

21/386

Kabačnik, M. I.

UNTERSUCHUNGEN IM BEREICH DER ORGANISCHEN PHOSPHORVERBINDUNGEN.
V. /1/ VINYLPHOSPHONSÄUREESTER

Deutsche Vollübersetzung aus:

Izvestija. Akademija nauk SSSR. Otdelenie chimičeskich nauk. Moskva,
1947, Nr 2, S. 233 - 234.

Russ.: ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. V. [1]
ЭФИРЫ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Issledovanie v oblasti fosfororganičeskich soedinenij. V. Éfiry
vinilfosfinovoj kisloty.

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ (17.6 g.) was added to 4.9 g. KOH in EtOH; heat was generated and KCl pptn. began; after heating 1 hr. on a steam bath the mixt. was filtered to give, after 2 distns., 6.1 g. pure $\text{CH}_2\text{:CHPO}(\text{OEt})_2$, b_3 68-70°, d_4^{20} 1.0526, n_D^{20} 1.4300. This (2.6 g.) treated with 2.6 g. Br in 15 cc. CHCl_3 , allowed to stand overnight, and distd., gave 2.1 g. $\text{BrCH}_2\text{CHBrPO}(\text{OEt})_2$, b_4 129-31.5°, d_4^{20} 1.6634, d_4^{20} 1.6596, n_D^{20} 1.4939. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (27 g.) with 6 g. KOH as above gave $\text{CH}_2\text{:CHPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, b_4 137-9°, d_4^{20} 1.3212, d_4^{20} 1.3182, n_D^{20} 1.4772. The vinyl compds. on heating with 2-3% Bz_2O_2 polymerize to viscous resinous products.
G. M. Kosolapoff

Die vorliegende Kurzmitteilung in dieser Serie befaßt sich mit der Darstellung der Vinylphosphonsäureester.

Die ungesättigten Phosphonsäuren sind hinreichend untersucht. Viele Vertreter dieser Verbindungsklasse werden von K. Harnist /2/ und F. Bulle /3/, von E. Bergmann und A. Bondi /4/ durch Reaktion von Phosphor-pentachlorid mit asymmetrischen Ethylen- und Acetylen-Homologen, hauptsächlich den aromatischen, dargestellt. Von den einfachen ungesättigten aliphatischen Säuren wurde der Dimethylester der β -Dimethylvinylphosphonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ hergestellt.

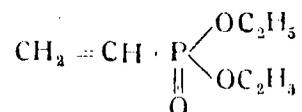
Einige andere aromatische ungesättigte Phosphonsäuren wiederum wurden von J.B. Conant und Coyne /5/ durch Einwirkung von Phosphor-trichlorid auf gesättigte und ungesättigte Aldehyde und Ketone in Essigsäurelösung oder Essigsäureanhydrid und durch darauffolgende Hydrolyse synthetisiert. Unter Heranziehung der beiden genannten Methoden waren die einfachsten ungesättigten Phosphon-Fettsäuren jedoch nicht dargestellt worden, insbesondere nicht das erste Glied der homologen Reihe: die Vinylphosphonsäure. Allylphosphonsäure $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{PO}(\text{OH})_2$ wurde von L.N. Parfent'ev und N.Ch. Safiev /6/ aus γ -Brompropylphosphonsäure durch Abspaltung von Chlorwasserstoff dargestellt, allerdings nur in Form eines unreinen Kaliumsalzes.

In all den von Harnist, Bulle, Bergmann und Bondi beschriebenen Fällen der PCl_5 -Anlagerung an die ungesättigten Verbindungen bildet sich im ersten Moment offensichtlich ein Derivat der β -substituierten β -Chlorethylphosphonsäure, das danach spontan HCl abspaltet und sich in ein Derivat der substituierten Vinylphosphonsäure umwandelt.

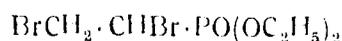
Deshalb sollte man eigentlich erwarten, daß die Ester der nichtsubstituierten β -Chlorethylphosphonsäure leicht HCl abspalten müssen und dabei Ester der einfachsten ungesättigten Phosphonsäure ergeben: Vinylphosphonsäure $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$.

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Bei Einwirkung der berechneten Menge an KOH in Ethanol auf die β -Chlorethylphosphonsäureester fällt bereits im Kaltzustand ein Kaliumchlorid-Niederschlag aus und es bildet

sich der entsprechende Vinylphosphonsäureester. Somit bildete sich aus dem Ethylester der β -Chlorethylphosphonsäure Vinylphosphonsäurediethylester

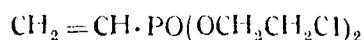


Dieser Ester stellt eine Flüssigkeit dar, die bei $68 - 70^\circ$ bei 3 mm siedet, spezifische Dichte d_4^{20} : 1,0526, Brechungsindex n_D^{20} : 1,4300 (MR = 40,27; berechnet ist MR = 40,34). Bei Einwirkung von Bromchloroformlösung lagert der Ester zwei Bromatome unter Bildung von β -Dibromethylphosphonsäureester an:



eine schwere Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $129 - 131,5^\circ$ bei 4 mm, d_4^{20} : 1,6596; n_D^{20} : 1,4939; MR = 56,84 (berechnet ist MR = 56,33).

Die Reaktion der alkoholischen Lauge mit dem β -Dichlorethylester der -Chlorethylphosphonsäure bildet den entsprechenden Vinylphosphonsäureester



Dieser Ester siedet mit geringfügiger Zersetzung bei $135 - 139^\circ\text{C}$ bei 4 mm und besitzt folgende physikalische Konstanten: d_4^{20} : 1,3182; n_D^{20} : 1,4772; MR = 49,97 (berechnet ist MR = 50,07).

Experimente

Vinylphosphonsäure-Ethylester $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

17,6 g des Diethylesters der β -Chlorethylphosphonsäure wurden zu 4,9 g KOH in Alkohol gegeben. Die Lösung erwärmte sich sofort und es fiel ein Kaliumchlorid-Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h lang im Wasserbad erwärmt, danach wurde der Niederschlag abfiltriert, vom Filtrat der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Man erhielt folgende Fraktionen:

I bei 3 mm	$70 - 75^\circ$	8,6 g
II bei 3 mm	$75 - 96^\circ$	2 - 3 Tropfen
III bei 3 mm	$96 - 105^\circ$	2,7 g

Die Fraktion III enthielt den unveränderten ursprünglichen Ester, die Fraktion I hingegen ergab bei wiederholtem Fraktionieren:

I bei 3 mm	bis 68°	2 Tropfen
II bei 3 mm	68 - 70°	6,1 g
III bei 3 mm	70 - 73°	0,6 g

Die zweite Fraktion ist bereits reiner Vinylphosphonsäurediethylester

$$d_4^{20} = 1,0526 \quad n_D^{20} = 1,4300$$

MR = 40,27; (berechnet ist MR = 40,34)

7,61 mg Sub.; 12,35 mg CO₂; 5,68 mg H₂O

6,45 mg Sub.; 10,44 mg CO₂; 4,83 mg H₂O

Ermittelt %: C 44,26; 44,14; H 8,35; 8,38

C₆H₁₃O₂P. Errechnet %: C 43,88; H 7,98

β -Dibromethylphosphonsäurediethylester $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

2,6 g Vinylphosphonsäurediethylester wurden mit 2,6 g Brom und 15 ml Chloroform vermischt. Die sich bildende bromgefärbte Lösung wurde bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach 24 h wurden das Lösungsmittel und das nicht umgesetzte Brom abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Beim Fraktionieren fiel eine Substanz aus, die bei 4 mm und 129 - 131,5° siedete (Gesamtmenge 2,1 g). Das in Dampfform farblose Destillat färbte sich in Flüssigkeit hellgelb. Es ist eine schwere,

viskose Flüssigkeit: d_{20}^{20} : 1,6634; d_4^{20} : 1,6596; n_D^{20} : 1,4939

0,1724 g Sub.; 0,0614 g Mg₂P₂O₇

0,1035 g Sub.; 0,0368 g Mg₂P₂O₇

Ermittelt %: P 9,92; 9,90

C₆H₁₃O₃PBr₂. Errechnet %: P 9,58

Die Molekülrefraktion ist MR = 56,84, berechnet wurde MR = 56,33.

Vinylphosphonsäure- $\beta\beta'$ -Dichlorethylester $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Ähnlich dem Ethylester wurde er aus 27 g des β -Dichlorethylester der β -Chlorethylphosphonsäure und 6 g KOH erzeugt. Es bildete sich eine Fraktion von zuerst 135 - 139° bei 4 mm, nach wiederholtem Fraktionieren 137 - 139° bei 4 mm (Fraktionierungen mit geringem Zerfall); d_{20}^{20} : 1,3212; d_4^{20} : 1,3182; n_D^{20} : 1,4772. Molekülrefraktion: MR = 49,97; berechnet wurde MR = 50,07.

(Die Analyse dieser Substanz ging leider verloren.)

Bei Erwärmung der Vinylphosphonsäureester mit 2 - 3 % Benzoylperoxid kommt es durch Polymerisation zur Bildung von durchsichtigen viskosen Harzen.

Institut für
Organische Chemie
d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR

Redaktionseingang:
29.12.1945

Literatur

1. IV Сообщение—М. И. Кабачник и П. А. Российская, Известия АН, ОХН, 1. (1947).
Kabačnik, M. I., Rossijskaja, P. A., Novikova, N. N.: Issledovanija v oblasti fosfororganičeskich soedinenij. IV. Nekotory proizvodnye - chlorëtilfosfinovoj kisloty.
In: Izvestija. Akademija nauk SSSR. Otdelenie chimičeskich nauk. Moskva, 1947, Nr 1, S. 97 - 100.
/Phosphoorganic compounds. IV. Derivates of 2-chloroethanephosphonic acid; russ./
2. Harnist, K.
Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylenkörper.
Dissertation, Straßburg, 1910.
3. Bulle, F.
Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Inden.
Dissertation, Straßburg, 1911/1912.
4. Bergmann, Ernst, Bondi, Alfred: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids. (1. - 2. Mitteilung).
In: Bericht der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Weinheim, Bergstr., 63 (1930), S. 1158 - 1173; 64 (1931), S. 1455 - 1480.
Bergmann, Ernst, Bondi, Alfred: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids, 3. Mitteilung: Einwirkung auf Acetylen-Derivate.
In: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Weinheim, Bergstr., 66 (1933), S. 278 - 286.
Bergmann, Ernst, Bondi, Alfred: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids, 4. Mitteilung: Weitere Versuche über die Einwirkung auf Äthylene.
In: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Weinheim, Bergstr., 66 (1933), S. 286 - 291.
5. Conant, James B., Coyne, Bernard B.: Addition reactions of the phosphorous halides. V. The formation of an unsaturated phosphonic acid.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 44 (1922), S. 2530 - 2536.

6. М. И. Парфентьев, М. Х. Шафиев, Труды Узбекск. Г. У.; Сборн. работ по химии 15, 87 (1939).

Parfent'ev, L.N., Safiev, M.Ch. -

In: Trudy. Uzbekskij gosudarstvennyj universitet. Sbornik rabot po chimii. Taškent, 15 (1939), S. 87 - 94.

/3-Bromopropylphosphinous acid and its derivatives; russ./

Stuttgart, den 8. Februar 1989

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer