

HERSTELLUNG UND KMR-SPEKTREN EINIGER α,β -UNGESÄTTIGTER PHOSPHONSÄUREESTER

NICKELSALZKATALYSIERTE REAKTION VON VINYLHALOGENIDEN MIT TRIALKYLPHOSPHITEN

P. TAVS* und H. WEITKAMP*

(Received in Germany 4 June 1970; Received in the UK for publication 9 July 1970)

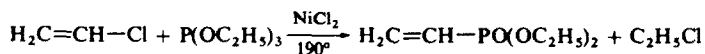
Zusammenfassung—Eine Reihe von Vinylhalogeniden reagiert mit Trialkylphosphiten in Gegenwart katalytischer Mengen NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bei $150\text{--}190^\circ$ zu α,β -ungesättigten Phosphonsäureestern. Die KMR-Spektren dieser Verbindungen werden diskutiert.

Abstract—The reaction of a series of vinylhalides with trialkylphosphites in presence of nickelhalides (NiX_2) at $150\text{--}190^\circ$ gives α,β -unsaturated phosphonates. Their NMR spectra are discussed.

VOR kurzem wurde über die nickelsalz-katalysierte Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten als Methode zur Herstellung aromatischer Phosphonsäureester berichtet.¹ Um den Anwendungsbereich dieser neuen katalytischen Reaktionen abzugrenzen, wurde die Reaktion einiger Vinylhalogenide mit Trialkylphosphiten und NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) untersucht.

Zur Herstellung von α,β -ungesättigten Phosphonsäuren bzw. deren Derivaten sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden. PCl_5 reagiert mit Olefinen² sowie mit Acetylenen³ unter Bildung von ungesättigten Phosphonsäuren, die aus Carbonylverbindungen und Dialkylphosphiten zugänglichen α -Hydroxyphosphonsäureester lassen sich dehydratisieren.⁴ Auf verschiedenem Wege hergestellte Halogenalkylphosphonsäureester können unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Phosphonsäureester übergeführt werden.⁵ Vinylhalogenide reagieren in Abwesenheit aktivierender Gruppen⁶ nicht mit Trialkylphosphiten.⁷

Es wurden gefunden, dass aus α -Bromstyrol, β -Bromstyrol, *trans*-Dichloräthylen und *trans*-Dibromäthylen mit Trialkylphosphiten in Gegenwart von katalytischen Mengen NiX_2 die α,β -ungesättigten Phosphonsäureester 1–5 in guter Ausbeute erhalten werden.



* Neue Adresse: Dr. P. Tavs Badische Anilin und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen. Dr. H. Weitkamp Farbenfabriken Bayer AG, Elberfeld.

Die dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Experimentalarbeiten wurden 1964–1966 in den Laboratorien der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven, Siegburg durchgeführt und werden auf Wunsch der Shell erst jetzt veröffentlicht.

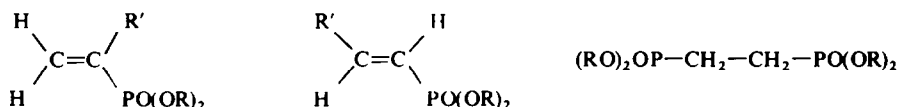
Vinylchlorid setzt sich mit Triäthylphosphit und 3–10 Mol% NiCl₂ bei 180–190° in einem Autoklaven zu Äthylenphosphonsäurediäthylester 1 (Alkyl=C₂H₅) um.

1 addiert unter den Reaktionsbedingungen Diäthylphosphit, welches im technischen Triäthylphosphit in wechselnden Mengen vorhanden ist, unter Bildung von Äthan-1,2-diphosphonsäuretetraäthylester 6, welcher als Nebenprodukt in 10–20% Ausbeute erhalten wird.

Wird eine Lösung von NiCl₂ in reinem Triäthylphosphit allmählich zu einer in einem Autoklaven auf 180–190° erhitzten Lösung von überschüssigem Vinylchlorid gegeben, so kann 1 (Alkyl=C₂H₅) in 70% Ausbeute durch Destillation erhalten werden. Unter diesen Bedingungen werden nur etwa 1% Äthanphosphonsäurediäthylester und Triäthylphosphat, welche destillativ nur schwierig von 1 zu trennen sind, gebildet.

Aus Vinylchlorid und Triisopropylphosphit wird bei 180° 64% Äthylenphosphonsäurediisopropylester 1 (Alkyl=iC₃H₇) erhalten. *trans*-Dichloräthylen gibt mit Triäthylphosphit und NiCl₂ bei 180° *trans*-Äthylen-1,2-diphosphonsäuretetraäthylester 3 (Alkyl=C₂H₅) in 94% Ausbeute. Aus *trans*-Dichloräthylen und Trimethylphosphit wird der Tetramethylester 3 (Alkyl=CH₃) in 21% Ausbeute erhalten. Die geringere Aktivität von Trimethylphosphit wurde schon bei der nickelsalz-katalysierten Herstellung von aromatischen Phosphonsäureestern beobachtet.¹

Wird ein 10-facher Überschuss von *trans*-Dichloräthylen mit Triäthylphosphit und Nickelchlorid bei 180° umgesetzt, so kann *trans*-Chloräthylenphosphonsäurediäthylester 4 in 24% Ausbeute neben 3 erhalten werden. 4 reagiert in Abwesenheit von NiCl₂ bei 160° glatt mit Triäthylphosphit zu 3. Daraus muss geschlossen werden, dass der Ersatz von Chlor durch die –PO(OC₂H₅)₂-Gruppe in *trans*-Dichloräthylen sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe unter Erhalt der Konfiguration verläuft. Die *trans*-Struktur von 3 ist durch das Fehlen der C=C-Valenzschwingung im IR-Spektrum unterstützt. 3 wird durch Raney-Nickel in Alkohol leicht zu 6



1: R' = H, R = Alkyl

2: R' = C₆H₅, R = C₂H₅

3: R' = PO(OR)₂, R = Alkyl

4: R' = Cl, R = C₂H₅

5: R' = C₆H₅, R = C₂H₅

6: R = C₂H₅

hydriert. Aus Dibromäthylen (1:1 *cis/trans* Gemisch) wurde 3 (Alkyl=C₂H₅) mit Triäthylphosphit und Nickelbromid in 56% Ausbeute erhalten. Der 3 entsprechende *cis*-Diphosphonsäureester konnte nicht entdeckt werden.

Ebenso konnte reines *cis*-Dichloräthylen, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen mit Triäthylphosphit und katalytischen Mengen NiCl₂ bis etwa 180° nicht zur Reaktion gebracht werden. Bei höheren Temperaturen werden saure Reaktionsprodukte erhalten. Aus Tetrachloräthylen konnte in 6 Stunden bei 180° eine kleine Menge eines Gemisches von Phosphonestern destillativ abgetrennt werden. Massenspektroskopisch lassen sich ein Dichloräthylendiphosphonsäuretetraäthylester (*m/e* 369) und Trichloräthylenphosphonsäurediäthylester (*m/e* 267) nachweisen. Die geringe Reaktivität von zwei, an benachbarten Kohlenstoffatomen in *cis*-

Stellung befindlichen Halogenatomen, war schon bei der Reaktion von *o*-Dibrombenzol und NiBr_2 mit Triäthylphosphit festgestellt worden.¹

α -Bromstyrol und *trans*- β -Bromstyrol reagieren bei 150–160° glatt mit Triäthylphosphit in Gegenwart katalytischer Mengen NiX_2 zu 1-Phenyläthylenphosphonsäurediäthylester 2 bzw. 2-Phenyläthylenphosphonsäurediäthylester 5.

Diskussion der KMR-Spektren

Die Struktur der dargestellten α,β -ungesättigten Phosphonsäureester ist durch ihre Elementarzusammensetzung, sowie durch die UV- und IR-Spektren, unterstützt. (Siehe Experimenteller Teil.)

Zur Bestimmung der Konfiguration an der Äthylen-Doppelbindung eignet sich besonders die KMR-Spektroskopie. Die KMR-Spektren werden durch die P-H-Kopplung kompliziert, jedoch erlaubt gerade die Bestimmung der P-H-Kopplung eine genaue Analyse, auch dann, wenn die C=C-Doppelbindung symmetrisch substituiert ist und die Protonen eine gleiche chemische Verschiebung aufweisen.

Die Analyse des KMR-Spektrums von Trivinylphosphin ergab,⁸ dass die *trans*-P-H-Kopplung grösser ist als die *cis*-P-H-Kopplung, und die geminale P-H-Kopplung kleiner ist als die *cis*- und *trans*-Kopplung. Alle Kopplungskonstanten haben gleiche Vorzeichen.

Wir haben die KMR-Spektren der hier beschriebenen α,β -ungesättigten Phosphonsäureester aufgenommen* und fanden, dass die Werte der *cis*-P-H-Kopplungskonstanten zwischen 12 und 24 Hz variieren, die der *trans*-P-H-Kopplungskonstanten zwischen 21 und 38 Hz und die der geminalen P-H-Kopplungskonstanten zwischen 10 und 27 Hz (siehe Tabelle 1).

Die Berechnung der Spektren erfolgte nach dem bereits früher beschriebenen⁹ Verfahren.

EXPERIMENTELLER TEIL†

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-14-Spektrophotometer, die IR-Spektren kapillar mit einem Perkin-Elmer-Gerät 421 aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen wurden mit einem CEC 21-110-Massenspektrometer mit Direkteinlass aufgenommen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gasofract-Gerät der Virus KG unter Verwendung einer 2 m/4 mm-Säule mit 5% LAC 728 auf Kieselgur bei 170° bzw. 220° und mit einem Perkin-Elmer-F-6-Gerät 2 m/3 mm Säule mit Silicongummi SE 30 auf Diatoport W (10% Belegung) bei 100–120° durchgeführt. Die KMR-Spektren wurden mit einem Trüb-Teuber-KIS-90-Gerät aufgenommen.

Alle Reaktionen wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter Wasserausschluss durchgeführt. Bei den Reaktionen unter Normaldruck wurden die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte während der Reaktion im Stickstoffstrom über eine 25 cm Kolonne abdestilliert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. NiCl_2 und NiBr_2 wurde über Nacht im Trockenschrank bei 150° und anschliessend mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum bei 200° getrocknet. Reine Trialkylphosphite (Fa. Fluka, Farbenfabriken Bayer) wurden verwendet.

Äthylenphosphonsäurediäthylester 1 ($R = \text{C}_2\text{H}_5$)

Vinylchlorid (264 g; 4 m) wird in 100 ml abs. Benzol mit 2 g Hydrochinon in einem 1-1-Autoklaven vorgelegt und auf 190° erhitzt. Innerhalb von 3 Stunden wird eine Lösung von 8.4 g NiCl_2 in 332 g (2 m) Triäthylphosphit unter Rühren portionsweise aufgedrückt und eine Stunde nacherhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Benzol aufgenommen, filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand

* Wegen Abbruch der Arbeiten konnte das KMR-Spektrum von 1 ($\text{Alkyl}=\text{C}_2\text{H}_5$) nicht mehr gerechnet werden. In Tabelle 1 wird daher das ähnliche KMR-Spektren von Diphenylvinylphosphinoxid¹⁰ aufgeführt.

† Unter Mitarbeit von M. Hoffmann.

destilliert. Nach einem Vorlauf, 67.8 g $Kp_{1.5}$ 50–80° werden 230 g (70% d. Th., bezogen auf Triäthylphosphit) 1 ($R = C_2H_5$) $Kp_{1.5}$ 80–83°, welcher noch etwa 1% Triäthylphosphat und Spuren *thano-phosphonester enthält, erhalten. Zur Analyse werden 10.0 g der zweiten Fraktion an der Drehbandkolonne redestilliert, $Kp_{0.9}$ 85.5°, $n_D^{20} = 1.4252$. Lit.:¹¹ $n_D^{25} = 1.4268$; UV-Absorption (in Cyclohexan) kein Maximum ueber 200 μ ; IR-Absorption: ν PO 1240 cm^{-1} , ν POC 1050, 1010, 955 cm^{-1} .

$C_6H_{13}PO_3$ (164.15). Ber.: C, 43.91; H, 7.98; P, 18.87. Gef.: C, 43.78; H, 8.21; P, 19.04%.

Äthylenphosphonsäurediisopropylester 1 ($R = iC_3H_7$)

Vinylchlorid (74.0 g; 1.2 m), Triisopropylphosphit (124.8 g; 0.6 m), $NiCl_2$ (2.34 g) und Hydrochinon (0.5 g) werden in einem 500-ml-Autoklaven 3 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das $NiCl_2$ abfiltriert und der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf werden 85 g 1 ($R = iC_3H_7$), $Kp_{1.3}$ 87–90° erhalten. Redestillation ergibt 74.5 g (64.5% d. Th. bezogen auf Triisopropylphosphit) reines 1, $Kp_{1.3}$ 88°, $n_D^{20} = 1.4221$; UV-Absorption (in Methanol) kein Maximum ueber 200 μ ; IR-Absorption ν C=C 1612 cm^{-1} , ν PO 1242 cm^{-1} , ν POC 1015–982 cm^{-1} .

$[C_8H_{17}PO_3$ (192.21). Ber.: C, 49.99; H, 8.92; P, 16.12. Gef.: C, 50.18; H, 9.02; P, 16.26%].

Äthylen-1,2-diphosphonsäuretetramethylester 3 ($R = CH_3$)

trans-Dichloräthylen (48.0 g; 0.5 m), Trimethylphosphit (186.0 g; 1.5 m) und $NiCl_2$ (3.9 g) werden in einem 2:1-Autoklaven 4 Stunden auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Benzol aufgenommen, filtriert und der Eindampfrückstand destilliert. Nach einem Vorlauf, 105 g $Kp_{0.9}$ 35–140°, werden 30.0 g Raumtemperatur, Schmp. 27–30°. * $[C_6H_{14}P_2O_6$ (244.13). Ber.: C, 29.52; H, 5.78; P, 25.38. Gef.: C, 29.39; H, 6.04; P, 25.46%].

Äthylen-1,2-diphosphonsäuretetraäthylester 3 ($R = C_2H_5$)

(a) Aus 1,2-Dibromäthylen. Zu 1,2-Dibromäthylen (55.8 g; 0.3 m; ca 1:1 *cis/trans* Gemisch) werden bei 110° eine Lösung von $NiCl_2$ (3.7 g) in Triäthylphosphit (149.4 g; 0.9 m) während 40 Min zugetropft. Die Temp wird während der Zugabe allmählich auf 160° erhöht. Nach 5 Stunden sind 51.1 g (80% d. Th.) an Äthylbromid uebergegangen. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf, 51.0 g $Kp_{0.45}$ 30–120°, werden 50.0 g $Kp_{0.45}$ 120–150° erhalten. Redestillation ergibt 46.0 g (51% d. Th.) 3 ($R = C_2H_5$), $Kp_{0.8}$ 156°, $n_D^{20} = 1.4491$; UV-Absorption (in Methanol) Endabsorption 200 μ , $\log \epsilon$ 3.92; IR-Absorption: ν PO 1246 cm^{-1} , ν POC 1035–1012, 958 cm^{-1} . $[C_{10}H_{22}P_2O_6$ (300.24). Ber.: C, 40.00; H, 7.40; P, 20.63. Gef.: C, 40.18; H, 7.32; P, 20.76%].

(b) Aus *trans*-Dichloräthylen. *trans*-Dichloräthylen (48.0 g; 0.5 m), Triäthylphosphit (279 g; 1.5 m) und $NiCl_2$ (1.95 g) werden in einem 1-1-Autoklaven 6 Stunden bei 180° zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wird in Benzol aufgenommen, filtriert und der Eindampfrückstand destilliert. Nach einem Vorlauf, 110 g $Kp_{0.1}$ 40–140° werden 140.5 g (94% d. Th.) 3 ($R = C_2H_5$), $Kp_{0.05}$ 140–143°, $n_D^{20} = 1.4491$ erhalten.

(c) Aus *trans*-Chloräthylenphosphonsäurediäthylester 4 ($R = C_2H_5$). Chloräthylenphosphonsäurediäthylester (siehe unten) (9.7 g; 0.05 m) und Triäthylphosphit (16.6 g; 0.1 m) werden 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschliessende Destillation ergibt nach einem Vorlauf 9.3 g (62% d. Th.) 3 ($R = C_2H_5$). $Kp_{0.02}$ 142°, $n_D^{20} = 1.4491$ (IR-Vergleich).

trans-Chloräthylenphosphonsäurediäthylester 4 ($R = C_2H_5$)

trans-Dichloräthylen (873 g; 9 m), Triäthylphosphit (149.4 g; 0.9 m) und $NiCl_2$ (3.9 g) werden in einem 2-1-Autoklaven 3 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Benzol aufgenommen, filtriert und der Eindampfrückstand destilliert. Nach einem Vorlauf 11.0 g $Kp_{0.1}$ 38–50°, werden 40.5 g $Kp_{0.15}$ 50–56.5° sowie 66.3 g 3 ($R = C_2H_5$), $Kp_{0.15}$ 145–150° erhalten; $n_D^{20} = 1.4493$ (IR-Vergleich). Redestillation der Mittelfraktion ergibt 36.2 g (21% d. Th. bezogen auf Triäthylphosphit) 4 ($R = C_2H_5$), $Kp_{0.25}$ 64–65°, $n_D^{20} = 1.4505$ (Lit.¹²: $n_D^{20} = 1.4436$), welcher noch kleine Mengen einer nicht abtrennbaren Verunreinigung enthält; IR-Absorption: ν C=C 1622, 1628 cm^{-1} (schwach), ν PO 1251 cm^{-1} , ν POC 1050–1015, 960 cm^{-1} . $[C_6H_{12}PO_3Cl$ (198.61). Ber.: C, 36.29; H, 6.09; P, 15.60; Cl, 17.85. Gef.: C, 36.15; H, 6.37; P, 14.09; Cl, 19.26%].

* IR-Absorption (in CCl_4) ν PO 1262 cm^{-1} , ν POC 1054, 1038, 988 cm^{-1} .

1-Phenyläthylphenosphonsäurediäthylester 2

Zu α -Bromstyrol (18.3 g; 0.1 m) und NiBr_2 (4.2 g) werden innerhalb 30 Min bei 160° Triäthylphosphit (24.9 g; 0.15 m) zugetropft. Nach halbstündigem Nachrühren bei dieser Temperatur sind 9.5 g (87% d. Th.) an Äthylbromid übergegangen. Das Nickelsalz wird abzentrifugiert, mit Benzol nachgewaschen und der Eindampfrückstand destilliert. Nach einem Vorlauf, 9.8 g $\text{Kp}_{0.1}$ $30\text{--}110^\circ$, werden 15.3 g $\text{Kp}_{0.1}$ $110\text{--}130^\circ$ erhalten. Redestillation gibt 11.0 g (46% d. Th.) 2 $\text{Kp}_{0.3}$ $101\text{--}103^\circ$, $n_D^{20} = 1.5158$; UV-Absorption (in Methanol): λ_{max} (log ϵ) 243 (3.85), 200 (4.21); IR-Absorption: ν PO 1228, 1250 cm^{-1} , ν POC 1040–1015, 955 cm^{-1} . [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{PO}_3$ (240.25). Ber: C, 59.99; H, 7.13; P, 12.90. Gef: C, 60.14; H, 7.10; P, 12.29%].

2-Phenyläthylphenosphonsäurediäthylester 5

Aus β -Bromstyrol (18.3 g; 0.1 m), NiBr_2 (2.1 g) und Triäthylphosphit (24.9 g; 0.15 m) werden wie oben 9.0 g (82.6% d. Th.) an Äthylbromid und nach einem Vorlauf 12.4 g (51.7% d. Th.) 5 $\text{Kp}_{0.15}$ 127° , $n_D^{20} = 1.5279$, erhalten. IR-Absorption: ν PO 1240 cm^{-1} , ν POC 1044–1018, 950 cm^{-1} ; UV-Absorption: (in Methanol) λ_{max} (log ϵ): 261 (4.34), 217 (4.20), 212 (4.32), 206 (4.30). [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{PO}_3$ (240.25). Ber: C, 59.99; H, 7.13; P, 12.90. Gef: C, 59.28; H, 7.11; P, 13.22%].

LITERATUR

- ¹ P. Tavs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **103**, 2428 (1970)
- ² E. Bergmann and A. Bondi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 1158 (1930)
G. M. Kosolapoff and W. F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2540 (1946)
- ³ E. Bergmann and A. Bondi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 278 (1933)
- ⁴ DAS 1, 159.443 Erfinder: U. Hasserodt and F. Korte, *Chem. Abstr.* **60**, 10718 (1964)
- ⁵ K. Sasse, *Methoden der Org. Chemie* 4. Auflage Band XII/1 S.505–507
- ⁶ N. Kreutzkamp and H. Schindler, *Chem. Ber.* **92**, 1697 (1959)
- ⁷ Ref 5, Seite 437, 449
- ⁸ W. A. Anderson, R. Freeman and C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **39**, 1518 (1963)
- ⁹ H. Weitkamp and F. Korte, *Z. Analyt. Chem.* **204**, 245 (1964)
- ¹⁰ K. D. Berlin and G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **26**, 2537 (1961)
- ¹¹ J. I. G. Gadogan, *J. Chem. Soc.* 4154 (1957)
- ¹² L. Z. Soborovskii, Yu. M. Zinovev and L. I. Muler, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 3947 (1959)