

KONDENSATION VON 1-OXO-ALKAN-1-PHOSPHONSÄURE-DIESTERN MIT
PHENOLEN ZU 1.1-BIS-(p-HYDROXYPHENYL)-ALKAN-1-PHOSPHONSÄU-
RE-DIESTERN IN GEGENWART VON SCHWEFELTRIOXYD

Miltiadis Ioannu Iliopoulos (1)

Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Stuttgart

(Received in Germany 23 October 1967)

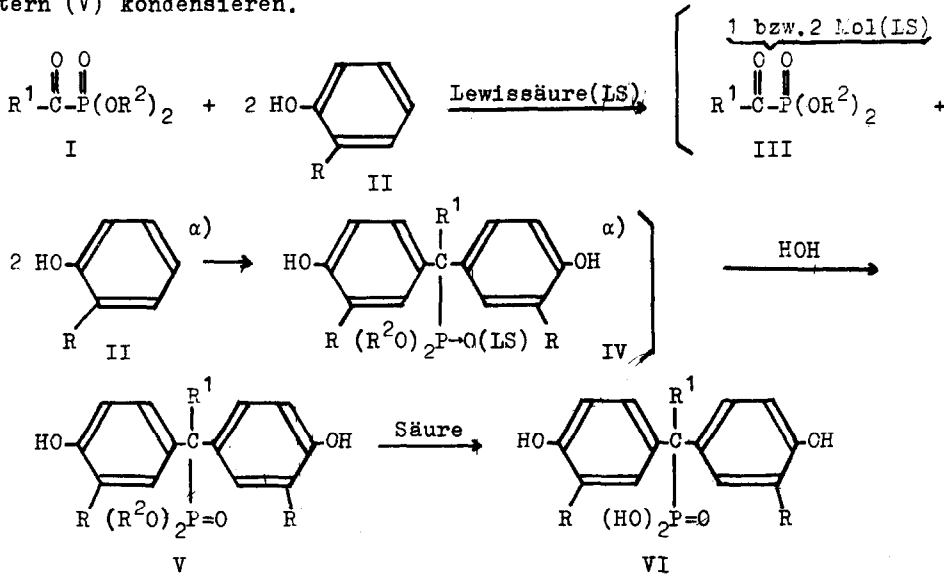
Wie früher berichtet (2) setzen sich die 1-Oxo-alkan-1-phosphonsäure-diester (I), bei welchen die Stabilität der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung bekanntlich stark vermindert ist (2,3,4), mit Phenolen (II) in Gegenwart von Lewissäuren (z.B. BF_3) leicht zu den 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-diestern (V) um. Dieselben Verbindungen entstehen aus den aus (I) und Bortrifluorid bzw. anderen Lewissäuren erhaltenen Addukten mit Phenolen (5,6).

Analog erhält man aus [1-Oxo-alkyl]-alkyl(aryl)-phosphinsäureestern und Phenolderivaten (II) in Gegenwart von Bortrifluorid die [1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkyl]-alkyl(aryl)-phosphinsäureester (7).

Die Glieder dieser neuen Verbindungsreihe stellen meistens kristalline, hochschmelzende Substanzen dar (siehe Tabelle 1), die infolge ihrer bifunktionellen Struktur als Ausgangsverbindungen zur Synthese von feuerfesten Homo- und Mischpolykondensaten bzw. durch geeignete Substitution als biologisch aktive Verbindungen Verwendung finden können (5,6). Die 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-diester (V) sind ferner mit den 4,4-Dioxy-diphenyl-alkanen (9) strukturverwandt und daher zur Herstellung von feuerfesten Polycarbonaten gut geeignet (2,5,10).

Nun fanden wir, daß ausser mit den gebräuchlichen Lewissäuren auch mit Schwefeltrioxyd eine Kondensation zwischen (I) und (II) erfolgt. Das an sich neutrale Molekül des Schwefeltrioxyds besitzt ein stark elektrophiles Schwefel-

atom [wahrscheinlich bedingt durch resonanz-hybrid-artige Bindungsverhältnisse (11)] und stellt daher eine ziemlich starke Lewisäure dar. Trotz seines hohen Oxydationspotentials bildet das flüssige Schwefeltrioxyd mit den labilen 1-Oxo-alkan-1-phosphonsäure-diestern (I) Addukte (III), die ihrerseits mit den Phenolen (II) zu den 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-diestern (V) kondensieren.



$\alpha)$ Bei der Verwendung von Bortrifluorid als Lewisäure in Überschuß bilden sich die Phenol-Bortrifluorid-Addukte (5,6,7), die ebenfalls leicht mit den 1-Oxo-alkan-1-phosphonsäure-diestern zu den 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-diestern kondensieren (2). Das hochviskose nicht näher untersuchte Zwischenprodukt (IV) besteht vermutlich in diesem speziellen Fall aus einem Gemisch von Bortrifluorid-Addukten des überschüssigen Phenols (II) (7,8) und des gebildeten 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-diesters, bei welchem noch eine Wechselwirkung des Bortrifluorids mit seinen phenolischen Hydroxylgruppen theoretisch denkbar ist.

TABELLE I

Verbindung:	R	R ¹	R ²	Fp[°C]	Ausb.[%]
Va.	H	CH ₃	CH ₃	217	72
Vb.	H	CH ₃	C ₂ H ₅	160	60
Vc.	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	226 (Zers.)	65
Vd.	Cl	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	209 (Zers.)	80
VIa.	H	CH ₃	OH	254 (Zers.)	78

Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn man zu der Mischung aus (I) und (II) flüssiges Schwefeltrioxyd tropft.

Inwieweit die Ketogruppe der 1-Oxo-alkan-1-phosphonsäure-diester befähigt ist, bei Verwendung einer doppelt molaren Menge bzw. eines Überschusses an Akzeptor mit diesem eine gleiche, zu der P=O Gruppe koordinative Bindung zu bilden, ist noch nicht untersucht. In diesem Zusammenhang sei doch erwähnt, daß Lewissäure-Addukte mit verschiedenen Phosphonsäurederivaten bzw. Ketoverbindungen in der Literatur beschrieben sind (12,13,14).

Bei allen Varianten der Durchführung dieser Kondensation mit flüssigem Schwefeltrioxyd wird die Reaktionstemperatur unter 15° gehalten, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Das als Zwischenprodukt erhaltene Schwefeltrioxyd-Addukt (IV) wird mit Eisessig verdünnt und in Wasser gegossen, wobei sich nach 24 bis 48 Stunden die farblosen Kristalle des jeweiligen Esters (V) in fast reiner Form abscheiden. Diese werden aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Aus den Estern (V) entstehen durch Erhitzen mit Säuren die entsprechenden freien 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäuren (VI), die im Gegensatz zu den Estern, wasserlöslich sind.

Herrn Professor Dr. H. Brederick, dem Institutsdirektor, danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit. Mein Dank gilt ferner der chemisch-technischen Assistentin Fräulein W. Lundt für ihre wertvolle Mithilfe.

LITERATUR

- (1) Teil der Habilitationsschrift 1967.
Dozentenstipendiat 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) M.I. Kabachnik und P.A. Rossiiskaya , Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1945 , 364 ; Chem. Abstr. , 40 , 4688 (1946).
- (4) K.D. Berlin und H.A. Taylor , J. Amer. chem. Soc., 86 , 3862 (1964).
- (5) H. Brederick, M.I. Iliopoulos und H. Wieder , US-Patentanmeldung SN 471 465 (12. Juli 1965).
- (6) M.I. Iliopoulos, H. Brederick und H. Wieder , D.B. Patentanmeldung J 29 867 IVb/12 o (19. Januar 1966).
- (7) M.I. Iliopoulos , Chem. Ber. , 99 , 2410 (1966).
- (8) F.J. Sowa, H.D. Hinton und J.A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc., 55, 3402 (1933).
- (9) H. Schnell, a) Angew. Chem., 68, 633 (1956).
b) Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York-London-Sidney (1964).
- (10) H. Wieder, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart (1965).
- (11) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, S. 422. Interscience Publishers (1962).
- (12) I. Lindqvist, Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds. Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band IV. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963).
- (13) A.M. Lukin und G.B. Zavarikhina , Compt. rend. akad. Sci. URSS , 55 , 617 (1947); Chem. Abstr. , 42 , 550 (1948).
- (14) N. Gutmann und E. Wychera, Monatsh. Chem. , 96 , 828 (1965).