

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>

MECHANISMUS DER REAKTION VON TRIARYLPHOSPHITEN MIT PHOSPHORSÄUREN

A. Markowska^a; J. Olejnik^a; B. Młotkowska^a; M. Sobańska^a

^a Institut für Organische Chemie, Technische Universität, ŁÓDŹ, Polen

To cite this Article Markowska, A. , Olejnik, J. , Młotkowska, B. and Sobańska, M.(1981) 'MECHANISMUS DER REAKTION VON TRIARYLPHOSPHITEN MIT PHOSPHORSÄUREN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 10: 2, 143 – 146

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077496

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077496>

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.

MECHANISMUS DER REAKTION VON TRIARYLPHOSPHITEN MIT PHOSPHORSÄUREN

A. MARKOWSKA,† J. OLEJNIK, B. MŁOTKOWSKA, und M. SOBAŃSKA

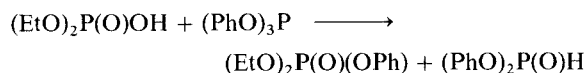
Institut für Organische Chemie, Technische Universität (Politechnika Łódzka), Żwirki 36,
90–924 ŁÓDŹ, Polen

(Received June 7, 1980)

Arylation of diethyl phosphoric acid by triphenylphosphite leading to diethylphenylphosphate was studied by NMR-spectroscopy. The mixed P^{III} – P^{IV} -anhydride was proved to be an intermediate. The scope of arylation is presented.

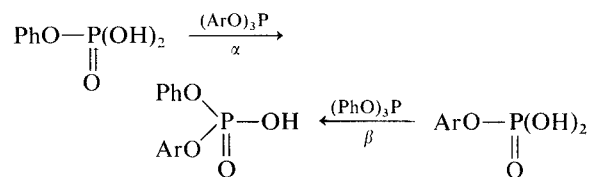
Die Arylierung von Phosphorsäure-diethylester zu Phosphorsäure-diethylester-phenylester mit Triphenylphosphit wurde NMR-spektroskopisch untersucht. (Phosphorsäure-diphenylester)-(Phosphorsäure-diethylester)anhydrid wurde als Zwischenprodukt nachgewiesen. Die synthetische Anwendungsbreite der Arylierung wird demonstriert.

Wir haben berichtet, dass die Reaktion von Triphenylphosphit mit Diethylphosphorsäure in Nitromethan zu Diethylphosphorsäurephenylester führt¹ und im Falle von mehrbasischen Säuren



selektiv verläuft.²

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass andere Triarylphosphite mit Orthophosphorsäure (Molverhältnis 1:1) in Nitromethan selektiv mit guten Ausbeuten zu entsprechenden Phosphorsäuremonoarylester reagieren (Exp. Teil 1.1, 1.2 und 1.3). Die Selektivität dieser Reaktion erlaubte uns die "gemischten" Phosphorsäure-diarylester auf zwei Wegen (α und β) zu synthetisieren (Exp. Teil 1.4 und 1.5):



Ar = p-CH₃C₆H₄, p-Cl-C₆H₄

Phosphorsäure-monoarylester sowie-diarylester wurden als Salze mit Cyclohexylamin aus dem Reaktionsgemisch isoliert und identifiziert. Die freien Säuren konnten von ihren Cyclohexylammoniumsalzen nach Standard-Methoden erhalten werden (Exp. Teil. 2). Phosphorsäuremonoarylester, -diarylester und ihre Cyclohexylammoniumsalze wurden in den Tabellen I und II zusammengefasst.

Der Mechanismus dieser Reaktionen wurde unseres Wissens bisher noch nicht untersucht.

Gewisse Informationen über das mechanistische Schema der "Arylierung" von Phosphorsäuren lieferte uns die temperaturspektroskopische Untersuchung der Reaktion von Triphenylphosphit mit Diethylphosphorsäure. Es ist uns gelungen, die Bildung des (Phosphorsäure-diphenylester)-(Phosphorsäure-diethylester)anhydrids A (Gl. 1) als Zwischenproduktes nachzuweisen (Exp. Teil. 3.1). Die Konzentration des gemischten Anhydrids A ist zwar sehr klein, aber zwei Spindubletts im ³¹P-NMR-Spektrum, die dem Phosphoratom P^{III} und P^{IV} entsprechen, sind ab 60°C bis 90°C deutlich sichtbar. Die Richtigkeit der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstante haben wir mittels der authentischen Verbindung, die wir auf unabhängigem Wege synthetisiert haben, bestätigt. Es wird auf diese Weise sichergestellt, dass die von uns untersuchte Reaktion nach folgendem mechanistischem Schema verläuft:

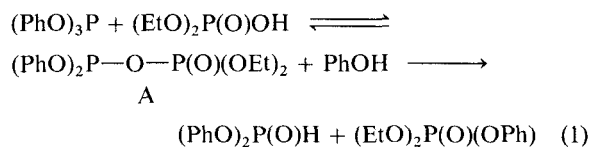
† Herrn Professor Jan Michalski zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

TABELLE I
 Phosphorsäure-monoarylester

Aryl	ArO—P(O)(OH) ₂ · CHA ^a		ArO—P(O)(OH) ₂ ^{3a}
	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]	³¹ P-NMR (85 proz. H ₃ PO ₄) δ [ppm] (Solvans)
4-CH ₃ —C ₆ H ₄	86.0	191–192	–4.0 (H ₂ O)
4-Cl—C ₆ H ₄	73.5	206–208	–5.8 (H ₂ O); –7.5 (C ₆ H ₆) –7.80 (DMSO)
2,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	72.0	187–188	–6.2 (H ₂ O)

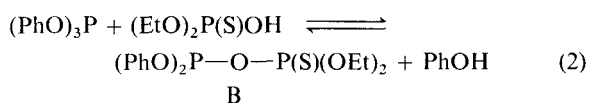
^a CHA = Cyclohexylamin.
 TABELLE II
 Phosphorsäure-diarylester

Aryl	(ArO)(PhO)P(O)OH · CHA ^a		(ArO)(PhO)P(O)OH ^{2,3b}
	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]	³¹ P-NMR (85 proz. H ₃ PO ₄) δ [ppm] (Solvans)
4-CH ₃ —C ₆ H ₄	69.5 (Weg α) 80.0 (Weg β)	205–206	–11.8 (C ₆ H ₆)
4-Cl—C ₆ H ₄	82.5 (Weg β) ^b	207–208 (Lit. ² : 208)	–14.5 (C ₆ H ₆); –13.5 DMSO Lit. ² : –14.5 (C ₆ H ₅)

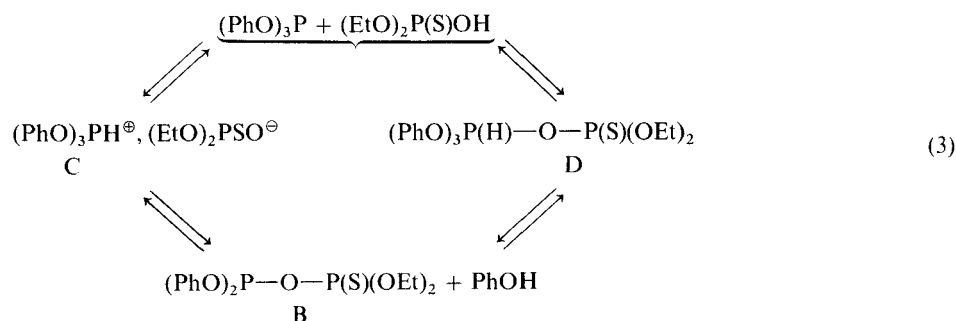
^a CHA = Cyclohexylamin.^b Weg α wurde von uns früher beschrieben.²

Die Reversibilität der Reaktion von Ausgangs- zu Zwischenprodukten wird von uns postuliert, da der Angriff nucleophiler Agentien auf das 3-koordinierte Phosphoratom in analogen Anhydriden gut bekannt ist.^{3c} Hohe Ausbeuten der arylierten Phosphorsäuren sprechen dafür, dass der letzte Reaktionsschritt irreversibel ist.

Wir haben erwartet, dass im Gegensatz zu unserer Modellreaktion 1, im Falle der Reaktion von Triphenylphosphit mit Diethylthiophosphorsäure nur die Einstellung des folgenden Gleichgewichts beobachtet wird:



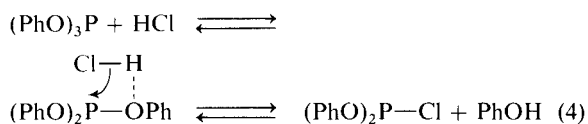
Die Weiterreaktion sollte hier wegen schwacher Elektrophilie des Phosphoratoms in der Thiophosphorylgruppe des (Phosphorigsäure-diphenylester)-(Thiophosphorsäure-diethylester)anhydrids B stark gehemmt werden. Die spektroskopische Untersuchung dieser Reaktion während 8 Stunden bei konstanter Temperatur (80°C) hat tatsächlich gezeigt, dass sich das gemischte Thioanhydrid B (Gl.2) unter diesen Bedingungen sofort in verhältnismässig grosser Menge bildet (andere Produkte wurden im ³¹P-NMR-Spektrum nicht beobachtet) und die Einstellung des Gleichgewichts sehr schnell erfolgt. Davon zeugt die praktisch konstante Quantität des gemischten Thioanhydrids B am Anfang der Reaktion (29%), nach 2 Stunden (34%) und nach 8 Stunden (35%) Erwärmen (Exp. Teil 3.2). Hohe Konzentration des gemischten Thioanhydrids B und völlige Hemmung seiner weiteren Reaktion hat uns zur Untersuchung der unbeständigen Zwischenprodukte dieser Reaktion angeregt (Gl.3).



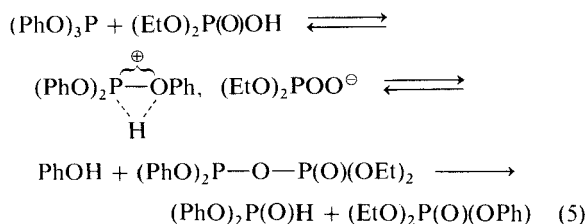
Die Signale, die dem sich eventuell bildenden Phosphoniumsalz C bzw. dem Thioanhydrid mit einem 5-koordinierten Phosphoratom D entsprechen sollten, wurden von uns im ^{31}P -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen im Bereich von -150 ppm bis $+100$ ppm nicht gefunden (Exp. Teil 3.3). Die P-Protonierung des Triphenylphosphits mit Chlorwasserstoff wurde auch spektroskopisch nicht beobachtet.⁴ Das am Phosphoratom protonierte Triphenylphosphit wurde nur in 100 proz. H_2SO_4 ⁵ und in FSO_2OH ⁶ spektroskopisch nachgewiesen.

Unabhängig von der Struktur der unbeständigen Zwischenprodukte in Gl.3, muss ihre Konzentration im Vergleich zur Konzentration des gemischten Thioanhydrids sehr klein sein, da die entsprechenden Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum fehlen. Wenn man diese Resultate und die Literaturdaten berücksichtigt, scheint der Nachweis der unbeständigen Zwischenprodukte des reversiblen Schrittes der Reaktion 1 kaum möglich.

In Analogie zur Reaktion von Triphenylphosphit mit Chlorwasserstoff, in der die O-Protonierung postuliert wurde⁴ (Gl.4),



nehmen wir auch für den reversiblen Schritt der Reaktion 1 die Bildung des ionischen Zwischenproduktes an, in dem das Proton mit dem Sauerstoffatom verbunden ist oder zwischen dem Sauerstoffatom und dem Phosphoratom oszilliert (Gl.5).



Herrn Prof. Jan Michalski sei für sein Interesse an dieser Arbeit bestens gedankt.

Wir danken der Polnischen Akademie der Wissenschaften für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

100 proz. Orthophosphorsäure,⁷ Phosphorsäure-diethylester⁸ und Triarylphosphite⁹ wurden nach Literatur dargestellt.

Allgemeine Bemerkungen: Die "arylierten" Säuren wurden gründlich über P_2O_5 getrocknet. Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Das Verschwinden des Triarylphosphit-Fleckes wurde als Ende der Umsetzung angenommen [$(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ $R_F = 0.81$; $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ $R_F = 0.94$; $(2,4\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{P}$ $R_F = 0.95$; $(\text{PhO})_3\text{P}$ $R_F = 0.86$. Laufmittel: Benzol/Aceton/Chloroform (20:10:3). Zur Sichtbarmachung der Substanzen dienten Jod-Dämpfe].

1. *Phosphorsäure-monoarylester und -diarylester. Allg. Arbeitsweise:* 50 mmol Orthophosphorsäure und 50 mmol Triarylphosphit (100 mmol im Falle von Phosphorsäure-diarylester) wurden in 30–50 ml Nitromethan 3–5 h auf 100°C erwärmt. Die Reaktion wurde mit DC kontrolliert (siehe allg. Bemerkungen). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 150 ml Diethylether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden 50 mmol Cyclohexylamin in 25 ml Diethylether gegeben. Der Niederschlag wurde nach Abkühlen auf 0°C abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus absol. Ethanol umkristallisiert. Im Filtrat wurden in allen Fällen ausschließlich die als Nebenprodukte entstehenden Diarylphosphite mit ^{31}P -NMR nachgewiesen.

1.1 *Phosphorsäure-p-tolylester (Cyclohexylammonium-salz):* Aus 4.9 g Orthophosphorsäure, 17.6 g Tri-p-tolylphosphit und 4.95 g Cyclohexylamin erhält man 12.4 g (86.0%) farblose Kristalle vom Schmp. $191\text{--}192^\circ\text{C}$:

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NP}$ (287.3) Ber. C 54.34 H 7.72 N 4.87 P 10.77
Gef. C 54.27 H 7.70 N 4.84 P 10.84

1.2 *Phosphorsäure-p-chlorphenylester (Cyclohexylammonium-salz):* Aus 4.9 g Orthophosphorsäure, 20.7 g Tri-p-chlorphenylphosphit und 4.95 g Cyclohexylamin erhält man 11.3 g (73.5%) farblose Kristalle vom Schmp. $206\text{--}208^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCIP}$ (307.7) Ber. C 46.84 H 6.22 N 4.58 P 10.06
Gef. C 47.00 H 6.27 N 4.59 P 10.16

1.3 Phosphorsäure - 2, 4 - dichlorphenylester (Cyclohexylammoniumsalz) Aus 4.9 g Orthophosphorsäure, 20.85 g Tri-2,4-dichlorphenylphosphit und 4.95 g Cyclohexylamin erhält man 12.5 g (72.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 187–188°C.

$C_{12}H_{18}O_4Cl_2NP$ (346.2) Ber. C 41.63 H 5.24 N 4.05 P 8.95
Gef. C 41.71 H 5.29 N 4.11 P 8.99

1.4 Phosphorsäure - phenylester - p - tolylester (Cyclohexylammoniumsalz) Weg α) Aus 5.22 g (30 mmol) Phosphorsäure-phenylester,² 10.55 g (30 mmol) Tri-p-tolylphosphit und 3.0 g (30 mmol) Cyclohexylamin erhält man 7.57 g (69.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 205–206°C. Weg β) Aus 4.64 g (30 mmol) Phosphorsäure-p-tolyester, 9.3 g (30 mmol) Triphenylphosphit und 3.0 g (30 mmol) Cyclohexylamin erhält man 8.7 g (80.0%) farblose Kristalle vom Schmp. 205–206°C. Mischschmp. von Cyclohexylammoniumsalzen, erhalten nach α) und β) gibt keine Depression.

1.5 Phosphorsäure-p-chlorphenylester-phenylester (Cyclohexyl-p-ammoniumsalz) β) Aus 6.0 g (29 mmol) Phosphorsäure-p-chlorphenylester, 9.0 g (29 mmol) Triphenylphosphit und 2.9 g (29 mmol) Cyclohexylamin erhält man 9.1 g (82.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 207–208°C. Mischschmp. von Cyclohexylammoniumsalzen, erhalten nach β) und α)² gibt keine Depression.

2 Isolierung der freien Säuren aus ihren Cyclohexylammoniumsalzen Methode I Das Cyclohexylammoniumsalz der entsprechenden Säure wird in wenig dest. Wasser gelöst und an einer Ionenaustauschersäule (Amberlite IR 120 bzw. Wofatit KPS 200) absorbiert. Die freie Säure wird mit dest. Wasser eluiert. Vom Eluat wird i. Vak. das Wasser abgezogen. Der feste Rückstand wird über P_2O_5 i. Vak. getrocknet (Ausbeuten 88.5–95.0%). Die freien Säuren werden in Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln mit ^{31}P -NMR identifiziert (Tabellen I und II). **Methode II** Das Cyclohexylammoniumsalz der Säure wird in Diethylether, Benzol bzw. Chloroform suspendiert und mit 18proz. Salzsäure unter Kühlung auf 0°C versetzt. Weitere Aufarbeitung wie üblich. (Methode II hat sich im Falle von den in Wasser schwer löslichen Säuren gut bewährt).

3 Spektroskopisch Untersuchungen ^{31}P -NMR-PFT-Spektren: Spektrometr HFX 72, Fa. Bruker (Deuteriumlock; Messfrequenz 36.43 MHz; $\{^1H\}$ -Breitbandentkopplung; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure). Bezogen auf den Standard gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt.

3.1 Reaktion von Triphenylphosphit mit Diethylphosphorsäure Triphenylphosphit (25 mmol) und Diethylphosphorsäure (25 mmol) werden in 1.5 ml Nitromethan im NMR-Röhrchen im Temperaturbereich von 0°C bis 90°C in Abständen von 10° bzw. 20° spektroskopisch untersucht. Die ^{31}P -NMR-Spektren, aufgenommen von 0° bis 20°C, enthalten folgende Signale: $\delta_1 = 128.0$ ppm $[(PhO)_3P]$ und $\delta_2 = -1.35$ ppm $[(EtO)_2P(O)OH]$. Bei 30°C werden zwei zusätzliche Signale beobachtet: $\delta_3 = 0.02$ ppm $[(PhO)_2P(O)H]$ und $\delta_4 = -2.50$ ppm $[(EtO)_2P(O)(OPh)]$. Bei 60°C erscheinen zwei Spindubletts sehr schwacher Intensität: $\delta_5 = 121.70$ ppm und $\delta_6 = -11.4$ ppm. $J_{POP} = 6$ Hz, die nach stufenweiser Steigung der Temperatur von 60°C bis 90°C sichtbar bleiben

$[(PhO)_2P-O-P(O)(OEt)_2]$.

Die chemischen Verschiebungen δ_5 und δ_6 , sowie die Kopplungskonstante J_{POP} , sind im Einklang mit denen der authentischen Verbindung, die aus $(PhO)_2PCl$ und $(EtO)_2P(O)OH$ analog zu Lit.^{3d} synthetisiert wurde.

3.2 Reaktion von Triphenylphosphit mit Diethylthiophosphorsäure Triphenylphosphit (0.2 mol) und Diethylthiophosphorsäure (0.2 mol) werden in 10 ml Acetonitril 8 h unter Rückfluss in Argon erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der ersten Probe wird unmittelbar nach dem Erwärmen auf ca. 80°C, das der zweiten Probe nach 2 Stunden und das der dritten Probe nach 8 Stunden Kochen aufgenommen. Alle drei Spektren enthalten dieselben Signale: $\delta_1 = 128.0$ ppm $[(PhO)_3P]$, $\delta_2 = 64.5$ ppm $[(EtO)_2P(S)OH]$ und zwei Spindubletts: $\delta_3 = 121.0$ ppm und $\delta_4 = 54.5$ ppm $J_{POP} = 12$ Hz $[(PhO)_2P-O-P(S)(OEt)_2]$. Die Quantität des (Phosphorigsäure-di-phenylester)-(Thiophosphorsäure-di-ethylester)anhydrids im Verhältnis zu den Ausgangsprodukten beträgt in der ersten Probe 29%, in der zweiten Probe 34% und in der dritten Probe 35%. Das Signal der Diethylthiophosphorsäure δ_2 ist in diesem Reaktionsgemisch im Vergleich mit dem der reinen authentischen Verbindung zu tieferem Feld verschoben. Authentische Verbindung: $\delta = 59.0$ ppm (ohne Lösungsmittel).

3.3 Reaktion von Triphenylphosphit mit Diethylthiophosphorsäure. Tieftemperaturspektroskopische Untersuchung Triphenylphosphit (25 mmol) und Diethylthiophosphorsäure (25 mmol) werden in 1.5 ml Nitropropan in NMR-Röhrchen im Temperaturbereich von -80°C bis +80°C in Abständen von 20° spektroskopisch untersucht (die Signale wurden im Bereich von +150 ppm bis -100 ppm gesucht). Die ^{31}P -NMR-Spektren, aufgenommen von -80°C bis +40°C enthalten folgende Signale: $\delta_1 = 128.0$ ppm $[(PhO)_3P]$, $\delta_2 = 64.5$ ppm $[(EtO)_2P(S)OH]$. Bei +40°C erscheinen zwei Spindubletts: $\delta_3 = 121.0$ ppm und $\delta_4 = 54.5$ ppm,

$J_{POP} = 12$ Hz $[(PhO)_2P-O-P(S)(OEt)_2]$

und auch von +40°C bis +80°C sind alle bisher beobachteten Signale vorhanden (δ_1 , δ_2 , δ_3 und δ_4). Die Quantität des (Phosphorigsäure-diphenylester)-(Thiophosphorsäurediethylester)anhydrids wächst mit dem Temperaturanstieg: 40°C–2%, 60°C–24%, 80°C–28%.

LITERATUR

1. A. Markowska und J. Olejnik, *Zesz. Nauk. Politech. Łódź. Chem.*, 1974, 103 [C.A. **81**, 77422u (1974)].
2. A. Markowska, J. Michalski und J. Olejnik, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **23**, 977 (1975).
3. Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Vol. XII/2, E. Müller, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, a) S. 173, b) S. 243, c) S. 120, d) S. 119.
4. H. R. Hudson und J. C. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1575 (1974).
5. W. McFarlane, R. F. M. White, *Chem. Commun. D*, **13**, 744 (1969).
6. G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.*, **36**, 1374 (1971).
7. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. Brauer Ed., Academic Press, New York, 1963, p. 543.
8. A. Zwierzak, *Roczniki Chem.*, **39**, 1411 (1965).
9. E. N. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3023 (1959).