

ZUR HERSTELLUNG AROMATISCHER PHOSPHONSÄUREESTER AUS ARYLHALOGENIDEN UND TRIALKYLPHOSPHITEN

P. TAVS und F. KORTE

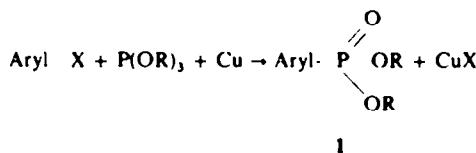
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H., Schloss Birlinghoven, Siegkreis

(Received in Germany 10 December 1966; accepted for publication 25 January 1967)

Zusammenfassung: Die aromatischen Phosphonsäureester **1a**–**1b** entstehen beim Umsatz von aromatischen Jod- bzw. Bromverbindungen mit Kupfer-Bronze in überschüssigen Trialkylphosphiten. Ein radikalischer Bildungsmechanismus wird vorgeschlagen.

Abstract Aromatic iodo- or bromo-compounds react with an excess of trialkylphosphite and copper to give the dialkylarylphosphonates **1a**–**1b**. A radical mechanism is proposed for this reaction.

BEIM längeren Erhitzen von aromatischen Brom- oder Jodverbindungen mit Trialkylphosphiten und Kupfer-Bronze bilden sich aromatische Phosphonester (s. Tab. 1).



R = Me, Et, i-Pr, X = Br, J

TABELLE I. AROMATISCHE PHOSPHONSÄUREESTER AUS ARYLHALOGENIDEN

Aryl	X	R	% Ausb. Phosphonester
la Phenyl	Br	Me	22
Phenyl	J	Me	53
lb Phenyl	Br	Et	18
Phenyl	J	Et	56
lc Phenyl	Br	i-Pr	19
ld p-Tolyl	J	Me	55
le p-Tolyl	J	Et	66
p-Tolyl	Br	Et	17
lf 4-Chlorphenyl	Br	Et	25
lg 4-Äthoxycarbonylphenyl	Br	Et	20
lh β-Naphthyl	Br	Et	18

Aus Jodbenzol bzw. Jodtoluol entstehen in 24 Stdn. bei 150° die Phosphonester **1a**, **1b**, **1d** und **1e** in 53–66% Ausbeute. Aus den entsprechenden Bromaromaten wurden die Phosphonester **1a**–**1b** in 17–25% Ausbeute erhalten. Chlorbenzol reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Aus 4-Chlorbrombenzol wurde nur 4-Chlorphenyl-

phosphonsäure-diäthylester (**1f**) erhalten. Die abnehmende Reaktivität der Arylhalogenide $J > Br > Cl$ entspricht den bei der Ullmann Reaktion und verwandten Reaktionen gemachten Erfahrungen.¹

Pro Mol gebildetem Phosphonester **1** wird etwa ein Grammatom Kupfer verbraucht.

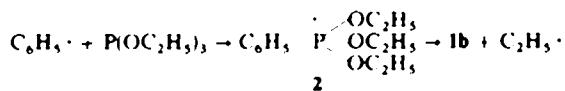
Die Reaktion verläuft unter Gasentwicklung. Bei Verwendung von Trimethylphosphit entsteht Methan und Spuren Äthan, aus Triäthylphosphit wird Äthan und Äthylen und aus Triisopropylphosphit Propan und Propylen gebildet. Die Alkylhalogenide R-X konnten wir unter den leicht flüchtigen Reaktionsprodukten nicht nachweisen.

Die Bildung von **1b** aus Brombenzol und Triäthylphosphit wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktion setzt sofort ein, kommt aber nach 4-6 Stdn. zum Stillstand.

Als Nebenreaktion wurde bei allen Umsetzungen die Isomerisierung des eingesetzten Trialkylphosphits zu Alkanphosphonsäure-dialkylester vermutlich durch die gebildeten Kupfersalze beobachtet.²

Beim 5-stündigen Erhitzen von Triäthylphosphit mit Kupfer-Bronze auf 150° konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Die Stöchiometrie der Umsetzung von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten und Kupfer, insbesondere die Abspaltung eines Alkylrestes des Trialkylphosphits als Alkan-Alken-Gemisch legt eine radikalische Bildungsweise der Phosphonester nahe. Die Bildung von Aryl-Radikalen aus Arylhalogeniden und Kupfer wurde diskutiert.³ Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Trichlormethyl-Radikalen,⁴ R-S-Radikalen⁵ und mit durch Photolyse von Aryljodiden⁶ hergestellten Aryl-Radikalen⁷ ist bekannt. Wir nehmen an, dass z.B. aus Brom- oder Jodbenzol an der Kupferoberfläche entstehendes Phenyl-Radikal Triäthylphosphit unter Bildung des Aryltriäthoxyphosphoranyl-Radikals **2** angreift. Dieses zerfällt in Phenylphosphonsäurediäthylester (**1b**) und Äthyl-Radikal, welches disproportioniert.⁸



Aus Phenylazotriphenylmethan, welches beim Erhitzen in Phenyl-Radikale zerfällt,⁹ wurde in überschüssigem Triäthylphosphit bei 100° ebenfalls 27% **1b** erhalten.

¹ R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, Quart Revs **19**, 95 ff (1965).

² Engl. Pat. 786 770-C A. 52, 10147 (1958).

³ Zit. 1) Seite 103.

⁴ G. Kamai, F. M. Kharrasova, Zh. Obshch. Khim. **27**, 953 (1957).

⁵ C. Walling, R. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5326 (1957); **81**, 1243 (1959).

⁶ W. Wolf, N. Kharasch, J. Org. Chem. **26**, 283 (1961).

⁷ J. B. Plumb, C. E. Griffin, J. Org. Chem. **27**, 4711 (1962).

⁸ M. S. Kharasch, D. W. Lewis and W. B. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. **65**, 493 (1943).

⁹ S. G. Cohen, Chi Hua Wang, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5504 (1953).

EXPERIMENTELLER TEIL

(Mitbearbeitet von M. Hoffmann und F. Zech)

Gaschromatographische Analysen: Aromatische Phosphonester mit einem Gasofract-Gerät der Virus KG unter Verwendung einer 2 m 4 mm Säule mit 5% LAC 728 auf Kieselgur, bei 170 bzw. 200. gasförmige Kohlenwasserstoffe an einer 13 m 4 mm Säule bestehend aus 10 m β,β' -Oxydipropionitril mit 18% Silbernitrat auf Chromosorb R (25° Belegung) und 3 m Diäthylenglykol gesättigt mit Silbernitrat auf Chromosorb R (30° Belegung) bei 20°.

Phosphite, Alkanphosphonsäureester und Arylhalogenide: Perkin-Elmer F 6-Gerät 2 m 3 mm Säule mit Silicongummi SE 30 auf Diatoport W (10° Belegung) bei 70 bzw. 120°.

Die IR-Spektren der aromatischen Phosphonester wurden kapillar, die der gasförmigen Reaktionsprodukte in einer 10 cm Gasküvette aufgenommen.

Zur Herstellung der Phosphonester wurden 0.1 Mol aromatische Brom- oder Jodverbindung mit 0.1 Mol Kupfer Bronze* und 0.3 Mol Trialkylphosphit (Fluka purum), wenn nicht anders angegeben, 24 Std in einer N₂-Atmosphäre unter Rühren auf 150 (Ölbad) erhitzt. Das Kupfer wurde abgesaugt, zur Entfernung von Kupfersalzen mit Ammoniak gerührt und das flüssige Reaktionsprodukt destilliert. Der Vorlauf wurde gaschromatographisch auf Trialkylphosphit, Alkanphosphonsäureester und Arylhalogenid untersucht. Der destillierte Rohphosphonsäureester wird zur Reinigung redestilliert. Ausbeuten und physikalische Daten beziehen sich auf gereinigten Phosphonester.

Die dargestellten aromatischen Phosphonester **1a**–**1b** zeigen intensive IR-Absorptionsbanden im Bereich 1000–1250 cm⁻¹ $v_{\text{P=O}}$, 1244–1250 cm⁻¹. $v_{\text{P-O-C}}$ Doppelbande 1050 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹ mit Ausnahme von **1c**, welcher eine breite Bande $v_{\text{P-O-C}}$ 970–1005 cm⁻¹ zeigt.

Phenylphosphonsäuredimethylester (1a) Aus Jodbenzol wurden 9.8 g (53% d.Th.) **1a** Kp._{0,1} 115°, n_{D}^{20} = 1.5060 erhalten. Kupferverbrauch: 3.2 g (51%) C₈H₁₁PO₃ (186.1) Ber.: P. 16.7 Gef.: P. 16.7%. Aus Brombenzol wurden 4.0 g (22% d.Th.) **1a**, n_{D}^{20} = 1.5069, erhalten. Kupferverbrauch: 2.2 g (35%).

Phenylphosphonsäurediäthylester (1b) Aus Jodbenzol wurden 11.9 g (56% d.Th.) **1b**, Kp._{0,1} 97°, n_{D}^{20} = 1.4921 erhalten. Kupferverbrauch: 5.2 g (83%) C₁₀H₁₅PO₃ (214.2) Ber.: P. 14.5 Gef.: P. 14.3%. Aus Brombenzol wurden 3.7 g (18% d.Th.) **1b**, n_{D}^{20} = 1.4924, erhalten. Kupferverbrauch: 3.0 g (48%).

Aus Phenylazotriphenylmethan: 17 g (0.05 Mol) Phenylazotriphenylmethan wurden in 50 ml Triäthylphosphit allmählich unter Rühren bis auf 100 erwärmt und bis zum Abklingen der Stickstoffentwicklung auf dieser Temperatur gehalten. Die Destillation ergab einen Vorlauf von Triäthylphosphit und 2.9 g (27% d.Th.) **1b**, Kp._{0,1} 91–93 (IR-Vergleich) sowie 16.8 g eines zähflüssigen Rückstandes, der nicht weiter untersucht wurde.

Phenylphosphonsäuredisopropylester (1c) Aus Brombenzol wurden in 6 Std 4.9 g (19% d.Th.) **1c**, Kp._{0,1} 94°, n_{D}^{20} = 1.4810, erhalten. Kupferverbrauch: 2.0 g (31%) C₁₂H₁₉PO₃ (242.3) Ber.: P. 12.8 Gef.: P. 12.5%. Bei der ersten Destillation trat teilweise Zersetzung auf.

p-Tolylphosphonsäuredimethylester (1d) Aus p-Jodtoluol wurden 11.0 g (55% d.Th.) **1d**, Kp._{0,1} 100°, n_{D}^{20} = 1.5095, erhalten. Kupferverbrauch: 5.0 g (80%).

p-Tolylphosphonsäurediäthylester (1e) Aus p-Jodtoluol wurden 15.0 g (66% d.Th.) **1e**, Kp._{0,1} 110°, n_{D}^{20} = 1.4930, erhalten. Kupferverbrauch: 4.9 g (78%) C₁₁H₁₅PO₃ (228.2) Ber.: P. 13.6; Gef.: P. 13.6%. Aus p-Bromtoluol wurden in 6 Std 3.4 g (18% d.Th.) **1e**, Kp._{0,1} 112°, n_{D}^{20} = 1.4924, erhalten. Kupferverbrauch: 1.2 g (18%).

4-Chlorphenylphosphonsäurediäthylester (1f) Aus 4-Chlorbenzol wurden 6.1 g (25% d.Th.) **1f**, Kp._{0,1} 124°, n_{D}^{20} = 1.5038, erhalten. Kupferverbrauch: 4.4 g (69%) C₁₀H₁₄ClPO₃ (248.6) Ber.: P. 12.5; Cl. 14.3; Gef.: P. 12.8; Cl. 14.1%.

4-Äthoxycarbonylphenyl-phosphonsäurediäthylester (1g) Aus 4-Brombenzoësäureäthylester wurden 5.6 g (20% d.Th.) **1g**, Kp._{0,1} 170°, n_{D}^{20} = 1.4974, erhalten. Kupferverbrauch: 2.4 g (38%) C₁₁H₁₅PO₃ (286.3) Ber.: P. 10.8 Gef.: P. 10.8%.

β -Naphthylphosphonsäurediäthylester (1h) Aus β -Bromnaphthalin wurden in 6 Std 4.9 g (18% d.Th.) **1h**, Kp._{0,1} 151°, erhalten. Kupferverbrauch: 1.9 g (30%) C₁₄H₁₁PO₃ (264.3) Ber.: P. 11.7 Gef.: P. 11.7%.

Zur Bestimmung der gasförmigen Reaktionsprodukte wurde ein Ansatz Brombenzol, Kupfer-Bronze und Triäthylphosphit (siehe oben Herstellung von **1b**) durch ein vorerhitztes Ölbad rasch auf 150 gebracht und das obere Ende des Rückflusskühlers sodann an eine Gasbürette angeschlossen und die gasförmigen Reaktionsprodukte aufgefangen. Die Gasproben, die noch Stickstoff enthielten, wurden gaschromatographisch und IR-spektroskopisch untersucht.

* Th. Goldschmidt AG., Mannheim.