

117/368

Arbuzov, A.E., Razumov, A.I.

EINIGE ESTER DER ALLYLPHOSPHONSÄURE

Deutsche Vollübersetzung aus:

Izvestija. Akademija nauk SSSR. Otdelenie chimičeskich nauk.
Moskva, 1951, Nr 6, S. 714 - 716.

Russ.: **О НЕКОТОРЫХ ЭФИРАХ АЛЛИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ**
O nekotorych éfirach allilfosfinovoj kisloty

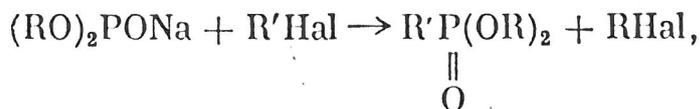
Heating 30 g. $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (I) with 65 g. $(\text{EtO})_3\text{P}$ in sealed tubes 4 hrs. to 150° gave a mixt. of $\text{EtPO}(\text{OEt})_2$ and $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, b_{14} $83-100^\circ$. Similarly 13 g. $(\text{EtO})_3\text{P}$ and 60 g. I gave 53% $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$. Heating 65 g. $(\text{EtO})_3\text{P}$ with 47.5 g. $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{Br}$ (II) 4 hrs. to $70-80^\circ$ in a sealed tube gave an unstated amt. of $\text{EtPO}(\text{OEt})_2$ and 70% $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, b_{11} $96.5-7.0^\circ$, d_4^{20} 1.0556, d_4^{17} 1.0362, n_D^{17} 1.4295. Heating 35 g. $(\text{MeO})_3\text{P}$ with 66-8 g. II 3 hrs. to $60-5^\circ$ in a sealed tube gave 40 g. unreacted bromide, 5 g. $\text{MePO}(\text{OMe})_2$, and 10 g. (25%) $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OMe})_2$. Refluxing 35 g. $(\text{MeO})_3\text{P}$ with 100 g. II 5 hrs. at $76-8^\circ$ gave 21 g. MeBr , 55 g. unreacted bromide, and 32 g. $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OMe})_2$ (76%), b_{13} $90-2^\circ$, d_4^{20} 1.1378, d_4^{20} 1.1160, n_D^{20} 1.4320. Treatment of 44 g. $(\text{MeO})_2\text{POH}$ and 9.2 g. Na in 175 ml. dry MeOH with 48.4 g. II, followed by heating, gave only 10-12 g. NaBr, as well as 10 g. distillable product, contg. some 3 g. $\text{MePO}(\text{OMe})_2$ and 3 g. $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OMe})_2$; much undistillable residue remained. Heating 59 g. $(\text{iso-PrO})_3\text{P}$ with 50 g. II in a sealed tube 4 hrs. at 150° gave 38 g. (65%) $\text{CH}_2:-\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OCHMe}_2)_2$, b_{35} $64-5^\circ$ (?), d_4^{20} 0.9985, $d_4^{17.5}$ 0.9828, $n_D^{18.5}$ 1.4277. G. M. Kosolapoff

Obwohl die Zahl der gewonnenen und untersuchten organischen Phosphorverbindungen groß ist, fällt doch auf, daß aus dieser Menge die Verbindungen mit ungesättigten Gruppen äußerst minimal und unsystematisch erforscht wurden, auch wenn gerade die Untersuchung der ungesättigten organischen Derivate der Phosphorverbindungen von großem Interesse sind. Aus diesen Arbeiten sind die Untersuchungen von Conant /1/, Bergmann /2/, Safiev /3/, Parfent'ev /4/, Toy und Brown /5/ u.a. zu nennen. Den untersuchten Fragen kommt die Arbeit von Parfent'ev am nächsten. Dieser hatte im Jahre 1925 Ethylester der Allylphosphonsäure erzeugt.

Mit dieser Arbeit ergänzen wir in einigem das Material über ähnliche Verbindungen und untersuchen die Frage nach der Auswahl der besten Bedingungen für die Synthese niedriger Allylphosphonsäureester. Bekanntlich wurde bereits in den Jahren 1910 - 1913 von A.E. Arbuzov eine Synthesemethode für Alkylphosphonsäuren des Typs $R \cdot P(OR)_2$ durch Isomerisierung von



Estern der Phosphorigsäure entwickelt. Gewöhnlich wurde diese Reaktion in verlöteten Reagenzgläsern unter Erwärmung durchgeführt. Weitere zahlreiche Arbeiten, die in unserem Labor ausgeführt und seinerzeit veröffentlicht wurden, zeigten, daß ähnliche Isomerisierungsvorgänge in vielen Fällen einfach und schnell vonstatten gehen /6/, sodaß man in einigen Fällen durchaus ohne verlötete Reagenzgläser auskommt. Dieser Prozeß läßt sich im Kolben mit einem Rückflußkühler ausführen. Diese Methode wurde durch Kosolapov /7/ etwas modernisiert. Dadurch konnte er sowohl die Geschwindigkeit als auch die Vollständigkeit des durchgeführten Prozesses miteinbeziehen. Andererseits ist aus einigen Arbeiten unseres Labors und auch aus denen von Nylan /8/ bekannt, daß man die Alkylphosphonsäureester auch über die Salze des Phosphorigsäuredialkylesters gewinnen kann nach der Gleichung:



wobei wir in einigen Fällen die Vorzüge von Alkylsulfaten gegenüber Alkylhalogeniden in Anwendung auf ähnliche Reaktionen aufzeigen konnten. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Synthese von Alkylphosphonsäuredialkylester gibt Kosolapov /9/ eindeutig der zweiten Methode den Vorzug. Nach der zweiten Methode werden die Alkylphosphonsäuredialkylester aus den Salzen des Phosphorigsäuredialkylesters hergestellt. Uns erscheint diese Schlußfolgerung nicht zwingend, da die Methode in einigen Fällen nicht zu den gewünschten Verbindungen führt und bei den Ergebnissen teilweise sogar hinter der ersten Methode zurückbleibt. Dies läßt sich zum einen aus der vorliegenden Arbeit, aus einigen unserer früheren Veröffentlichungen

/10/ und aus den Untersuchungen von Nylén /8/ feststellen. Mehr darüber werden wir desweiteren in allernächster Zeit veröffentlichen.

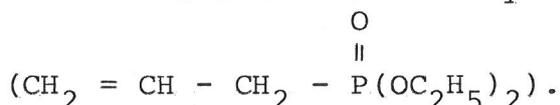
EXPERIMENTELLER TEIL

1. Diethylester der Allylphosphonsäure

Synthese mit Allylchlorid

1. Versuch. Man nimmt äquimolekulare Mengen an Allylchlorid (30 g) und Triethylphosphit (65 g). Das Gemisch wird in drei Röhrchen eingebracht, abgeschmolzen und 4 Std. auf 150°C erhitzt. Beim Öffnen der Röhrchen war das Produkt verbrannt. Die Siedetemperatur des Produkts beträgt bei 14 mm 83 - 100°C. Das Produkt bildet ein Gemisch aus dem gewünschten Ester und dem Diethylester der Ethylphosphonsäure ($C_2H_5 - P(OC_2H_5)_2$).

2. Versuch. Man nimmt 13 g Triethylphosphit und 60 g Allylchlorid und erwärmt unter den gleichen Bedingungen. Ausbeute: 53 % der Theorie des Diethylesters der Allylphosphonsäure



Versuche mit Allylbromid

3. Versuch. Man nimmt äquimolare Mengen an Triethylphosphit (65 g) und Allylbromid (47,5 g). Dieses Gemisch wird in abgeschmolzenen Röhrchen 4 Std. auf 70 - 80°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren von Ethylbromid wird das Produkt im Vakuum traktioniert. Die erste Fraktion war in geringer Menge Diethylester der Ethylphosphonsäure, die Fraktion mit dem höchsten Brechungsindex (Siedepunkt 96,5 - 97°C bei 11 mm) war der gesuchte Ester. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie. Die Analyse bestätigte die Reinheit der Verbindung, die Konstanten stimmen mit den Angaben von L.N. Parfent'ev überein; d_0^0 1,0556; d_0^{17} 1,0362; n_D^{17} 1,4295.

Gefunden %: P 17,25; 17,58
Ermittelt %: P 17,41

2. Allylphosphonsäuredimethylester

1. Versuch. Man nimmt 35 g Trimethylphosphit und die doppelte Menge an Allylbromid (66 - 68 g). Dieses Gemisch wird in verlöteten Rohren 3 Std. bei einer Temperatur von 60 - 65°C erhitzt. Nach Abdestillieren von 40 g Allylbromid und 5 g Methylphosphonsäuredimethylester erhält man 10 g reinen Allylphosphonsäuredimethylester. (Ausbeute: 25 % der Theorie).

2. Versuch. Man nimmt 35 g Trimethylphosphit und 100 g Allylbromid. Die Mischung wird im Kolben unter Rückfluß erhitzt. Der Rückflußkühler ist mit dem Kolben durch einen Destilliervorstoß verbunden. Das andere Ende der Kühlvorrichtung ist mit einer Vorlage für Methylbromid verbunden. Die Vorlage wurde mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Die Mischung wird 5 Std. lang bei 76 - 78°C erhitzt. Zur exakten Temperaturmessung wurde ein Innenthermometer verwendet. Nach Erhöhung auf Temperaturen zwischen 90 - 95°C wurden insgesamt 21 g Methylbromid gesammelt (entspricht fast der Theorie). Nach dem Abdestillieren des Überschusses an Allylbromid (55 g) wurde das Produkt im Vakuum traktiert. Bei 13 mm und einem Siedepunkt von 90 - 92°C wurden 32 g des Produkts (76 % der Theorie) gewonnen:
 d_4^{20} 1,1378; d_4^{20} 1,1160; n_D^{20} 1,4320.

Gefunden %: P 20, 36
Ermittelt %: P 20, 66

Synthese über das Salz des Phosphorigsäuredimethylesters

3. Versuch. Man nimmt 44,0 g Phosphorigsäuredimethylester, 9,2 g Natrium, 48,4 g Allylbromid. Als Lösungsmittel wird absoluter Dimethylether (175 ml) genommen. Wenn das gesamte Allylbromid zugegeben ist, wird die Mischung erhitzt. Es bildete sich weniger Natriumbromid als berechnet (10 - 12 g).

Der Rückstand bestand aus einer zähen Masse, die sich beim Destillieren zersetzt. Es wurden 10 einer flüssigen Fraktion gewonnen, die bei weiterer Destillation in den Dimethylester der Methylphosphonsäure (ca. 3 g) und den Dimethylester der Allylphosphonsäure aufgetrennt werden können.

3. Diisopropylester der Allylphosphonsäure

Man nimmt 59 g Triisopropylphosphit und 50 g Allylbromid (50 %-iger Überschuß). Dieses Gemisch wird in einem Röhrchen 4 Std. lang bei einer Temperatur von 150°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren von Allylbromid und Isopropylbromid wurde die Flüssigkeit 3 mal fraktioniert, wobei beim letzten Mal ein bestimmtes Rücklaufverhältnis mit einer Widmer-Kolonnen eingestellt wurde. Vom gesuchten Ester fand man bei 35 mm und einer Siedetemperatur von $64 - 65^{\circ}\text{C}$ 38 g (65 % der Theorie) vor;
 d_0^0 0,9985; d_0^{17} 0,9828; $n_D^{18,5}$ 1,4277.

Gefunden %: P 15,37; 15,4

Ermittelt %: P 15,05

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Dimethyl- und Diisopropylester der Alkylphosphonsäure wurden erneut dargestellt.
2. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute des Dimethylesters erhöht werden.
3. Die Darstellung der Alkylphosphonsäuren ausgehend von dem Phosphorigsäuredialkylester bringt gegenüber der Darstellung ausgehend von den Trialkylphosphiten (Arbuzov-Reaktion) keine Vorteile. In einigen Fällen sogar führt die erstgenannte Methode nicht zum Ziel.

Laboratorium für organische Chemie des
Kazaner Instituts für
Chemische Verfahrenstechnik

Redaktionseingang:
3.4.1950

LITERATUR

1. Conant, James B., Coyne, Bernhard B.: Addition reactions of the phosphones halides. 5. The formation of an unsaturated phosphonic acid.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 44 (1922), S. 2530 - 2536.
2. Bergmann, E., Bondi, A.: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids. 3. Mitteilung: Einwirkung auf Acetylen-Derivate.
In: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Weinheim/Bergstr., 66 (1933), S. 278 - 286.
3. М. Х. Шафиев, Диссертация ЛГУ, 1940.
Šafiev, M.Ch. -
Dissertacija. Leningradskij gos. universitet.
Leningrad, 1940.
/Dissertation; russ. - nicht zu ermitteln/
4. Л. Н. Парфентьев, Ученые записки КГУ, кн. 1, 52 (1925).
Parfent'ev, L.N. -
In: Učenyje zapiski. Kievskij gosudarstvennyj universitet.
Kiev, 1 (1925), S. 52.
/russ. - nicht zu ermitteln/
5. Toy, A.D.F., Brown, L.V.: Allylester of phosphonic acids.
In: Industrial and engineering chemistry. Washington, D.C., 40 (1948), S. 2276 - 2279.
Ford-Moore, A.H., Williams, J. Howarth: Reaction between trialkyl phosphites and alkylhalides.
In: Journal of the Chemical Society. London, 1947, S. 1465 - 1467.
6. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН 2, 167 (1945).
Arbuzov, A.E., Razumov, A.I.: O nekotorych éfirach fenilfosfinistoj i fosfinovyh kislot.
In: Izvestija. Akademija nauk SSSR. Otdelenie chimičeskich nauk. Moskva, 1945, Nr 2, S. 167 - 169.
(Certain esters of phenylphosphonous and phosphonic acids; russ.)
7. Kosolapoff, Gennady M.: Isomerization of tri-alkyl phosphites.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 66 (1944), S. 109 - 111.
8. Nylen, Paul
Studien über organische Phosphorverbindungen. (Thesis).
Uppsala: Almqvist u. Wiksells, 1930.
9. Kosolapoff, Gennady M.: Izomerization of alkylphosphites. 3. Synthesis of n-alkylphosphonic acids.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 67 (1945), S. 1180 - 1182.

10. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов, ЖОХ 4, 834 (1934); Труды КХТИ, № 8
45 (1940).

Arbuzov, A.E., Razumov, A.I. -

In: Žurnal obščej chimii. Moskva, 4 (1934), S. 834 - 841.

Engl.: Tautomeric conversions of some phosphoorganic compounds.

In: Journal of general chemistry of the USSR. New York, 4 (1934), S. 834 - 841.

Arbuzov, A.E., Valitova, F.G. -

In: Trudy. Kazanskij chimiko-technologičeskij institut. Kazan', 8 (1940), S. 12 - 15.

(Preparation of pyrocatechol phosphorous monochloride; russ.)

11. P. N y l e n, Ibid.

Stuttgart, den 17. November 1989

übersetzt von

Andrea Ulrich-v.Oertzen

(Andrea Ulrich-v.Oertzen)

Dipl.-Übersetzerin

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer