

DIE REAKTION VON PHOSPHINIGSÄUREESTERN MIT ACRYLNITRIL

W. H. Dietsche

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegkreis

(Received 12 October 1966)

Trialkylphosphine (1) und Triphenylphosphine (2) polymerisieren Acrylnitril. In Gegenwart von Alkoholen entsteht ein Hexamer: 1,1,4,4-Tetra-(2-cyanoäthyl)-1,4-dicyano-trans-2-buten (I) (2). In Gegenwart von Alkoholen oder Wasser-Essigsäure bewirken tertiäre Phosphine bzw. Triäthylphosphit Dimerisation des Acrylnitrils zu 1,3-Dicyanobuten-3 (II) und 1,4-Dicyanobuten-1 (III) (3).

Wir untersuchten die Reaktion einiger Diaryl- und Arylalkylphosphinite mit Acrylnitril in Gegenwart von tert. -Butanol. Dabei wurde das Phosphinit auf einmal (tropfenweise Zugabe bewirkt geringere Umsätze!) unter N_2 und magnetischer Rührung zu der Mischung von Acrylnitril und tert. -Butanol, die noch 50 mg Hydrochinon enthielt, hinzugefügt. Es trat eine intensiv gelbe Farbe auf, und nach kurzer Induktionsperiode setzte unter Erwärmung bis zur Rückflußtemperatur die Reaktion ein, unter Abscheidung von kristallinem Hexamer I und öligen Polymeren. Nach Abklingen der exothermen Reaktion (1 bis 2 Stunden) wurde das Gemisch von Hexamer und

Polymeren abgetrennt. Die flüssige Phase wurde destilliert und ergab nicht umgesetztes Acrylnitril, eine Rohfraktion von 2 Acrylnitril-Dimeren (3) (nach GLC, nicht näher identifiziert) und Folgeprodukte der Phosphinite. Hexamer und Polymere wurden quantitativ getrennt durch Herauslösen der Polymeren mit Acetonitril. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Ausbeuten sind in Gew.-% von eingesetztem Acrylnitril angegeben. Die Differenz zu 100 % ist nicht umgesetztes Acrylnitril.

Während in Abwesenheit eines Lösungsmittels nach kurzer Induktionsperiode äußerst heftige Polymerisation zu einem braunen Harz eintrat (anionisch initiiert, da unbeeinflusst von der Gegenwart von Hydrochinon), wurden in tert.-Butanol mäßige Ausbeuten an Hexamer I (mp = 241-243°C aus Dimethylformamid-Acetonitril) erhalten, neben etwas Dimeren und sehr unterschiedlichen Mengen niedermolekularer, öligere Polymere. Ditolyl- und Diphenyläthylphosphinit ergaben die besten Ausbeuten an I bei sehr geringem Anfall von Polymeren. Mit Diphenylneopentylphosphinit und Arylalkyläthylphosphiniten entstanden große Mengen an Polymeren bei praktisch quantitativem Umsatz des Acrylnitrils.

Tabelle

Mole Phosphinit	Acrylnitril Mole	t.-Butanol ml	Molverhältnis Phosphinit : Acrylnitril	P r o d u k t e	
				Gew.-% bez. auf einges. Hexamer	Acrylnitril Dimere Polymere
0.05 Ph ₂ POC ₂ H ₅	0.2	--	1 : 4	0	100
0.05 Ph ₂ POC ₂ H ₅ a)	0.6	30	1 : 12	8.8	13.3
0.08 Ph ₂ POC ₂ H ₅	0.6	30	1 : 13.3	24.9	16.5
0.025 Ph ₂ POC ₂ H ₅ b)	0.6	10	1 : 24	29.8	5
0.04 Tol ₂ POC ₂ H ₅ c)	0.6	30	1 : 15	41.3	8
0.025 Tol ₂ POC ₂ H ₅	0.6	30	1 : 24	28.6	5-10
0.025 Tol ₂ POC ₂ H ₅ d)	0.6	30	1 : 24	12.6	8
0.042 Ph ₂ POC ₃ H ₇ -i	0.6	30	1 : 14.3	28.0	5-10
0.05 Ph ₂ POCH ₂ C(CH ₃) ₃	0.6	50	1 : 12	15.8	5-10
0.025 Ph ₂ POCH ₂ C(CH ₃) ₃	0.6	50	1 : 24	24.9	5-10
0.025 Ph ₂ POCH ₂ C(CH ₃) ₃ e)	0.6	30 ⁺	1 : 24	6.2	10
0.05 t-C ₄ H ₉ ·Ph·POC ₂ H ₅	0.6	30	1 : 12	22.6	< 5
0.05 C ₈ H ₁₇ ·Ph·POC ₂ H ₅	0.6	30	1 : 12	21.7	< 5
0.05 C ₁₂ H ₂₅ ·Ph·POC ₂ H ₅	0.6	30	1 : 12	21.7	< 5
0.05 Ph ₂ POPh f)	1.0	100	1 : 20	0	0
0.025 Ph ₂ PSC ₂ H ₅ g)	0.6	60	1 : 24	0	0

a) eingetroppt innerhalb von 1 Std. - b) in 2 gleichgroßen Portionen hintereinander zugegeben - c) Isomerenmisch, da aus Tol₂PCl (4) hergestellt - d) bei 0 eingetroppt, dann 2 Tage bei 0 - e) 2 Std. am Rückfluß - f) 12 Std. am Rückfluß - g) 18 Std. am Rückfluß - h) 80 Äther

Die Umsetzungen kamen jeweils nach 1 bis 2 Stunden zum Stillstand, ohne daß das Acrylnitril immer ganz umgesetzt war, infolge quantitativer Reaktion der Phosphonite mit Acrylnitril unter Beteiligung des Lösungsmittels. Als Reaktionsprodukte wurden im Falle aller Diarylphosphonite, unabhängig von der Estergruppe, β -Cyanoäthyl-diphenylphosphinoxid ($K_p = 215-219^\circ\text{C}$ bei 0.02 Torr, $F_p = 102-103^\circ\text{C}$ (Benzol), Analyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONP}$ (255): ber. C 70.6, H 5.5, N 5.5, P 12.2, gef. C 70.8, H 5.8, N 5.3, P 12.4, MG = 255 aus Massenspektrum, IR und $^1\text{HNMR}$ in Übereinstimmung) bzw. β -Cyanoäthyl-ditolylphosphinoxid ($K_p = 240^\circ\text{C}$ bei 0.5 Torr, Analyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONP}$ (283): ber. C 72.1, H 6.4, N 5.0, P 10.9, gef. C 71.4, H 6.6, N 5.2, P 10.7, MG = 283 aus Massenspektrum) in quantitativer Ausbeute isoliert. Diphenyläthylthiophosphinit bewirkte, ebenso wie Diphenylphenylphosphinit, keine Oligomerisierung des Acrylnitrils und wurde, im Gegensatz zu letzterem, unverändert wiedergewonnen.

Die Ergebnisse lassen sich in Analogie zu dem Mechanismus von Price (2) wie folgt darstellen:

