

Beeinflussung der Umsetzung von Phosphor(V)-chlorid mit Isopropenylacetat durch polare Lösungsmittel

Von

M. Kirilov

Chemische Fakultät der Universität, Lehrstuhl für organische Chemie, Sofia

(Eingegangen am 2. November 1965)

Bei der Umsetzung von PCl_5 mit Isopropenylacetat verlaufen zwei konkurrierende Reaktionen, deren Wechselbeziehung weitgehend vom Charakter des Lösungsmittels abhängt.

In PCl_3 - und CCl_4 -Lösung¹⁻⁴ entsteht beim Erhitzen zunächst ein komplexes Anlagerungsprodukt, **1** ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$), das durch Wanderung der Acetylgruppe in die α -Stellung eine Umlagerung erfährt. Als Endprodukt (nach Behandlung des Reaktionsgemisches mit SO_2) bildet sich das Säurechlorid der α -Acetyl- β -chlorpropenylphosphonsäure **4** (**3a**: $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$). Die Nebenreaktion ergibt nur unbedeutende Mengen von phosphorhaltigen niedrigsiedenden Verbindungen. In Phosphoroxychlorid- oder Thionylchloridlösung wird die Nebenreaktion, namentlich bei niedriger Temperatur, zur Hauptreaktion. Das Gemisch enthält $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{POCl}_2$, $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHPOCl}_2$ und $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{POCl}_2$, die als entsprechende Äthylester nachgewiesen wurden. In POCl_3 und SOCl_2 beim Erhitzen sowie in PCl_3 und CCl_4 bei niedriger Temp. treten beide konkurrierende Reaktionen nur mäßig in Erscheinung.

Two competing reactions occur between PCl_5 and isopropenyl acetate; their ratio depends largely on the solvent. In PCl_3 and CCl_4 on heating a complex adduct **1** ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) is first formed which undergoes rearrangement by migration of the acetyl group into the α -position. The final product, after

¹ I. F. Lucenko und M. Kirilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **128**, 89 (1959); Chem Abstr. **54**, 89.

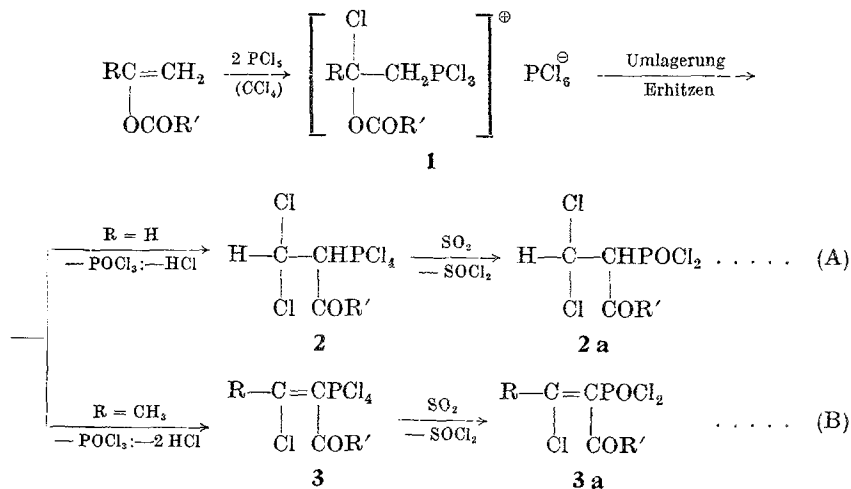
² I. F. Lucenko und M. Kirilov J. obschtsch. Chim. **31**, 3594 (1961); Chem. Abstr. **57**, 8606.

³ I. F. Lucenko und M. Kirilov, Ann. l'univ. Sofia-Chim. **55**, Nr. 3, 165 (1962); Chem. Abstr. **59**, 6434.

⁴ M. Kirilov, Dissertationarbeit zur Erlangung der Würde „Kand. der chem. Wissenschaft“, Staatsuniversität Moskau 1960.

treatment of the reaction mixture with SO₂, is α-acetyl-β-chloropropenyl phosphonic acid chloride (**3 a**). The side reaction yields only insignificant amounts of phosphorus-containing low boiling compounds. In POCl₃ or SOCl₂ the side reaction becomes the main reaction especially at low temperatures. The mixture contains CH₃CCl₂CH₂POCl₂, CH₃CCl=CHPOCl₂ and CH₃COCH₂POCl₂, identified as their ethyl esters. In POCl₃ and SOCl₂ on heating, and in PCl₃ and CCl₄ at low temperatures, the two competitive reactions take place only to a moderate extent.

Es wurde vor kurzem gezeigt, daß die Umsetzung zwischen PCl₅ und Enolestern (Vinyl- und Isopropenylestern) zunächst unter Bildung komplexer Anlagerungsprodukte des Enolesters mit zwei Molekeln PCl₅ verläuft^{2, 4-7}. Sodann erfahren die Anlagerungsprodukte eine innermolekulare Umlagerung unter Bildung von β,β-Dichlorketonen (**2**) bzw. β-Chlorvinylketonen (**3**), die eine Phosphorgruppe in α-Stellung enthalten^{1-4, 8}. Diese wurden als Säurechloride der α-Acyl-β,β-dichloräthylphosphonsäuren (**2 a**) bzw. α-Acyl-β-chlorpropenylphosphonsäuren (**3 a**) nach folgendem Schema abgetrennt:



Im Falle der Isopropenylester (R=CH₃) ist die Ausbeute an umgelagerten Produkten (**3 a**) mit 55–77% niedriger als die der Pro-

⁵ I. F. Lucenko und M. Kirilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **132** 842 (1960); Chem. Abstr. **55**, 20842.

⁶ I. F. Lucenko, M. Kirilov und G. B. Postnikova, J. obschtsch. Chem. **31**, 2034 (1961); Chem. Abstr. **55**, 27021.

⁷ I. F. Lucenko und M. Kirilov, Ann. Univ. Sofia-Chim. **55**, Nr. 3, 135 (1962); Chem. Abstr. **59**, 6433.

⁸ I. F. Lucenko, M. Kirilov und F. A. Ovcinnikova, J. obschtsch. Chim. **31**, 2028 (1961); Chem. Abstr. **55**, 27021.

dukte **2a** (85—92%) aus Vinylestern^{1,8} Im ersteren Fall wird eine kleine Fraktion von niedrigsiedenden phosphorhaltigen Verbindungen erhalten.

Man darf annehmen, daß das Auftreten der Nebenreaktion u. a. auf die Ausscheidung von POCl_3 während der Umlagerung zurückzuführen ist. Von Bedeutung ist gleichfalls die Beweglichkeit des β -Chloratoms im Komplex **1**; sie ist offensichtlich bei $\text{R}=\text{H}$ geringer (Schema A).

Die Umsetzungen des Phosphor(V)-chlorids mit Isopropenylacetat (*IPA*) wurden in POCl_3 , SOCl_2 und PCl_3 ausgeführt. Die Ausbeute an umgelagertem Produkt — Säurechlorid der α -Acetyl- β -chlorpropenylphosphonsäure **4** (**3a**: $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) — beträgt in POCl_3 und SOCl_2 bei 50—70° kaum 19%, in CCl_4 ¹ hingegen unter sonst gleichen Bedingungen 70%. Im ersteren Fall steigt dafür die Menge des Gemisches von niedrigsiedenden Produkten erheblich an (Tab. 1).

Tabelle 1. Konstanten der Lösungsmittel und Ausbeute an Säurechlorid der α -Acetyl- β -chlorpropenylphosphonsäure (**4**) bei der Umsetzung von *IPA* mit PCl_5 (50—70°)

| Nr. | Lösungsmittel | $\mu = 10^{18}$ | Dielektrizitätskonstante ϵ (°C) | Ausb. an 4 % d. Th. |
|-----|-----------------|-----------------|--|-------------------------------|
| 1 | POCl_3 | 2,3 | 14 (22) | 18,7 |
| 2 | SOCl_2 | 1,6 | 9 (20) | 19,0 |
| 3 | PCl_3 | 1,1 | 4,7 (22) | 64,0 |
| 4 | CCl_4 | 0,0 | 2,23 (20) | 70,0 ¹ |

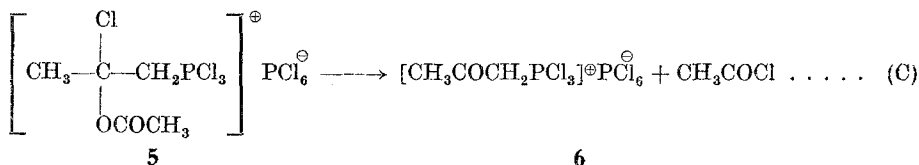
Noch auffälliger ist der Ausbeuterückgang des Umlagerungsprodukts **4**, wenn die Reaktion in POCl_3 bzw. SOCl_2 bei niedriger Temperatur durchgeführt wird. Die Ausbeute beträgt bei —2° etwa 5%, während die niedrigsiedenden P-haltigen Verbindungen (*nPV*) als Hauptprodukt der Reaktion anfallen (s. Tab. 2, 1—8).

In PCl_3 bei 50—70° betrug die Ausbeute an **4** 64%, d. i. nahezu soviel wie in CCl_4 (70%; s. Tab. 1, Nr. 3, 4). Analog verhalten sich die Lösungsmittel auch bei Herabsetzung der Reaktionstemperatur. Bei —2° sind die Ausbeuten an **4** praktisch in beiden Fällen gleich (etwa 19%; s. Tab. 2, Nr. 9, 10).

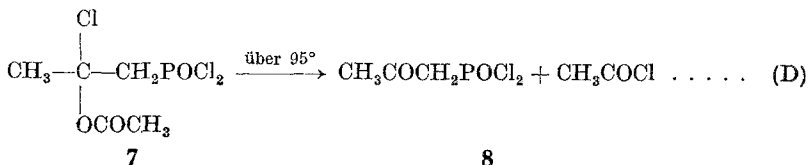
Die Dipolmomente der Lösungsmittel nehmen in der Reihenfolge $\text{POCl}_3 > \text{SOCl}_2 > \text{PCl}_3 > \text{CCl}_4$ ab. In derselben Reihenfolge nehmen auch die Dielektrizitätskonstanten ab.

Die Fähigkeit, niedrigsiedende phosphororganische Verbindungen einzugehen, scheint durch die geringe Stabilität der acylalartigen Gruppe $\text{Cl}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{OCOCH}_3$ im Molekül des ursprünglich gebildeten Anlagerungsprodukts bedingt zu sein, das selbst bei niedriger Temperatur, spontan

oder bei Einwirkung der Lösungsmittel POCl_3 bzw. SOCl_2 , unter Abscheidung von Acetylchlorid zerfällt. Vorausgesetzt, daß das Anlagerungsprodukt dieselbe (komplexe) Struktur besitzt wie in CCl_4 -Lösung², vollzieht sich die Zersetzung nach folgendem Schema:



In der Tat wurde mit POCl_3 als Lösungsmittel bei -2° aus dem Reaktionsgemisch (noch ehe es mit SO_2 versetzt und erhitzt wurde) Acetylchlorid in 64—70% Ausbeute isoliert (Acetanilid, Schmp. und Mischschmp. 114—115°). Eine ähnliche Zersetzung, die jedoch erst nach Erwärmen eintritt, hat man beim strukturähnlichen Säurechlorid* der β -Acetoxy-chloropropylphosphonsäure⁵ direkt beobachtet:



Die Abspaltung von Acetylchlorid aus dem Addukt ist wohl in erster Linie für die Richtungsänderung der Reaktion in POCl_3 bzw. SOCl_2 verantwortlich, doch anscheinend nicht die einzige Ursache. So dürfte hier das unterschiedliche Verhalten von PCl_5 in den vorstehend genannten Lösungsmitteln eine Rolle spielen.

Nach^{9, 10, 11} besitzt PCl_5 in SOCl_2 und POCl_3 amphotere Eigenschaften, indem es zweierlei Anionen Cl^\ominus und PCl_6^\ominus bildet. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{PCl}_6$ wurde in POCl_3 -Lösung hergestellt¹². Möglicherweise erfolgt die Wechselwirkung zwischen *IPA* und PCl_5 folgendermaßen. (Siehe Formel S. 242.)

In Einklang mit dem vorstehenden Schema (E) lassen sich folgende vier Fälle für den Reaktionsablauf unterscheiden:

a) In CCl_4 oder PCl_3 bei hoher Temperatur tritt als Hauptanlagerungsprodukt der Komplex **5** auf, der sich schnell so umlagert, daß (E'') die

* Anders verhalten sich die Chloride der β -Acetyloxy- β -chloräthylphosphonsäuren, die an Stelle der Methylgruppe am β -Kohlenstoffatom einen Wasserstoffatom besitzen. Sie destillieren i. Vak. bei 100—120° ohne Zers.^{5, 6}, vermutlich wegen der geringen Beweglichkeit des Chloratoms in β -Stellung.

⁹ H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. allgem. Chem. **270**, 201 (1952).

¹⁰ H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. allgem. Chem. **278**, 197 (1955).

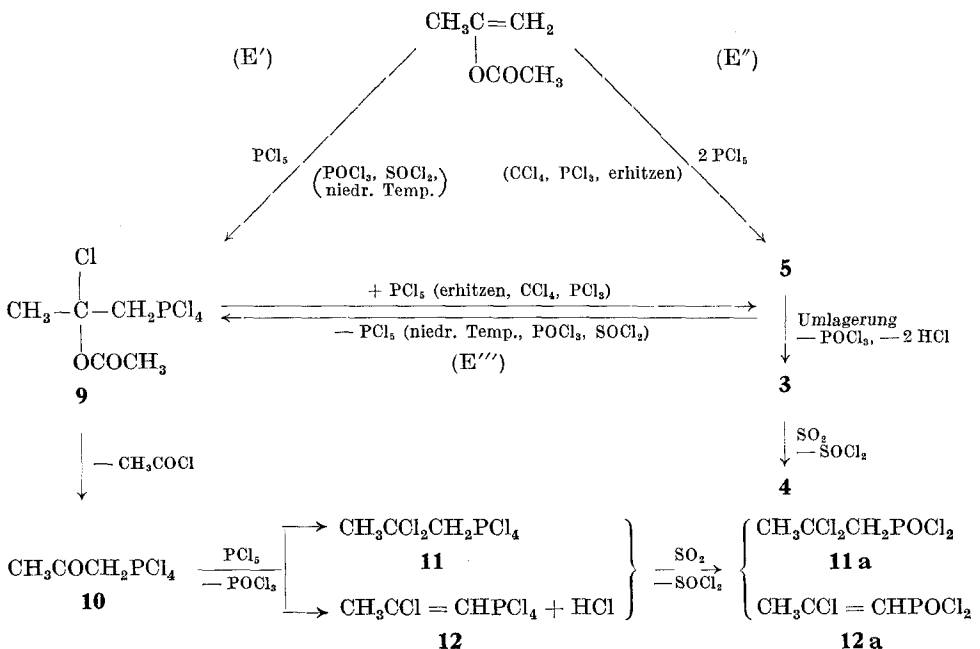
¹¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 585 (1952).

¹² V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 279 (1957).

Tabelle 2. Produkte, die bei der Umsetzung

| Nr. | Lösungs- mittel | Reaktions- zeit (Stdn.) | Menge von IPA (Mol) | Molar- verhält- nis von IPA zu PCl ₅ | Ausb., (g) | Gemisch von niedrigsiedenden Säurechloriden der Phosphonsäuren | | |
|-----|--------------------|-------------------------------|------------------------------|---|---------------|---|--|------------------------------|
| | | | | | | Sdp., °C/mm Hg | Konstanten n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ |
| 1 | POCl ₃ | 1 | 0,1 | 1:2 | 14,2 | 74—102/2 | 1,5090 | 1,5295 |
| 2 | POCl ₃ | 2 | 0,1 | 1:2 | 13,4 | 75—105/2 | 1,5093 | 1,5278 |
| 3 | POCl ₃ | 3 | 0,15 | 1:2 | 18,2 | 85—111/3,5 | 1,5080 | 1,5254 |
| 4 | POCl ₃ | 5 | 0,15 | 1:2 | 20,8 | 70—100/1 | 1,5082 | 1,5268 |
| 5 | POCl ₃ | 1 | 0,1 | 1:1 | 13,0 | 75—105/2 | 1,5079 | — |
| 6 | POCl ₃ | 2 | 0,1 | 1:1 | 13,2 | 75—105/2 | 1,5085 | 1,5250 |
| 7 | SOCl ₂ | 1 | 0,15 | 1:2 | 15,7 | 75—105/2 | 1,5095 | — |
| 8 | SOCl ₂ | 1 | 0,1 | 1:1 | 9,3 | 72—101/1,5 | 1,5083 | 1,5150 |
| 9 | PCl ₃ | 1 | 0,15 | 1:2 | 14,1 | 85—108/3,5 | 1,5103 | 1,5182 |
| 10 | CCl ₄ | 1 | 0,15 | 1:2 | 11,6 | 82—107/3 | 1,5100 | — |

Hauptrichtung der Reaktion wird. Das Auftreten von POCl₃ als Folge der Umlagerung bewirkt jedoch z. T. die Bildung des Monoaddukts 9, das unter Abspaltung von Acetylchlorid zerfällt und dadurch die Nebenreaktion (E') herbeiführt.

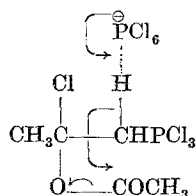


von IPA mit PCl_5 (-2°) anfallen

| Säurechlorid der α -Acetyl- β -chloropropenyl-phosphonsäure (4) | | | | | |
|--|------|--|--------------|------------|--|
| Ausb., (g) | (%) | Konstanten Sdp., $^\circ\text{C}/\text{mm Hg}$ | $n_D^{20} =$ | d_4^{20} | Anmerkung |
| 1,2 | 5 | 114—118/2 | 1,5218 | 1,4463 | enthält vorwiegend 4 |
| 1,4 | — | 105—115/2 | 1,5120 | — | enthält etwas 4 |
| — | — | — | — | — | — |
| 0,5 | — | 100—112/1 | 1,5150 | 1,4915 | Gemisch von 4 und einem niedrig siedendem Produkt |
| — | — | — | — | — | — |
| 0,76 | — | 105—113/2 | 1,5144 | — | Gemisch von 4 und einem niedrig siedendem Produkt |
| 1,8 | 5 | 113—118/2 | 1,5215 | — | enthält vorwiegend 4 |
| 0,35 | — | 101—110/1,5 | 1,5126 | — | enthält etwas 4 |
| 6,8 | 19,3 | 120—122/3,5 | 1,5236 | 1,4445 | fast reines 4 |
| 6,95 | 19,6 | 118—121/3 | 1,5232 | — | fast reines 4 |

b) Bei Herabsetzung der Reaktionstemperatur und Beibehaltung derselben Lösungsmittel scheint die Geschwindigkeit der Umlagerung viel schneller abzunehmen als die Abspaltung des Acetylchlorids, so daß die Reaktion in höherem Maße in Richtung (E') abläuft. Da das abgeschiedene POCl_3 als verdünnte Lösung in den „indifferenten“ Lösungsmitteln (CCl_4 und POCl_3) vorliegt, erweist sich sein Einfluß als unzulänglich; daher geht die Umlagerung noch immer in erheblichem Umfang (etwa 19% bei -2°) vor sich. Die beiden konkurrierenden Reaktionen sind in diesem Fall mäßig vertreten.

e) In POCl_3 oder SOCl_2 bei niedriger Temperatur dürfte 9 das Hauptanlagerungsprodukt sein; die Reaktion verläuft dann in Richtung (E'). Das Hauptprodukt ist in diesem Fall ein Gemisch von niedrigsiedenden Säurechloriden (11a) der β, β -Dichlorpropyl-phosphonsäure und der β -Chloropropenylphosphonsäure (12a). Auch unter diesen Bedingungen scheint sich der Komplex 5 zu bilden, denn aus dem Reaktionsgemisch wurden nur geringe Mengen (etwa 5%) an Säurechloriden der α -Acetyl- β -chloropropenyl-phosphonsäure (4) isoliert. Gemäß dem eingangs aufgezeigten Mechanismus^{2, 4} setzt die Umlagerung von 5 mit einem Angriff des Anions PCl_6^- auf das sehr bewegliche α -Wasserstoffatom ein:



Selbst wenn das Monoaddukt **9** vollständig dissoziiert wäre, würde es wegen der schwächeren nucleophilen Eigenschaften des Cl-Anions (im Vergleich zum Anion PCl_6^-) kaum zur Umlagerung befähigt sein, so daß die Bildung des Umlagerungsprodukts **4** aus **9** ziemlich unwahrscheinlich ist.

d) In POCl_3 oder SOCl_2 bei hoher Temperatur scheint sich der Komplex **5** in größerem Ausmaß zu bilden, denn die Ausbeute an **4** nimmt zu (etwa 19% bei 50–70°). Die Umlagerung dürfte im Vergleich zur Abspaltung des Acetylchlorids aus **9** in schnellerem Tempo vor sich gehen. Das Gleichgewicht (E''') wird unter diesen Bedingungen infolge des Austritts des Komplexes **5** aus dem System nach rechts verschoben. Diesem Temperatureinfluß wirkt das Lösungsmittel (POCl_3 , wahrscheinlich auch SOCl_2) entgegen, das die Bildung von **9** begünstigt; daher sind die beiden Richtungen wie im Fall (b) mäßig vertreten.

Zugunsten der Auffassung, daß sich das Monoaddukt **9** bildet, sprechen auch die beim Reagentienverhältnis 1:1 und Reaktionstemperatur -2° erhaltenen Ergebnisse. Unter diesen Bedingungen löst sich das gesamte PCl_5 in POCl_3 und SOCl_2 auf, während beim Reagentienverhältnis 1:2 ein erheblicher Teil davon (37,5%; 1 Stde. in POCl_3 bei -2°) sich nicht umsetzt und als Niederschlag im Reaktionsgemisch zurückbleibt. Darüber hinaus ist im ersten Fall (1:1) die Ausb. an niedrigsiedenden Säurechloriden der Phosphonsäuren nicht um die Hälfte kleiner, wie es nach Schema (C) sein müßte, sondern nur wenig kleiner (13 g gegenüber 14,2 g für 0,1 Mol *IPA*; 1 Stde. in POCl_3 bei -2° in beiden Fällen; Tab. II, Nr. 1, 5). Diese unbedeutende Verringerung der Ausb. geht vermutlich auf den geringeren Umfang des Verlaufs der ersten (Anlagerungs)-Stufe der Reaktion zurück, da ein Teil des PCl_5 in der nächsten Stufe, in der die Umwandlung des Ketoderivats **10** in die Chlorderivate **11** und **12** stattfindet, verbraucht wird. Dies beweisen die Analyseergebnisse und Konstanten des erhaltenen Produkts, das nicht das zu erwartende Säurechlorid der Acetylphosphonsäure **8**, sondern ein Gemisch von Produkten (vermutlich **8**, **11 a** und **12 a**) darstellt.

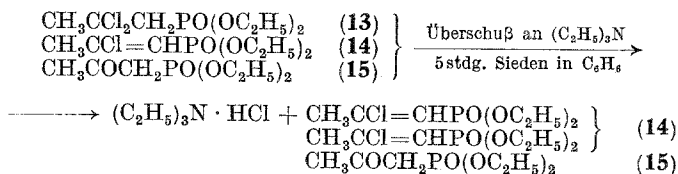
Die Anwesenheit des Säurechlorids der Acetylphosphonsäure **8** im Endprodukt könnte man durch das Vorliegen eines teilweise unveränderten Anlagerungsprodukts, gleichgültig ob **5** oder **9**, erklären; denn nach Behandlung des Reaktionsgemisches mit SO_2 müssen beide Produkte das Säurechlorid der β -Acetoxy- β -chloropropylphosphonsäure (**7**) ergeben, das bei der Destillation nach Schema D zu **8** zerfällt. Ein anderer Grund ist in der unvollständigen Umwandlung des intermediären Ketoпродукts (**6** oder **10**) zu suchen, das bei Behandlung mit SO_2 glatt **8** ergibt.

Andererseits bleibt die Ausbeute an **4** bei Verlängerung der Reaktionszeit von 1 auf 5 Stdn. (bei -2°) unverändert (Tab. 2, Nr. 1, 4), was darauf hindeutet, daß sowohl der teilweise unveränderte Komplex **5** als auch das Monoaddukt **9** im Reaktionsgemisch fehlen. Lügen sie vor,

so würde das die Erhöhung der Ausbeute an **4** herbeiführen, vorausgesetzt, daß **9** gemäß Schema (E''') in **5** übergeht. Daher ist die unvollständige Umwandlung des Ketoderivats **10** in die Chlorderivate **11** und **12** als die wahrscheinlichste Ursache für das Vorliegen von **8** im Endprodukt anzusehen.

Angesichts der vorstehend angeführten Schwierigkeiten, die der direkten Trennung im Wege stehen, wurde das Gemisch von Säurechloriden der Phosphonsäuren durch Umsetzung mit absol. Alkohol unter Ausschluß eines chlorwasserstoffbindenden Mittels (um eventuelles Dehydrochlorieren des Dichlorderivats zu vermeiden) in die entsprechenden Äthylester umgewandelt. Die analytischen Daten der in verschiedenen Versuchsgängen erhaltenen Estergemische sind denen der jeweiligen Ausgangsgemische von Säurechloriden ähnlich, ihre IR-Spektren weisen ebenfalls die Banden der C=C-Doppelbindung und der Ketogruppe entsprechend bei 1630 cm^{-1} und 1715 cm^{-1} auf (in reinem Phosphonacetone⁵ liegt die Bande der Ketogruppe bei 1714 cm^{-1}).

Erhitzt man das Estergemisch mit überschüssigem Triäthylamin, so spaltet sich HCl ab, vermutlich vom Ester der β,β -Dichlorpropylphosphonsäure **13**, der sich in den Ester der β -Chlorpropenylphosphonsäure **14** umwandelt. Seinem mittleren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nach reiht sich das neue Produkt zwischen **14** und „Phosphonacetone“ **15** ein. Das Gemisch setzt sich also nunmehr aus zwei statt aus drei Komponenten zusammen:



Die direkte Trennung des (bei der in POCl_3 und -2° durchgeführten Umsetzung erhaltenen) Gemisches dreier Ester erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie an Silicagel mit absol. Äther/Benzol (1:1). Es entstanden drei Fraktionen, die dann mit absol. Äthylalkohol extrahiert wurden. Die erste (vom Start entlegenste) wurde laut Analysenbefund als Diäthylester der β,β -Dichlorpropylphosphonsäure (**13**) erkannt. Im IR-Spektrum dieser Fraktion fehlt jeglicher Hinweis auf das Vorhandensein einer C=C-Bindung und Ketogruppe. Die zweite Fraktion erwies sich als Diäthylester der β -Chlorpropenylphosphonsäure (**14**); sein IR-Spektrum weist eine intensive Bande der C=C-Bindung (1630 cm^{-1}), doch keine Bande für die Ketogruppe auf.

Versuche, eine dritte (dem Start nächstliegende) Fraktion mit Äthylalkohol oder Essigsäure zu extrahieren, verliefen ergebnislos.

Experimenteller Teil

Umsetzung von Isopropenylacetat (*IPA*) mit PCl_5 zu (5) Allgemeines

Zur Suspension von 0,2 Mol PCl_5 in 50 ml des gewählten Lösungsmittels tropft man unter kräftigem Rühren und bei konstanter Temp. die nötige Menge an *IPA* hinzu. In einem Teil der Versuche (Methodik A) hält man die Temperatur des Bades zunächst konstant auf 50° , erhöht sie dann allmählich (innerhalb 1 Stde.) auf 70° nach der eingangs beschriebenen Methodik für CCl_4 ^{1, 8}. In einem anderen Teil der Versuche (Methodik B) wird durch ein Bad im Dewar-Gefäß die Temp. auf -2° konstant gehalten.

Nach Abschluß der Reaktion leitet man durch das Gemisch 30 bis 40 Min. lang SO_2 . Hierbei wird bei den Versuchen nach Methodik B die niedrige Temperatur (-2°) streng eingehalten, in den übrigen Fällen das Reaktionsgemisch während der Absättigung durch kaltes Wasser gekühlt. Das Lösungsmittel, das gebildete SOCl_2 u. a. flüchtige Produkte werden mittels der Wasserstrahlpumpe abdestilliert (erst bei 30° und dann durch Erhitzen im Wasserbad). Die niedrigsiedenden Fraktionen werden in der Regel bei $75-105^\circ/2-3$ mm gesammelt (der Hauptanteil geht jedoch bei $10-15^\circ$ weg). Die Zwischenfraktion wiegt nie mehr als 0,3 bis 0,5 g. Als letztes geht das Säurechlorid (4) der α -Acetyl- β -chlorpropenylphosphonsäure über, das zwecks Reinigung und Identifizierung nur in Einzelfällen abermals destilliert werden muß. Stets ist eine gewisse Verharzung zu beobachten, die manchmal, namentlich bei Umsetzung in SOCl_2 , u. Zers. verläuft. Die beim Erhitzen in SOCl_2 - bzw. POCl_3 -Lösung anfallenden Produkte (Methodik A) besitzen erhöhte Konstanten (n_D^{20} und d_4^{20}), vermutlich infolge der Gegenwart von Gemischen mit hohen Werten. Die niedrigsiedenden Fraktionen wurden in diesem Fall nicht näher untersucht.

Spezielles

1 a. Nach Methodik A gewinnt man aus 10 g (0,1 Mol) *IPA* und 41,6 g (0,2 Mol) PCl_5 in 50 ml POCl_3 innerhalb 1 Stde. 6,5 g eines Gemisches von niedrigsiedenden Säurechloriden der Phosphonsäuren vom Sdp.₂ $75-105^\circ$, $n_D^{20} = 1,5198$, $d_4^{20} = 1,5690$. Zwischenfraktion: 0,4 g, Sdp.₂ $105-115^\circ$, $n_D^{20} = 1,5187$. Ausb. an 4: 4,4 g (18,7% d. Th.), Sdp.₂ $115-120^\circ$, $n_D^{20} = 1,5255$, $d_4^{20} = 1,4470$. Nach abermaliger Destillation Sdp.₂ $115-117^\circ$, $n_D^{20} = 1,5245$, $d_4^{20} = 1,4443$. Nach Literaturangaben^{1, 8} Sdp.₂ $112-113^\circ$, $n_D^{20} = 1,5240$, $d_4^{20} = 1,4413$.

1 b. In Analogie dazu wurden aus 62,4 g (0,3 Mol) PCl_5 und 15 g (0,15 Mol) *IPA* in 75 ml PCl_3 gewonnen: 4,9 g der niedrigsiedenden Fraktion vom Sdp.₅ $90-115^\circ$, $n_D^{20} = 1,5102$, $d_4^{20} = 1,5069$ und 22,55 g 4 (64% d. Th.), Sdp.₅ $123-126^\circ$, $n_D^{20} = 1,5239$, $d_4^{20} = 1,4428$. In SOCl_2 liegen die Konstanten der Fraktionen denen in POCl_3 sehr nahe.

2. Aus 10 g (0,1 Mol) *IPA* und 41,6 g (0,2 Mol) PCl_5 in 50 ml POCl_3 fallen nach Methodik B innerhalb 1 Stde. 14,2 g niedrigsiedender Säurechloride der Phosphonsäuren an, Sdp.₂ $74-102^\circ$, $n_D^{20} = 1,5090$, $d_4^{20} = 1,5295$.

$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{POCl}_2$. Ber. C 15,64, H 2,19, P 13,48.

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHPOCl}_2$. Ber. C 18,63, H 2,07, P 16,02.

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{POCl}_2$. Ber. C 20,59, H 2,88, P 17,75.

Gef. C 17,44, 17,46; H 2,46, 2,26; P 14,87, 14,95.

Zwischenfraktion: 0,3 g, Ausb. an **4**: 1,2 g (5% d. Th.), Sdp.₂ 114—118°, $n_D^{20} = 1,5218$, $d_4^{20} = 1,4463$.

$C_5H_6O_2PCl_3$ (**4**). Ber. C 25,59, H 2,57, P 13,02.
Gef. C 26,09, H 2,83, P 13,52.

Nach der gleichen Methodik wurden Versuche in $SOCl_2$, PCl_3 und CCl_4 sowie in $POCl_3$ bei unterschiedlicher Reaktionsdauer und wechselndem Verhältnis der Reagentien (Tab. II) durchgeführt.

3. Versuche zur Isolierung des freien Acetylchlorids bei —2°.

a) Bei Reagentienverhältnis 1:2. Nach Methodik B setzen sich 10 g (0,1 Mol) *IPA* mit 41,6 g (0,2 Mol) PCl_5 in 50 ml $POCl_3$ in 2 Stdn. um. Ohne Temperaturerhöhung wird aus dem Reaktionsgemisch i. Vak. der Ölpumpe (2 mm) das freie Acetylchlorid samt einem Teil des Lösungsmittels abdestilliert und in einem mit flüssigem N_2 gekühlten Gefäß aufgefangen. Nach Fraktionieren des erhaltenen Destillats fallen 5,2 g (64% d. Th.) Acetylchlorid, Sdp. 50—51° an (Acetanilid Schmp. 114—115°; Mischprobe). Der Rest des Reaktionsgemisches wird mit SO_2 bei —2° abgesättigt und daraufhin in bekannter Weise weiter behandelt. Gewonnen wurden 13,4 g eines niedrigsiedenden Gemisches vom Sdp.₂ 75—105°, $n_D^{20} = 1,5093$, $d_4^{20} = 1,5278$. Gef. C 17,58, H 2,20. Gesammelt wurde auch eine zweite Fraktion (1,4 g) vom Sdp.₂ 105—115°, $n_D^{20} = 1,5121$; sie enthält wahrscheinlich nur wenig **4**.

b) Beim Reagentienverhältnis 1:1. In analoger Weise werden 10 g (0,1 Mol) *IPA* mit 20,8 g (0,1 Mol) PCl_5 in 30 ml $POCl_3$ versetzt. Nach 2 Stdn. ist das gesamte PCl_5 in Lösung gegangen. Weitere Behandlung des Reaktionsgemisches wie oben. Dargestellt wurden 5,5 g (70% d. Th.) Acetylchlorid vom Sdp. 50—51° (Acetanilid, Sdp. 114—115°; keine Depression des Mischschmp.). Ausb. an niedrigsiedender Fraktion 12,9 g, Sdp._{2,5} 80—106°, $n_D^{20} = 1,5090$, $d_4^{20} = 1,5262$. Gef. C 17,09, H 2,61, P 14,47. Die zweite Fraktion (0,7 g), Sdp._{2,5} 106—120°, $n_D^{20} = 1,5150$, $d_4^{20} = 1,4907$, stellt ein Gemisch von **4** mit dem niedrigsiedenden Produkt dar.

4. Trennung des nichtumgesetzten PCl_5 bei—2°. Man läßt 10 g (0,1 Mol) *IPA* und 41,6 g (0,2 Mol) PCl_5 in 50 ml $POCl_3$ 2 Stdn. lang aufeinander einwirken. Der nichtumgesetzte Rückstand wird schnell durch ein gekühltes Schott-Filter geleitet, mit gekühltem $POCl_3$, CCl_4 und schließlich Pentan ausgewaschen und unter Kühlung und Feuchtigkeitsabschluß analysiert. Die Kristalle enthalten weder Kohlenstoff noch Wasserstoff. Ausb. 15,5 g (37,5% der angesetzten PCl_5 -Menge). Aus dem Filtrat gewinnt man 13,6 g eines Gemisches (Sdp.₂ 74—104°, $n_D^{20} = 1,5079$) sowie 0,37 g einer Fraktion (analog der unter 3 b erwähnten) vom Sdp.₂ 104—120°, $n_D^{20} = 1,5147$.

5. Umwandlung des Gemisches von niedrigsiedenden Säurechloriden der Phosphonsäuren in Ester.

Einer Auflösung von 10,5 g des Gemisches der niedrigsiedenden Säurechloride vom Versuch 2 (redestilliert, $n_D^{20} = 1,5089$, $d_4^{20} = 1,5293$) in 50 ml wasserfr. Äther werden unter Umrühren und Wasserkühlung 5,5 g absol. Äthylalkohol, gelöst in 15 ml absol. Äther, hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann 1 Stde. trockene Luft bei 20° durchgeblasen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 8,3 g (79 Gew.%)

bezogen auf das Ausgangsprodukt) eines Gemisches von Diäthylestern der Phosphonsäuren vom Sdp.₂ 85—105°, $n_D^{20} = 1,4531$, $d_4^{20} = 1,1873$.

$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 33,75, H 6,07.

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHPO}(\text{CO}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 39,54, H 6,64.

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 43,30, H 7,79.

Gef. C 36,94, 36,94, H 6,38, 6,42.

6. HCl-Abspaltung aus dem Gemisch von 3 Estern der Phosphonsäuren.

Man erhitzt 7,5 g des Gemisches von Diäthylestern der Phosphonsäuren vom Versuch 5 mit 6 g wasserfreiem Triäthylamin (Überschuß) in 50 ml absol. Benzol (5 Stdn. Ölbad, 100—110°) und läßt über Nacht stehen. Der Niederschlag wird dann abfiltriert, das Benzol und das überschüssige Amin mittels der Wasserstrahlpumpe abdestilliert, der Rest i. Vak. destilliert. Man erhält 6,1 g eines Gemisches zweier Diäthylester der Phosphonsäuren (Sdp.₅ 90—105°, $n_D^{20} = 1,4526$, $d_4^{20} = 1,1473$).

Gef. C 40,24, H 7,01.

7. Chromatographische Trennung des Gemisches dreier Ester der Phosphonsäuren.

Benutzt wird ein doppelt destilliertes Gemisch von Diäthylestern (Sdp._{1,5} 84—98°, $n_D^{20} = 1,4543$, $d_4^{20} = 1,1821$), das man aus den Säurechloriden mit $n_D^{20} = 1,5090$ und $d_4^{20} = 1,5302$ (von der Reaktion nach Methodik B, 2 Stdn., 1:2) erhalten hat. Die Platten (30 × 21 cm) wurden aus Silicagel „Vulkasil S“ (150—200 mesh) und gebranntem Calciumsulfat (5:1) angefertigt.

Vom Ester werden 3 g in Portionen zu 10 Tropfen je Startfleck (1,5 cm) in 1 cm-Abstand von Start zu Start aufgetragen. Die Trennung erfolgt durch die bewegliche Phase absol. Äther/absol. Benzol 1:1, die Fraktionen werden mit Joddämpfen entwickelt. Es entstehen drei Fraktionen, die mit absol. Äthylalkohol extrahiert werden. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand i. Vak. destilliert. Aus der ersten, vom Start am weitesten gewanderten Fraktion gewinnt man nach Destillation 0,95 g Diäthyläther der β, β -Dichlorpropylphosphonsäure, Sdp.₁ 94—95°, $n_D^{20} = 1,4557$, $d_4^{20} = 1,2176$. MR_D gef. 55,35, MR_D ber. 55,13.

$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 33,75, H 6,07, P 12,44.

Gef. C 33,54, 33,81, H 6,10, 6,33, P 12,13, 12,93.

Die zweite Fraktion liefert nach Destillation 1,05 g Diäthylester der β -Chlorpropenylphosphonsäure (Sdp.₁ 81—82°, $n_D^{20} = 1,4540$, $d_4^{20} = 1,1549$; MR_D gef. 49,85, MR_D ber. 49,79).

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 39,54, H 6,64, P 14,57.

Gef. C 39,80, 39,61, H 6,89, 6,86, P 15,08, 14,71.

Der Verfasser nimmt die Gelegenheit wahr, den Chemiestudentinnen *E. Todorinova*, *M. Minčeva* und *R. Grigorova* für ihr Mitwirken an den Versuchen, der Chemikerin *L. Goranova* vom Labor für organ. Mikroanalyse der chem. Fakultät in Sofia sowie Ing. chem. *B. Jordanov* vom Labor für Spektralanalyse der Bulgar. Akad. der Wissenschaften für die Durchführung der entsprechenden Analysen seinen Dank auszusprechen.