

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Kašpárek

Über die Reaktion von Karbonsäureanhydriden mit Phosphoroxosäuren

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 11 (1971), No. 1, 359--366

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119953>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

ÜBER DIE REAKTION VON KARBONSÄUREANHYDRIDEN MIT PHOSPHOROXOSÄUREN

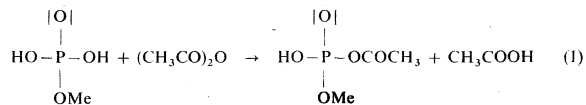
FRANTIŠEK KAŠPÁREK

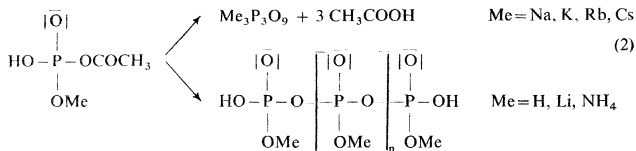
(Eingelangt am 20. März 1970)

Die mit Phosphoroxosäuren verlaufende Reaktion der Karbonsäureanhydride wurde von einer ganzen Autorenreihe untersucht. Dabei wurde die größte Aufmerksamkeit auf die mit Phosphorsäure und ihren Salzen¹⁻⁵ eintretenden Reaktionen von Essigsäureanhydrid gezielt. Diese Reaktionen weisen nämlich einen verhältnismäßig einfachen und zugleich eindeutigen Verlauf auf.

Wie bei der schon erwähnten Phosphorsäure, so auch bei ihren Salzen kommt es unter Kondensation zur Umsetzung mit Essigsäureanhydrid. Als Reaktionszwischenprodukte hat man O-azetylierte Phosphate^{2, 4, 5} identifiziert. Mit Rücksicht auf die ganz mühelose Hydrolyse von P—O—CO Kopplungen zeigt sich die Isolierung solcher O-azetylierten Zwischenprodukte als ein sehr schwieriges Prozeß. Die Zusammensetzung wie auch Struktur dieser O-azetylierten Zwischenprodukte wurden in analytischen Wege und unter Anwendung von IR Spektren bestimmt. Der Aufbau von Kondensationsendprodukten ist einerseits von der Reaktionsdauer, andererseits von der Temperatur, hauptsächlich aber von der Kationensorte abhängig.

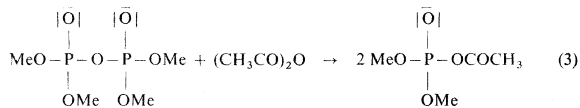
Während man bei einer thermischen Kondensation von Dihydrophosphaten für eine zwischen Kationensorte und Reaktionsprodukten stattfindende Beziehung eine verhältnismäßig einfache Korrelation finden kann (wie z. B. die Größe der Kationenladung, ihr Ionenverhältnis u. s. w.), ist es bis jetzt nicht gelungen worden bei den Essigsäureanhydridkondensationen für eine solche Beziehung irgendeine zufriedenstellende Erklärung zu finden. Während es bei nichtgebundenen H₃PO₄, LiH₂PO₄ sowie NH₄H₂PO₄ unter Bildung von linearen Polyphosphaten zur Kondensation kommt, bieten Na-, K-, Rb- und Cs-Salze überwiegend ein zyklisches Trimetaphosphat dar. Man kann also das Reaktionsschema dieser Dihydrophosphatenkondensation auf folgende Weise darstellen:





Die bei den Kondensationsreaktionen vorkommende Bildung O-azylierter Phosphate kann auf Grund des Studiums einer mit Essigsäureanhydrid verlaufenden Pyrophosphatkondensation indirekt bestätigt werden⁸. Im Falle eines einfachen Kondensationsverlaufs sollten nämlich die Reaktionsprodukte entweder nur ein Tetrametaphosphat oder einige ein gerades n aufweisende Polyphosphate $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (also ein Pyro-, Tetra-, Hexa-, Oktaphosphat u. s. w.) enthalten. Bei der Kondensation sich gebildete Reaktionsprodukte wie auch Zwischenprodukte sind aber mit denen bei der Dehydratation von Dihydrogenphosphaten sich gebildeten identisch. Es muß daher zuerst zur Azylierungsplatung von P-O-P Bindungen unter Bildung von Azetylphosphaten kommen.

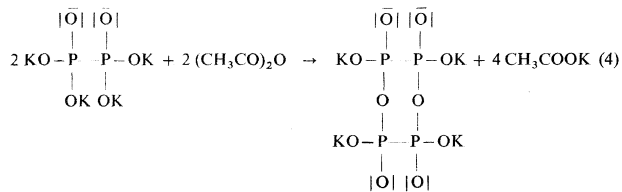
Auf eine ähnliche Weise geht auch die Kondensation bzw. Zyklisierung von Triphosphaten alkalischer Metalle^{9,10} vor sich. Auch in diesem Fall sind Reaktionsprodukte mit Kondensationsprodukten der Dihydrogenphosphate identisch. Solche Reaktion kann wie folgt angedeutet werden:



Im weiteren ist der Reaktionsverlauf mit (1) und (2) identisch.

In der Regel wurden die Kondensationsprodukte analytisch, röntgenographisch und mit Hilfe von Papierchromatographie identifiziert.

Die mit Hypophosphaten verlaufende Reaktion von Essigsäure- sowie Propionsäureanhydrid wurde von BLASER und WORMS untersucht¹¹, denen es gelang, das Kaliumsalz einer bis jetzt unbeschriebenen zyklischen Säure mit der Zusammensetzung $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{10}$ zu isolieren. Das Reaktionsschema kann folgend abgebildet werden:

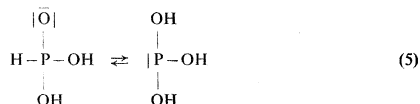


Die neue Säure bzw. ihr Kaliumsalz wurde im analytischen Wege wie auch mit Hilfe der Papierchromatographie identifiziert und charakterisiert. Auch bei dieser Reaktion können als Zwischenprodukte O-azylierte Hypophosphate vorausgesetzt werden.

Einen wesentlich unterschiedlichen Verlauf nimmt eine zwischen Karbonsäureanhydriden und der phosphorigen Säure bzw. ihren Salzen vorkommende Reaktion.

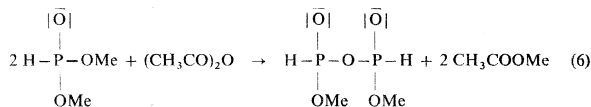
Sämtliche bis jetzt untersuchten Säuren besitzen im Falle der Phosphate ein viermals mit Sauerstoffatomen koordiniertes Phosphoratom und aus diesem Grund kann die Azylierungsreaktion bloß auf dem Sauerstoffatom verlaufen (der nichtoxidative Spaltungsprozeß einer P-P Kopplung ist daher ziemlich schwierig).

Mit Rücksicht auf ihre Struktur ist also die phosphorige Säure folgender tautomeren Umlagerung fähig:

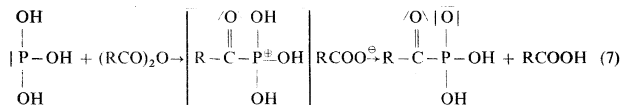


Ein nichtgebundenes auf dem Phosphoratom sich befindliches Elektronenpaar macht es möglich die Azylierungsreaktion sowohl auf diesem Atom durchzuführen. Diese Azylierung kann daher einerseits unter Bildung von O-azyolphosphiten andererseits unter Bildung von P-azyolphosphiten verlaufen.

Dort wo keine tautomere Form mit dreibindigem Phosphor zur Verfügung steht (wie z. B. kristalline Phosphite oder Phosphitlösungen) kommen Kondensationsreaktionen wie auch Pyrophosphitbildung¹¹ folgendermaßen zum Ausdruck:

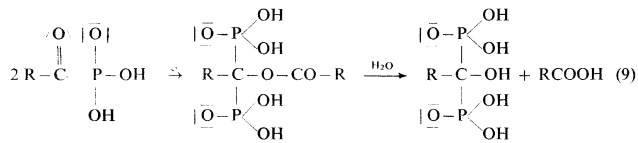
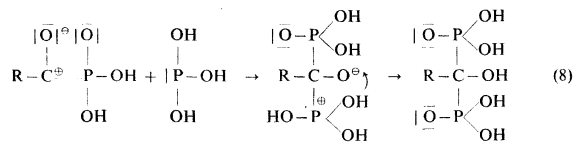


Einen ganz unterschiedlichen Verlauf hat diese Reaktion in Sauerlösungen von H_3PO_3 im Medium der Karbonsäuren¹²⁻¹⁵. Das Reaktionsschema kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:



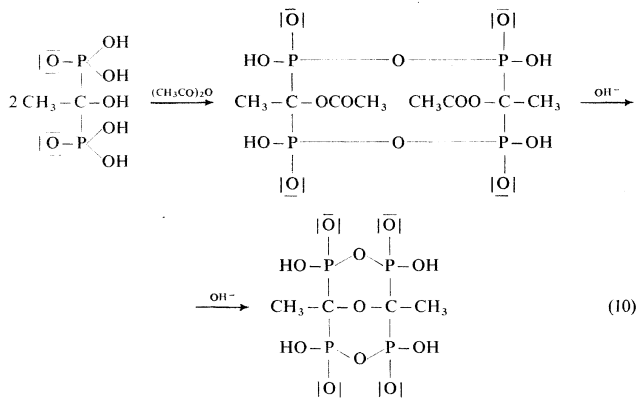
Diese Reaktion stellt eine formale Analogie der bekannten Michaelis-Arbuzov Reaktion dar.

Die naszierenden 1-Oxo-alkan-phosphonsäuren sind aber nicht mehr stabil. Es kommt hier gleich zu den Folgereaktionen, die auf zweierlei Art verlaufen können:



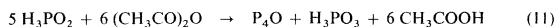
Welches von den beiden Schemen richtig ist, kann man von den bis jetzt bekannten experimentellen Ergebnissen nicht entscheiden. Bei der Azylierung von phosphoriger Säure bilden sich also als Reaktionsendprodukte 1-Hydroxy-alkan-1,1-bisphosphonsäuren, die auch mit einer ganzen Reihe anderer Methoden¹⁶⁻²¹ hergestellt wurden.

Unter Anwendung eines überschüssigen Anhydrids kann es zur Zyklisierung einer 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphonsäure kommen unter Bildung eines bicyklischen Dimers³³, wie folgt:



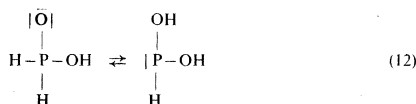
Die gewonnenen Substanzen wurden analytisch, chromatographisch, röntgenographisch und mit Hilfe der IR Spektren charakterisiert.

Die mit der unterphosphorigen Säure bzw. ihren Salzen verlaufende Reaktion von Karbonsäureanhydriden ist ziemlich kompliziert. MICHAELIS mit seinen Mitarbeitern^{23,24} haben Essigsäureanhydridreaktion mit H_3PO_2 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ untersucht. Sie haben festgestellt, dass es gleichzeitig zur Dehydratation and Disproportionation von H_3PO_2 nach der Gleichung



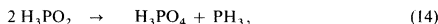
gekommen ist. Andere Reaktionsprodukte haben diese Autoren nicht identifiziert. Bei neuerer Untersuchung dieser Reaktion sind einige neue Erkenntnisse festgestellt worden^{25,26}. Bei der mit festen wasserfreien Hypophosphiten verlaufenden Essigsäureanhydridreaktion kommt es tatsächlich zur Bildung einer sog. Phosphorsuboxids P_4O . Einen ganz anderen Verlauf nimmt aber die Reaktion falls das Essigsäureanhydrid mit Lösungen von Hypophosphiten in wasserfreier Essigsäure reagiert. In der Kälte kommt es keiner Reaktion; unter erhöhter Temperatur ist der Reaktionsverlauf ziemlich kompliziert.

Die unterphosphorige Säure, ähnlich wie eine phosphorige Säure, kann sich in zwei tautomeren Formen vorfinden, und zwar:

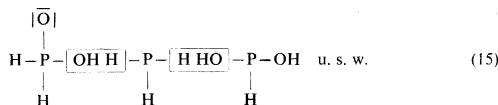


Man hat auch ganz verlässlich bewiesen (Redoxreaktion mit Jod), dass eine tautomere ein nichtgebundenes Elektronenpaar aufweisende Form im wasserfreien Essigsäuremedium vorkommt.

Unter erhöhter Temperatur kommt es zu folgenden Disproportionationsreaktionen:

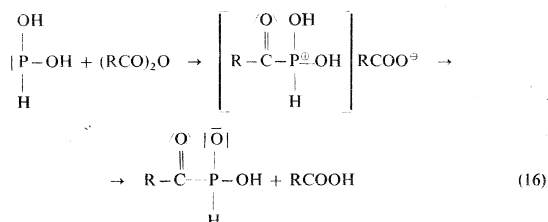


Alle diese Substanzen können in den Reaktionsprodukten chromatographisch bewiesen werden (mit Ausnahme von PH_3 , das entweicht). Die Bildung eines sog. Suboxids P_4O kann man an Hand von Kondensationsreaktionen zwischen den beiden tautomeren Formen von H_3PO_2 , Phosphin und Essigsäureanhydrid



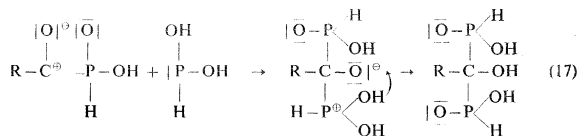
erklären, wann es zur Bildung von P-P Bindungen kommt, ähnlich wie es bei der Phosphinioxidkondensation²⁷ der Fall ist.

Die tautomere Form von H_3PO_2 , die über ein nichtgebundenes Elektronenpaar verfügt, kann aber mit Essigsäureanhydrid auch in folgender Form reagieren:



Zum Unterschied von den 1-Oxo-alkan-phosphonsäuren sind aber 1-Oxo-alkan-phosphinate stabil und man kann sie von dem Reaktionsgemisch isolieren. Man hat einige Salze von 1-Oxo-äthyl-, propyl-, sowie n-butyl-phosphinsäuren zubereitet. Ihre Struktur wurde auf Grund von Analysen, chemischen Eigenschaften wie auch auf Grund der partiellen Interpretation von IR Spektren bestimmt.

1-Oxo-alkan-phosphinate können aber mit einem weiteren Molekül H_3PO_2 unter Bildung von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten²⁸ weiterreagieren:



Diese Substanzen hat man in den Reaktionsprodukten bloß spurenweise gefunden. Man kann sie jedoch sehr bequem im Wege der Reaktion von 1-Oxo-alkan-phosphinaten mit alkalischen Hydroxiden zubereiten. Die Struktur von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten wurde auf Grund der Analysen, sowie von chemischen Eigenschaften und Interpretation der IR Spektren bestimmt.

Man kann also wesentliche Unterschiede im Verhalten der Phosphoroxosäuren gegenüber den Karbonsäureanhydriden finden. Oxosäuren, deren Phosphoratom Koordinationsnummer 4 trägt (H_3PO_4 , H_3PO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) treten in die Reaktion unter Bildung von P-O-P Bindungen ein, die Säuren dagegen, welche einer tautomeren Umlagerung in eine das nichtgebundene Elektronenpaar tragende Form (H_3PO_3 , H_3PO_2) fähig sind, können auch Verbindungen mit P-C Kopplung darbieten.

LITERATUR

- [1] Grunze I., Dostál K., Thilo E.: Z. anorg. allg. Chem. **302**, 221 (1959).
- [2] Grunze I., Thilo E., Grunze H.: Ber. dtsh. chem. Ges. **93**, 2 631 (1960).
- [3] Kašpárek F.: Mh. Chem. **92**, 1 023 (1961).
- [4] Verdier J. M., Dorémieux-Morin Cl., Boullé M. A.: Compt. rend. **259**, 3 773 (1964).
- [5] Boullé M. A., Dorémieux-Morin Cl., Verdier J. M., Lecomte J.: Compt. rend. **259**, 4 565 (1964).
- [6] Koshland D. E.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 2 286 (1952).
- [7] Thilo E., Grunze I.: Z. anorg. allg. Chem. **290**, 209 (1957).
- [8] Kašpárek F.: Mh. Chem. **93**, 822 (1962).
- [9] Thilo E., Grunze I., Grunze H.: Mber. dtsh. Akad. Wiss. **1**, 42 (1959).
- [10] Kašpárek F., Lasovský J.: Acta Univ. Palackianae Olomuc., fac. rer. Natur. **12**, 139 (1963).
- [11] Blaser B., Worms K. H.: Z. anorg. allg. Chem. **311**, 313 (1961).
- [12] Bayer H., Hofmann K. A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1973 (1897).
- [13] Albright & Wilson (Mfg.) Ltd., Belg. Pat. 672 168 (1965).
- [14] Procter & Gamble Co., Holl. Anmeldg. 6 604 221 (1966).
- [15] Kašpárek F.: Mh. Chem. **99**, 2 016 (1968).
- [16] Henkel & Cie. G.m.b.H., Französ. Pat. 1 412 865.
- [17] Procter & Gamble Co., Holl. Anmeldg. 6 604 176 (1966).
- [18] Procter & Gamble Co., Holl. Anmeldg. 6 604 219 (1966).
- [19] Procter & Gamble Co., Holl. Anmeldg. 6 606 548 (1967).
- [20] Procter & Gamble Co., U.S. 3 366. 675 (1968).
- [21] Kabačnik M. I., Lastovskij R. P., Medved T. Ja., Medyucev V. V., Kolpakova I. D., Djatlova N. M.: Dokl. AN SSSR, otd. chim. nauk **177**, 582 (1967).
- [22] Quimby O. T., Prentice J. B.: (Procter & Gamble Co.), U.S. 3,400.151 (1969).
- [23] Michaelis A., Pitsch M.: Ann. Chem. **310**, 45 (1900).
- [24] Michaelis A., von Arend K.: Ann. Chem. **314**, 259 (1901).
- [25] Kašpárek F.: Mh. Chem. **94**, 809 (1963).
- [26] Kašpárek F.: Z. anorg. allg. Chem. **362**, 205 (1968).
- [27] Wiberg E., Müller-Schiedemayer G.: Z. anorg. allg. Chem. **308**, 352 (1961).
- [28] Kašpárek F.: Mh. Chem. **100**, 2 013 (1969).

Shrnutí

REAKCE ANHYDRIDŮ KARBONOVÝCH KYSELIN S OXOKYSELINAMI FOSFORU

FRANTIŠEK KAŠPÁREK

Práce podává přehled o reakcích oxokyselin fosforu s anhydridy karbonových kyselin. Oxokyseliny s koordinačním číslem fosforu 4 (H_3PO_4 , $H_4P_2O_6$, H_3PO_3) reagují za vzniku vazeb P—O—P, oxokyseliny schopné tautomerního přesmyku na formu s volným elektronovým párem (H_3PO_3 , H_3PO_2) poskytují též sloučeniny s vazbami P—C.

Резюме

РЕАКЦИЯ АНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
С ОКСОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

ФРАНТИШЕК КАШПАРЕК

В работе приводится обзор реакций оксокислот фосфора с ангидридами карбоновых кислот. Оксокислоты с координационным номером фосфора 4 (H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, H_3PO_3) входят в реакцию, образуя связи P—O—P, оксокислоты, способные на таутомерное превращение в форму с свободной парой электронов (H_3PO_3 , H_3PO_2), дают также соединения со связями P—C.