

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Über eine Reaktion von *o*-Hydroxybenzylalkoholen mit Estern von Säuren des Phosphors mit der Koordinationszahl 3

Walter Vogt^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz, Mainz

To cite this Article Vogt, Walter(1978) 'Über eine Reaktion von *o*-Hydroxybenzylalkoholen mit Estern von Säuren des Phosphors mit der Koordinationszahl 3', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 1, 123 — 125

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069874

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069874>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SHORT COMMUNICATION

Über eine Reaktion von *o*-Hydroxybenzylalkoholen mit Estern von Säuren des Phosphors mit der Koordinationszahl 3

WALTER VOGT

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, D-6500 Mainz

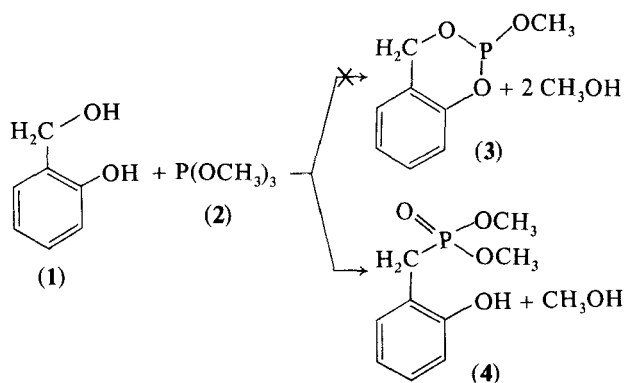
(Received April 17, 1978)

o-Hydroxybenzyl alcohol reacts with trimethyl phosphite under smooth conditions to *o*-hydroxyphenylmethane phosphonic acid dimethyl ester. This unusual reaction is of widest applicability. Derivatives of *o*-hydroxybenzyl alcohol independent of type, number or position of substituents in the ring, react with alkyl esters of phosphorous, phosphonous or phosphinous acids in an analogous process, forming the corresponding *o*-hydroxyphenylmethane phosphonic or phosphinic esters or phosphine oxides.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die ringöffnende Polymerisation cyclischer Ester von Säuren des Phosphors, sollte das 2-Methoxy-1.3.2-dioxabenzophosphorin (**3**) durch die allgemein bewährte Umesterungsmethode aus *o*-Hydroxybenzylalkohol (**1**) und Trimethylphosphit (**2**) hergestellt werden. Dabei setzte bereits beim Mischen der Komponenten eine äußerst heftige Reaktion ein. Die Untersuchung des Produktes ergab, daß in hoher Ausbeute statt des erwarteten cyclischen Phosphits **3** der Dimethylester der *o*-Hydroxyphenyl-methanphosphonsäure (**4**) entstanden war. Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn unter kontrollierten Bedingungen gearbeitet wurde, d.h. bei 50–60°C und in Cyclohexan oder Methanol als Lösungsmitteln.

Diese Reaktion ist insofern überraschend, als sie, zu mindest formal, eine Michaelis–Arbuzow-Reaktion darstellt, und zwar mit dem *o*-Hydroxybenzylalkohol als Alkylierungsmittel. Michaelis–Arbuzow-Reaktionen sind aber normalerweise mit Alkoholen gar nicht möglich und selbst mit den üblichen Alkylhalogeniden sind meistens Temperaturen über 100°C und oft auch längere Reaktionszeiten nötig.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß die OH-Gruppe in *o*-Stellung zur Hydroxymethylgruppe für die Reaktion unerläßlich ist. *o*-Methoxy- oder *o*-Chlorbenzylalkohol und auch Benzylalkohol selbst, reagieren nicht im genannten Sinne. Bei höherer Temperatur erfolgt mit diesen Komponenten lediglich eine Umesterung. Mit *p*-Hydroxybenzyl-



alkohol wird zwar der analoge Dimethylester der *p*-Hydroxyphenylmethanphosphonsäure erhalten, dies aber erst nach längerem Erhitzen auf ca. 120°C. Die Umsetzung von Trimethylphosphit mit Phenol und Benzylalkohol gemeinsam, d.h. die Reaktion mit einem System, in dem die beiden funktionellen Gruppen vorhanden aber auf verschiedene Moleküle verteilt sind, liefert den in Analogie zu erwartenden Phenylmethanphosphonsäure-dimethylester nur in nicht ganz sicher nachweisbaren Spuren.

Aufgrund dieser Modellreaktionen ist recht sicher, daß die folgende, zunächst naheliegende Erklärung für die unerwartete Reaktion nicht zutrifft, daß nämlich zunächst durch Umesterung der Dimethyl-*o*-hydroxybenzyl-ester der Phosphorigen Säure entstünde, der wegen einer möglicherweise hohen Reaktivität der Benzylestergruppierung als Alkylierungskomponente, anschließend eine normale Michaelis-Arbuzow-Reaktion erfahren könnte.

Auf alternative Reaktionsmechanismen wird in einer ausführlichen Veröffentlichung eingegangen werden.

Es sei jedoch schon hier gesagt, daß die genannte Reaktion nicht auf das System *o*-Hydroxybenzylalkohol/Trimethylphosphit beschränkt ist. Nach der bisher vorliegenden Erfahrung, reagieren alle Derivate des *o*-Hydroxybenzylalkohols unabhängig von der Art Anzahl und Stellung weiterer Substituenten im Phenylring (Alkyl-, Halogen, Nitro- wurden geprüft) mit allen Derivaten von Säuren mit trivalentem Phosphor, die noch mindestens eine Alkylester-Gruppe enthalten. Kommt im Aromaten die Kombination Hydroxymethylgruppe in *o*-Stellung zu einer phenolischen OH-Gruppe mehrmals vor, so erfolgt die Reaktion ohne Schwierigkeit auch mehrmals, z.B. im 4-Chlor-2,6-dihydroxymethyl-phenol. Auch an der Hydroxymethylgruppe monosubstituierte Verbindungen, z.B. der 1-*o*-Hydroxyphenyl-äthylalkohol, reagieren glatt.

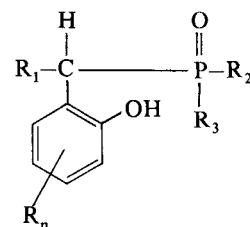
Die beschriebene Reaktion ist also offensichtlich dazu geeignet, in einfachster Weise nahezu beliebige *o*-Hydroxyphenylmethan-phosphonsäuren, -phosphinsäuren und -phosphinoxide herzustellen und zwar ohne die für die normale Michaelis-Arbuzow-Reaktion nötige Zwischenstufe der entsprechenden *o*-Hydroxyphenyl-halogenmethylverbindungen, die bekanntlich nur schlecht zugänglich und schwer zu handhaben sind, weil Phenole beim Versuch der Halogenmethylierung vorwiegend zur Kondensation zu Diphenylmethanderivaten und zur Bildung von Polymeren vom Typ der Phenol-Formaldehyd-Harze neigen.

Die folgende allgemeine Arbeitsvorschrift ist vielfach bewährt für Trimethylphosphit, Dimethylphenylphosphonit und Methyl-diphenylphosphinit als Phosphorkomponente und zwar für Ansätze bis 25 mmol:

In einem 50-ml-Kölbchen wird der jeweilige *o*-Hydroxybenzylalkohol vorgelegt. Sodann gibt man die äquivalente Menge der Phosphorverbindung auf einmal zu und setzt einen Rückflußkühler auf. Spontan nach wenigen Minuten oder beim Eintauchen in ein warmes Wasserbad setzt die Reaktion ein, in deren Verlauf die Temperatur auf 100 bis 130°C ansteigen kann. Nach Abklingen der Hauptreaktion hält man noch eine Stunde auf 80–100°C und kühlt dann ab. In der Regel kristallisiert das Produkt bei Zugabe des 5- bis 10-fachen Volumens an Äther und Reiben mit dem Glasstab aus. Ist das nicht der Fall, so muß der während der Reaktion gebildete Alkohol im Vakuum entfernt und anschließend die ätherische Lösung unter Reiben tief gekühlt werden. Zur Umkristallisation ist in vielen Fällen Essigester geeignet. Ausbeuten 60 bis 90%.

Gelegentlich kommen auch nichtkristalline Produkte vor, z.B. aus *o*-Hydroxybenzylalkohol und Triäthylphosphit.

Charakteristisch für die entstehenden Produkte sind folgende Signale der Ar-CH-P(O)=Protonen im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum:



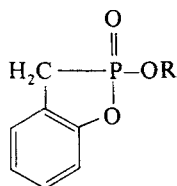
Für $R_1 = \text{H, Alkyl-}$
 R_2 und R_3 beliebig = RO-, Alkyl-, Aryl-
 $\delta = 3,2$ ppm (Extreme 3,0–3,7)
 $^2J_{\text{PH}} = 21$ Hz (Extreme 14–22)

Für $R_1 = \text{Aryl-}$
 R_2 und R_3 beliebig = RO-, Alkyl-, Aryl-
 $\delta = 5,2$ ppm
 $^2J_{\text{PH}} = 25$ Hz

Multiplizität $R_1 = \text{H; } R_2 \text{ und } R_3 \text{ gleich: Dublett}$
 $R_1 = \text{H; } R_2 \text{ und } R_3 \text{ versch: Quadruplett}$
 $R_1 \text{ nicht H: Dublett bis Multipl.}$

Die hier beschriebene Reaktion ist nicht vollkommen neu. A. B. Ageeva und B. E. Ivanov¹ beschrieben bereits, daß beim längeren Erhitzen von

o-Hydroxybenzylalkohol mit Triestern der Phosphorigen Säure auf 130 bis 150°C Produkte der Struktur (5) entstehen.



(5)

In der Tat spalten auch die oben beschriebenen *o*-Hydroxyphenylmethanphosphonsäure-diester vom Typ (4) beim Erhitzen auf diese Temperaturen ein zweites Mol Alkohol ab. Dabei ist jedoch noch nicht

geklärt inwieweit die Cyclisierung zu den Produkten vom Typ (5) erfolgt und welchen Anteil die ebenfalls mögliche intermolekulare Reaktion, d.h. die Bildung von Polymeren, hat. Vermutlich können Polymere und Monomere ineinander übergehen, denn bei diesem zweiten Kondensationsschritt können sowohl glasartige als auch kristalline Produkte erhalten werden. Genauere Untersuchungen zu dieser Frage stehen noch aus.

LITERATUR

1. A. B. Ageeva und B. E. Ivanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim* 1967 (7) 1494–8. Ref.: C.A. **68**, p. 3870, Nr. 39738a (1968).