

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 ALKYLIERUNG VON PHOSPHORSÄURE-DIETHYLESTER MIT TRIALKYLPHOSPHITEN

Anna Markowska^a; Jadwiga Olejnik^a

^a Institut für Organische Chemie, Technische Universität (Politechnika Łódzka), Łódź, Polen

To cite this Article Markowska, Anna and Olejnik, Jadwiga(1981) 'MECHANISMUS DER ALKYLIERUNG VON PHOSPHORSÄURE-DIETHYLESTER MIT TRIALKYLPHOSPHITEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 2, 245 – 253

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077513

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077513>

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 ALKYLIERUNG VON PHOSPHORSÄURE-DIETHYLESTER MIT TRIALKYLPHOSPHITEN

ANNA MARKOWSKA und JADWIGA OLEJNIK

*Institut für Organische Chemie, Technische Universität (Politechnika Łódzka), Żwirki 36,
90-924 Łódz, Polen.*

(Received July 21, 1980; in final form September 29, 1980)

Mechanism of alkylation of diethyl phosphoric acid with trialkyl phosphite.

Alkylation of diethyl phosphoric acid with various trialkyl phosphites was studied by NMR-spectroscopy and conductometry. Ethylation and neopentylation was confirmed to involve corresponding phosphonium salts as intermediates. Intermediacy of mixed $P^{III}-P^{IV}$ -anhydride in 2-chloroethylation was observed. Mechanistic generalisation of the obtained experimental data has been proposed.

Alkylierung von Phosphorsäure-diethylester mit verschiedenen Trialkylphosphiten wurde NMR-spektroskopisch und konduktometrisch untersucht. In der Ethylierungs- und Neopentylierungsreaktion wurden entsprechende Phosphoniumsalze als Zwischenprodukte bestätigt. In der 2-Chloroethylierungsreaktion wurde das intermediäre gemischte $P^{III}-P^{IV}$ -Anhydrid nachgewiesen. Mechanistische Verallgemeinerung der erhaltenen experimentellen Daten wird vorgeschlagen.

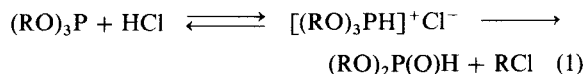
EINLEITUNG

In unseren früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass die Alkylierung von ortho-Phosphorsäure mit Triethylphosphit¹ und auch mit Trialkylphosphiten, die chlor- oder -cyansubstituierte Alkylgruppen enthalten,² in Nitromethan selektiv verläuft und in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangsprodukte mit guten Ausbeuten zu Phosphorsäuremonoalkylestern, -dialkylestern und -trialkylestern führt.

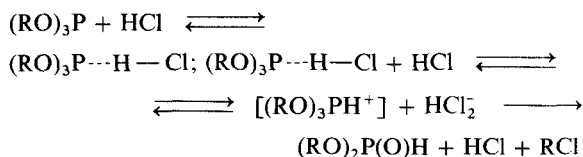
In dieser Arbeit haben wir als selektiv alkylierende Mittel Tripropyl-, Tributyl- und Tri-sec. butylphosphit verwendet und beim Molverhältnis 1:1 Phosphorsäure-propylester, -butylester und -sec. butylester erhalten (Exp. Teil I, Tabelle). Durch Einwirkung von Tripropylphosphit auf Phosphorsäure-sec. butylester haben wir den prochiralen Phosphorsäurepropylester-sec. butylester synthetisiert (Exp. Teil II). Mit diesen zusätzlichen Synthesen wollten wir zeigen, dass die Methode allgemein anwendbar ist und mit guten Ausbeuten beliebige Ester der ortho-Phosphorsäure mit einfachen Alkylgruppen liefert. Der allgemeine Charakter der Methode rechtfertigt unsere Versuche, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären.

MECHANISMUS DER REAKTION VON TRIALKYLPHOSPHITEN MIT SÄUREN

Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlorwasserstoff wurde eingehend untersucht und dafür folgender Mechanismus angenommen³ (Gl. 1):



Nach kinetischer Untersuchung dieser Reaktion und Ermittlung der 3. Ordnung wurde dieses Schema folgendermassen ergänzt:



Das mit Chlorwasserstoff protonierte Trialkylphosphit wurde im Falle von Trineopentylphosphit und Tributylphosphit als Zwischenprodukt bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen.³ Die volle Protonierung der Trialkylphosphite wurde auch mit anderen starken Säuren bestätigt: 100 proz. H_2SO_4 , FSO_3H ^{5,6}, CF_3SO_3H ³.

TABELLE
Cyclohexylammonium-monoalkylphosphate

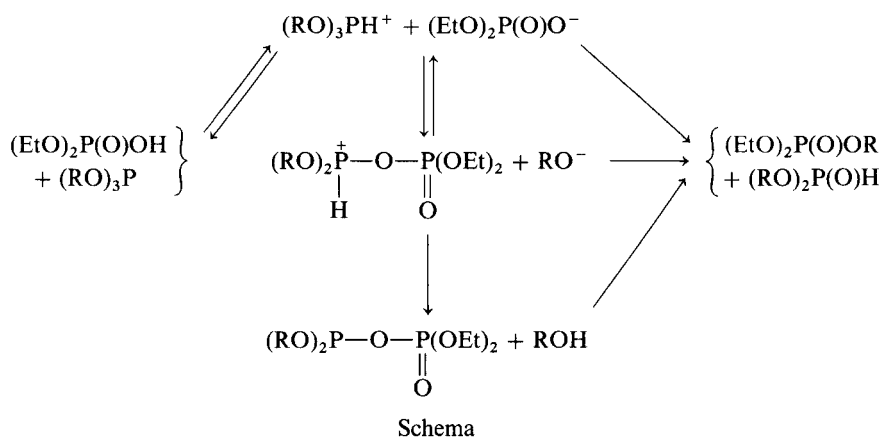
R	RO—P(O)(OH) ₂ · C ₆ H ₁₁ NH ₂ ^a						
	Ausbeute [%]	Schmp. (Zers.) [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. C Gef. C	H H	N N	P P
Propyl	88.2	176–177	[C ₆ H ₁₃ N]C ₃ H ₉ O ₄ P (239.25)	45.18 (45.02)	9.27 9.30	5.85 5.87	12.94 13.06
Butyl	86.2	181–182	[C ₆ H ₁₃ N]C ₄ H ₁₁ O ₄ P (253.28)	47.42 (47.47)	9.55 9.35	5.53 5.51	12.23 12.28
Sec.-butyl	87.1	187–189	[C ₆ H ₁₃ N]C ₄ H ₁₁ O ₄ P (253.28)	47.42 (47.19)	9.55 9.43	5.53 5.55	12.23 12.15

^a Darstellung nach anderen Methoden siehe Lit.^{18a}

Die Entalkylierung des Phosphoniumkations wurde in vielen Arbeiten mit verschiedenen Methoden untersucht und von Verkade⁶ zusammenfassend dargestellt.

Der Mechanismus der Reaktion von Trialkylphosphiten mit Phosphorsäure-diethylester wurde

bisher nicht untersucht. Als erster Schritt steht die reversible Protonierung des Trialkylphosphits ausser Frage; als zweiter Reaktionsschritt soll dagegen ausser der Entalkylierung auch der seltener beobachtete Anionenaustausch⁷ in Betracht gezogen werden



Um die Beteiligung der Ionen in diesen Reaktionen und die Geschwindigkeit der Entalkylierung abzuschätzen, haben wir die Leitfähigkeit der Nitromethanolösungen von Phosphorsäurediethylester und (1) Triethylphosphit, (2) Trineopentylphosphit, (3) Tri-2-chlorethylphosphit, gemessen (Abb. 1 und Exp. Teil III, 1, 2, 3). Die zwei ersten Lösungen weisen am Anfang der Messung eine hohe Leitfähigkeit auf, was für die schnelle Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Ausgangsverbindungen und dem ionischen Zwischenprodukt spricht (Schema). Mit der Zeit nimmt sie ab, indem sich daraus durch Entalkylierung die nicht ionischen Endprodukte bilden. Die Geschwindigkeit hängt dabei von

der Struktur der Alkylgruppen ab. Die Leitfähigkeit der dritten Lösung ist dagegen vom Anfang an sehr niedrig, entspricht praktisch dem Blindwert (Exp. Teil III, 3) und bleibt über 24 Stunden konstant. Das legt für diesen Fall einen anderen Mechanismus nahe, besonders wenn man die bekannt schwierige Entalkylierung analoger Trialkylphosphite mit Chlorwasserstoff berücksichtigt.^{8–11}

Die Leitfähigkeit der Nitromethanolösungen gleicher Konzentration von (a) Triethylphosphit und Phosphorsäurediethylester und (b) Triethylphosphit und Trifluoressigsäure bei 20°C zeigt, dass die Konzentration des ionischen Zwischenproduktes mit der starken Trifluoressigsäure viel

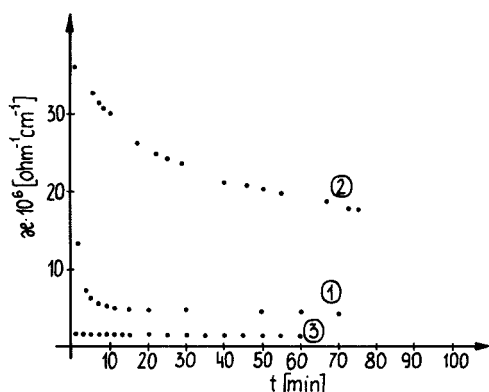
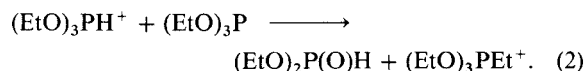


ABBILDUNG 1. Spezifische Leitfähigkeit der Nitromethanlösungen gleicher Konzentration von Phosphorsäure-diethylester und (1) Triethylphosphit, (2) Trineopentylphosphit und (3) Tri-2-chlorethylphosphit. Temp. $29.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

grösser ist als mit dem Phosphorsäure-diethylester (Abb. 2 und Exp. Teil III, 4). Trotzdem ist die Entalkylierung bei (b) langsamer als bei (a). Die Ursache kann in der geringen Nucleophilie des Anions CF_3COO^- liegen.

Weitere Informationen über den Mechanismus dieser Reaktionen haben uns NMR-spektroskopische Untersuchungen geliefert. Nur bei der Reaktion mit Trifluoressigsäure, nicht mit Phosphorsäurediethylester verschiebt sich das ^{31}P -Signal des Triethylphosphits zu höherem Feld (Exp. Teil IV, 1, 2). Ebenso verhält sich das Trineopentylphosphit-Signal bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff,³ in der das Phosphoniumkation $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}]_3\text{PH}^+$ nachgewiesen wurde. Bei -60°C ist es uns gelungen bei der Reaktion

von Triethylphosphit mit Trifluoressigsäure in Nitropropan das Phosphoniumkation $(\text{EtO})_3\text{PH}^+$ zu identifizieren. Ohne Heteroentkopplung werden im ^{31}P -NMR-Spektrum ausser dem $(\text{EtO})_3\text{P}$ -Signal bei 135.9 ppm zwei Dubletts beobachtet, die nach $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung in Singulets übergehen: $\delta_1 = 22.2$ ppm, $J_{\text{PH}} = \text{ca. } 830$ Hz und $\delta_2 = 8.3$ ppm, $J_{\text{PH}} = 714.4$ Hz. Für das Phosphoniumkation $(\text{EtO})_3\text{PH}^+$, erhalten aus Triethylphosphit und Fluorschwefelsäure, werden $\delta = 19.7$ ppm, $J_{\text{PH}} = 811$ Hz angegeben.⁵ Es unterliegt keinem Zweifel, dass das erste Signal dem Phosphoniumkation $(\text{EtO})_3\text{PH}^+$ zuzuordnen ist, besonders, wenn man die Abhängigkeit seiner chemischen Verschiebung und Kopplung von der Säurekonzentration berücksichtigt.³ Im Falle der Reaktion von Triethylphosphit mit Trifluoressigsäure wird im ^{31}P -NMR-Spektrum sogar das zweite Phosphoniumkation $(\text{EtO})_3\text{PEt}^+$ und dessen Entalkylierungsprodukt beobachtet (Exp. Teil IV, 2). Die Entalkylierung des Phosphoniumkations $(\text{EtO})_3\text{PH}^+$ mit Triethylphosphit ist hier möglich (Gl. 2), da das Anion CF_3COO^- schwache nucleophile Eigenschaften hat.



Der Verlauf der untersuchten Reaktionen hängt wesentlich auch von den Reaktionsbedingungen ab. Ohne Lösungsmittel kann in der Umsetzung von leicht entalkyliertem Trimethylphosphit mit Phosphorsäure-diethylester die Konkurrenzreaktion sogar dominieren,¹² während sie in Nitromethan praktisch keine Rolle spielt.¹ Wir haben diese Reaktion in Nitromethan wiederholt und mit GLC nur 7% des Methanphosphonsäuredimethylesters identifiziert. Im Falle von Triethylphosphit und Phosphorsäure-diethylester haben wir in denselben Bedingungen lediglich 1.5% des Ethanphosphonsäure-diethylesters nachgewiesen.

Da das mit Chlorwasserstoff protonierte Trineopentylphosphit verhältnismässig langsam entalkyliert wird,³ haben wir dieses Phosphoniumkation in der Reaktion von Trineopentylphosphit und Phosphorsäure-diethylester nachzuweisen versucht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Umsetzung hat nur eine minimale Verschiebung (2.8 ppm bzw. 3.5 ppm bei tiefer Temperatur) des Trineopentylphosphit-Signals zu höherem Feld gezeigt (Exp. Teil IV, 3). In der Reaktion von Trineopentylphosphit mit Trifluoressigsäure dagegen wurde im untersuchten Tem-

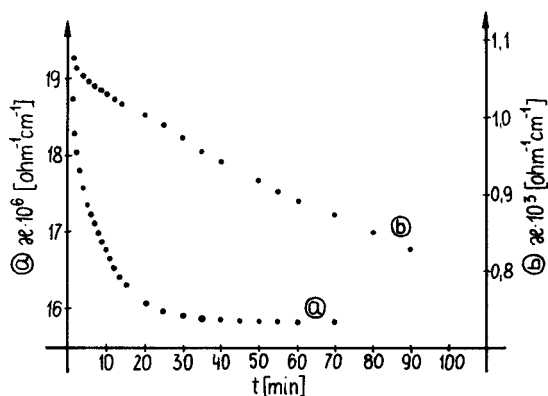


ABBILDUNG 2. Spezifische Leitfähigkeit der Nitromethanlösungen gleicher Konzentration von Phosphorsäure-diethylester und Triethylphosphit (a) und von Trifluoressigsäure und Triethylphosphit (b). Temp. $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

peraturbereich das stark verschobene Mittelsignal beobachtet (Exp. Teil IV, 4), was aufgrund der Resultate unserer Untersuchung der Reaktion von Triethylphosphit mit Trifluoressigsäure als indirekter Beweis für die Bildung des Phosphoniumkations betrachtet werden kann. Das verschiedene Verhalten des Trineopentylphosphit-Signals in beiden Reaktionen zeugt davon, dass im Falle der verhältnismässig schwachen Säure $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, die Konzentration des Phosphoniumsalzes wahrscheinlich sehr klein ist.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Tri-2-chlorethylphosphit und Phosphorsäure-diethylester führt zu vollkommen anderen Beobachtungen. Erst bei $+80^\circ\text{C}$ treten im ^{31}P -NMR-Spektrum ausser den Ausgangs- auch die Endprodukte auf. Bei dieser Temperatur sind gleichzeitig zwei schwache und schlecht aufgelöste Dubletts bei $\delta_1 = 127.7$ ppm und $\delta_2 = -10.8$ ppm vorhanden, die wir dem (Phosphorsäure-di-2-chlorethylester)-(phosphorsäure-diethylester) anhydrid zugeordnet haben. Auch die Dubletts der authentischen Verbindung sind wegen der kleinen Kopplungskonstante schlecht aufgelöst (Exp. Teil IV, 5).

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Umsetzung des Phosphorsäure-diethylesters mit Trialkylphosphiten zu Phosphorsäure-diethylester-alkylester und Dialkylphosphit kann unter Berücksichtigung unserer Untersuchungen auf zwei Wege ablaufen (Schema).

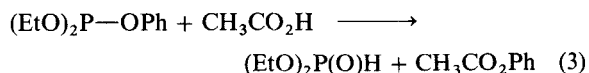
Im Falle von Trialkylphosphiten, die basische Eigenschaften haben, verläuft diese Reaktion wenigstens teilweise unter Bildung des Phosphoniumsalzes als Zwischenprodukt. Aufgrund der bisherigen Daten kann der zweite Weg nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Es ist uns zwar nicht gelungen, das Phosphoniumsalz auch im Falle von Trineopentylphosphit spektroskopisch nachzuweisen, aber die Leitfähigkeitsmessungen, die sehr kleine Konzentrationen registrieren können, haben wie im Falle von Triethylphosphit seine Bildung bestätigt. In der Reaktion von Trifluoressigsäure mit denselben Trialkylphosphiten können die Phosphoniumsalze im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden. Der Nachweis der Phosphoniumsalze ist manchmal auch mit starken Säuren nicht möglich, wenn das Anion der Säure stark nucleophil ist. Z.B. wird das Phosphoniumkation aus Triethylphosphit und

Chlorwasserstoff sogar bei tiefen Temperaturen sofort entalkyliert.³ Dasselbe Phosphoniumkation aus Triethylphosphit und Trifluoressigsäure wurde von uns bei -60°C spektroskopisch nachgewiesen, da es wegen der schwachen Nucleophilie des Anions CF_3COO^- wesentlich langsamer entalkyliert wird. Weiterhin wird dadurch die konkurrierende Entalkylierung durch das Triethylphosphit möglich.

Die zweite Reaktionsrichtung (Schema) wurde in dieser Arbeit nur am Beispiel der Reaktion vom schwach basischen Tri-2-chlorethylphosphit mit Phosphorsäure-diethylester (schwache Säure in Nitromethan) bestätigt. Wir haben früher berichtet,¹³ dass sich das (Phosphorsäure-diphenylester)-(phosphorsäure-diethylester)anhydrid als Zwischenprodukt in der Umsetzung von schwach basischem Triphenylphosphit mit Phosphorsäure-diethylester bildet. In beiden Fällen weisen die Reaktionsgemische eine konstante, sehr kleine und praktisch gleiche Leitfähigkeit auf, was auch den gemeinsamen Mechanismus unterstützt.

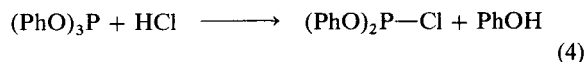
Die Analyse der Literaturdaten, die die Reaktion von Trialkylphosphiten mit anderen Säuren betreffen, führt zum Schluss, dass die von uns bewiesene zweite Reaktionsrichtung in folgenden Fällen beobachtet wird:

a) Wenn das Trialkylphosphit schwach basisch ist und mit einer schwachen Säure reagiert, wurde z.B. in der Reaktion (3), ausschliesslich der Essigsäure-phenylester erhalten.⁷ Die Anwendung der ^{18}O -markierten Essigsäure in dieser Reaktion



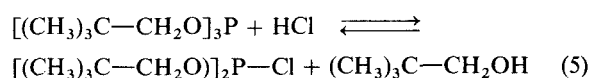
führt zur Verteilung des Isotops ^{18}O zwischen Diethylphosphit (ca. 50%) und Essigsäurephenylester (ca. 50%). Dasselbe Diethylphenylphosphit wurde mit starken Säuren entalkyliert: mit HCl vollkommen, mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu 69%.

b) Wenn die Entalkylierung überhaupt nicht möglich ist, wurde z.B. in der Reaktion (4) Diphenylchlorphosphit als Produkt nachgewiesen.³ Es entspricht dem gemischten Anhydrid in anderen Reaktionen.

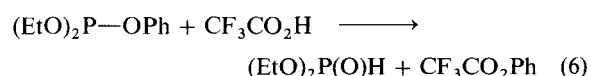


c) Wenn die Entalkylierung des mit der starken Säure protonierten Trialkylphosphits wegen des sterischen Effekts der Alkylgruppe beschwerlich

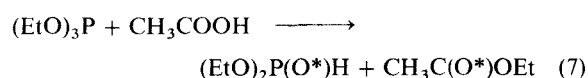
ist, wurde z.B. in der Reaktion (5) Dialkylchlorphosphit als Nebenprodukt nachgewiesen.³



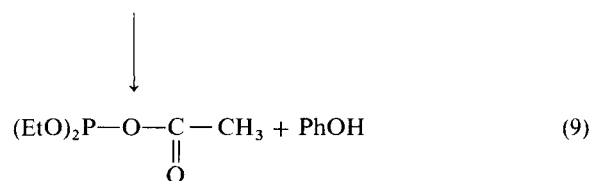
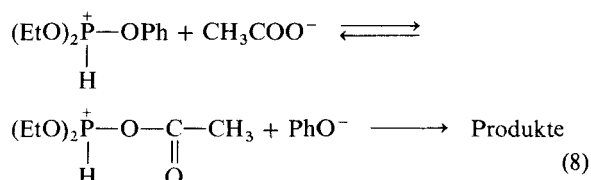
d) Wenn das Anion der starken Säure schwach nucleophil ist und dadurch die Entalkylierung langsam wird, wurde z.B. in der Reaktion (6) neben dem Trifluoressigsäure-ethylester 3.1 % Trifluoressigsäurephenylester erhalten.⁷



e) Wenn Trialkylphosphit basische Eigenschaften hat und mit schwacher Säure reagiert, hat man z.B. in der Reaktion von Triethylphosphit und ¹⁸O-markierter Essigsäure (7) 75 % des Isotops ¹⁸O in Essigsäure-ethylester und 23 % in Diethylphosphit gefunden.⁷

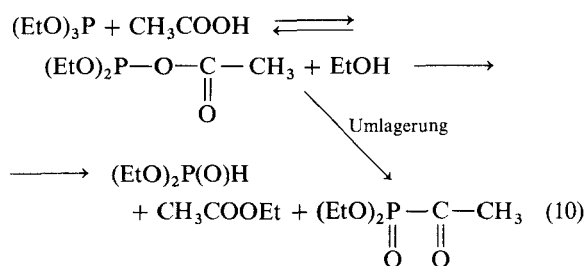


In der Reaktion (3) und teilweise auch in den Reaktionen (6) und (7) wird Anionenaustausch im intermediären Phosphoniumkation und der nachfolgende Angriff des Phenolations am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe postuliert⁷ (8).

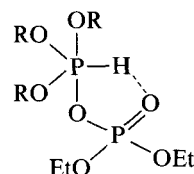


Die Autoren ziehen dabei allerdings die Protonabspaltung vom neugebildeten Phosphoniumkation, die zur Bildung des gemischten Anhydrids und Phenol führt (9), nicht in Betracht.

Für die Bildung des gemischten Anhydrids als Zwischenprodukt in der Reaktion (7) spricht indirekt die Isolierung des 2-Oxoethanphosphorsäure-diethylesters in der Umsetzung (10) von Triethylphosphit mit Essigsäure, in der das Ethanol teilweise im Laufe der Reaktion abdestilliert wird.¹⁴



Wir konnten weder in dieser, noch in der vorigen Arbeit¹³ beweisen, wie die Ausgangsprodukte in den untersuchten Modellreaktionen zu den gemischten Anhydriden reagieren. Als Zwischenprodukt scheint ausser dem Phosphoniumsalz eine Verbindung mit fünffach koordiniertem Phosphor möglich:



EXPERIMENTELLER TEIL

1

Cyclohexylammonium-monoalkylphosphate wurden aus ortho-Phosphorsäure und entsprechenden Trialkylphosphiten in Nitromethan nach der von uns beschriebenen Methode^{1,2} erhalten. Sie sind in der Tabelle zusammengefasst. Dialkylphosphite, die in dieser Reaktion als Nebenprodukte entstehen, wurden nicht isoliert, sondern durch ³¹P-NMR im Filtrat identifiziert:

$$\delta_1 = 8.25 \text{ ppm}, J_{\text{PH}} = 684 \text{ Hz}[(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}];$$

$$\delta_2 = 8.0 \text{ ppm}, J_{\text{PH}} = 682 \text{ Hz}[(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}];$$

$$\delta_3 = 8.20 \text{ ppm}, J_{\text{PH}} = 690 \text{ Hz}[(\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$$

(Hochfeld von 85 proz. H_3PO_4 negativ angegeben).

Phosphorsäure-sec.-butylester Das Cyclohexylammoniumsalz des Phosphorsäure-sec.-butyl-esters (4 g, 15.8 mmol) wird in wenig dest. Wasser gelöst und an einer Ionenaustauschersäule (Wofatit KPS 200) adsorbiert. Die freie Säure wird mit dest. Wasser eluiert. Vom Eluat wird i. Vak. das Wasser abgezogen. Der farblose ölige Rückstand wird über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 2.4 g (94.65 %). ³¹P-NMR (ohne L.); $\delta = -0.8$ ppm.

II Anilinium-sec.-butyl-n-propylphosphat.

Phosphorsäure-sec.-butylester (2.40 g, 15.6 mmol) und Tri-n-propylphosphit (3.24 g, 15.6 mmol) werden in 10 ml Nitromethan ca. 2 h auf 100°C erwärmt (Kontrolle mit DC: $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$, $R_f = 0.68$, Benzol/Aceton/Chloroform 20:10:3). Nitromethan wird i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 30

ml Diethylether aufgenommen und zu dieser Lösung wird Anilin (1.45 g, 15.6 mmol) in 2 ml Ether gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus absol. Ethanol umkristallisiert. Man erhält 3.68 g (82.3 %) farblose Kristalle, Schmp. 146–147°C (Zers.)

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ (289.3)

Ber. C 53.97 H 8.36 N 4.84 P 10.70

Gef. C 54.02 H 8.40 N 4.85 P 10.51

Vom Filtrat wird Diethylether abgezogen und der Rückstand

durch ^{31}P -NMR (ohne L.) analysiert: $\delta = 8.25$ ppm, $J_{\text{PH}} = 684$ Hz $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$.

Phosphorsäure-sec.-butylester-n-propylester Die Säure wird aus ihrem Aniliniumsalz (3.5 g, 12 mmol) analog zu Phosphorsäure-sec.-butylester als farbloses Öl freigesetzt. Ausbeute: 2.06 g (87.5 %). ^{31}P -NMR (ohne L.) $\delta = -1.7$ ppm.

III Leitfähigkeitsmessungen der Nitromethan-Lösungen von Phosphorsäure-diethylester und Trialkylphosphiten

$[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]_0 = [(\text{RO})_3\text{P}]_0 = 0.05$ mol/l. Temp. $29.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$. (κ = spezifische Leitfähigkeit).

1) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH} + (\text{EtO})_3\text{P}$

$\kappa 10^6 [\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}]$	13.13	7.22	6.57	6.24	5.71	5.45	5.19	5.06	4.92	4.86
$t [\text{min}]$	2	4	4.5	5	6	7	8	9	10	11
4.73	4.66	4.60	4.53	4.47	4.40	4.33	2.86			
15	20	30	50	60	70	80	24 h			

2) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH} + (\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P}$

$\kappa 10^6 [\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}]$	36.12	32.84	31.52	30.87	30.21	26.27	24.96	24.43
$t [\text{min}]$	0.5	5.5	7	8	10	17	22	25
23.64	21.15	20.88	20.36	19.83	18.91	17.86	17.73	11.82
29	40	46	50	55	67	73	75	24 h

3) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH} + (\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$

Die Leitfähigkeit dieses Gemisches wurde während 16 Minuten alle 2 Minuten und nachher alle 5 Minuten gemessen. Sie blieb während der ganzen Messung (60 min) konstant und betrug $2.92 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die spezifische Leitfähigkeit des reinen Nitromethans κ_1 und der Nitromethanolösung des Phosphorsäure-diethylesters κ_2 ($[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]_0 = 0.05$ mol/l) bei 29.5°C beträgt: $\kappa_1 = 0.70 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\kappa_2 = 2.30 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

4) Leitfähigkeitsmessungen der Nitromethanolösungen gleicher Konzentration von Triethylphosphit und (a) Phosphorsäure-diethylester und (b) Trifluoressigsäure. Temp. $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

a) $[(\text{EtO})_3\text{P}]_0 = [(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]_0 = 0.05$ mol/l.

$\kappa 10^6 [\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	18.74	18.27	18.04	17.81	17.58	17.35	17.23	17.12	17.00	
$t [\text{min}]$	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8	
16.87	16.77	16.65	16.54	16.42	16.31	16.08	15.96	15.90	15.85	
9	10	11	12	14	15	20	25	30	35	
40	45				7.68					
50	60	70	20 h							

b) $[(\text{EtO})_3\text{P}]_0 = [\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 = 0.05$ mol/l.

$\kappa 10^3 [\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}]$	1.076	1.064	1.064	1.053	1.047	1.041	1.035	1.029	1.024
$t [\text{min}]$	1	2	3	4	5	7	8	10	12

1.018	1.001	0.989	0.972	0.954	0.943	0.920	0.902	0.891	0.873	0.844	0.827
14	20	25	30	35	40	50	55	60	70	80	90
0.804	0.787	0.769	0.045								
100	110	120	35 h								

Die spezifische Leitfähigkeit des reinen Nitromethans κ_1 , der Nitromethanolösung des Phosphorsäure-diethylesters [(EtO)₂P(O)OH]₀ = 0.05 mol/l) κ_2 und der Nitromethanolösung der Trifluoressigsäure [(CF₃CO₂H)₀ = 0.05 mol/l) κ_3 bei 20 ± 0.1°C beträgt:

$$\kappa_1 = 0.73 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \kappa_2 = 1.73 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \kappa_3 = 2.02 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

IV ³¹P-NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von Trialkylphosphiten mit Phosphorsäure-diethylester und mit Trifluoressigsäure

Die Spektren wurden mit dem "Jeol FX-60" aufgenommen (¹H-Entkopplung), δ bezogen auf 85 proz. H₃PO₄.

1) (EtO)₃P + (EtO)₂P(O)OH

C₀¹ = C₀² = 1 mol/l; Nitromethan, -10,0, +10, +20, +30, +40°C; δ [ppm] = 139.0 (EtO)₃P; 7.6 (EtO)₂P(O)H; -0.5 (EtO)₃P=O; -1.75 (EtO)₂P(O)OH.

2) (EtO)₃P + CF₃CO₂H

C₀¹ = C₀² = 1 mol/l; Nitromethan

Temp. [°C]	δ [ppm]				Zuordnung
	a	c	d	b	
-5	91.5			8.1	a = (EtO) ₃ P
+5	92.3			8.1	(ohne Protonierung)
+15	94.8	46.65		8.1	δ = 139.0 ppm)
+25	101.2	46.65		8.1	b = (EtO) ₂ P(O)H
+25 (nach 10 min)	110.4	46.65		8.1	c = (EtO) ₃ P ⁺ Et ^a
+25 (nach 25 min)	120.1	46.65	33.7	8.1	d = (EtO) ₂ P(O)Et ^b
+30 (nach 3.5 h)	133.6	46.65	33.7	8.1	
+30 (nach 3.75 h)	134.8	—	33.7	8.1	
+30 (nach 4 h)	135.5	—	33.7	8.1	

^a Zuordnung des Signals "c" aufgrund der vergleichbaren Literaturdaten.¹⁵ Für solche Struktur des Phosphoniumkations "c" spricht auch das Verschwinden des entsprechenden Signals und gleichzeitiges Erscheinen des Signals vom dessen Entalkylierungsprodukt "d".

^b Der Ester "d" wurde nach Lit.¹⁶ synthetisiert (δ = 33.0 ppm).

(EtO)₃P + CF₃CO₂H; C₀¹ = C₀² = 0.5 mol/l; Nitropropan

Temp. [°C]	δ [ppm]				Zuordnung
	a	e	b	f	
-60	135.6	22.2	8.3	-3.4	e = (EtO) ₃ PH ⁺ ^c
-50	123.7	—	8.2	-3.4	f = nicht ident. (a und b siehe 2)

^c Literaturdaten:⁵ δ = 19.7 ppm. J_{PH} = 811 Hz.

Ohne ¹H-Entkopplung wurden bei -60°C folgende Signale beobachtet: δ_1 = 135.9 ppm [(EtO)₃P] und zwei Dubletts: das eine mit Schultern bei 22.8 ppm und -6.6 ppm J_{PH} = 714.4 Hz [(EtO)₂P(O)H], das zweite mit sehr breiten Schultern bei ca. 39.3 ppm und ca. 5.1 ppm, J_{PH} = ca. 830 Hz [(EtO)₃PH⁺]. Bei -50°C das ³¹P-NMR Spektrum enthält nur ein Dublett mit Schultern bei 23.1 ppm und -6.6 ppm, J_{PH} = 723.2 Hz [(EtO)₂P(O)H] und das zu höherem Feld verschobene Signal des Triethylphosphits bei 116.3 ppm.

3) $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P} + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

$$C_0^1 = C_0^2 = 0.5 \text{ mol/l; Nitromethan}$$

Temp. [°C]	δ [ppm]				Zuordnung
	a	b	c	d	
0	136.7	7.8	-1.35	-2.25	a = $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P}$
10	136.8	7.8	-1.35	-2.25	(ohne Protonierung)
20 (nach 30 min)	137.05	7.8	-1.35	-2.25	$\delta = 139.5 \text{ ppm}$ b = $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ c = $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ d = $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)$

^{31}P -NMR-Spektrum des identischen Reaktionsgemisches in Nitropropan, aufgenommen je 10° im Temperaturbereich von -60°C bis -10°C zeigt dieselbe chemische Verschiebung für Trineopentylphosphit wie bei höheren Temperaturen (136.1, 136.2, 136.1, 135.95, 136.6, 136.8). Ohne $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung wird bei -60°C nur ein Dublett mit den Schultern bei 22.55 und -6.05 ppm , $J_{\text{PH}} = 695.0 \text{ Hz}$, beobachtet $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$.

4) $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P} + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

$$C_0^1 = C_0^2 = 0.5 \text{ mol/l; Nitromethan}$$

Temp. [°C]	δ [ppm]		Zuordnung
	a	b	
-10	96.0	8.7	a = $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P}$
0	94.3	8.7	(ohne Protonierung)
+10	89.8	8.7	$\delta = 139.5 \text{ ppm}$
+20	90.95	8.7	
+20 (nach 15 min)	92.4	8.7	b = $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$
+30	98.5	8.7	

Die Zuordnung der Signale in Versuchen IV, 1–4, wenn nicht anders vermerkt, erfolgte nach Lit.¹⁷

5) $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P} + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

$$C_0^1 = C_0^2 = 1 \text{ mol/l; Nitromethan}$$

Temp. [°C]	δ [ppm]						Zuordnung ^d
	a	c ^e	d	b	e	f	
+60	139.1			-0.91			a = $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$
+60 (nach 15 min)	139.3			-0.89			b = $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$
+80 (nach 25 min)	139.5	127.7	7.55	-0.83	-2.3	-10.8	c + f = $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2^f$
+80 (nach 40 min)	139.4	128.4	7.35	-0.83	-2.3	-10.8	d = $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}$ \parallel O
+90 (nach 50 min)	139.4	129.2	7.38	-0.98	-2.4	-10.6	e = $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

^d Zuordnung der Signale erfolgte nach Lit.^{2,17}

^e Die Signale "c" und "f" treten im Spektrum als zwei schlecht aufgelöste Dubletts schwacher Intensität auf.

^f Das gemischte Anhydrid wurde aus $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ und $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ analog zu Lit.^{18b} synthetisiert und im rohen Zustande ($n_{\text{H}}^{14} = 1.4670$) spektroskopisch analysiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält zwei schlecht aufgelöste Dubletts: $\delta_1 = 129.5 \text{ ppm}$ und $\delta_2 = -10.0 \text{ ppm}$. Es werden Spuren von drei nicht identifizierten Verunreinigungen beobachtet:

$\delta_3 = 140 \text{ ppm}$, $\delta_4 = 115.2 \text{ ppm}$ [wahrscheinlich $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$]

und $\delta_5 = -13.5 \text{ ppm}$

[wahrscheinlich $(\text{EtO}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OEt})_2)$]



Herrn Prof. Jan Michalski danken wir für das Interesse an dieser Arbeit und der Polnischen Akademie der Wissenschaften für finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. A. Markowska, J. Olejnik, and J. Michalski, *Chem. Ber.*, **108**, 2589 (1975).
2. A. Markowska, J. Olejnik, and J. Michalski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **27**, 115 (1979).
3. H. R. Hudson and J. C. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1575 (1974).
4. W. McFarlane and R. F. M. White, *Chem. Commun.*, 744 (1969).
5. G. A. Olah and C. W. McFarland, *J. Org. Chem.*, **36**, 1374 (1971).
6. R. Weiss, L. J. Vande Griend, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **44**, 1860 (1979).
7. T. K. Gazizov, Ju. Ja. Efremov, R. Z. Musin, A. P. Pashinkin, W. A. Kharlamov, and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **44**, 1859 (1974).
8. W. Gerrard, W. J. Green, and R. J. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1148 (1954).
9. W. Gerrard and B. K. Howe, *J. Chem. Soc.*, 505 (1955).
10. L. C. Krogh, T. S. Reid, and H. A. Brown, *J. Org. Chem.*, **19**, 1124 (1954).
11. W. K. Khairullin, A. J. Ledeneva, and W. S. Abramov, *Zh. Obshch. Khim.*, **29**, 2355 (1959).
12. W. A. Alfonsov, Ju. J. Girfanova, E. S. Batyeva, and A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk. SSR*, 2190 (1978).
13. A. Markowska, B. Młotkowska, J. Olejnik, M. Sobańska, *Phos. and Sulf.*, im Druck.
14. A. N. Pudovik, E. S. Batyeva, Ju. J. Girfanova, and A. A. Karelov, *Zh. Obshch. Khim.*, **48**, 1420 (1978).
15. K. S. Colle and E. S. Lewis, *J. Org. Chem.*, **43**, 571 (1978).
16. B. C. Saunders, G. J. Stany, F. Wild, and J. G. E. Wilding, *J. Chem. Soc.*, 699 (1948).
17. Topics in Phosphorus Chemistry, vol. 5, ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance Interscience, New York, London, Sydney, 1967.
18. Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Bd. XII/2. E. Müller Ed., George Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, (a) S. 160, 179, 191, 208, (b) S. 119.