

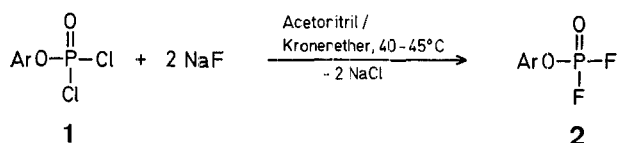
Difluorophosphorsäure-arylester (Arylphosphorodifluoridate) aus Dichlorophosphorsäurearylestern durch Halogen-Austausch mit Natriumfluorid

Franz Effenberger*, Gerd König, Herbert Klenk

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Dichlorophosphorsäure-arylester (**1**, Aryl-phosphorodichloridate) sind durch direkte Umsetzung von Phenolen¹ oder deren Natrium-salzen² mit Phosphorylchlorid gut zugänglich. Von den vergleichbaren Difluorophosphorsäure-arylestern (**2**, Aryl-phosphorodifluoridate) ist nur die Herstellung des Phenylesters (**2d**) durch vierstündiges Erhitzen von Phenyl-phosphorodichloridat mit Natriumfluorid beschrieben, ohne Angabe über die erzielten Ausbeuten³.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Austrittsgruppen-Probleme bei elektrophilen Agentien⁴ interessieren wir uns auch für Elektrophile mit Dihalogenophosphat-Austrittsgruppen⁵. Wir entwickelten daher eine unter milden Bedingungen verlaufende Methode zur Herstellung von Aryl-phosphorodifluoridaten (**2**) aus den Dichloridaten (**1**). Durch Halogen austausch mittels Natriumfluorid lassen sich aus den Aryl-phosphorodichloridaten (**1**) in Acetonitril in Gegenwart von Benzol[1,5]Krone-5⁶ im heterogenen System befriedigende Ausbeuten an den Phosphorodifluoridaten **2** erhalten.



Die besten Ergebnisse wurden mit äquimolaren Mengen Natriumfluorid nach 8–9 h Reaktionsdauer bei 40–45 °C erzielt. Die Zugabe des Natriumfluorids erfolgte dabei in kleinen Portionen über einen längeren Zeitraum, da eine rasche Zugabe zu einer stark exothermen Reaktion führte, die große Ausbeuteverluste ergab, insbesondere bei **2f** und **2g**.

Die verminderten Ausbeuten an **2f** und **2g** bei Umsetzung der Nitroaryl-phosphorodichloridate **1f** und **1g** beruhen auf der überraschenden Spaltung der P–O-Bindung in **2** durch Natriumfluorid unter Bildung von Phosphorylfluorid und Natriumphenolat, das mit noch vorhandenem Dichloridat **1** über die Diaryl-phosphorochloridate **3** zu den Triaryl-phosphaten **4** weiterreagiert.

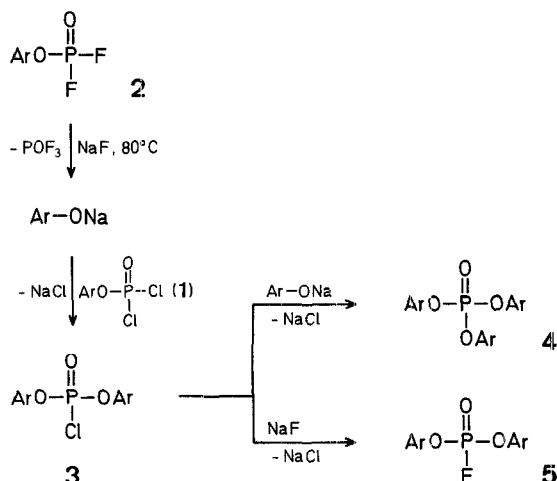
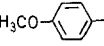
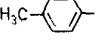
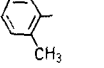
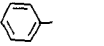
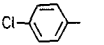
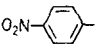
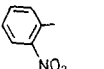
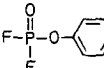
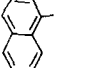


Tabelle. Aryl-phosphorodifluoridate (**2**) aus Aryl-phosphorodichloridaten (**1**) und Natriumfluorid (Mol-Verhältnis 1:2) in Acetonitril/Kronenether bei 40–45 °C (NaF-Zugabe innerhalb 1 h, Reaktionszeit 8–9 h)

2	Ar	Ausbeute [%]	Kp/torr [°C]	Summenformel ^a	I.R. (fl. Kap.) ν [cm ⁻¹] P—O	PO-Aryl	³¹ P-N.M.R. (85% H ₃ PO ₄) δ [ppm] ^b	J_{PF} [Hz]
a		68	103°/10	C ₇ H ₇ F ₂ O ₃ P (208.1)	1360	1190	-26.5	1020
b		70	73–75°/10	C ₇ H ₇ F ₂ O ₂ P (192.1)	1360	1200	-26.9	1030
c		55	68°/10	C ₇ H ₇ F ₂ O ₂ P (192.1)	1360	1175	-25.7	1000
d		61	100°/80	C ₆ H ₅ F ₂ O ₂ P (178.1)	1360	1190	-28.3	1040
e		56	82°/10	C ₆ H ₄ ClF ₂ O ₂ P (212.5)	1365	1205	-26.9	1040
f		21 ^c	72–75°/10 ⁻²	C ₆ H ₄ F ₂ NO ₄ P (223.1)	1360	1215	-27.5	995
g		15 ^d	67–70°/10 ⁻²	C ₆ H ₄ F ₂ NO ₄ P (223.1)	1360	1230	-28.6	1040
h		37 ^e	70–72°/10 ⁻² (F: 36–37°)	C ₆ H ₄ F ₄ O ₄ P ₂ (278.0)	1360	1185	-28.8	1040
i		51	80°/10 ⁻¹	C ₁₀ H ₇ F ₂ O ₂ P (228.1)	1360	1230	-27.1	1040

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.28 ; H, ± 0.28 ; Cl, -0.09 ; N, ± 0.00 ; P, ± 0.26 .

^b Nach IUPAC-Konvention bedeuten negative Vorzeichen Verschiebungen zu höheren Feldstärken bezüglich des Standards.

^c Bei 25 °C, 2 NaF-Zugabe innerhalb 2 h.

^d NaF-Zugabe innerhalb 2 h.

^e Aus 30 mmol **1h** + 120 mmol NaF in Acetonitril (15 ml).

Die P—O-Bindungsspaltung mit Fluorid-Ionen unter Bildung von Phosphorylfluorid (POF₃, das in einer nachgeschalteten Kühlfalle kondensiert werden kann) wird durch Erhöhung der Reaktionstemperatur, durch überschüssiges Natriumfluorid und durch zunehmende Stabilisierung des austretenden Phenolatlions begünstigt.

Während bei 40–45 °C mit 2 mol Natriumfluorid aus dem 4-Methoxy-Derivat **1a** das Phosphorodifluoridat **2a** in guter Ausbeute (68%) erhalten werden konnte mit nur geringen Anteilen an **4a** bzw. **5a** (die ³¹P-N.M.R.-spektroskopisch nachgewiesen wurden), wurden bei der Umsetzung des 4-Nitro-Derivates **1f** unter analogen Bedingungen maximal nur 21% Phosphorodifluoridat **2f** erhalten (Tabelle). Die hierbei bevorzugte Bildung von **4f** bzw. **5f** konnte bei der Umsetzung von **1f** mit überschüssigem Natriumfluorid bei 80 °C nachgewiesen werden, bei der kein **2f** mehr entstand, sondern Tris[4-nitrophenyl]-phosphat (**4f**, 52%). Diese unerwartete Spaltungsreaktion ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß Aryl-phosphorodifluoridate (**2**) bisher praktisch nicht beschrieben wurden.

Daß die Produktbildung in der hier formulierten Weise erfolgt, konnte durch folgende Versuche erhärtet werden: Diaryl-phosphorodifluoridate (**5**) lassen sich unter vergleichbaren Bedingungen aus entsprechenden Chlor-Derivaten **3** herstellen, wie wir am Beispiel der Umsetzung von Bis[4-methoxyphenyl]-phosphorochloridat (**3a**)⁷ zeigen konnten. Umsetzung der Triaryl-phosphate **4** mit Natriumfluorid führte auch unter energischen Bedingungen nicht zur Rückspaltung zu **5** oder **2**. Diaryl-phosphorodifluoridate (**5**) reagieren mit Phenolat unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht zu den Triaryl-phosphaten **4**. Sämtliche Aryl-phosphorodifluoridate **2** wurden in präparativen Mengen hergestellt, mittels Vakuumdestillation gereinigt und durch Mikroanalyse, I.R.- und ³¹P-N.M.R.-Spektren charakteri-

siert. Es handelt sich mit Ausnahme von **2h**, das bei 36–37 °C schmilzt, um leichtbewegliche Flüssigkeiten, die an der Luft rasch hydrolysieren, aber unter Feuchtigkeitsausschluß und bei tiefen Temperaturen (<0 °C) längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können.

Die I.R.-Spektren wurden mit Registrierphotometer 221 und 700E der Firma Perkin-Elmer aufgenommen, die ³¹P-N.M.R.-Spektren mit den Geräten WP 60 (24.3 Hz) und WP 80 (32.3 Hz) der Firma Bruker unter Verwendung von 85%iger wäbr. Phosphorsäure als externem Standard.

Aryl-phosphorodifluoridate (**2**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung des Aryl-phosphorodichloridats **1** (30 mmol) in absolutem Acetonitril (5 ml) und Benzo[15]Krone-5 (1.2 g, 4.5 mmol) gibt man mittels eines Feststoff-Dosiertrichters unter kräftigem Rühren bei 40–45 °C fein pulverisiertes Natriumfluorid (2.52 g, 60 mmol) in kleinen Portionen innerhalb 1 h zu und rührt das Gemisch noch 8 h. Anschließend gibt man absoluten Ether (30 ml) zu, kühlt das Gemisch auf -15 °C und saugt den Niederschlag unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei -15 °C ab. Aus dem Filtrat wird das Solvens abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Bis[4-methoxyphenyl]-phosphorodifluoridat (**5a**):

Wie vorstehend beschrieben, aus Bis[4-methoxyphenyl]-phosphorochloridat (**3a**); 6.56 g, 20.0 mmol) und Natriumfluorid (0.84 g, 20.0 mmol) in Acetonitril (5 ml) + Benzo[15]Krone-5 (15 Mol-%); Ausbeute: 2.3 g (53%); Kp: 155 °C/0.001 torr.

C ₁₄ H ₁₄ FO ₃ P	ber.	C 53.85	H 4.52	P 9.92
(312.2)	gef.	53.60	4.76	10.10

³¹P-N.M.R. (85% wäbr. H₃PO₄^{ox}): $\delta = -20.7$ ppm (d, $J_{PF} = 1005$ Hz).

Tris[4-nitrophenyl]-phosphat (**4f**):

4-Nitrophenyl-phosphorodichloridat (**1f**); 7.68 g, 30.0 mmol). Acetonitril (7 ml), Benzo[15]Krone-5 (1.50 g, 5.6 mmol) und Natriumfluorid (5.04 g, 120.0 mmol) werden zusammengegeben und 12 h auf 80 °C erhitzt. Danach gibt man absolutes Dichlormethan (30 ml) zu, saugt vom Niederschlag ab und läßt das Filtrat bei Raumtemperatur stehen. Die ausgefal-

lenen Kristalle von **4f** werden abfiltriert; Ausbeute: 1.37 g; F: 156 °C (Lit.⁸, F: 156 °C). Nach Zugabe von Diethylether zum Filtrat (15 ml) können weitere 0.8 g **4f** (F: 155–156 °C) abgetrennt werden und nach Einengen der Mutterlauge auf ~3 ml sowie 38 h Stehenlassen bei 0 °C nochmals 0.25 g **4f** (F: 155–156 °C); Gesamtausbeute: 2.42 g **4f** (52%, bezogen auf **1f**).

Wir danken Herrn Professor Fluck und Herrn Dr. Horst Richter für die Aufnahme und Diskussion der ³¹P-N.M.R.-Spektren sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingang: 20. Mai 1980

* Korrespondenz-Adresse.

¹ K. Sasse, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., E. Müller, Ed., Band XII/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964, S. 212.

H. D. Orloff, C. J. Worrel, F. X. Markley, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 727 (1958).

V. V. Katyshkina, M. Y. Kraft, *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 3060 (1956); *C. A.* **51**, 8028 (1957).

² A. F. Turner, H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4651 (1959).

³ G. S. Reddy, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. [b]* **25**, 1199 (1970).

⁴ F. Effenberger, *Angew. Chem.* **92**, 147–168 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 151 (1980).

⁵ F. Effenberger, G. König, H. Klenk, *Angew. Chem.* **90**, 740 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 695 (1978).

⁶ C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967).

⁷ I. I. Kuz'menko, L. B. Rapp, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 158 (1968); *C. A.* **69**, 95863 (1968).

⁸ J. G. Moffat, H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3741 (1957).