Fraktion. Der Rückstand zersetzt sich bei 200° (1 Torr) spontan. Nach zweimaliger Destillation geht die isolierte Fraktion zwischen 183–185° (18 Torr) über. Ausbeute 11,4 g IIIa (15,6% d. Th.).

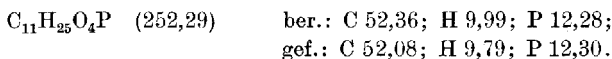


Ia + n-Heptylbromid

Eine Mischung von 165 g (0,905 Mol) Ia und 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin wird im Laufe von 60 Minuten bei 160° tropfenweise mit 168 g (0,938 Mol) n-Heptylbromid versetzt. In dieser Zeit destillieren 72,4 g Äthylbromid ab. In weiteren 10 Minuten entstehen noch 3,5 g, insgesamt also 75,9 g (0,696 Mol entspricht 77,1%) Äthylbromid. Anschließend wird destilliert. Neben einem kleinen Vorlauf von unumgesetzten Ausgangsverbindungen erhält man:

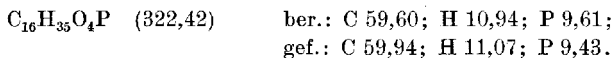
Phosphorsäure-diäthylester-n-heptylester (IIIb)

Sdp. 85° (0,08 Torr); Ausbeute 68,4 g (30,0% d. Th.).



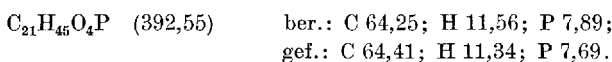
Phosphorsäure-di-n-heptylester-äthylester (IIIc)

Sdp. 133° (0,003 Torr); Ausbeute 26,5 g (9,1% d. Th.).



Phosphorsäure-tri-n-heptylester (III d)

Sdp. 172° (0,0005 Torr); Ausbeute 21,9 g (6,2% d. Th.).



Bei den Fraktionierungen der Ester IIIb und IIIc treten jeweils geringe Mengen Ia sowie hochsiedender Rückstand (III d) auf.

Ic + Benzylchlorid

Ein Gemisch von 86 g (0,518 Mol) Äthanphosphonsäure-diäthylester (Ic), 65,5 g (0,518 Mol) Benzylchlorid und 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin wird 3 Stunden auf 180° erhitzt. Dabei entweichen 32,2 g (0,499 Mol entspricht 96,4%) Äthylchlorid. Bei der Rohdestillation des Ansatzes erhält man zwei Fraktionen, die noch je viermal destilliert werden:

Äthanphosphonsäure-äthylester-benzylester (IIIe)

Sdp. 174° (18,5 Torr); Ausbeute 25,6 g (21,7%).

$C_{11}H_{17}O_3P$ (228,226) ber.: C 57,88; H 7,51;
gef.: C 58,47; H 6,78. ⁸⁾

Äthanphosphonsäure-dibenzylester (IIIf)

Sdp. 168° (0,6 Torr); Ausbeute 16,3 g (10,8%).

$C_{16}H_{19}O_3P$ (290,292) ber.: C 66,19; H 6,60;
gef.: C 65,64; H 6,97. ⁸⁾

Ie + Benzylchlorid

Ein Gemisch von 25 g (0,166 Mol) Diäthylphosphinsäureäthylester (Ie), 21,1 g (0,166 Mol) Benzylchlorid und 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin entwickelt im Laufe von 90 Minuten bei 180° 7,1 g (0,11 Mol entspricht 66,4%) Äthylchlorid. Nach dreimaliger Destillation des Ansatzes erhält man 21,0 g (59,5%) Diäthylphosphinsäure-benzylester (IIIg). Sdp. 133–135° (0,5 Torr).

$C_{11}H_{17}O_2P$ (212,226) ber.: C 62,25; H 8,07; P 14,60;
gef.: C 61,55; H 8,11; P 14,10. ⁸⁾

If + n-Nonylbromid

108 g (0,524 Mol) Di-n-butyl-phosphinsäure-äthylester (If) werden mit 107 g (0,516 Mol) n-Nonylbromid und 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin versetzt und 60 Minuten auf 180° erhitzt. In dieser Zeit entweichen 26,8 g (0,246 Mol entspricht 47,6%) Äthylbromid. Bei der Destillation des Ansatzes geht bereits bei Normaldruck eine Fraktion bei 144–146° über, bei der es sich um Nonen-(1) handelt. Die Hauptfraktion besteht aus Di-n-butyl-phosphinsäure-n-nonylester (IIIh), der bei nochmaliger Destillation bei 149° (0,002 Torr) übergeht. Ausbeute 43,2 g (0,142 Mol entspricht 27,5%).

$C_{17}H_{37}O_2P$ (304,446) ber. C 67,06; H 12,25; P 10,18;
gef.: C 66,96; H 12,02; P 10,06.

Aus dem Rückstand der Destillationen lassen sich 16,8 g (0,094 Mol) Di-n-butyl-phosphinsäure, Schmp. 64–65° (aus Hexan), isolieren. Da diese Säure, wie sich in einer Blindprobe einwandfrei zeigen läßt, aus dem n-Nonylester durch Abspaltung von Nonen-(1) entsteht, beträgt die Menge des im Ansatz primär gebildeten Esters IIIh 0,142 + 0,094 = 0,236 Mol (45,6% d. Th.).

Ig + n-Heptylbromid

Ein Gemisch von 53,5 g (0,247 Mol) Di-cyclohexyl-phosphinsäure-methylester, 38,3 g (0,214 Mol) n-Heptylbromid und 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin setzt in 20 Minuten bei

180° 15 g (0,158 Mol entspricht 74%) Methylbromid frei. Der Ansatz wird filtriert, der feste Anteil umkristallisiert. Man erhält so 8,7 g (0,038 Mol) Dicyclohexyl-phosphinsäure. Schmp. 143° (aus Hexan). Ausbeute 17,6% d. Th.

Reaktion von Äthanphosphonsäure-diäthylester (Ic) mit n-Nonylbromid in Gegenwart von Lithiumchlorid

22 g (0,13 Mol) Ic, 27,04 g (0,13 Mol) n-Nonylbromid und 0,55 g (0,013 Mol) LiCl werden in der oben beschriebenen Apparatur auf 180° erwärmt. Nach 90 Minuten haben sich 11,5 g (0,105 Mol entspricht 81%) Äthylbromid in der Vorlage gesammelt. Der Ansatz ist leicht trübe. Es wird abgesaugt und im Vakuum destilliert. Man erhält:

Äthanphosphonsäure-äthylester-nonylester

Sdp. 106–107° (0,1 Torr); Ausbeute 9,4 g (27,3%).

$C_{13}H_{29}O_3P$ (264,342) ber.: C 59,06; H 11,05; P 11,71;
gef.: C 59,69; H 11,03; P 11,07.

Äthanphosphonsäure-di-n-nonylester

Sdp. 175° (0,15 Torr); Ausbeute 6,5 g (13,8%).

$C_{20}H_{43}O_3P$ (362,539) ber.: C 66,26; H 11,95; P 8,54;
gef.: C 66,46; H 11,49; P 8,39.

Berlin N 4, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1965.