



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 076 A1

 4(51) C 07 F 9/48
 C 07 F 9/141
 C 07 F 7/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 07 F / 313 710 5

(22) 16.03.88

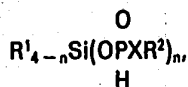
(44) 19.07.89

(71) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4010, DD
 (72) Kellner, Kurt, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Rodewald, Lutz, Dipl.-Chem.; Tzschach, Alfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Kernter, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Phosphorig- und Phosphonigsäuresilylestern

(55) Organosilylphosphite, Organosilylphosphonite, Organochlorsilane, Phosphorigsäurediester, Phosphonigsäureester

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorig- und Phosphonigsäuresilylestern der allgemeinen Formel



die als Zwischenprodukte in Synthesen oder als Verbindungen selbst eingesetzt werden können. Das Verfahren besteht darin, daß Chlorsilane mit mindestens 2 Chloratomen am Silizium mit Diorganophosphiten oder Organophosphoniten in Substanz oder in geeigneten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -20 und 150°C für 0,5 bis 8 Stunden zur Reaktion gebracht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphorig- und Phosphonig-säuresilylestern der allgemeinen Formel I,
worin R^1 für n- oder iso-Alkyl- oder Cycloalkylreste mit 1-8 C-Atomen, Aryl-, substituierte Alkyl- oder Arylreste, Alkoxy- oder Phenoxyreste oder Wasserstoff,
 R^2 für n- oder iso-Alkyl- oder Cycloalkylreste mit 1-8 C-Atomen, Aryl-, substituierte Alkyl- oder Arylreste oder Wasserstoff,
X für Sauerstoff oder direkte Bindung $P-R^2$ und
n für 2, 3 oder 4 stehen,

gekennzeichnet dadurch, daß Chlorsilane mit mindestens 2 Chloratomen am Silizium, wobei die weiteren Substituenten Reste R^1 gemäß der allgemeinen Formel darstellen, mit Diorganophosphiten oder Organophosphoniten in Substanz oder in geeigneten Lösungsmitteln bei -20 bis 150 °C über 0,5 bis 8 Stunden zur Reaktion gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, Nitrile, einfache Kohlenwasserstoffe oder Gemische aus solchen Solventien angewendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß bei Einsatz von 0,2 bis 0,5 Mol Phosphit pro Chloratom des verwendeten Chlorsilans vollständig silylierte Phosphite erhalten werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Phosphorig- und Phosphonigsäuresilylestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorig- und Phosphinigsäuresilylestern, die als Zwischenprodukte in Synthesen eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Chlortrimethylsilan hat sich durch einfache Zugänglichkeit und Handhabbarkeit eine breite Anwendung als Silylierungsreagenz erworben. Bei der schonenden und selektiven Dealkylierung von Estern der Phosphor-, Phosphon- und Phosphonigsäuren muß es infolge mangelnder Reaktivität durch die wesentlich aufwendigeren Brom- und Iodsilane ersetzt werden (A.H. Schmidt, Chem. Ztg. 104 (1980) 253. Deren hohe Reaktivität führt zu einer vollständigen Überführung aller Estergruppierungen am Phosphor in die entsprechenden Triorganosilylester. Zur Erleichterung der Anwendung der Triorganobrom- und iodsilane wird zunehmend die in situ-Erzeugung durch die Kombination Chlortrimethylsilan/NaI bzw. LiI oder NaBr genutzt (T. Mosita u.a. Tetrahedron Lett. 1979, 2523; A.H. Schmidt u.a. Chem. Ztg. 102 (1978), 26, 65). Dies macht jedoch in der Aufarbeitung eine mitunter problematische Abtrennung der Salze nötig. Die Darstellung gemischter Alkylsilylester der phosphorigen Säure ist auf diesem Wege nicht möglich.

Hierzu wird die Umsetzung von Salzen der Phosphorigsäuremonoester mit Trialkylsilylhalogeniden genutzt (Houben-Weyl XII/1). Die Salze sind durch Einwirkung geeigneter Basen auf Dialkylphosphite zugänglich, wobei ihre Isolierung und Reindarstellung aufwendig ist. Die Umsetzung dieser Monoestersalze der phosphorigen Säure zu Silylalkylestern schließt die Abtrennung größerer Salzmengen aus dem Reaktionsgeschehen ein. Dies trifft auch auf die Darstellung von Silylphosphoniten nach gleichem Reaktionsweg zu.

Für gemischte Alkyl-trialkylsilylphosphite besteht mit der Umsetzung von Bis-trialkylsilylphosphiten mit Dialkylphosphiten bei 150 °C ein weiterer Zugang, wobei im Gleichgewicht alle drei Verbindungen vorliegen (Houben-Weyl E1, S. 340, 1982).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen einfachen Zugang zu verschiedenartig substituierten Silylphosphiten und -phosphoniten zu ermöglichen, um diese als Zwischenprodukte in weiteren Synthesen oder als Verbindungen selbst einsetzen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf der Basis einfach zugänglicher Ausgangsverbindungen einen günstigen umweltschonenden und möglichst abproduktarmen Syntheseweg zu Phosphorig- und Phosphonigsäuresilylethern der allgemeinen Formel I, worin

R^1 für n- oder iso-Alkyl- oder Cycloalkylreste mit 1-8 C-Atomen, Aryl-, substituierte Alkyl- oder Arylreste, Alkoxy- oder Phenoxyreste oder Wasserstoff,

R^2 für n- oder iso-Alkyl- oder Cycloalkylreste mit 1-8 C-Atomen, Aryl-, substituierte Alkyl- oder Arylreste oder Wasserstoff

X für Sauerstoff oder direkte Bindung $P-R^2$ und

n für 2, 3 oder 4 stehen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Chlorsilane mit mindestens 2 Chloratomen am Silizium, wobei die weiteren Substituenten Reste R^1 gemäß der allgemeinen Formel darstellen, mit Diorganophosphiten bzw. Organophosphoniten entsprechend Gleichung 1 in Substanz oder in geeigneten Lösungsmitteln umgesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzen, Toluol, Chlorbenzen u.ä., halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid, Ethylenchlorid u.ä., Ether, Ketone, Nitrile, einfache Kohlenwasserstoffe sowie Gemische aus solchen Solventien. Die Reaktion wird zweckmäßig bei -20 bis 150 °C durch-

geführt, wobei die Reaktionszeit 0,5 bis 8 Stunden beträgt. Das während der Reaktion gebildete Alkylchlorid kann getrennt aufgefangan und kondensiert werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels fallen die Substanzen als Öle oder Feststoffe nahezu analysenrein an, wodurch nachfolgende Reinigungsoperationen entfallen. Unter den angewandten Reaktionsprodukten können auch vollständig silylierte Produkte gebildet werden. Bei Anwendung geeigneter Molverhältnisse der Reaktionskomponenten sind auch vollständig silylierte Phosphite gezielt zugänglich.

Die Erfindung soll nachstehend an 7 Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1: Dimethylsilyl-bis(methylphosphit)

11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit und 6,4 g (0,05 Mol) Dimethyldichlorsilan werden in 30 ml Methylenchlorid 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das verbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 10,6 g (86 % d.Th.), Kp.: 152-156 °C (0,06 Pa)

^{31}P -NMR: δ 0,03 ppm (J_{PH} 704 Hz); Analyse: C gef. 19,03 % (ber. 19,35), H gef. 5,38 % (ber. 5,64)

Beispiel 2: Dimethylsilyl-bis(ethylphosphit)

12,9 g (0,1 Mol) Dimethyldichlorsilan und 27,6 g (0,2 Mol) Diethylphosphit werden 4 Stunden auf 70 °C erhitzt. Anschließend Vakuumdestillation des Reaktionsansatzes ergibt Dimethylsilyl-bis(ethylphosphit),

Ausbeute: 19,8 g (72 % d.Th.), Kp.: 115-120 °C (0,01 Pa)

Analyse: C gef. 25,71 % (ber. 26,08), H gef. 6,34 % (ber. 6,52)

Beispiel 3: Methylphenylsilyl-bis(isopropylphosphit)

9,6 g (0,05 Mol) Methylphenyldichlorsilan und 16,6 g (0,1 Mol) Diisopropylphosphit werden in 20 ml Acetonitril 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden aus dem Reaktionsgemisch flüchtige Substanzen unter Vakuum abdestilliert. Es resultieren 14,2 g (78 % d.Th.) eines nicht destillierbaren Öls, welches laut NMR-Analyse 6 % des Bissilylphosphits enthält.

Analyse: C 40,92 % (42,62), H 6,29 % (6,56)

^{31}P -NMR: δ -5,6 ppm (J_{PH} 710 Hz)

Beispiel 4: Dimethoxysilyl-bis(methylphosphit)

11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und langsam mit 8,1 g (0,05 Mol) Dimethoxydichlorsilan versetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird weitere 2 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels resultiert ein Feststoff: Ausbeute: 10,9 g (79 % d.Th.)

Analyse: C 16,82 % (17,14), H 4,67 % (5,0)

$^1\text{H-NMR}$: δ 3,38 (d) POME; δ 3,48 (s) SiOME; (J_{PH} 697 Hz)

Beispiel 5: Methyl-tris(methylphosphit)

Zu 22 g (0,2 Mol) Dimethylphosphit in 50 ml Methylenchlorid werden unter Kühlung 10 g (0,06 Mol) Methyltrichlorsilan gegeben. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Substanzen abdestilliert. Es verbleibt ein zähes Öl, welches geringe Mengen vollständig silylierter Phosphonigsäure enthält.

Ausbeute: 16,2 g (76 % d.Th.)

Analyse: C 13,71 % (14,63), H 4,28 % (4,57)

$^{31}\text{P-NMR}$: δ -1,2 ppm (J_{PH} 691 Hz)

Beispiel 6: Methylphenylsilyl-bis(methylphosphonit)

Zu 17,3 g (0,16 Mol) Methylphosphonigsäureethylester in 30 ml Acetonitril werden 15,3 g (0,08 Mol) Methylphenyldichlorsilan getropft. Die Mischung wird anschließend 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachfolgend werden unter Vakuum Lösungsmittel und leicht flüchtige Anteile entfernt. Es verbleiben 19,7 g (89 % d.Th.) eines zähen Öls.

Analyse: C 38,10 % (38,85), H 5,28 % (5,75)

$^{31}\text{P-NMR}$: δ +19,6 ppm

Beispiel 7: Bis(methylphenylsilylphosphit)

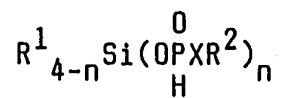
11,0 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit und 19,1 g (0,1 Mol) Methylphenyldichlorsilan werden gemischt und 2 Stunden auf 100 °C erhitzt. Durch Vakuumbehandlung werden flüchtige Substanzen aus dem Reaktionsansatz entfernt. Es verbleibt ein zähes Öl,

Ausbeute: 18,7 g (94 % d.Th.)

Analyse: C 42,73 % (42,0), H 4,58 % (4,50)

$^{31}\text{P-NMR}$: δ -12,58 ppm (J_{PH} 732 Hz)

Allgemeine Formel I



Gleichung 1

