

Miltiadis Ioannu Iliopoulos¹⁾

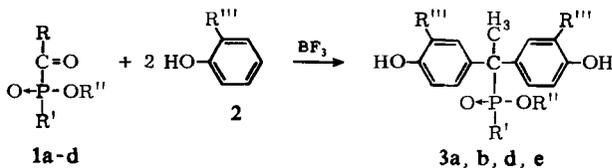
Notiz über [1.1-Bis-(*p*-hydroxy-phenyl)-alkyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäureester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 28. Januar 1966)

Die Umsetzung von 1-Oxo-alkan-1-phosphonsäure-diestern mit Phenolen in Gegenwart einer Lewis-Säure, insbesondere Bortrifluorid, hatte zu 1.1-Bis-[*p*-hydroxy-phenyl]-alkan-1-phosphonsäure-diestern geführt²⁾, die infolge ihrer bifunktionellen Struktur als Ausgangsverbindungen zur Synthese von feuerfesten Homo- bzw. Mischpolykondensaten verwendet werden können.

Nun fanden wir, daß [1-Oxo-alkyl]-aryl-phosphinsäureester (1a–b) bzw. [1-Oxo-alkyl]-alkyl-phosphinsäureester (1d) mit überschüssigen Phenolen (2) in Gegenwart von Bortrifluorid in guten Ausbeuten zu [1.1-Bis-(*p*-hydroxy-phenyl)-alkyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäureestern (3) kondensieren. 1c ließ sich nicht mit dem Phenol kondensieren, da das Bortrifluorid unter unseren Reaktionsbedingungen bevorzugt die Polymerisation des ungesättigten Phosphinsäureesters katalysiert.



	R	R'	R''
1a	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
b	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
c	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
d	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉

	R'	R''	R'''
3a	C ₆ H ₅	CH ₃	H
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H
d	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H
e	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl

Man gelangt zu den gleichen Produkten, wenn man das Bortrifluorid-Addukt des entsprechenden Phenols 2³⁾ mit den Phosphinsäureestern 1 oder das Bortrifluorid-Addukt des entsprechenden Phosphinsäureesters 1 mit dem Phenol 2 umsetzt. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen darf die Reaktionstemperatur 50° nicht überschreiten.

Bei der Kondensation entstehen zunächst hochviskose Produkte, die nicht näher untersucht wurden. Wir nehmen jedoch an, daß es sich um Gemische von Bortrifluorid-Addukten des überschüssigen Phenols³⁾ sowie des gebildeten Phosphinsäureesters 3^{3,4)} handelt.

Zur Aufarbeitung wird mit Eisessig verdünnt und die entstehende Lösung in Wasser gegeben, wobei das jeweilige Endprodukt nach ca. 24 Stdn. kristallin ausfällt und aus Äthylacetat/tiefsiedendem Petroläther umkristallisiert wird.

¹⁾ Dozentenspendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung 1961–1965.

²⁾ M. I. Iliopoulos und H. Wieder, *Angew. Chem.* **77**, 618 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 592 (1965).

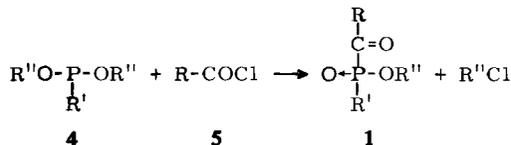
³⁾ F. J. Sowa, H. D. Hinton und J. A. Nieuwland, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3402 (1933).

⁴⁾ V. Gutmann und E. Wychera, *Mh. Chem.* **96**, 828 (1965).

Die neuen, stabilen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Ausgangsester **1** wurden erstmals von *Pudovik, Nikitina* und *Krupnov*⁵⁾ beschrieben als Zwischenprodukte bei der Darstellung von [α -Acetoxy-vinyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäure-alkylestern aus Alkan- bzw. Benzol-phosphonigsäure-monoalkylestern und Keten.

Wir stellten diese Verbindungen (**1**) jetzt aus den entsprechenden Alkan- bzw. Benzolphosphonigsäure-diestern (**4**)⁶⁾ und Carbonsäurechloriden (**5**) nach Art einer Michaelis-Arbuzovschen Reaktion⁷⁾ dar (s. Tab. 1):



Für die Struktur dieser verhältnismäßig instabilen Verbindungen spricht die Valenzschwingungsfrequenz der Carbonylgruppe im Bereich von 1685–1695/cm.

Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin reagieren die frisch hergestellten Verbindungen zu den entsprechenden 2.4-Dinitrophenylhydrazonen.

Herrn Professor Dr. *H. Brederick* sowie der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* danke ich für die großzügige Unterstützung der Arbeit. Mein Dank gilt ferner der chemisch-technischen Assistentin Fräulein *W. Lundt* für ihre wertvolle Mithilfe.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der [1-Oxo-alkyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäureester (1) (Tab. 1): Zu 0.3 Mol dest. *Acetylchlorid*, gelöst in 50 ccm absol. Äther, werden unter Rühren und Außenkühlung 0.2 Mol in 100 ccm absol. Äther gelöster *Benzol-phosphonigsäurediester* zugetropft⁸⁾. Dabei soll die Temperatur der Reaktionsmischung 10° nicht übersteigen. Sobald die exotherme Reaktion nachläßt, erwärmt man langsam auf die Siedetemperatur des Äthers und läßt 1/2 Stde. unter Rückfluß sieden. Das als Nebenprodukt anfallende Alkylchlorid kann in der Kühlfalle isoliert werden. Das Lösungsmittel und das überschüss. *Acetylchlorid* werden unter vermindertem Druck abdestilliert, und das fast quantitativ anfallende ölige Rohprodukt wird unter Stickstoff i. Hochvak. fraktioniert destilliert.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der [1.1-Bis-(*p*-hydroxy-phenyl)-alkyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäureester (3) (Tab. 2):* In die Mischung von 0.12 Mol dest. *Phenol* und 0.02 Mol [*1-Oxo-äthyl*]-phenyl- bzw. -butyl-phosphinsäure-alkylester leitet man *Bortrifluorid* bis zur Sättigung ein (innerhalb von ca. 10–20 Min.). Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 40° nicht übersteigt. Die erhaltene hochviskose, meist gelb bis orange gefärbte Masse wird anschließend 1/2 Stde. bei 50° weitergerührt. Dieses Reaktionsgemisch löst man in 15–30 ccm Eisessig und gibt die Lösung in 1 l Wasser. Nach ca. 24 Stdn. scheiden sich aus der Suspension farblose Kristalle ab. Das kristalline Rohprodukt löst man in heißem absol. Äthylacetat und gibt in die noch heiße Lösung soviel vorgewärmten tiefsiedenden Petroläther, bis der Trübungspunkt gerade erreicht ist.

⁵⁾ *A. N. Pudovik, V. I. Nikitina* und *G. P. Krupnov*, Zhurnal Obshchei Khimii **29**, 4019 (1959); zit. nach C. A. **54**, 20933i (1960).

⁶⁾ *Arlen W. Frank*, Chem. Reviews **61**, 389 (1961).

⁷⁾ *A. Arbuzov*, J. Russ.-physik.-chem. Ges. **42**, 395 (1910); C. **1910**, II, 453.

⁸⁾ Bei der Herstellung von [1-Oxo-äthyl]-butyl-phosphinsäure-butylester verwendeten wir Benzol als Lösungsmittel, um anschließend 1/2 Stde. auf 80° erhitzen zu können.

Tab. 1. Dargestellte [1-Oxo-alkyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäureester 1

Verbindung	Bezeichnung	Sdp./Torr	n_D^{20} % Ausb.	Summenformel (Mol. Gew.)	Analyse C H P**)
1a	[1-Oxo-äthyl]-phenyl-phosphinsäure-methylester	85°/0.01	1.5269 59	C ₉ H ₁₁ O ₃ P (198.1)	Ber. 54.55 5.59 15.63 Gef. 54.36 5.60 15.77
1b	[1-Oxo-äthyl]-phenyl-phosphinsäure-äthylester	97–98°/0.03	1.5168 56	C ₁₀ H ₁₃ O ₃ P (212.2)	Ber. 56.60 6.17 14.60 Gef. 56.84 6.28 14.30
1c	[1-Oxo-2-methyl-allyl]-phenyl-phosphinsäure-äthylester	nicht destillierbar	95 (Rohprodukt)	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ P (238.2)	Ber. 60.50 6.35 — Gef. 60.92 6.53 — (Rohprodukt)
1d	[1-Oxo-äthyl]-butyl-phosphinsäure-butylester	80°/0.05	1.4341 53	C ₁₀ H ₂₁ O ₃ P (220.2)	Ber. 54.53 9.61 14.06 Gef.***) 52.28 9.68 13.42

*) Die Phosphorwerte wurden durch direkte flammenspektrophotometrische Phosphorbestimmung ermittelt.

**) Trotz wiederholter Destillation wurden keine besseren Analysenergebnisse erzielt. Das IR-Spektrum weist u. a. eine starke ν_{CO} -Frequenz bei 1694/cm auf. Die weitere Umsetzung zu 3d (Tab. 2) ergab jedoch ein analysenreines Produkt.

Tab. 2. Dargestellte [1,1-Bis-(*p*-hydroxy-phenyl)-alkyl]-aryl- bzw. -alkyl-phosphinsäureester 3

Verbindung	Bezeichnung	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H P**)
3a	[1,1-Bis-(<i>p</i> -hydroxy-phenyl)-äthyl]-phenyl-phosphinsäure-methylester	210–210.5° 50	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P (368.4)	Ber. 68.47 5.75 8.41 Gef. 68.13 5.92 8.41
3b	[1,1-Bis-(<i>p</i> -hydroxy-phenyl)-äthyl]-phenyl-phosphinsäure-äthylester	209.5–210° 63	C ₂₂ H ₂₃ O ₄ P (382.4)	Ber. 69.10 6.06 8.10 Gef. 69.32 6.35 8.07
3d	[1,1-Bis-(<i>p</i> -hydroxy-phenyl)-äthyl]-butyl-phosphinsäure-butylester	172° 81	C ₂₂ H ₃₁ O ₄ P (390.5)	Ber. 67.67 8.00 7.93 Gef. 67.39 7.97 8.05
3e	[1,1-Bis-(3-chlor-4-hydroxy-phenyl)-äthyl]-phenyl-phosphinsäure-methylester	222.5–223° 72	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₂ O ₄ P (437.3)	Ber. 57.67 4.39 7.08 Gef. 57.88 4.34 7.10

*) Die Phosphorwerte wurden durch direkte flammenspektrophotometrische Phosphorbestimmung ermittelt.

[31/66]

© Verlag Chemie, GmbH. 1966 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 465516 vchw d — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 260. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 23. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.