

This article was downloaded by:
On: 29 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>

DIREKTSYNTHESE VON N,N-DIORGANYL-PHOSPHORSÄUREDIALKYLESTERAMIDEN AUS TRIALKYLPHOSPHITEN

Steffen Albrecht^a, Eckhard Herrmann^b

^a Institut für Klinische Chemie und Laboratoriumsdiagnostik der Medizinischen Akademie "Carl Gustav Carus", Dresden, Germany ^b Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S., Germany

To cite this Article Albrecht, Steffen and Herrmann, Eckhard(1991) 'DIREKTSYNTHESE VON N,N-DIORGANYL-PHOSPHORSÄUREDIALKYLESTERAMIDEN AUS TRIALKYLPHOSPHITEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 62: 1, 189 – 192

To link to this Article: DOI: [10.1080/10426509108034475](https://doi.org/10.1080/10426509108034475)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108034475>

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.

DIREKTSYNTHESE VON N,N-DIORGANYL-PHOSPHORSÄUREDIALKYLESTERAMIDEN AUS TRIALKYLPHOSPHITEN

STEFFEN ALBRECHT

Institut für Klinische Chemie und Laboratoriumsdiagnostik der Medizinischen Akademie "Carl Gustav Carus", Dresden, Germany

und

ECKHARD HERRMANN

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach, 0-4010 Halle/S., Germany

(Received April 2, 1991)

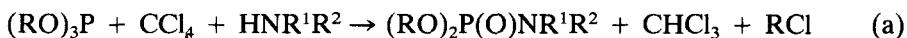
Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit sekundären Aminen und Tetrachlormethan führt zu N,N-Diorganyl-phosphorsäuredialkylestern, wenn Aminhydrochloride als Katalysator verwendet werden. Ein Reaktionsmechanismus dafür wird vorgeschlagen.

Dialkyl N,N-Diorganylphosphoroamidates result in the reaction of trialkylphosphites with secondary amines and tetrachlormethane if amine hydrochlorides are used as catalysts. A reaction mechanism is proposed.

Key words: N,N-Diorganylphosphoroamidates; trialkylphosphites; tetrachlormethane.

EINLEITUNG

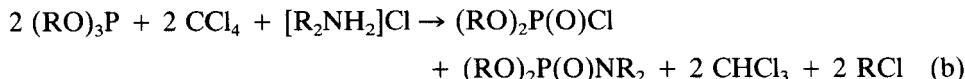
Die Suche nach alternativen Wegen unter Umgehung von Phosphorhalogeniden als Zwischenprodukte ist ein aktuelles Problem bei der Synthese von phosphororganischen Verbindungen. Trialkylphosphite lassen sich mit guten Ausbeuten direkt aus elementarem Phosphor herstellen^{1,2,3} und unter Verwendung von Tetrachlormethan als Oxidationsmittel mit entsprechenden Nucleophilen zu N-Acylphosphazenen,^{4,5,6} N-Organyl-phosphorsäurediesteramiden,^{7,8} Phosphorsäurediester-isothiocyanaten und -chloriden,⁶ zum Tricyanophosphanoxid⁶ oder Fluorophosphaten⁹ umsetzen. Unbefriedigend ist die Ausbeute bei der Reaktion mit sekundären Aminen zu N,N-Diorganyl-phosphorsäuredialkylesteramiden entsprechend Gleichung (a).⁷



Überraschend konnte beobachtet werden, daß eine beträchtliche Ausbeuteerhöhung auftritt, wenn dem Reaktionsgemisch etwas Aminhydrochlorid zugesetzt wird. Darüber wird hier berichtet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Während z.B. Triethylphosphit unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mit Diethylammoniumchlorid reagiert, verläuft in Gegenwart von Tetrachlormethan nach Gleichung (b) die gleichzeitige Bildung von Phosphorsäurediethylesteramid und -chlorid (s. Tabelle I).



Der bei der Umsetzung von Triethylphosphit/Tetrachlormethan mit Dialkylaminen⁷ in hohen Anteilen nach Gleichung (c) entstehende Trichlormethanphosphonsäurediethylester wird hier nur in untergeordnetem Maße beobachtet.



Das nach Gleichung (b) entstehende $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ lässt sich problemlos durch Zugabe von weiterem Diethylamin zum Amid umsetzen, wobei äquimolar $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ anfällt.

Vorstellungen zu den Reaktionsabläufen sind in Schema I zusammengefaßt. Danach bildet sich zunächst ein Charge-Transfer-Komplex zwischen dem Phosphit und Tetrachlormethan.

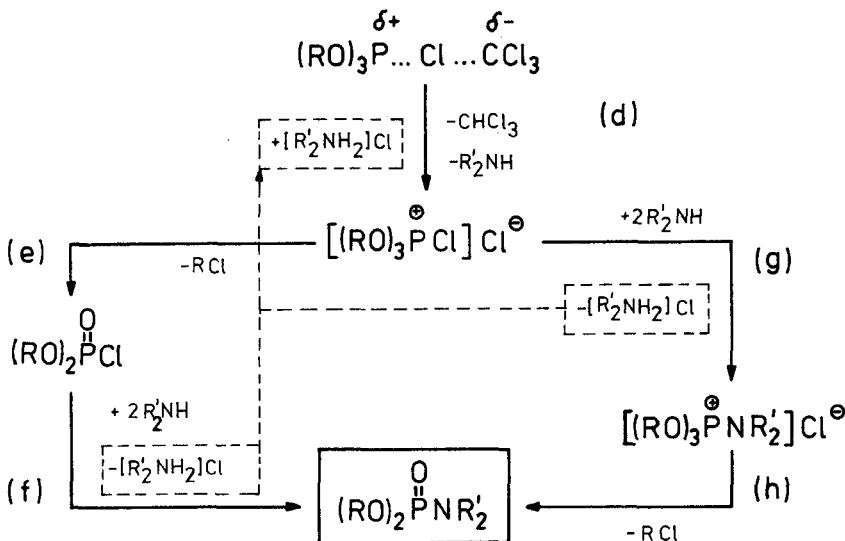
Die Rolle des Aminhydrochlorids besteht vor allem in einer Begünstigung der Trichlormethan-Abspaltung infolge der gegenüber dem Amin höheren Acidität der Ammonium-Ionen. Dadurch wird die Bildung des $[(\text{RO})_3\text{PCl}]\text{Cl}$ aus dem Charge-Transfer-Komplex zwischen dem Trialkylphosphit und Tetrachlormethan nach Gleichung (d) erleichtert. Aus diesem kann entweder auf dem Weg der Gleichungen (e) und (f) durch Alkylchloridabspaltung zunächst das Phosphorsäurediesterchlorid und dann durch Reaktion mit dem Amin das Phosphorsäurediesteramid als Endprodukt entstehen, oder aber entsprechend Gleichung (g) und (h) verläuft zunächst ein $\text{Cl}/\text{R}'_2\text{N}$ -Ligandenaustausch und anschließend eine Alkylchlorid-Eliminierung. Das in den Reaktionen (f) oder (g) gebildete $[\text{R}'_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ steht wieder für Reaktion (d) zur Verfügung.

Daraus ergibt sich, daß dem Ammoniumchlorid eigentlich nur eine katalytische Funktion zukommt. Es besteht dabei keine Notwendigkeit, das dem einzusetzenden Amin entsprechende Hydrochlorid zu verwenden. Die gleiche Rolle erfüllt ein Trialkylammoniumchlorid. So können z.B. mit gleichem Erfolg 0.05 bis 0.1 mol $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ oder $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ pro 1 mol $(\text{RO})_3\text{P}$ verwendet werden, um die Um-

TABELLE I

³¹P-NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung einer Umsetzung von $(\text{EtO})_3\text{P}$, CCl_4 und $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ im Molverhältnis 1:1:1 (45°C; 2.5 Stunden).

$\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	Zuordnung	Gehalt (Mol% P)
138.1	$(\text{EtO})_3\text{P}$	18
9.6	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEt}_2$	38
4.9	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CCl}_3$	5
2.9	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	36
-1.5	$(\text{EtO})_3\text{PO}$	3



SCHEMA I Reaktionsabläufe bei der Umsetzung von Trialkylphosphiten mit Aminen in Gegenwart von Alkylammoniumchloriden.

setzung von $(\text{EtO})_3\text{P}$ und CCl_4 mit Et_2NH weitgehend nach Gleichung (a) ablaufen zu lassen. Wie aus Tabelle II hervorgeht, entsteht das $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEt}_2$ zu über 80%. Es kann aus dem Gemisch mit einer Ausbeute von 70% isoliert werden. Die beobachteten Nebenprodukte entstehen nach den bekannten Reaktionen (c), (i) und (k).



Auch N-Alkyl-N-aryl-amine reagieren mit $(\text{RO})_3\text{P}/\text{CCl}_4$ zu über 70% zu Phosphorsäurediesteramiden wenn man dem Reaktionsgemisch etwa 10 Mol% $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (bezogen auf $(\text{RO})_3\text{P}$) zusetzt. Die untersuchten Umsetzungen sind in Tabelle III zusammengestellt. Alle Produkte sind bei Zumischexperimenten im ^{31}P -NMR-Spektrum identisch mit den aus $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}$) und den entsprechenden Aminen hergestellten Vergleichssubstanzen.

TABELLE II

^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelte Reaktionsprodukte der Umsetzung von $(\text{EtO})_3\text{P}$ mit CCl_4 , Et_2NH und $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (I) bzw. $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (II) im Molverhältnis 1:1:1.2:0.1 in Acetonitril bei 45–50°C (3 Stunden).

$\delta_{^{31}\text{P}}$ (ppm)	Zuordnung	Gehalt I	(Mol% P) II
+9.6	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEt}_2$	80	85
+4.9	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CCl}_3$	8	7
+1.6	$[\text{Cl}_3\text{C}(\text{EtO})\text{PO}_2]$	9	5
-1.5	$(\text{EtO})_3\text{PO}$	3	3

TABELLE III

^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelte Anteile an Phosphorsäurediesteramiden bei der Umsetzung von $(\text{RO})_3\text{P}$ mit CCl_4 , HNR^1R^2 und $[\text{Me}_3\text{NH}]Cl$ im Molverhältnis 1:1:1.2:0.1 in Acetonitril bei 45–50°C.

$(\text{RO})_3\text{P}$	HNR^1R^2	Reaktionsprodukt	$\delta_{^{31}\text{P}}$ (ppm)	Anteil Mol% P
$(\text{EtO})_3\text{P}$	Bu_2NH	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NBu}_2$	10.4	81
$(\text{BuO})_3\text{P}$	Et_2NH	$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEt}_2$	9.7	76
$(\text{BuO})_3\text{P}$	Bu_2NH	$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{NBu}_2$	9.9	78
$(\text{EtO})_3\text{P}$	PhNHMe	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NMePh}$	5.2	85
$(\text{EtO})_3\text{P}$	PhNHEt	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEtPh}$	5.4	82
$(\text{BuO})_3\text{P}$	PhNHMe	$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{NMePh}$	5.2	75
$(\text{BuO})_3\text{P}$	PhNHEt	$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEtPh}$	5.3	70

EXPERIMENTELLER TEIL

Das Trialkylphosphit (0.1 mol) wird zusammen mit dem sekundären Amin (0.12 mol) sowie $[\text{R}_3\text{NH}]Cl$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) (0.005 bis 0.01 mol) oder einer analogen Menge Hydrochlorid des eingesetzten sekundären Amins in 50 ml trockenem Acetonitril vorgelegt. Anschließend wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 45 bis 50°C CCl_4 (0.1 mol) zugetropft und 3 h gerührt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelten Anteile an N,N-Diorganyldialkylesteramiden in den Reaktionsgemischen sind Tabelle II zu entnehmen. Zur Isolierung des $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NET}_2$ wurde zunächst ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert und die Restlösung von ausgefallenem Aminhydrochlorid befreit. Die Feinreinigung erfolgte durch Vakuumdestillation.

$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NET}_2$: Ausb. 70%; $K_p = 110\text{--}111^\circ\text{C}$ bei 1600 Pa (12 Torr); ^{31}P -NMR (36.44 MHz): $\delta = 9.6$ ppm.

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines FT-Gerätes der Firma Bruker vom Typ WH 90 DS bei einer Spektrometerfrequenz von 36.44 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden bezogen auf 85%ige Phosphorsäure. Verschiebungen zu tieferem Feld tragen positives Vorzeichen.

ACKNOWLEDGEMENT

Die Autoren danken der NMR-Gruppe der TU Dresden unter Leitung von Prof. Großmann für die Aufnahme von NMR-Spektren.

REFERENCES

1. a) H.-A. Lehmann, H. Schadow, H. Richter, P. Kurze und M. Örtel, *DDR-WP 127 188* vom 14.09.1977, *DOS 2 643 281* vom 12.05.1977; b) H.-A. Lehmann, "Synthese von Estern, Esteramiden und Amiden der phosphorigen Säure und Phosphorsäure" in *Khim. i. primen. fosfororg. soedin., trudy jubil. 6. konf.*, (russ.), Verlag "Naukova Dumka," Kiew 1981, S. 194.
2. C. Brown, R. F. Hudson und G. A. Wartwew, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 67 (1978).
3. L. Riesel, M. Kant und R. Helbing, *Z. anorg. allg. Chem.*, **580**, 217 (1990).
4. L. Riesel, J. Steinbach und E. Herrmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **502**, 21 (1983).
5. J. Steinbach, E. Herrmann und L. Riesel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **511**, 51 (1984).
6. S. Albrecht, E. Herrmann und A. John, *Z. anorg. allg. Chem.*, **552**, 132 (1987).
7. J. Steinbach, E. Herrmann und L. Riesel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **523**, 180 (1985).
8. S. Albrecht, E. Herrmann und A. John, *Z. anorg. allg. Chem.*, **552**, 132 (1987).
9. L. Riesel und M. Kant, *Z. anorg. allg. Chem.*, **530**, 207 (1985).