

DIFFERENTIAL-THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNG VON EINIGEN PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN

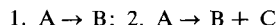
G. V. ROMANOV, A. N. PUDOVIK, R. J. NASMUTDINOV, W. M.
POSHIDAJEV und A. A. LAPIN

*A. A. Arbusov-Institut für organische und physikalische Chemie der Kasaner Abteilung der
Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Kasan, UdSSR*

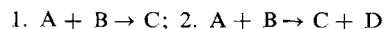
(Eingegangen am 15. März, 1978)

The thermal transitions of phosphines, phosphonium salts and esters of phosphorus acids, as well as some reactions of different phosphorus compounds, were studied by DTA.

I. DTA data have been considered for various types of reactions:



II. DTA of reactive mixtures:



Examples of the use of DTA were shown for studying the processes of isomerization, decomposition, and different regroup reactions of addition, combination, exchange and disintegration.

The simple method of DTA allows one to find the optimum conditions of the reactions and to establish their reaction paths.

Die Anwendung der DTA-Methode bei Untersuchungen der organischen und elementorganischen Verbindungen und ihrer Reaktionen hilft den Chemikern, sich in vielen komplizierten chemischen Problemen rechtzufinden. Die verhältnismäßig einfache DTA-Methode läßt die optimalen Reaktionsbedingungen finden, einige Gesetzmäßigkeiten des Reaktionsablaufs feststellen, zuweilen Zwischenprodukte entdecken und ihre Stabilität schätzen. Als erfolgreiche Beispiele der Anwendung der DTA-Methode zur Untersuchung von Reaktionen der elementorganischen Verbindungen dienen manche von den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet, wie z. B. die Untersuchungen der Umordnungen der Phosphorig- und Arsenigsäureester von Arbusov [1, 2], Pudovik [3, 4] und Tschernokalski [5, 6].

Die Methode ist zur quantitativen Ermittlung von gewissen Daten (Bestimmung der Wärmeeffekte, der kinetischen Parameter usw.), bei gleichzeitiger Registrierung der DTA-Kurven und anderer Eigenschaften (der Gasentwicklung, der elektrischen Leitfähigkeitsänderungen usw.) besonders nützlich. Wertvolle Informationen haben wir z. B. bei der Prüfung der Phosphonat-Phosphat-Umordnung von α -Oxyalkylphosphonaten und ihren Analogen erhalten [4, 7–9].

In dieser Mitteilung werden die DTA-Untersuchungsergebnisse von individuellen phosphororganischen Verbindungen im wesentlichen am Beispiel der P(III)-Derivate (Phosphine, Ester der Säuren von Phosphor u. a.) betrachtet.

Experimenteller Teil

Die hohe Reaktionsfähigkeit von Phosphinen und Estern des dreiwertigen Phosphors, ihre Neigung zur Oxydation oder Hydrolyse, sowie ihr widerwärtiger Geruch fordern eigenartige Bedingungen bei der Vorbereitung und Durchführung der thermischen Untersuchungen.

Bei früheren Untersuchungen [9] von uns wurde hiezu ein spezielles Gerät benutzt, das aus einem Thermoblock, linearem Heizungsprogrammierer und einem Schreibgerät PDS 0.21 bestand. Die Proben wurden in verschmolzene Glasgefäße gesetzt untersucht. Atmosphäre: trockenes Argon, Probeneinwaage: 0.2–0.3 g.

Außer den chemischen Methoden wurden IR-, NMR-³¹P- und ¹H-Spektroskopie, Refraktometrie und andere physikalische Methoden zu den Prüfungen herangezogen.

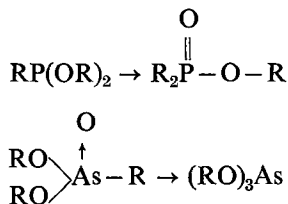
Die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer (Zeiss UR–20), die NMR-³¹P-Spektren mit einem Gerät KGU–4 (Arbeitsfrequenz 10.2 MHz, Standard: 85%ige H₃PO₄) aufgenommen. Die NMR-¹H Messungen wurden mit einem Varian-Spektrometer T–60 (Arbeitsfrequenz 60 MHz) unternommen.

Ergebnisse und Diskussion

DTA von individuellen Verbindungen

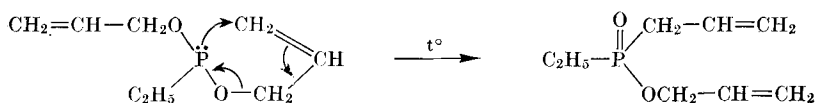
1. A → B

Zu dieser Umwandlungsart gehören die zahlreichen, sowohl nach intra- als auch intermolekularen Mechanismus verlaufenden Umlagerungen. Diese Umwandlungsart ist durch die DTA-Methode besonders bequem untersuchbar, weil meist chemisch reine, unter gewöhnlichen Bedingungen stabile Stoffe zu den Untersuchungen benutzt werden. In der Regel werden diese DTA-Kurven durch einen exothermen Effekt gekennzeichnet. Die ersten DTA-Prüfungen von elementarorganischen Verbindungen sind an den Arbusov-Umlagerungen [1, 3] und an der thermischen Isomerisation von Alkylarsonsäureestern [2, 5, 6] durchgeführt worden. Es ist bemerkenswert, daß solange im ersten Fall ein Derivat des trikoordinierten Phosphors in eine Verbindung mit tetrakoordiniertem Phosphoratom übergeht, im Fall der Arsenikverbindungen eine entgegengesetzte Umwandlung beobachtet wird.



Diese beide Vorgänge zeigen sich in den DTA-Kurven als exothermische Effekte, bei welchen die thermodynamisch vorteilhaftere Verbindung gebildet wird.

Die Isomerisation von Äthylphosphonigsäure-di-allylester und die Kinetik dieser Reaktion wurden durch Dilatometrie schon früher untersucht [10]. Die erhaltenen Daten bestätigten, daß die Umlagerung durch einen fünferringförmigen Übergangszustand verläuft:



Die DTA Untersuchung dieser Verbindung zeigte diesen Vorgang durch einen Exoeffekt (Abb. 1). Durch Auswertung der erhaltenen DTA-Kurven wurde die Aktivierungsenergie (E_{Akt}) der Isomerisation nach der Methode von Piloyan [11] bestimmt.

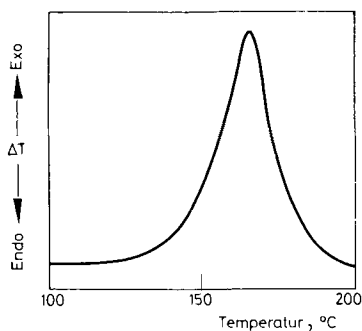
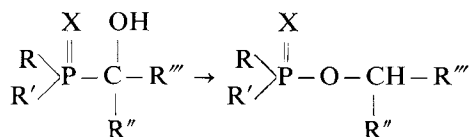


Abb. 1. DTA-Kurve von Äthylphosphonigsäure-di-allyl-ester

Der berechnete Wert der Aktivierungsenergie ist mit Literaturdaten in guter Übereinstimmung.

	E_{Akt} , kcal/mol
DTA	33–34
Dilatometrie [10]	28.9

Die Errechnung der Aktivierungsenergie wurde auch bei der Untersuchung der thermischen Isomerisation von α -Oxyalkylphosphonaten und ihren Analogen durchgeführt.



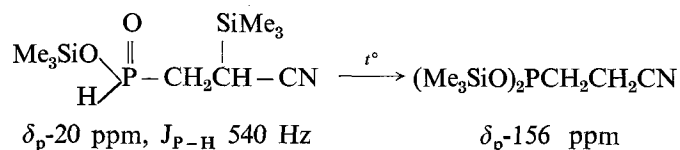
Bei der Umordnung von α -Oxyalkylphosphonaten, die elektrophile Substituenten am α -Kohlenstoffatom enthalten, werden die Bindungen P–C und O–H aufgerissen und die neuen Bindungen P–O–C und C–H gebildet.

Die Anwendung der DTA-Methode bei dem Studium des thermischen Verhaltens von α -Oxyalkylphosphonaten und ihren Analogen hat viele wertvolle Auskünfte über die Mechanismen der zu untersuchenden Reaktionen geliefert. Über die erhaltenen Ergebnisse wurde schon berichtet [8, 9].

Diese Beispiele lassen sich durch neue Untersuchungen mit der DTA-Methode ergänzen.

A) Isomerisation von siliciumhaltigen Derivaten des tetrakoordinierten Phosphoratoms in Derivaten des trikoordinierten Phosphors

Wir haben gefunden, daß einige Verbindungen mit der P(H)O-Funktion, die die Trialkylsilylgruppen im Molekül enthalten, beim Erhitzen in Verbindungen mit der P–O–Si-Gruppe isomer umgewandelt werden. So entsteht z. B. β -Cyanäthylphosphonigsäure-bis(trimethylsilyl)ester aus β -Trimethylsilyl- β -cyanäthylphosphonigsäure-monotrimethylsilylester:



(In den DTA-Kurven ist ein Exoeffekt mit Anfangstemperatur 104° vorhanden; Aufheizgeschwindigkeit $2-2.5^\circ/\text{min}$; Abb. 2.)

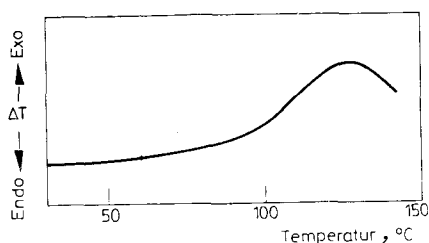
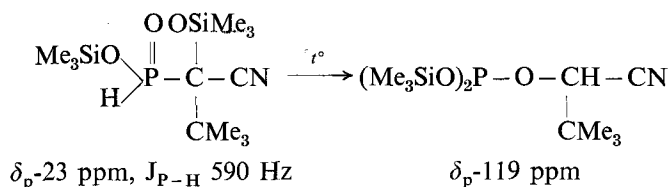
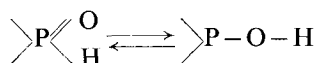


Abb. 2. DTA-Kurve von β -Trimethylsilyl- β -cyanäthylphosphonigsäure-mono-trimethylsilylester

Die ähnliche Isomerisation tritt annähernd in demselben Temperaturbereich für die Phosphonigsäureester, die eine Trimethylsiloxy-gruppe in α -Stellung am Phosphoratom enthalten, auch in Erscheinung:



Die betrachteten Umlagerungen werden wegen des Vorhandenseins eines tautomereren Gleichgewichts in der P(III)-Säurereihe möglich [12]:

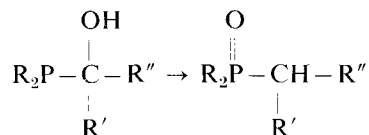


Dieses Gleichgewicht wird auf Kosten der Silylierung der Hydroxyform von Phosphonigsäureestern durch die Trimethylsilyl-gruppe nach rechts verschoben. Insofern eine Struktur mit trikoordiniertem Phosphoratom in sauren Phosphorig-, Phosphonig- und Phosphinigsäureestern für die Metallderivate charakteristisch ist, tritt das Silicium als Metall in diesen Reaktionen auf.

Im folgenden werden andere Beispiele der Silylierung von sauren Phosphorigsäureestern angegeben (nach Reaktionstyp $A + B \rightarrow C + D$).

B) Entstehung von tertiären Phosphinoxyden

Es wurde festgestellt, daß α -Oxyalkylphosphine in Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren (konzentrierte Salzsäure [13], tertiäre Phosphine [14], Gemisch von Essig- und *p*-Toluolsulfonsäuren [15] in tertiäre Phosphinoxyde isomer umgewandelt werden:



Es war von Interesse, die thermische Beständigkeit von α -Oxyalkylphosphinen zu prüfen. Man hat gefunden, daß α -Oxyalkylphosphine beim Erhitzen auch Oxyde bilden. Diese kommen je nach den Substituenten leichter oder schwerer zustande. Das Vorhandensein einer CN-Gruppe beim α -Kohlenstoffatom erleichtert z. B. die Isomerisation (Tabelle 1). Analoge tertiäre Phosphinoxyde wurden auch bei der thermischen Isomerisation von Phosphinigsäureestern erhalten. In letztem Fall verläuft die Umordnung bei niedrigerer Temperatur (Tabelle 1).

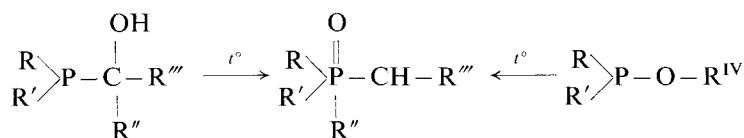
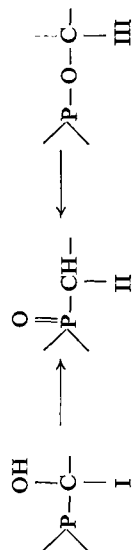
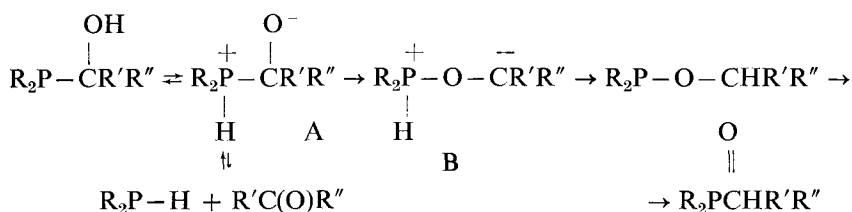


Tabelle 1

DTA-Daten der Untersuchung der Isomerisation von α -Oxyalkylphosphinen (I) und Phosphinigsäureestern (III)

Verbindung I	Isomerisation I \rightarrow II				Isomerisation III \rightarrow II				
	δ_p , ppm	ν cm $^{-1}$ (O-H)	DTA, $T_{\text{Auf.}}$, °C	Verbindung II	δ_p , ppm	ν cm $^{-1}$ (P=O)	Verbindung III	δ_p , ppm	DTA, $T_{\text{Auf.}}$, °C
OH $ $ $\text{Ph}_2\text{PCHCH}_3$ $ $ OH	+3	3390	184	O $ $ $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{O}}\text{Et}$	-35	1245	Ph_2POEt	-110	-
OH $ $ Ph_2PCHPh	-4	3355	221	O $ $ $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{O}}\text{CH}_2\text{Ph}$	-30	1240	$\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{Ph}$	-112	117
OH $ $ $\text{Ph}(\text{Et})\text{PCHPh}$	+1	3340	185	O $ $ $\text{Ph}(\text{Et})\text{P}^{\text{O}}\text{CH}_2\text{Ph}$	-39	1240	$\text{Ph}(\text{Et})\text{POCH}_2\text{Ph}$	-128	110
OH $ $ $\text{Ph}_2\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$ $ $ CN	+2	3450	140	O $ $ $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{O}}\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ $ $ CN	-32	1245			
OH $ $ $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{O}}\text{CPh}$ $ $ CN	-24	3375	130	O $ $ $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{O}}\text{CPh}$ $ $ CN	-35	1255			

Beim Erhitzen von α -Oxyalkylphosphinen verlaufen vermutlich folgende Vorgänge: α -Oxyalkylphosphinmoleküle, die sich im Gleichgewicht mit einem bipolaren Ion (A) befinden, gehen allmählich in ein anderes Ion (B) und dann in entsprechende Phosphinigsäureester über. Diese Ester sind unbeständig und lagern sich in tertiäre Phosphinoxyde um. Es gelang jedoch keine intermediäre Bildung von Phosphinigsäureestern zu beobachten, im Unterschied von der Umordnung der α -Oxyalkylphosphonigsäureester, die mit Bildung von Trialkylphosphiten verläuft. Es ist aus DTA-Daten bekannt, daß Trialkylphosphite thermisch viel beständiger als Phosphinigsäureester sind.



α -Oxyalkylphosphine sind meist Kristalle, weshalb in den DTA-Kurven auch ein endothermer Schmelzeffekt wahrnehmbar ist. In einigen Fällen beginnt der Exoeffekt der Isomerisation sofort nach dem Anfang des endothermen Schmelzeffekts weshalb sich die wahre Anfangstemperatur des letzteren nicht beobachten läßt. Erhitzt man die Probe mit einem indifferenten Stoff (z. B. mit Naphthalin), so verschiebt sich der endotherme Schmelzeffekt in Richtung der niedrigen Temperaturen. Auf diese Weise kann die exotherme Spitze der Isomerisation deutlich abge sondert werden (Abb. 3). Ist in den tertiären Phosphinen eine α -Aminogruppe zugegen, so erscheinen in den DTA-Kurven deren Zersetzungseffekte bei höheren Temperaturen.

2. A \rightarrow B + C

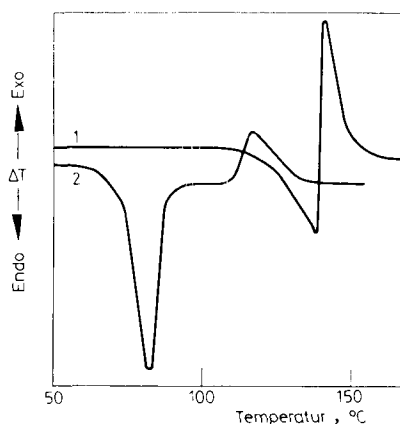
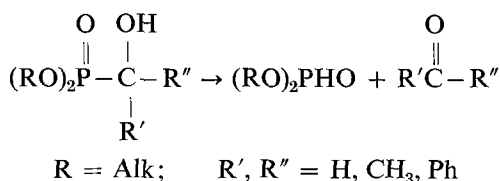


Abb. 3. DTA-Kurven: 1. von α -Oxy- α -cyanneopenthyl-diphenylphosphin; 2. des Gemisches von α -Oxy- α -cyanneopenthyl-diphenylphosphin mit Naphthalin

A) Zerfall von phosphorylierten Carbinolen

Es wurde schon der Zerfall von α -Oxyalkylphosphonaten, die die elektronliefernden Substituenten am α -Kohlenstoffatom enthalten, untersucht. Die DTA-Kurven werden durch einen endothermen Zersetzungseffekt im Bereich 150–225° gekennzeichnet [9].



Beim Erhitzen von α -Oxybenzylphenylphosphinsäure tritt in der DTA-Kurve nach dem endothermen Schmelzeffekt ein starker exothermer Peak auf [16]. Die durch den Zerfall der Ausgangsverbindung zustandekommende Phenylphosphonigsäure erleidet sofort weitere Umwandlung, die mit großer Wärmeentwicklung verläuft. In der DTA-Kurve von reiner Phenylphosphonigsäure tritt der Exoeffekt bei 175° in Erscheinung. Als Ergebnis aller Vorgänge registriert man nur einen Exoeffekt in der DTA-Kurve (Abb. 4).

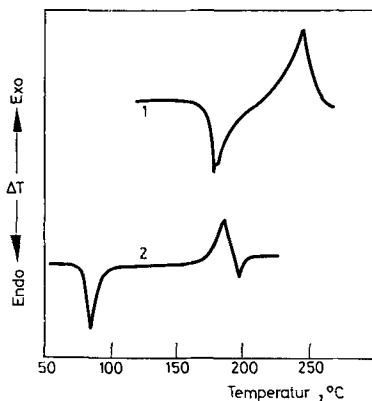
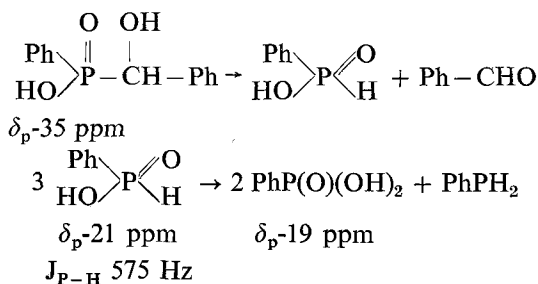


Abb. 4. DTA-Kurven von: 1. α -Oxybenzylphenylphosphinsäure; 2. Phenylphosphonigsäure



B) α -Siloxyalkylphosphonate

Beim Erhitzen von α -Trimethylsiloxy- α -cyanneopentylphosphonsäurediäthylester in einem zugeschmolzenen Gefäß tritt in der DTA-Kurve ein exothermer Effekt (Anfangstemperatur 195° maximale Temperatur 218°) auf. Dabei entsteht Diäthyl-trimethylsilyl-phosphat. Literaturdaten über den Zerfall von α -Siloxyalkylphosphonaten in Silylphosphit und Carbonylverbindungen in Betracht ziehend [17], nehmen wir an, daß in unserem Fall anfänglich auch eine Zerlegung in Silylphosphit und Acylcyanid stattfindet. Diese Substanzen sind aber nicht zu isolieren, da Silylphosphit gleich nach der Entstehung zu Silylphosphat oxydiert wird. In der DTA-Kurve lassen sich diese Vorgänge als eine einzige exotherme Spitze erkennen (Abb. 5).

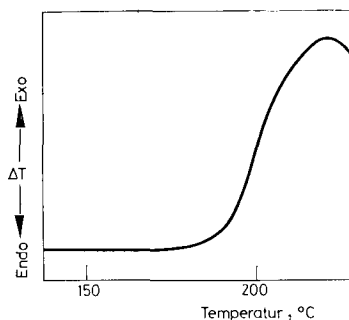
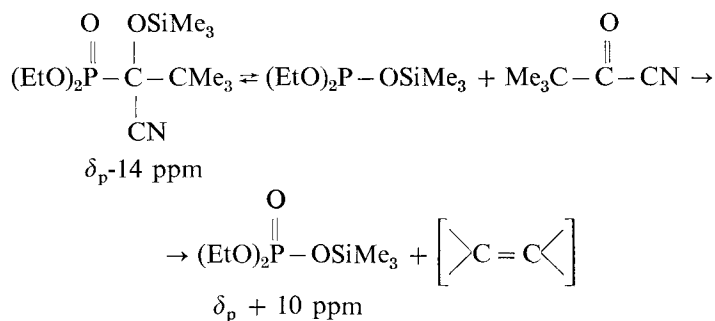
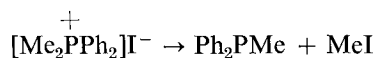


Abb. 5. DTA-Kurve von α -Trimethylsiloxy- α -cyanneopentylphosphonsäure-diäthylester



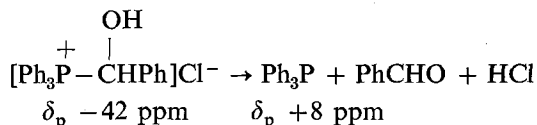
C) Phosphoniumsalze

Beim Erhitzen von Dimethyldiphenylphosphoniumjodid treten zwei endotherme Effekte in der DTA-Kurve in Erscheinung: der erste entspricht dem Schmelzen, der zweite der Zersetzung (Anfangstemperatur 390°) [7].



Bei gleichzeitiger Registrierung der DTA-Kurven und der elektrischen Leitfähigkeitsänderungen beobachtet man einen steilen Aufstieg der Leitfähigkeitskurve im Bereich des endothermen Schmelzeffekts und den Abfall der elektrischen Leitfähigkeit fast bis auf Null im Bereich der Zersetzung.

In der DTA-Kurve von α -Oxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid kommt sowohl der endotherme Effekt des Schmelzens wie der der Zerlegung zum Ausdruck (Anfangstemperatur der Zerlegung 190°).



Dies wird auch durch die Analyse durch NMR- ^{31}P -Spektroskopie und Isolierung von Triphenylphosphin (Abb. 6) bezeugt.

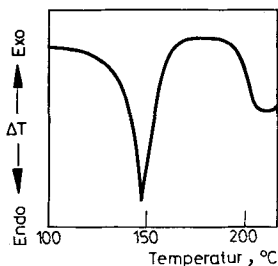


Abb. 6. DTA-Kurve von α -Oxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid

D) α -Aminobenzylphosphine

Beim Erhitzen von α -N-p-Tolyl- und α -N-phenylaminobenzyl-di-phenylphosphinen treten in den DTA-Kurven zwei Effekte auf: der erste – ein Endoeffekt – entspricht dem Schmelzen, der zweite – ein Exoeffekt – der Bildung von Diphosphinäthylen und dem entsprechenden Arylamin (Abb. 7).

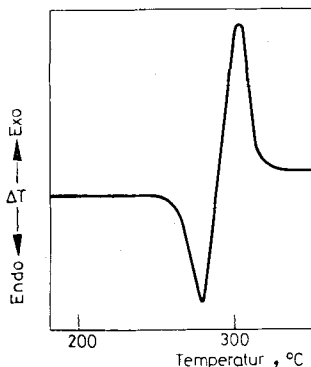
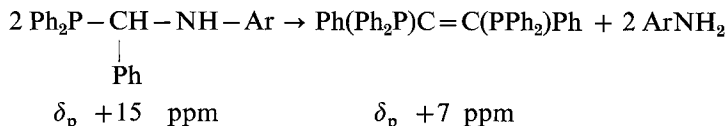


Abb. 7. DTA-Kurve von α -N-p-Tolylaminobenzyl-di-phenylphosphin



Die Struktur des 1,2-Diphenylphosphin-1,2-diphenyläthylens wird von zwei Gruppen der Signale von Protonen der unäquivalenten Phenylringe (δ 7.22 und 7.29 ppm; Verhältnis der Integralintensitäten beträgt 1 : 2) im NMR- ^1H Spektrum bewiesen.

DTA-Untersuchung von Reaktionsgemischen

Die Registrierung der DTA-Kurven von der Temperatur des flüßigen Stickstoffs aus erweitert die Anwendbarkeit der DTA-Methode erheblich. Auf diese Weise sind die meist in tiefem Temperaturbereich entstehenden Intermediärverbindungen auch festzustellen. Bei der DTA-Prüfung von Reaktionsgemischen erhält man andererseits eine Auskunft über die Beständigkeit der entstehenden Verbindungen wodurch sich der Weg ihrer Isolierung skizzieren läßt.

1. $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

Zu dieser Reaktionsart gehören aus unseren früheren Arbeiten die DTA-Versuche mit den Gemischen von Phosphinen und Carbonylverbindungen [9]. Die dabei beobachteten exothermen Peaks entsprechen der Entstehung von α -Oxyalkylphosphinen. Ein Vergleich der Anfangstemperaturen der Effekte zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit von Phosphinen in folgender Reihe zunimmt:

	Ph_2PH	PhPH_2	$\text{Et}(\text{Ph})\text{PH}$
Anfangstemperatur der Reaktionen mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-10°	-31°	-85°

In derselben Reihe nimmt auch die Nucleophilität des Phosphoratoms zu.

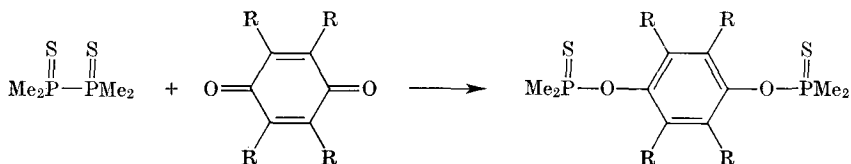
Bei der DTA-Prüfung von äquimolekularen Gemischen von sauren Estern der niedrigen Säuren des Phosphors und von Carbonylverbindungen in Abwesenheit der Katalysatoren treten in den DTA-Kurven die exothermen, der Entstehung von α -Oxyalkylphosphonaten und ihren Analogen entsprechenden Peaks in Erscheinung. Nach dem Verlauf des ersten Exoeffekts tritt der endotherme Effekt des Zerfalls von α -Oxyalkylphosphonaten in die Ausgangskomponenten oder der exotherme Effekt der Umlagerung auf [9].

A) Eindringreaktionen in Phosphor-Phosphor-Bindung

Es ist bekannt, daß die Reaktion von Tetramethyl-diphosphindisulfid mit ungesättigten Verbindungen z. B. mit Äthylen und Butadien über $250-300^\circ$ verläuft [18]. Weitere Reaktionen mit mehrfach ungesättigte Bindungen enthaltenden Verbindungen wurden bisher nicht untersucht.

Wir unternahmen DTA-Versuche mit Gemischen von Diphosphin-disulfid und Chinonen. In den DTA-Kurven zeigte sich zuerst die Endospitze des Schmelzens,

danach der Exoeffekt der Umsetzung. Die Analyse des entstandenen Produkts hat gezeigt, daß der beobachtete Effekt dem Eindringen eines Reaktionsproduktes in die P-P-Bindung entspricht:

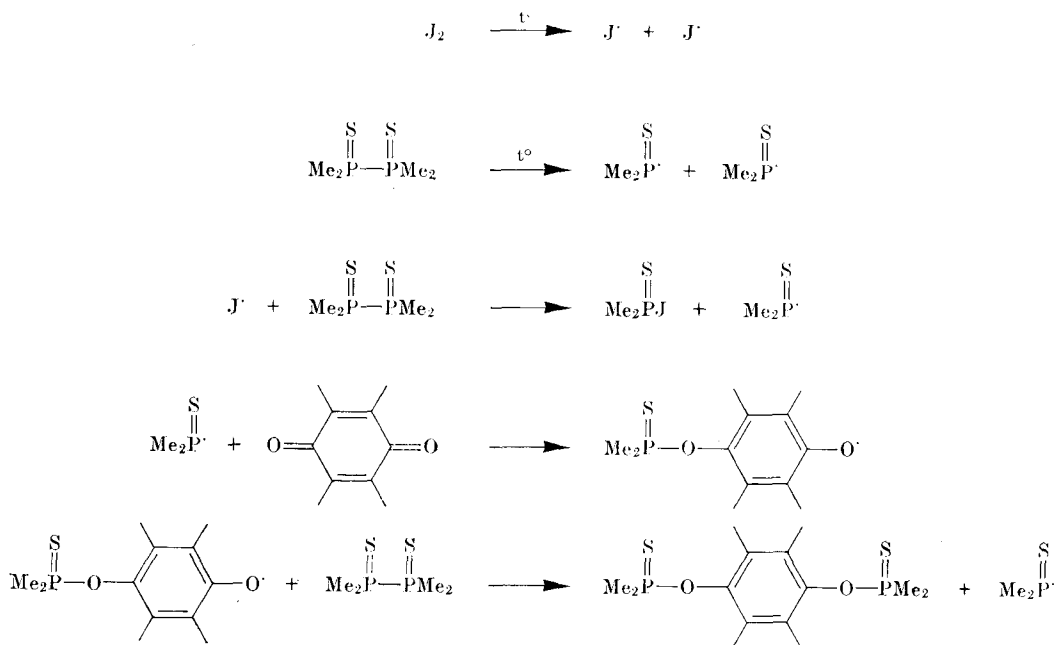


DTA: R = H, $T_{\text{Anf.}} = 136^\circ$, $T_{\text{max}} = 148^\circ$

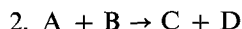
R = Me, $T_{\text{Anf.}} = 190^\circ$, $T_{\text{max}} = 230^\circ$

Die Schwierigkeit der Reaktion bei R = Me dürfte auf die räumlichen Faktoren zurückgeführt werden. Die Durchführung der Reaktion in Dekalin erschwert die Umsetzung.

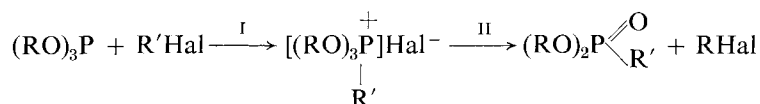
Fügt man eine katalytische Menge von Jod dem Reaktionsgemisch zu so, fallen die Anfangs- und maximale Temperaturen. Der katalytische Einfluß von Jod dürfte auf folgendes Schema zurückgeführt werden:



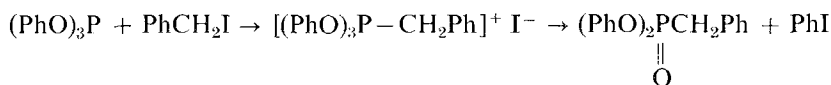
Der beschriebene radikale Reaktionsmechanismus wurde durch die Methode der "Chemisch Induzierten Dynamischen Kernspin-Polarisation" (CIDNP-Spektroskopie) der Phosphorkerne bestätigt.



Arbusov und Mitarb. [1] haben die Umsetzung von Trialkylphosphiten mit Alkylhalogeniden untersucht. Sie stellten fest, daß die Umsetzung in zwei Stufen verläuft. In den DTA-Kurven der Gemische von aromatischen Phosphiten und Alkylhalogeniden treten zwei exotherme Effekte in Erscheinung, die zwei Stufen der Arbusov-Umlagerung kennzeichnen [1].

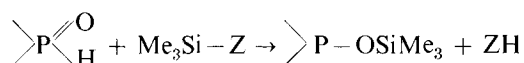


Die DTA-Prüfung des Gemisches von Triphenylphosphit und Benzyljodid mit gleichzeitiger Registrierung der elektrischen Leitfähigkeitsänderungen zeigte, daß die leitfähige Phase im Bereich des ersten Exoeffekts entsteht [7]. Die erhaltenen Daten dienen als überzeugender Beweis der angenommenen Struktur des in der ersten Stufe der Arbusov-Reaktion entstehenden Addukts [19]:

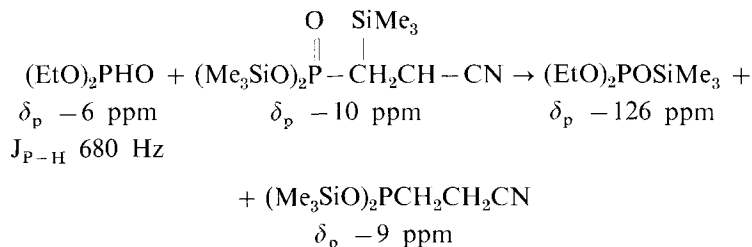


A) Silylierung von Hydrophosphorylverbindungen

Die DTA-Methode erwies sich als nützlich, zur Auswahl der Reaktionsbedingungen der Silylierung von Hydrophosphorylverbindungen mit verschiedenen Organosilikonverbindungen:



So tritt z. B. in der DTA-Kurve des Gemisches von Diäthylphosphit und β -Trimethylsilyl- β -cyanäthyl-phosphonsäure-bis(trimethylsilyl)ester ein exothermer Effekt mit Anfangstemperatur von 120° und maximaler Temperatur von 157° auf (Abb. 8,3), der dem folgenden Vorgang entspricht:



Die Umsetzung von Diäthylphosphit mit α -Trimethylsiloxy-*p*-chlorbenzylphosphonigsäure-bis(trimethylsilyl)ester beginnt bei einer Temperatur von über 200° (Abb. 8,2):

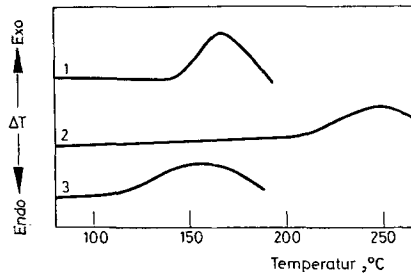
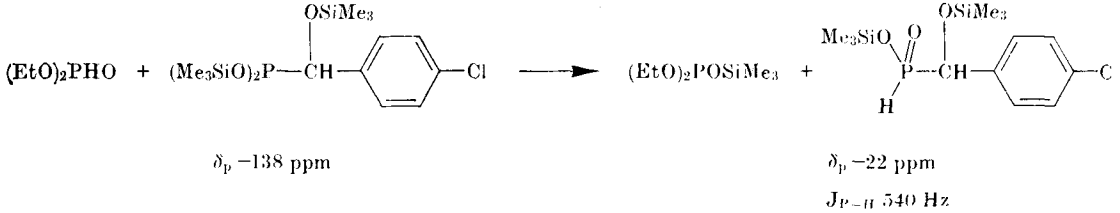
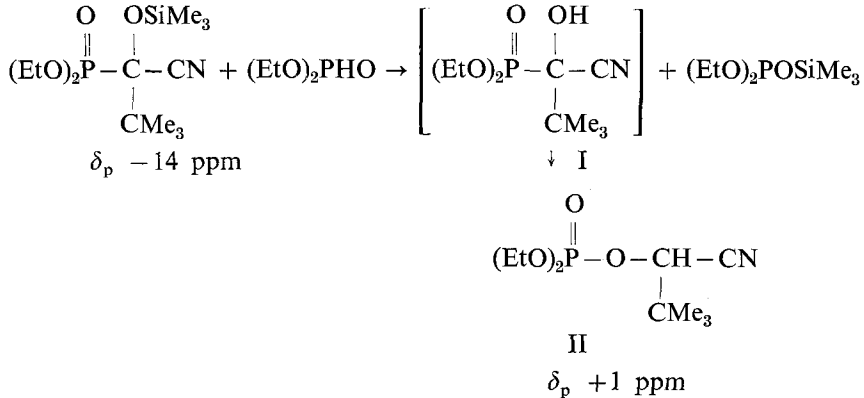


Abb. 8. DTA-Kurven der Reaktionsgemische von Diäthylphosphit mit: 1. α -Trimethylsiloxy- α -cyano-pentylphosphonsäure-diäthylester; 2. α -Trimethylsiloxy-*p*-chlorbenzylphosphonigsäure-bis(trimethylsilyl)ester; 3. β -Trimethylsilyl- β -cyanäthylphosphonsäure-bis(trimethylsilyl)ester

Beim Erhitzen des Gemisches von Diäthylphosphit und α -Trimethylsiloxy- α -cyanopentyl-phosphonsäure-diäthylester erscheint in der DTA-Kurve ein einziger Exoeffekt mit Anfangstemperatur von 165° (Abb. 8,1). Aus den NMR- ^{31}P -Spektren des Produkts nach dem DTA-Versuch und der Struktur der isolierten Produkte kann man auf das Vorhandensein der folgenden Folgereaktionen folgern.



Das in der ersten Stufe entstehende α -Oxyalkylphosphonat (I) wird in Phosphat (II) isomer umgewandelt. Dies begünstigt die Verschiebung des Silylierungsgleichgewichts in Richtung der Endprodukte.

Zusammenfassend darf man sagen, daß die Anwendung der DTA-Methode zur Untersuchung der phosphororganischen Verbindungen und ihrer Reaktionen sehr nützlich ist. Die vorgeführten Beispiele erschöpften weitaus nicht alle Möglichkeiten der Anwendung. Es sei noch einmal betont, daß die auf diese Weise erhaltenen Auskünfte durch Verkopplung der Untersuchung mit anderen physikalisch-chemischen Methoden stark verstärkt wird.

Literatur

1. B. A. ARBUSOV und A. B. FUSHENKOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 114 (1957) 89.
B. A. ARBUSOV, Pure Appl. Chem., 9 (1964) 307.
2. B. A. ARBUSOV und M. K. SAIKINA, Zh. Fiz. Khim., 34 (1960) 2344.
3. A. N. PUDOVIK und W. K. KRUPNOV, Zh. Obsch. Khim., 38 (1968) 1287; 39 (1969) 2145.
4. A. N. PUDOVIK, I. W. GURJANOVA, L. W. BANDEROVA und G. W. ROMANOV, Zh. Obsch. Khim., 38 (1968) 143.
5. B. D. TSCHERNOKALSKI, W. S. GAMAJUROVA und G. H. KAMAI, Zh. Obsch. Khim., 36 (1966) 1673.
6. B. D. TSCHERNOKALSKI, W. S. GAMAJUROVA und G. H. KAMAI, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 166 (1966) 144.
7. G. V. ROMANOV, R. G. FITZEVA, I. V. KONOVALOVA, A. N. PUDOVIK und N. P. BURMISTROVA, J. Thermal Anal., 6 (1974) 119.
8. A. N. PUDOVIK, I. V. KONOVALOVA, G. V. ROMANOV, M. G. SIMIN, M. S. JAGFAROV, R. G. FITZEVA und N. P. BURMISTROVA, Thesen der Vorträge der 5. Unionstagung in Thermoanalyse. Nowosibirsk, 1973. »Nauka«-Verlag, Leningrad, 1973, S. 166 (Russ.).
9. A. N. PUDOVIK, I. V. KONOVALOVA, G. W. ROMANOV, M. G. SIMIN, N. P. ANOSCHINA und M. M. FRENKEL, Thermal analysis (Proc. of the 4th International Conference Budapest) 1974. Vol. 2., S. 481.
10. A. N. PUDOVIK und I. M. ALADGEVA, in der Sammlung Chemie und Anwendung von phosphororganischen Verbindungen, Abhandlungen der 3. Konferenz. »Nauka«-Verlag, Moskau, 1972, S. 98 (Russ.).
11. G. O. PILOYAN, I. D. RUABCHIKOV und O. S. NOVIKOVA, Nature, 212 (1966) 1229.
12. D. PURDELA und R. VILCEANU, Chemie von phosphororganischen Verbindungen, »Khimiya«-Verlag, Moskau, 1973, S. 194 (Russ.).
13. S. BUCKLER und M. EPSTEIN, Tetrahedron, 18 (1962) 1211.
14. E. EVANGELIDOV-TSOLIS und F. RAMIREZ, Phosphorus, 4 (1974) 121.
15. S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., 1961, 2813.
16. A. N. PUDOVIK, I. W. KONOVALOVA, M. S. JAGFAROV, E. I. GOLDFARB und G. W. ROMANOV, Zh. Obsch. Khim., 43 (1973) 556.
17. A. N. PUDOVIK, T. H. GASISOV und J. I. SUDAREV, Zh. Obsch. Khim., 44 (1974) 951.
18. G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic phosphorus compounds, Wiley-Interscience, a Division of John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1972, v. 1, p. 330.
19. L. W. NESTEROV, A. J. KESSEL, J. J. SAMITOV und A. W. MUSINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 180 (1968) 116.

RÉSUMÉ — Les transformations thermiques de phosphines, sels de phosphonium et esters phosphoriques de structures diverses ont été étudiées par ATD ainsi que quelques réactions de divers composés organiques du phosphore. Les données ATD ont été rapportées aux réactions-types suivantes:

I. ATD de composés individuels:

- 1.
- $A \rightarrow B$
- ; 2.
- $A \rightarrow B + C$

II. ATD de mélanges réactionnels:

- 1.
- $A + B \rightarrow C$
- ; 2.
- $A + B \rightarrow C + D$

Des exemples d'utilisation de l'ATD sont donnés dans le cas de réactions d'isomérisation, de décomposition, de pénétration, d'addition, d'échange, etc. La méthode relativement simple d'ATD permet d'obtenir les conditions optimales des réactions et d'établir quelques règles dans l'avancement des réactions.

ZUSAMMENFASSUNG — Mit Hilfe der DTA wurden die thermischen Umwandlungen von Phosphinen, Phosphoniumsalzen und Phosphorestern von verschiedenen Strukturen sowie gewisse Reaktionen von einigen phosphororganischen Verbindungen untersucht.

Die DTA-Daten wurden nach Reaktionstypen behandelt:

I. DTA von individuellen Verbindungen:

- 1.
- $A \rightarrow B$
- ; 2.
- $A \rightarrow B + C$

II. DTA von Reaktionsgemischen:

- 1.
- $A + B \rightarrow C$
- ; 2.
- $A + B \rightarrow C + D$

Beispiele der Anwendung von DTA zur Untersuchung der Isomerisations-, Zerfalls-, Eindringungs-, Anlagerungs-, Austausch- und anderen Reaktionen wurden vorgeführt. Die verhältnismäßig einfache DTA-Methode läßt die optimalen Reaktionsbedingungen finden und einige Gesetzmäßigkeiten des Reaktionsablaufs feststellen.

Резюме — Методом ДТА изучены термические превращения фосфинов, солей фосфония и эфиров кислот фосфора различного строения, а также некоторые реакции разнообразных фосфорорганических соединений.

Данные ДТА рассматриваются по типам реакций:

I. ДТА индивидуальных соединений:

- 1.
- $A \rightarrow B$
- ; 2.
- $A \rightarrow B + C$

II. ДТА смеси реагирующих веществ:

- 1.
- $A + B \rightarrow C$
- ; 2.
- $A + B \rightarrow C + D$

Приведены примеры по использованию ДТА для изучения изомеризации, распада, реакций внедрения, присоединения, обмена и т. д. Относительно простой метод ДТА позволяет подобрать оптимальные условия проведения и установить некоторые закономерности протекания реакций.