

Untersuchungen über Phosphorverbindungen. IX¹⁾

Über die Ester der Iso-Unterphosphorsäure

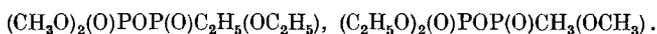
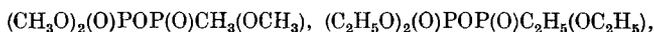
Von M. BAUDLER und W. GIESE²⁾

Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von Dialkyl-chlor-phosphiten mit Trialkylphosphiten oder Alkylphosphonsäure-dialkylestern werden in glatter Reaktion unter quantitativer Abspaltung von Alkylhalogenid Verbindungen der Bruttozusammensetzung $R_4P_2O_6$ erhalten. Sie sind auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften und nach Aussage der RAMAN-Spektren als vollalkylierte Derivate der Iso-Unterphosphorsäure zu betrachten, in denen neben einer P-C-Bindung eine P-O-P-Brücke in der Molekel vorliegt. Die angegebene Reaktion ermöglicht damit die Gewinnung dieser Stoffklasse auf einem einfachen Wege in Ausbeuten von 50–60%. Als Nebenprodukt fällt ein viskoses Gemisch von höher-kondensierten kettenförmigen oder cyclischen Verbindungen mit P-O-P-Brücken an.

Die analoge Umsetzung von Dialkyl-chlor-phosphiten mit Trialkylphosphaten liefert die gleichen Verbindungen, jedoch bei höherer Reaktionstemperatur und gleichzeitig geringerer Ausbeute. Dieser Unterschied dürfte auf die geringere Polarität der P-Cl-Bindung in den Chlor-phosphiten zurückzuführen sein, wodurch die Bildung eines für die Reaktion vermutlich wesentlichen Phosphoniumsalz-artigen Anlagerungsproduktes der Ausgangsstoffe erschwert wird.

Es werden die chemischen Eigenschaften und die RAMAN-Spektren folgender Iso-Unterphosphorsäure-ester mitgeteilt:



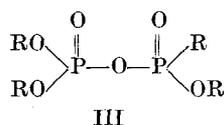
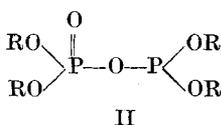
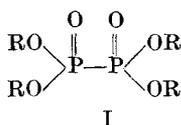
In vorangegangenen Mitteilungen³⁾ wurde gezeigt, daß insgesamt drei isomere Verbindungsreihen der Bruttozusammensetzung $R_4P_2O_6$ existieren, die formal als Ester der Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$ betrachtet werden können. Nach Aussage von präparativen und raman-spektroskopischen Untersuchungen besitzen sie die folgenden Konsti-

¹⁾ VIII. Mittlg.: M. BAUDLER u. L. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 219 (1957).

²⁾ W. GIESE, Diplomarbeit Köln 1956.

³⁾ M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 171 (1955); Z. Naturforsch. **8b**, 326 (1953); **9b**, 447 (1954).

tutionsformeln:



Da die Unterphosphorsäure selbst eine symmetrische Konstitution mit P–P-Bindung⁴⁾ hat, können nur die Verbindungen der Form I als echte Derivate dieser Säure angesehen werden. Sie wurden vor kurzem erstmalig durch Umsetzung der wasserfreien Unterphosphorsäure mit Diazoalkanen erhalten³⁾. Den von ARBUSOW und ARBUSOW⁵⁾ sowie NYLEN⁶⁾ durch Reaktion von Natrium-dialkyl-phosphit mit Brom bzw. Jod dargestellten Estern II dürfte in wäßriger Lösung keine Säure entsprechen, weil Verbindungen mit einer niedrigeren Koordinationszahl des Phosphors als vier in wäßrigem Medium erfahrungsgemäß instabil sind. Die Tetraäthyl-Verbindung der Konstitution III, die von ARBUSOW⁵⁾ durch Isomerisierung des entsprechenden Esters II mit Äthyljodid erhalten wurde, ist dagegen als vollalkyliertes Derivat der kürzlich von BLASER⁷⁾ sowie THILO und HEINZ⁸⁾ aufgefundenen Iso-Unterphosphorsäure zu betrachten.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Ester der Unterphosphorsäure suchten wir ganz allgemein nach neuen Darstellungswegen für Verbindungen der Formel $R_4P_2O_6$. Von besonderem Interesse schien uns dabei ein näheres Studium der Umsetzungen von Trialkylphosphiten mit Dialkylchlorphosphaten und von Trialkylphosphaten mit Dialkylchlorphosphiten zu sein. Derartige Reaktionen zwischen einem Säureester und einer chlorhaltigen Komponente unter Abspaltung von Alkylhalogenid sind auf dem Gebiet der organischen Phosphorverbindungen bereits mit Erfolg zur Darstellung von Derivaten der Pyrophosphorsäure^{9) 10) 11)} und von Polyphosphaten¹²⁾ angewendet worden. Da das Kondensationsprodukt im vorliegenden Fall den Phos-

4) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 115 (1955).

5) A. E. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, J. prakt. Chem. [N. F.] **130**, 103 (1931).

6) P. NYLEN, Studien über organische Phosphorverbindungen, Upsala 1930; P. NYLEN u. O. STELLING, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 169 (1933).

7) B. BLASER, Angew. Chem. **67**, 409 (1955).

8) E. THILO u. D. HEINZ, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 303 (1955); D. HEINZ, Angew. Chem. **67**, 410 (1955).

9) G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen, 2. Aufl., Weinheim 1952, S. 32ff.

10) S. A. HALL u. M. JACOBSON, Ind. Engng. Chem. **40**, 694 (1948).

11) A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2065 (1950).

12) G. SCHRADER, loc. cit., S. 38.

phor in der mittleren Oxydationsstufe + 4 enthalten mußte, war es erforderlich, Ester der Phosphorsäure mit solchen der phosphorigen Säure umzusetzen. Dabei war von vornherein mit einer Isomerisierungswirkung des entstehenden Alkylhalogenids auf den 3bindigen Phosphor im Sinne der ARBUSOW-Reaktion¹³⁾ zu rechnen. Für die Konstitution des erwarteten Umsetzungsproduktes ließ sich daraus mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Struktur mit zwei 5bindigen Phosphoratomen gemäß I oder III schließen. Welcher dieser beiden Ester entstehen würde, hing offensichtlich davon ab, ob die Verknüpfung an einer P—C-Bindung in dem durch vorhergehende Isomerisierung gebildeten Phosphonsäure-Derivat oder über ein Sauerstoffatom erfolgen würde. Bei der im Prinzip ähnlich verlaufenden Umsetzung von Triäthylphosphit mit Triäthoxy-chlor-silan wurde Triäthoxy-silyl-phosphonsäure-diäthylester mit einer Si—P-Bindung erhalten¹⁴⁾. Im Anschluß an unsere vorangegangenen Untersuchungen war zu erwarten, daß sich auf ramanspektroskopischem Wege eine einfache Verfolgung des Reaktionsablaufes und eine nähere Identifizierung der gebildeten Umsetzungsprodukte ermöglichen ließ.

Die Umsetzung von Trialkyl-phosphiten mit Dialkyl-chlor-phosphaten

Die ersten Versuche wurden mit den entsprechenden Methylverbindungen durchgeführt, da Kondensationen unter RCl-Abspaltung im allgemeinen um so leichter verlaufen, je kleiner der Alkylrest ist¹⁵⁾.

Gibt man äquimolekulare Mengen von Trimethyl-phosphit und Dimethyl-chlor-phosphat zusammen, so findet bei Zimmertemperatur keine wahrnehmbare Reaktion statt. Beim Erwärmen des Gemisches setzt jedoch bei einer Badtemperatur von etwa 80° C eine lebhaft Gasentwicklung ein. Da die Ausgangsstoffe erst bei merklich höheren Temperaturen zerfallen, findet unter diesen Bedingungen offenbar die erwartete Kondensation entsprechend der Gleichung



statt.

Um den Reaktionsverlauf quantitativ verfolgen zu können, wurden die Umsetzungen in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt, dessen oberes Ende über eine Schwefelsäure-Waschflasche mit einer auf - 78° C gekühlten Falle verbunden war. Die Waschflasche diente als Blasenzähler und ließ die geeignete Umsetzungstemperatur und die Beendigung der Reaktion in einfacher Weise erkennen. Zur Kontrolle

¹³⁾ A. E. ARBUSOW, J. russ. physik.-chem. Ges. **38**, 687 (1906); C. 1906 II, 1639.

¹⁴⁾ B. A. ARBUSOW u. A. N. PUDOVIK, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **59**, 1433 (1948); C. A. **47**, 4281 g (1953).

¹⁵⁾ Siehe hierzu auch A. BLÜMSKE, Diplomarbeit Köln 1955.

der abgespaltenen Alkylchloridmenge wurde die Kältefalle ausgewogen und außerdem der Gewichtsverlust des Kolbens bestimmt. Bei späteren Versuchen (s. w. u.) wurde als Reaktionsgefäß ein Dreihals-Kolben mit aufgesetztem Rührer und Tropftrichter verwendet, durch den die chlorhaltige Komponente allmählich zugegeben wurde.

Die Bestimmung des abgegebenen Methylchlorids ergab bei allen Versuchen innerhalb der Fehlergrenze die nach der obigen Gleichung zu erwartende stöchiometrische Menge. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Destillation im Hochvakuum wurde nach mehrmaligem Fraktionieren eine bei 107–110° C (10⁻³ Torr) übergehende Substanz erhalten, deren analytische Zusammensetzung der Formel (CH₃)₄P₂O₆ entsprach; Ausbeute etwa 30%.

Neben diesem Hauptprodukt lieferte die Destillation einen Vorlauf mit allmählich ansteigendem Siedepunkt und einen beträchtlichen Rückstand von zäh-viskoser Konsistenz. Offensichtlich handelte es sich hierbei im wesentlichen um ein Gemisch von höherkondensierten Verbindungen, die vermutlich durch weitere Umsetzung des gebildeten (CH₃)₄P₂O₆ mit anfangs überschüssigem Dimethyl-chlor-phosphat entstanden waren. Dadurch blieb gleichzeitig ein Teil des eingesetzten Trimethyl-phosphits ungenützt. Um diese Nebenreaktionen zurückzudrängen, wurden Versuche in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, bei denen die chlorhaltige Komponente allmählich zugegeben wurde. Tatsächlich gelang es mit dieser Arbeitsweise unter Anwendung von Xylol als Lösungsmittel, die Ausbeute an (CH₃)₄P₂O₆ auf 50% zu erhöhen.

Da — wie schon oben erwähnt — im Verlaufe der Reaktion eine Isomerisierung des eingesetzten 3bindigen Phosphors zu erwarten war, interessierten Versuche, bei denen an Stelle von Trimethyl-phosphit von vornherein der durch ARBUSOW-Isomerisation¹³⁾ daraus erhältliche Methylphosphonsäure-dimethylester eingesetzt wurde. Es zeigte sich, daß mit dieser Verbindung eine Methylchlorid-Abspaltung schon bei einer um 20–25° tieferen Reaktionstemperatur einsetzte. Das Umsetzungsprodukt erwies sich in allen Eigenschaften, insbesondere dem RAMAN-Spektrum nach, völlig identisch mit dem aus Trimethyl-phosphit gewonnenen. Die etwas höhere Ausbeute dürfte vermutlich auf die milderen Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein.

In Analogie zu der Methylverbindung wurde durch Umsetzung von Triäthyl-phosphit mit Diäthyl-chlor-phosphat unter quantitativer Abspaltung von Äthylchlorid der entsprechende Tetraäthyl-ester (C₂H₅)₄P₂O₆ (Siedepunkt 114–118° C/10⁻³ Torr) erhalten. Die Reaktionstemperatur lag hier bei 130–140° C¹⁶⁾, also merklich höher als bei den Methylverbindungen. Durch Zusatz von etwas geschmolzenem Zinkchlorid konnte sie jedoch auf 110° C herabgesetzt werden. Mit Xylol als Lösungsmittel ergab sich wiederum eine Steigerung der Ausbeute von 33 auf 49 Prozent. Bei Verwendung von Äthylphosphonsäure-

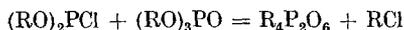
¹⁶⁾ Ölbadtemperatur.

diäthylester an Stelle von Triäthyl-phosphit wurde bei etwa 110° C auch hier ein in allen Eigenschaften identisches Umsetzungsprodukt erhalten.

Weiterhin wurden gemischte Methyl-äthyl-ester hergestellt. Dazu wurde einmal Trimethyl-phosphit mit Diäthyl-chlor-phosphat und zum anderen Triäthyl-phosphit mit Dimethyl-chlor-phosphat umgesetzt. Die Alkylhalogenid-Abgabe vollzog sich in beiden Fällen unter sehr verschiedenen Bedingungen. Während bei der ersten Reaktion die Methylchlorid-Entwicklung erst bei etwa 110° C¹⁶⁾ einsetzte, fand bei der zweiten die Äthylchlorid-Abspaltung bereits bei 75–80° C statt. In beiden Fällen konnten Verbindungen der Bruttozusammensetzung $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}_2\text{O}_6$ isoliert werden, die jedoch auf Grund ihrer Eigenschaften (Siedepunkt, Brechungsindex, RAMAN-Spektrum) zweifellos nicht identisch waren. Offensichtlich handelte es sich um zwei verschiedene Strukturisomere. Auch hier lieferten die Phosphonsäure-ester dieselben Produkte wie die entsprechenden Trialkyl-phosphite bei etwas höherer Ausbeute und niedrigerer Reaktionstemperatur.

Die Umsetzung von Trialkyl-phosphaten mit Dialkyl-chlor-phosphiten

Vertauscht man die reaktionsfähigen Gruppen der Ausgangsstoffe, d. h. setzt man ein Ester-chlorid der phosphorigen Säure mit einem Vollester der Phosphorsäure um, so sollten nach



dieselben Kondensationsprodukte der Zusammensetzung $\text{R}_4\text{P}_2\text{O}_6$ gebildet werden.

Versuche mit den entsprechenden Methyl- und Äthylverbindungen zeigten, daß in der Wärme tatsächlich eine RCl-Abspaltung stattfand. Jedoch lagen die Reaktionstemperaturen wesentlich höher als bei dem vorher untersuchten Umsetzungstyp. Da die Dialkyl-chlor-phosphite ihrerseits thermisch nicht sehr beständige Verbindungen sind, gelang es nur unter Zusatz von geschmolzenem Zinkchlorid, Ausbeuten von 40–80 % der theoretisch zu erwartenden Alkylhalogenid-Menge zu erhalten. Die Reaktionstemperaturen lagen dann bei 120° C¹⁶⁾ für $\text{R}=\text{CH}_3$ und etwa 135° C für $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$. In jedem Fall wurde gleichzeitig eine merkliche Zersetzung der Chlor-phosphite unter Abscheidung von festen, gelben Produkten beobachtet. Dementsprechend lieferte die Aufarbeitung nach Abtrennung eines größeren Vorlaufes (im wesentlichen nicht umgesetztes Trialkyl-phosphat neben etwas Dialkyl-chlor-phosphit) nur kleine Fraktionen der Kondensationsprodukte. Sie zeigten sich in allen Eigenschaften, vor allem nach Aussage ihrer RAMAN-

spektren, völlig identisch mit den aus Trialkyl-phosphiten bzw. Alkyl-phosphonsäure-estern und Dialkyl-chlor-phosphaten gewonnenen Verbindungen.

Die Eigenschaften der Verbindungen

In Tab. 1 sind die vier dargestellten Ester mit ihren Siedepunkten und Brechungsindices zusammengestellt:

Tabelle 1
Eigenschaften der Ester $R_4P_2O_6$

Verbindung	K_p (10^{-3} Torr) ¹⁷⁾	n_D^{20}
$(CH_3)_4P_2O_6$	103–105°	1,4232
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2P_2O_6$ aus $(CH_3O)_3P + Cl(O)P(OC_2H_5)_2$	109–112°	1,4236
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2P_2O_6$ aus $(C_2H_5O)_3P + Cl(O)P(OCH_3)_2$	110–113°	1,4242
$(C_2H_5)_4P_2O_6$	114–118°	1,4269

Alle Substanzen sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von schwachem, phosphin-ähnlichem Geruch. Sie sind gut löslich in Benzol, Äther, Xylol und Aceton. Mit Indikatorpapier zeigen sie zunächst neutrale Reaktion, die aber nach kurzem Liegen der Streifen an der Luft deutlich nach sauer umschlägt. Offenbar findet schon mit geringen Mengen Feuchtigkeit sehr leicht eine hydrolytische Zersetzung statt. Dementsprechend reagieren auch die wäßrigen Lösungen der Verbindungen stark sauer.

Sämtliche Ester verhalten sich indifferent gegenüber Kupfer(I)-chlorid. In keinem Fall konnte eine Wärmetönung bei der Zugabe beobachtet oder anschließend eine Anlagerungsverbindung isoliert werden. Auch mit Jod findet keine Umsetzung statt, wie die versuchsweise Titration mit einer benzolischen Jodlösung zeigte. Ebenso verändert trockener Luftsauerstoff die Verbindungen nicht.

Die RAMAN-Spektren der Ester enthalten folgende Frequenzen in cm^{-1} :

$(CH_3)_4P_2O_6$: 296 (4), 328 (3), 370 (1), 419 (2), 458 (2), 488 (1), 518 (2b), 673 (8), 713 (3), 745 (3), 772 (4), 796 (6), 826 (5), 856 (4), 910 (2), 1043 (4), 1263 (7), 1293 (4d), 1463 (7b), 2855 (8), 2926 (8), 2962 (9), 3000 (7), 3023 (5).

¹⁷⁾ Der Druck wurde zwischen einer Ausfrierfalle mit flüssiger Luft und der Ölpumpe gemessen. Die angegebenen Siedetemperaturen sind – wie stets bei derartigen Hochvakuum-Destillationen – etwas abhängig von der verwendeten Apparatur und der Kondensations-Geschwindigkeit.

$(C_2H_5)_4P_2O_6$: 240 (2), 277 (3), 329 (4), 347 (1), 674 (6b), 747 (5), 795 (4), 816 (6), 936 (1), 1018 (2), 1041 (4), 1071 (1), 1100 (8), 1265 (4), 1289 (7), 1445 (7), 1460 (8), 1484 (5), 2727 (3), 2896 (5), 2933 (10), 2986 (10).

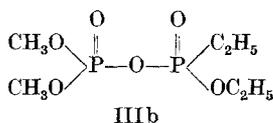
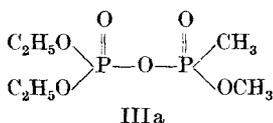
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2P_2O_6$ aus $(CH_3O)_3P + Cl(O)P(OC_2H_5)_2$: 243 (2), 287 (3), 329 (2), 360 (0), 505 (0), 674 (7), 712 (5), 758 (8), 780 (5), 819 (7), 1015 (3), 1049 (4), 1101 (8), 1268 (5), 1288 (7), 1370 (3), 1444 (7), 1459 (8), 1481 (6), 2727 (3), 2842 (5), 2901 (3), 2932 (10), 2985 (9), 3004 (6).

$(CH_3)_2(C_2H_5)_2P_2O_6$ aus $(C_2H_5O)_3P + Cl(O)P(OCH_3)_2$: 298 (4), 423 (1), 448 (1), 508 (2), 536 (1), 680 (6), 706 (3), 742 (5), 793 (4), 817 (6), 861 (4), 904 (2), 1041 (5), 1101 (7), 1271 (5), 1295 (6), 1454 (7), 1481 (5), 2726 (3), 2930 (9), 2968 (7), 2986 (7), 3006 (7).

Diskussion der Ergebnisse

Das chemische Verhalten der dargestellten Ester läßt erkennen, daß die Substanzen — der Erwartung entsprechend — keinen 3bindigen Phosphor enthalten. Danach scheidet Formel II als Konstitutionsmöglichkeit aus. Für die symmetrische Molekelform I mit einer direkten P—P-Bindung ist im RAMAN-Spektrum das Auftreten einer intensiven Frequenz bei 245—260 cm^{-1} zu erwarten³⁾, die aber bei keiner der untersuchten Verbindungen beobachtet werden konnte. Statt dessen zeigte sich eine vollständige Übereinstimmung in den Spektren des Tetraäthylesters und der von ARBUSOW⁵⁾ dargestellten Verbindung III, die sich auch ihren übrigen Eigenschaften nach mit der von uns erhaltenen Substanz identisch erwies. Demnach werden bei den beiden untersuchten Umsetzungs-Typen offensichtlich vollalkylierte Derivate der Iso-Unterphosphorsäure gebildet, in denen neben einer P—C-Bindung eine P—O—P-Brücke in der Molekel vorliegt.

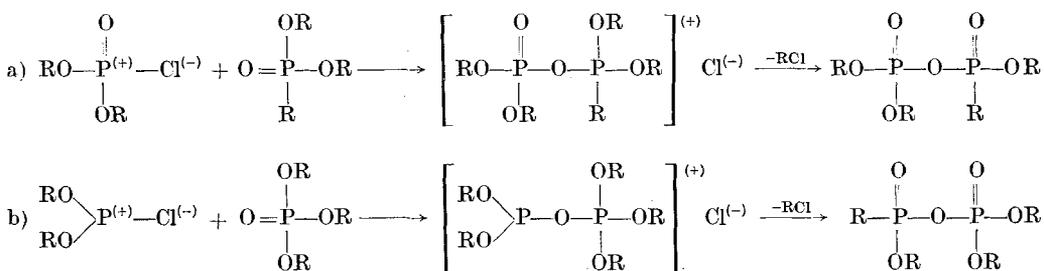
Eine weitere Stütze für diese Struktur-Auffassung bildet die Tatsache, daß bei der Umsetzung von Trimethyl-phosphit mit Diäthylchlor-phosphat einerseits und von Triäthyl-phosphit mit Dimethylchlor-phosphat andererseits zwei isomere Dimethyl-diäthyl-ester erhalten werden konnten. Da beide Molekelhälften bei Formel III nicht identisch sind, entsteht bei der ersten Reaktion die Verbindung IIIa, bei der zweiten der Ester IIIb:



Der Mechanismus der beiden untersuchten Umsetzungen dürfte — ähnlich wie bei der Bildung der Pyrophosphorsäure-ester und Polyphosphate¹⁸⁾ — über ein Phosphoniumsalz-artiges Zwischenprodukt ver-

¹⁸⁾ G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, New York 1950, S. 339.

laufen, aus dem dann ein am Sauerstoff gebundener Alkylrest kationoid abgespalten wird. Die Ursache zur Bildung eines derartigen Adduktes der Ausgangsstoffe liegt vermutlich vorwiegend in der Polarität der P-Cl-Bindung bei den Chlor-phosphaten bzw. Chlor-phosphiten. Dadurch wird an den zentralen Phosphoratomen dieser Molekeln ein beträchtlicher elektrophiler Charakter erzeugt. Dies führt dann zu einer Wechselwirkung mit der Stelle größter Elektronendichte im Reaktionspartner, das ist naheliegenderweise die Phosphoryl-Gruppe, sowohl im isomerisierten Trialkyl-phosphit als auch im Trialkyl-phosphat:



Selbstverständlich kann durch die beiden Gleichungen a) und b) das Reaktionsgeschehen nur stark schematisiert und vereinfacht wiedergegeben werden. Insbesondere lassen sich keine näheren Aussagen über die für die Gesamt-Umsetzung zweifellos bedeutsamen Isomerisierungsgleichgewichte machen. Bei Reaktion a) ist nach dieser Betrachtungsweise anzunehmen, daß der eingesetzte 3bindige Phosphor im Trialkylphosphit bereits in der isomerisierten Form zur Anlagerung gelangt. Damit steht die Beobachtung in Einklang, daß die Umsetzung schon bei einer um 25° tieferen Temperatur und mit besserer Ausbeute abläuft, wenn von vornherein der entsprechende Phosphonsäure-dialkylester zur Reaktion gebracht wird. Im Falle b) muß dagegen der Zeitpunkt der Isomerisierung auf Grund des angenommenen Reaktionsschemas zunächst völlig offen bleiben.

Trotz nahezu quantitativer RCl-Abspaltung im Falle a) beträgt die Ausbeute an dem gewünschten Kondensationsprodukt auch beim Arbeiten im Lösungsmittel nur etwa 50–60%. Offensichtlich findet unter den angegebenen Reaktionsbedingungen stets noch eine teilweise Weiterkondensation zu höhermolekularen kettenförmigen oder cyclischen Verbindungen mit P–O–P-Brücken statt. Außerdem dürfte auch eine unmittelbare thermische Zersetzung der Chlor-phosphate in RCl und Alkyl-metaphosphate¹⁹⁾ eine gewisse Rolle spielen.

¹⁹⁾ D. BALAREW, Z. anorg. allg. Chem. **99**, 187 (1917).

In Übereinstimmung mit den allgemeinen Erfahrungen über Kondensationen unter RCl-Abspaltung steigt die Reaktionstemperatur mit zunehmender Größe des Alkylrestes merklich an. Überraschenderweise verläuft jedoch die Darstellung des Esters IIIb unter Austritt von C_2H_5Cl bei einer um 30° tieferen Temperatur als die des Esters IIIa, bei der CH_3Cl abgespalten wird. Diese Beobachtung dürfte so zu deuten sein, daß die Affinitätsverhältnisse — direkt oder indirekt — wesentlich durch den elektrophilen Charakter im Chlor-phosphat beeinflusst werden. Derselbe wird im Dimethyl-chlor-phosphat erwartungsgemäß größer sein als in der entsprechenden Äthylverbindung, da die Elektronen-abstoßende Wirkung der Äthylgruppe bekanntlich²⁰⁾ stärker ist.

Die bei Reaktion b) beobachteten höheren Umsetzungs-Temperaturen und gleichzeitig niedrigeren Ausbeuten werden vermutlich durch die geringere Pclarität der P—Cl-Bindung in den Chlor-phosphiten verursacht. Diese zeigt sich unter anderem auch ramanspektroskopisch in einer Erniedrigung der P—Cl-Frequenz um etwa 50 cm^{-1} gegenüber den entsprechenden Chlor-phosphaten²¹⁾. Weiterhin hat die größere thermische Zersetzlichkeit der Chlor-phosphite zweifellos einen ungünstigen Einfluß auf die erzielbare Menge des Kondensationsproduktes.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde der Tetraäthyl-ester III bereits von ARBUSOW⁵⁾ im Rahmen seiner Untersuchungen über Unterphosphorsäure-ester auf einem präparativ wenig ergiebigen Wege erhalten. Die Hauptschwierigkeit lag dabei in der geringen Ausbeute und in der Reinigung des erforderlichen Zwischenproduktes II. Demgegenüber ermöglicht die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Umsetzung von Trialkyl-phosphiten bzw. Alkylphosphonsäure-dialkylestern mit Dialkyl-chlor-phosphaten einen direkten und bequemen Zugang zu der Stoffklasse der Iso-Unterphosphorsäure-ester. Sie gestattet insbesondere auch die Gewinnung des Tetramethyl-esters, der nach ARBUSOW nicht erhältlich ist, da bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethyl-phosphit Zersetzung eintritt. Allgemein führt die Reaktion in einem Arbeitsgang mit guter Ausbeute zu den Vollestern der Iso-Unterphosphorsäure, wobei die gebildeten Nebenprodukte für gewöhnlich leicht abtrennbar sind.

Experimentelles

1. Tetramethyl-iso-unterphosphorsäure-ester

a) Ein 150-ml-Dreihals-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde über das Kühlerende mit einer Schwefelsäure-Waschflasche und einer anschließenden Kältefalle (-78°C) verbunden, die vor Luftfeuchtigkeit durch ein $CaCl_2$ -Trocken-

²⁰⁾ L. F. FIESER u. M. FIESER, Lehrbuch der organischen Chemie, Weinheim 1955.

²¹⁾ M. BAUDLER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 173 (1955).

rohr geschützt war. Der Kolben wurde mit 21,0 g Trimethyl-phosphit beschiedt und im Ölbad langsam erwärmt. Unter Rühren wurde aus dem Tropftrichter eine kleine Menge Dimethyl-chlor-phosphat zugetropft und der Kolben so lange weiter angeheizt, bis in der Waschflasche ein regelmäßiger Gasstrom zu beobachten war. Bei einer Badtemperatur von etwa 80° C wurde die Hauptmenge der insgesamt 24,5 g Dimethyl-chlor-phosphat zugegeben. Die Umsetzung war nach wenigen Minuten beendet. In der Kältefalle wurden 7,9 g CH₃Cl ausgewogen; der Gewichtsverlust des Kolbens betrug 8,3 g (theor. abzuspaltende Menge CH₃Cl 8,55 g).

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Destillation im Hochvakuum ergab nach einem Vorlauf eine Hauptfraktion, die nach mehrmaligem Fraktionieren bei 103–105° C/10⁻³ Torr siedete und den Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4232$ besaß. Ausbeute 10,1 g, d. h. 27% der Theorie.

Analyse:

	C	H	P
Einwaagen	5,369 mg	5,369 mg	35,0 mg (2/5)
Auswaagen	4,36 mg CO ₂	2,65 mg H ₂ O	268,9 mg Molybdat
Gefunden	22,16%	5,52%	27,90%
Berechnet	22,03%	5,52%	28,41%

Molekulargewicht: Einwaage Substanz 0,2374 g, Einwaage Benzol 37,5360 g, Widerstands-Draht-Differenz 74 mm, Molekulargewicht 214 (theor. 218).

b) In einem 250-ml-Kolben wurden 20,0 g Trimethyl-phosphit in 150 ml frisch destilliertem Xylol gelöst. Bei einer Badtemperatur von etwa 85° C wurden im Verlauf von 20–25 Minuten 23,3 g Dimethyl-chlor-phosphat zugetropft. Die Reaktion verlief wesentlich milder als bei a), so daß ein Rühren nicht erforderlich war. Insgesamt wurde bis zur Beendigung der Umsetzung etwa 45 Minuten lang erhitzt. Anschließend waren in der Kältefalle 7,6 g CH₃Cl kondensiert (theor. 8,14 g).

Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Das Hauptprodukt hatte den Siedepunkt 102–105° C/10⁻³ Torr und den Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4231$. Ausbeute 18,0 g, d. h. 51% der Theorie.

c) Zu 8,0 g Methylphosphonsäure-dimethylester wurden wie bei Versuch a) 9,3 g Dimethyl-chlor-phosphat zugetropft. Schon bei 50–60° C Badtemperatur war eine lebhaftes CH₃Cl-Entwicklung zu beobachten. Die Reaktion war nach 30 Minuten beendet. Die kondensierte CH₃Cl-Menge betrug 2,9 g, der Gewichtsverlust des Kolbens 3,1 g (theor. abzuspaltende Menge CH₃Cl 3,26 g).

Das Hauptprodukt hatte den Siedepunkt 103–105° C/10⁻³ Torr und den Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4247$. Ausbeute 4,6 g, d. h. 33% der Theorie.

d) 10,3 g Dimethyl-chlor-phosphit wurden in einem 150-ml-Kolben mit 200 mg Zinkchlorid und dann ohne Rühren mit 11,2 g Trimethylphosphat versetzt. Nach 1-stündigem Erhitzen auf eine Ölbadtemperatur von 120° C waren in der Kältefalle erst 1,7 g CH₃Cl kondensiert (theor. abzuspaltende Menge CH₃Cl 4,04 g). Gleichzeitig war im Umsetzungs-kolben eine merkliche Zersetzung unter Abscheidung von festen, gelben Produkten zu beobachten, die oberhalb 120° C wesentlich zunahm.

Das Reaktionsgemisch wurde vor der Destillation filtriert. Nach Abtrennung eines größeren Vorlaufes, der von 30–95° C/10⁻³ Torr übergang und im wesentlichen aus nicht umgesetztem Trimethylphosphat bestand, wurde eine Fraktion mit dem Siedepunkt 103–105° C/10⁻³ Torr und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4228$ erhalten. Ausbeute 2,4 g, d. i. 14% der Theorie.

2. Tetraäthyl-iso-unterphosphorsäure-ester

a) Zu 13,0 g Triäthyl-phosphit wurden bei einer Ölbadtemperatur von 130–140° C allmählich unter Rühren 13,5 g Diäthyl-chlor-phosphat zugetropft. Die C_2H_5Cl -Abgabe verlief wesentlich langsamer als bei der Darstellung des Tetramethyl-esters im analogen Versuch a), so daß die Gasentwicklung erst nach etwa 60 Minuten beendet war. Anschließend wurden in der Kältefalle 4,8 g C_2H_5Cl ausgewogen, während der Gewichtsverlust des Kolbens 4,9 g betrug (theor. abzusplaltende Menge C_2H_5Cl 5,04 g).

Die Hochvakuumdestillation lieferte als Hauptprodukt nach mehrmaligem Fraktionieren eine Substanz vom Siedepunkt 114–118° C/10⁻³ Torr und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4269$. Ausbeute 7,1 g, d. i. 33% der Theorie.

Analyse:

	C	H	P
Einwaagen	4,673 mg	4,673 mg	38,7 mg (2/5)
Auswaagen	5,99 mg CO ₂	3,05 mg H ₂ O	238,0 mg Molybdat
Gefunden	34,98%	7,30%	22,33%
Berechnet	35,04%	7,35%	22,60%

Molekulargewicht: Einwaage Substanz 0,3946 g, Einwaage Benzol 34,7180 g, Widerstands-Draht-Differenz 106 mm, Molekulargewicht 268 (theor. 274).

b) 19,0 g Triäthyl-phosphit wurden in 150 ml Xylol gelöst und ohne Rühren bei einer Badtemperatur von 130–140° C allmählich mit 19,8 g Diäthyl-chlor-phosphat versetzt. Die Umsetzung war nach etwa 60 Minuten beendet. Die Kältefalle enthielt 6,7 g C_2H_5Cl (theor. abzusplaltende Menge C_2H_5Cl 7,38 g).

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurde als Hauptprodukt eine Substanz vom Siedepunkt 113–117° C/10⁻³ Torr und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4266$ erhalten. Ausbeute 15,4 g, d. i. 49% der Theorie.

c) 12,3 g Diäthyl-chlor-phosphat wurden unter Rühren allmählich zu 11,8 g Äthyl-phosphonsäure-diäthylester hinzugetropft. Bereits bei einer Badtemperatur von 105 bis 110° C war eine lebhafte Gasentwicklung zu beobachten. Nach einer Umsetzungsdauer von etwa 60 Minuten hatten sich in der Kältefalle 4,3 g C_2H_5Cl kondensiert, während der Gewichtsverlust des Kolbens 4,4 g betrug (theor. abzusplaltende Menge C_2H_5Cl 4,58 g).

Die Hauptfraktion hatte den Siedepunkt 114–117° C/10⁻³ Torr und den Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4264$. Ausbeute 7,7 g, d. i. 39% der Theorie.

d) Ein Gemisch von 14,5 g Diäthyl-chlor-phosphit, 16,8 g Triäthyl-phosphat und 200 mg Zinkchlorid wurde ohne Rühren auf eine Ölbadtemperatur von 135–140° C erwärmt. Nach etwa 60 Minuten war die Reaktion beendet, wobei zum Schluß eine merkliche Zersetzung unter Abscheidung von festen, gelben Produkten eintrat. In der Kältefalle konnten 4,7 g C_2H_5Cl ausgewogen werden, während der Gewichtsverlust des Kolbens 5,2 g betrug (theor. abzusplaltende Menge C_2H_5Cl 5,89 g).

Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und anschließend wie üblich im Hochvakuum destilliert; Siedepunkt des Hauptproduktes 114–117° C/10⁻³ Torr, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4266$. Ausbeute 3,9 g, d. i. 15% der Theorie.

3. Dimethyl-diäthyl-iso-unterphosphorsäure-ester

a) aus Methylphosphonsäure-dimethylester und Diäthyl-chlor-phosphat: 26,0 g Methylphosphonsäure-dimethylester wurden in 150 ml Xylol gelöst und ohne Rühren bei einer Badtemperatur von 95–98° C allmählich mit 36,1 g Diäthyl-chlor-phosphat versetzt. Die Umsetzung war nach etwa 60 Minuten beendet. In der Kältefalle hatten sich 9,7 g CH_3Cl kondensiert (theor. abzusplaltende Menge CH_3Cl 10,42 g).

Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Das Hauptprodukt hatte den Siedepunkt $108-111^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ und den Brechungsindex $n_{\text{D}}^{20} = 1,4237$. Ausbeute $30,2\text{ g}$, d. i. 59% der Theorie.

Analyse:

	C	H	P
Einwaagen	4,370 mg	4,370 mg	29,7 mg (2/5)
Auswaagen	4,63 mg CO_2	2,59 mg H_2O	202,6 mg Molybdat
Gefunden	28,91%	6,63%	24,77%
Berechnet	29,27%	6,55%	25,17%

Molekulargewicht: Einwaage Substanz $0,3987\text{ g}$, Einwaage Benzol $35,4170\text{ g}$, Widerstands-Draht-Differenz 117 mm , Molekulargewicht 241 (theor. 246).

b) aus Äthylphosphonsäure-diäthylester und Dimethyl-chlor-phosphat: In eine Lösung von $23,7\text{ g}$ Äthylphosphonsäure-diäthylester in 150 ml Xylol wurden ohne Rühren bei einer Badtemperatur von $70-80^{\circ}\text{C}$ allmählich $20,6\text{ g}$ Dimethyl-chlor-phosphat eingetropt. Nach einer Umsetzungsdauer von 30 Minuten waren in der Kältefalle $8,3\text{ g}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ kondensiert (theor. abzuspaltende Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $9,01\text{ g}$).

Das Xylol wurde im Wasserstrahlvakuum und der Rückstand anschließend bei 10^{-3} Torr destilliert. Siedepunkt des Hauptproduktes $110-113^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$, Brechungsindex $n_{\text{D}}^{20} = 1,4242$. Ausbeute $18,6\text{ g}$, d. i. 53% der Theorie.

Analyse:

	C	H	P
Einwaagen	4,937 mg	4,937 mg	36,2 mg (2/5)
Auswaagen	5,31 mg CO_2	3,03 mg H_2O	247,0 mg Molybdat
Gefunden	29,35%	6,87%	24,77%
Berechnet	29,27%	6,55%	25,17%

Molekulargewicht: Einwaage Substanz $0,2791\text{ g}$, Einwaage Benzol $35,9670\text{ g}$, Widerstands-Draht-Differenz 80 mm , Molekulargewicht 243 (theor. 246).

4. Aufnahme der RAMAN-Spektren

Zur Aufnahme der Spektren wurde die RAMAN-Anordnung der Firma Hilger mit Registriereinrichtung verwendet. Als Flüssigkeitsfilter zur Isolierung der blauen Hg-Linie 4358 \AA diente gesättigte Natrium-nitrit-lösung. Plattenmaterial Hauff Pancola lichthoffrei. Die Expositionszeiten betragen $1-5\text{ Stunden}$.

Herrn Professor Dr. F. FEHÉR sind wir für förderndes Interesse an dieser Untersuchung zu großem Dank verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung durch eine Sachbeihilfe.

Köln, Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1956.