

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 4

S. 765—1012

GERHARD GEISELER, FRIEDRICH ASINGER
und MANFRED FEDTKE¹⁾

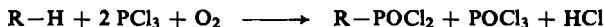
Über die Substitutionsverhältnisse bei der Chlorphosphonylierung der Paraffinkohlenwasserstoffe

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 15. Juli 1959)

Die bei der gemeinsamen Einwirkung von Phosphortrichlorid und Sauerstoff auf Propan, n-Butan und Isobutan sich bildenden stellungsisomeren Alkanphosphonsäure-dichloride stehen praktisch im gleichen Verhältnis zueinander wie die entsprechenden Isomeren in den Monosubstitutionsprodukten der Sulfochlorierung oder Chlorierung. Die Untersuchung der Substitutionsverhältnisse bei der Chlorphosphonylierung von n-Dodecan führte noch zu keinem exakten Ergebnis; zum allergrößten Teil entstehen die sekundären Isomeren.

Beim Einleiten von Sauerstoff in eine Mischung von Phosphortrichlorid und einem Paraffinkohlenwasserstoff tritt ohne Anwendung von Licht oder radikalbildenden Verbindungen praktisch unabhängig von der Temperatur sofort eine Reaktion ein, die zur Bildung von Alkanphosphonsäure-dichloriden führt:



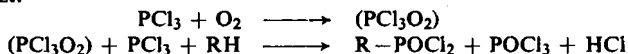
Die von R. GRAF 1942 entdeckte Umsetzung²⁾ läßt sich noch bei -80° mit flüssigem Äthan durchführen und ist in der Zwischenzeit von verschiedenen Autoren bearbeitet worden³⁾.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus nimmt GRAF²⁾ an, daß als Primärschritt eine Anlagerung des Sauerstoffs an das freie Elektronenpaar des Phosphors im Phosphortrichlorid erfolgt, wobei ein nicht faßbares Addukt mit einem aktivierten Sauerstoffatom entsteht, das sich mit einem Kohlenwasserstoff unter Beteiligung von Phos-

¹⁾ Dissertat. Univ. Halle 1959. ²⁾ Chem. Ber. **85**, 9 [1952].

³⁾ Vgl. z. B. J. O. CLAYTON und W. L. JENSON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3880 [1948]; Amer. Pat. 2 683 169 [1952]; C. **1955**, 9673; W. L. JENSEN und C. R. NOLLER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2384 [1949]; L. S. SOBOROWSKY, YU. M. SINOWJEW und M. A. ENGLIN, Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) **67**, 293 [1949]; C. A. **44**, 1401 [1950]; P. LESFAURIES und P. RUMPF, Bull. Soc. chim. France, Mém. **1950**, 542.

phorthrichlorid als Sauerstoffacceptor nach Art eines kryptoionischen Reaktionsablaufes umsetzt.



Es muß also zwangsläufig mindestens eine äquimolare Menge Phosphoroxychlorid entstehen. Praktisch bildet sich jedoch immer mehr POCl_3 , als theoretisch zu erwarten ist. Andere Autoren hingegen nehmen an, daß die Chlorphosphonylierung über freie Radikale verläuft⁴⁾.

Über die anteilmäßige Verteilung der theoretisch möglichen Isomeren bei der Chlorphosphonylierung von Propan, n-Butan und Isobutan liegen bisher keine exakten Angaben vor.

GRAF²⁾ ist der Ansicht, daß bei der Umsetzung von Propan und n-Butan Isomerengemische entstehen. Aus den Siedepunkten der reinen Isomeren geht hervor, daß eine Trennung durch Destillation ähnlich wie bei den Sulfochlorierungsprodukten nicht möglich ist. Auch CLAYTON und JENSEN³⁾ vermuten, daß es sich bei den Chlorphosphonylierungsprodukten des Heptans um ein Isomerengemisch handeln muß, da sie nach der Hydrolyse keine kristallisierte Heptanphosphonsäure erhalten konnten. SOBOROWSKY, SINOWJEW und ENGLIN⁴⁾ versuchten, die Chlorphosphonylierungsprodukte des Propans durch Rektifikation zu trennen und ermittelten ein Verhältnis von Propan-phosphonsäure-(1)-:Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid wie 27:73. Dieses Ergebnis entspricht, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, nicht dem wirklichen Sachverhalt.

Zur eindeutigen Klärung der Substitutionsverhältnisse bei der Chlorphosphonylierung von Propan und n-Butan stellten wir die jeweils theoretisch zu erwartenden Isomeren her, führten diese in die kristallisierten *Dianilide* über und nahmen deren *Schmelzdiagramme* auf. Wir gingen dabei analog vor wie bei der Ermittlung des Isomerenverhältnisses der bei der Sulfochlorierung der gleichen Kohlenwasserstoffe sich bildenden Sulfochloride⁵⁾.

Aus der Lage des Schmelzpunktes des Dianilidgemisches auf der Schmelzpunkt-kurve konnte dann die Zusammensetzung des unbekannten Gemisches ermittelt werden.

Beim Isobutan stieß diese Arbeitsweise auf Schwierigkeiten, weil bei der Dianilidbildung das tertiäre Isomere nur sehr schwer reagiert. Hier konnte aber der außerordentliche Unterschied in der *Hydrolysegeschwindigkeit* der beiden Phosphonsäuredichloride zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses herangezogen werden. Während das primäre Isomere beim Schütteln mit Wasser bereits nach 1–2 Min. völlig in die betreffende Phosphonsäure umgesetzt ist, ist das tertiäre Produkt erst zu etwa 0.5 bis 0.9% hydrolysiert⁶⁾.

⁴⁾ Vgl. L. S. SOBOROWSKY, YU. M. SINOWJEW und M. A. ENGLIN, Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) 73, 333 [1950]; M. K. BARANAJEW, YU. M. SINOWJEW, T. S. SKRIPATSCH und L. S. SOBOROWSKY, J. allg. Chem. (UdSSR) 28, 1628 [1958].

⁵⁾ Vgl. F. ASINGER, W. SCHMIDT und F. EBENEDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 34 [1942]; F. ASINGER, F. EBENEDER und E. BÖCK ebenda 75, 42 [1942]; F. ASINGER und F. EBENEDER, ebenda 75, 344 [1942].

⁶⁾ Vgl. auch I. P. GLAY, J. org. Chemistry 16, 892 [1951]; A. M. KINNEAR und E. A. PERREN, J. chem. Soc. (London) 1952, 3437; P. C. CROFTS und G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. 75, 3379 [1953].

Neben der eben aufgeführten Möglichkeit zur Ermittlung des Isomerenverhältnisses bei der Chlorphosphonylierung des Propan und der Butane konnte auch die *IR-Analyse* mit Erfolg herangezogen werden.

In Tab. 1 sind Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen an den Chlorphosphonylierungsprodukten von Propan, n-Butan und Isobutan zusammengestellt und mit den entsprechenden bei der Gasphasechlorierung bei 300°⁷⁾ und der Sulfochlorierung in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 30°⁸⁾ verglichen.

Tab. 1. Isomerenverteilung bei der Chlorphosphonylierung von Propan und den Butanen, verglichen mit den Produkten der Chlorierung und Sulfochlorierung. a) Thermische Analyse, b) IR-Analyse, c) Hydrolysegeschwindigkeit, d) Destillation

	Propan 1:2-	n-Butan 1:2-	Isobutan prim.:tert.
Alkanphosphonsäure-dichlorid	50:50 (a) 56:44 (b)	32:68 (a) 28:72 (b)	70:30 (c)
Alkansulfonsäurechlorid	50:50 (a)	33:67 (a)	100: 0.0 (a) *)
Alkylchlorid	48:52 (d)	32:68 (d)	67:33 (d)

Aus den Daten der Tab. 1 erkennt man deutlich, daß das Isomerenverhältnis der Monosubstitutionsprodukte bei der Chlorierung in der Gasphase und bei der Sulfochlorierung sowie Chlorphosphonylierung in der flüssigen Phase sehr ähnlich ist. Wenn man die Temperaturunterschiede berücksichtigt, darf man annehmen, daß es sich bei allen erörterten Substitutionsreaktionen im Prinzip um den gleichen Mechanismus handelt.

Die Chlorphosphonylierung der Paraffinkohlenwasserstoffe erfolgte durch Einleiten von Sauerstoff in ein flüssiges Gemisch aus Kohlenwasserstoff und Phosphor-trichlorid ohne Anwendung eines Lösungsmittels. Beim Propan arbeiteten wir bei -50°, beim n-Butan bei -15 bis -20° und beim Isobutan bei -20 bis -30°. Die Isomeregemische wurden durch Destillation aufgearbeitet. Die reinen primären Isomeren wurden durch Umsetzung der entsprechenden Alkylbromide mit Natriumdibutylphosphit und anschließende Behandlung mit Phosphorpentachlorid erhalten⁹⁾. Die sekundären bzw. tertiären Alkanphosphonsäure-dichloride wurden durch Einwirkung von Phosphor-trichlorid und Aluminiumchlorid auf die entsprechenden Alkylchloride hergestellt¹⁰⁾. In Tab. 2 sind die physikalischen Eigenschaften der reinen Isomeren sowie der bei der Chlorphosphonylierung entstehenden Isomeregemische angegeben.

Die Chlorphosphonylierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe wurde am Beispiel des n-Dodecans untersucht. Sie verläuft bei Raumtemperatur sehr glatt; das Reaktionsprodukt läßt sich infolge seiner großen thermischen Beständig-

*) Das tertiäre Isomere wird hier aus sterischen Gründen nicht gebildet, vgl. F. ASINGER und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 344 [1942]; Chem. Ber. 91, 2130 [1958].

7) H. B. HASS und Mitarbb., Ind. Engng. Chem. 27, 1192 [1935]; 28, 333 [1936]; 29, 1337 [1937].

8) F. ASINGER und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 34, 42, 344 [1942].

9) Vgl. G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. 67, 1180 [1945].

10) A. M. KINNEAR und E. A. PERREN, J. chem. Soc. [London] 1952, 3437.

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften der reinen Isomeren bzw. der bei der Chlorphosphonylierung von Propan, n-Butan und Isobutan entstehenden Isomerengemische

Phosphonsäuredichlorid	Sdp./Torr	d_4^{20}	n_D^{20}	Schmp. des Dianilids °C
Propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid	78/14	1.286	1.4621	153
Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid	69.5/12	1.290	1.4665	203.5
Isomerengemisch der Chlorphosphonylierung	69—73/10	1.289	1.4657	165—166 ¹¹⁾
n-Butan-phosphonsäure-(1)-dichlorid	96/14	1.238	1.4636	146.4
n-Butan-phosphonsäure-(2)-dichlorid	89—90/14	1.245	1.4701	146.8—147 160.5—161 ¹¹⁾
Isomerengemisch der Chlorphosphonylierung	85—88/12	1.245	1.4686	146
prim. Isobutan-phosphonsäure-dichlorid	86—87/12	1.244	1.4668	—
tert. Butan-phosphonsäure-dichlorid	Schmp. 118—120	—	—	—
Isomerengemisch der Chlorphosphonylierung	66—70/3.5	1.237	1.4652	—

keit ohne weiteres durch Destillation isolieren. Tab. 3 zeigt die Zusammenhänge zwischen dem Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ und dem Umsatz an Dodecan. Aus den Zahlen der Zeile 2 geht hervor, daß auch bei Verwendung eines großen Überschusses an Phosphortrichlorid keine wesentliche Bildung von Di- und Polyphosphonsäuredichloriden auftritt.

Tab. 3. Phosphonylierung von n-Dodecan

Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	1.35	1.45	1.63	2.00	2.64	5.80
Cl-Gehalt in % im Reaktionsprodukt (frei von Dodecan)	26.1	26.5	26.5	26.8	28.0	29.9
Dodecan-Umsatz in %	25.1	26.0	32.0	26.2	48.0	69.0

Zur Ermittlung der Isomerenverteilung wurde zunächst versucht, analog zu verfahren, wie früher bei der Untersuchung der durch Sulfoxydation von Dodecan erhaltenen Sulfonsäuren¹²⁾. Deren Natriumsalze ließen sich durch Alkalischmelze zwischen 300 und 380° nahezu quantitativ in ein Gemisch isomerer Dodecene überführen, dessen Zusammensetzung sich dann nach der vielfach bewährten Methode der oxydativen Ozonolyse¹³⁾ leicht und verläßlich bestimmen läßt. Zur Prüfung, ob dieser Weg auch hier anwendbar ist, wurde in gleicher Weise wie die primären Phosphonsäureester des Propans und Butans der Dibutylester der Dodecan-phosphonsäure-(1) hergestellt und daraus nach Hydrolyse mit konz. Salzsäure die freie Säure gewonnen. Durch Erhitzen ihres Natriumsalzes mit einem eutektischen Gemisch von NaOH/KOH bei 12 Torr gelang es bis zu 480° nicht, ein Olefingemisch zu erhalten; offensichtlich ist die Festigkeit der C—P-Bindung so groß, daß thermische Zersetzung des Alkylrestes eher eintritt als Abspaltung des Phosphonsäureesters unter Bildung der zu erwartenden Olefine.

¹¹⁾ Punkt der primären Kristallisation.

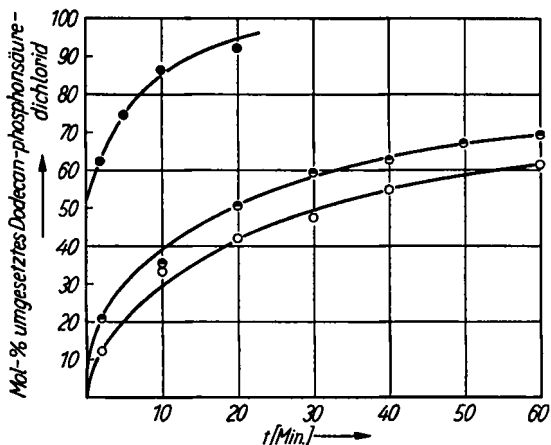
¹²⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1037 [1956].

¹³⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

Nachdem die Aussichtslosigkeit dieses Weges feststand, wurde versucht, auf infrarot-spektroskopischem Wege zum Ziele zu gelangen. Die IR-Spektren der Dodecan-phosphonsäure-(1)-, -(2)- und -(3)-dibutylester zeigten aber keine wesentlichen Unterschiede, die zur quantitativen Analyse geeignet wären. Alle sek. Verbindungen besitzen eine Bande bei $800/\text{cm}$, die beim prim. Isomeren fehlt. Da sie auch im Spektrum des veresterten Phosphonylierungsproduktes auftritt, ist ein erster Hinweis gegeben, daß sek. Phosphonsäuredichloride entstanden sind. Letztere voneinander zu unterscheiden, ist auf diesem Wege nicht möglich; auch gelingt es nicht, das primäre Isomere nachzuweisen. Selbst in Isomerengemischen der Pentan-phosphonsäure-dichloride können die einzelnen Komponenten nicht identifiziert werden.

Etwas bessere Resultate ließen sich mit der schon an anderer Stelle¹⁴⁾ beschriebenen kinetischen Methode erzielen. Wie von uns in mehreren Untersuchungen gezeigt, erweisen sich die endständigen n-Alkanderivate gegenüber den sekundären Isomeren als viel reaktionsfähiger, während sich letztere mit Ausnahme der etwas reaktionsfähigeren 2-Isomeren untereinander kaum oder gar nicht unterscheiden. Da außerdem bei den bisher untersuchten Substitutionsreaktionen ohne Ausnahme sämtliche sekundären Isomeren in äquimolaren Mengen gebildet werden, ist es möglich, den primären Anteil im Substitutionsprodukt kinetisch zu ermitteln. Mit Erfolg konnte diese Methode bei Untersuchungen über die Chlorierung von n-Alkanen¹⁴⁾ herangezogen werden.

Wir haben versucht, sie auch hier anzuwenden. Zu diesem Zweck wurden an den synthetisch gewonnenen Dodecan-phosphonsäure-(1)- und -(2)-dichloriden die Hydrolysegeschwindigkeiten in wäßrigem Aceton unter den Bedingungen eines



Abbild. 1. Hydrolysegeschwindigkeit von Dodecanphosphonsäure-dichloriden

- ● Dodecan-phosphonsäure-(1)-dichlorid
- ○ Dodecan-phosphonsäure-(2)-dichlorid
- ◐ ◐ Dodecan-phosphonsäure-dichlorid-Gemisch

pseudomonomolekularen Reaktionsablaufes gemessen. Wie aus Abbild. 1 zu ersehen ist, reagiert das 1-Isomere, wie zu erwarten, schneller als das sek. Phosphonsäuredichlorid, jedoch ist der Unterschied nicht genügend groß, um in einem Gemisch

¹⁴⁾ G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. 90, 1790 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und K. SCHMIEDEL, Chem. Ber. 92, 3085 [1959].

den genauen Gehalt der primären Komponente zu erschließen. Der Vergleich mit der Hydrolysegeschwindigkeit des durch Chlorphosphonylierung gewonnenen Produktes läßt aber den Schluß zu, daß es in der Hauptsache aus den sekundären Isomeren besteht; es ist wahrscheinlich, daß sich die Substitutionsverhältnisse in die bisherigen Ergebnisse einordnen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Synthese der isomeren Alkanphosphonsäure-dichloride

1. Propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid

*Propan-phosphonsäure-(1)-dibutylester*⁶⁾: Eine siedende Lösung von 194 g (1 Mol) *Di-butylphosphit* in 1 l Toluol wurde durch langsame Zugabe von 23 g Natrium zum Natrium-dibutylphosphit umgesetzt. Dabei wurde solange unter Rückfluß erhitzt, bis alles Natrium verbraucht war. Dieses erforderte in der Regel mehrere Stunden. In diese Lösung ließ man innerhalb von 1 Stde. 123 g (1 Mol) *n-Propylbromid* eintropfen, wusch nach 3stdg. Reaktionszeit die erkaltete Lösung gründlich mit Wasser und destillierte das Toluol i. Vak. ab. Der Rückstand siedete bei 125 bis 127°/6 bis 7 Torr. Ausb. 158 g (67% d. Th.).

Propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid: In 118 g (0.5 Mol) des auf 150° erwärmten *Diesters* wurden in kleinen Anteilen langsam 208 g (1 Mol) PCl_5 eingetragen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde i. Vak. destilliert. Nach Entfernung des leicht siedenden Reaktionsproduktes (Butylchlorid und Phosphoroxychlorid) konnten durch Fraktionierung über eine 60-cm-Füllkörperkolonne 60 g (75% d. Th.) reines *Propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid* erhalten werden. Sdp.₁₄ 78°, n_D^{20} 1.4621, d_4^{20} 1.286.

$C_3H_7Cl_2OP$ (161.0) Ber. Cl 44.05 Gef. Cl 44.0

Dianilid: Mit überschüss. Anilin bildete sich leicht das Anilid; es konnte durch Umkristallisation aus wäbr. Alkohol sehr rein erhalten werden. Schmp. 153°.

2. Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid

In ein Gemisch aus 137 g (1 Mol) PCl_3 und 133 g wasserfreiem $AlCl_3$ ließ man langsam unter Rühren und Eiskühlung bei 5 bis 15° 98 g (1.25 Mol) *Isopropylchlorid* eintropfen. Die Chloroform- bzw. Methylenchloridlösung des entstandenen weißen Niederschlages wurde dann auf eine Mischung aus zerkleinertem Eis und verd. Salzsäure gegossen, die organische Schicht schnell abgetrennt, mit $CaCl_2$ getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand sorgfältig rektifiziert. Ausb. 80 g (50% d. Th.). Sdp.₁₂ 69.5°, Sdp._{2,5} 52.3–52.8°, n_D^{20} 1.4665, d_4^{20} 1.290.

$C_3H_7Cl_2OP$ (161.0) Ber. Cl 44.05 Gef. Cl 43.92

Dianilid: Schmp. 203.5°.

Die Schmelzpunkte der beiden reinen Propan-phosphonsäure-dianilide wurden von KINNEAR und PERREN¹⁵⁾ zu 150 bzw. 199–200° angegeben. Da unsere Schmelzpunkte mit dem Heiztisch nach KOFLER¹⁶⁾ bestimmt worden sind, unterscheiden sie sich etwas von denen der englischen Autoren.

¹⁵⁾ I. P. CLAY, J. org. Chemistry 16, 892 [1951]; A. M. KINNEAR und E. A. PERREN, J. chem. Soc. [London] 1952, 3437; P. C. CROFTS und G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. 75, 3379 [1953].

¹⁶⁾ L. KOFLER, Thermomikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1954, S. 146.

3. *n*-Butan-phosphonsäure-(1)-dichlorid

Butan-phosphonsäure-(1)-dibutylester: Hergestellt (wie Propan-phosphonsäure-(1)-dibutylester) aus 164.5 g (1.2 Mol) *n*-Butylbromid und 216 g Natriumdibutylphosphit. Ausb. 150 g (60% d. Th.). Sdp.₁ 117–119°, Sdp._{0.1} 95–97°, n_D^{20} 1.4323, d_4^{20} 0.946.

Butan-phosphonsäure-(1)-dichlorid: Aus 250 g (1 Mol) Diester und 417 g (2 Mol) PCl_5 ergaben sich unter den Bedingungen der Herstellung von Propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid 145 g (94% d. Th.) *Butan-phosphonsäure-(1)-dichlorid*. Sdp.₁₄ 96°, n_D^{20} 1.4636, d_4^{20} 1.238.

$C_4H_9Cl_2OP$ (175.0) Ber. Cl 40.52 Gef. Cl 40.40

Dianilid: Schmp. 146.4°.

4. *n*-Butan-phosphonsäure-(2)-dichlorid: Aus 137 g (1 Mol) PCl_3 , 133 g $AlCl_3$ und 139 g (1.5 Mol) sek. Butylchlorid wurden (analog wie bei der Herstellung des sek. Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorids) 114 g (45% d. Th.) *Butan-phosphonsäure-(2)-dichlorid* erhalten. Sdp.₁₄ 89–90°, n_D^{20} 1.4701, d_4^{20} 1.245.

$C_4H_9Cl_2OP$ (175.0) Ber. Cl 40.52 Gef. Cl 40.30

Dianilid: Es kristallisiert in 2 Modifikationen, Schmp. 160.5–161° bzw. 146.8–147°.

5. 2-Methyl-propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid

2-Methyl-propan-phosphonsäure-(1)-dibutylester: 137 g (1 Mol) Isobutylbromid und 216 g (1 Mol) Dibutylphosphit ergaben wie unter 1. 162 g (65% d. Th.) *2-Methyl-propan-phosphonsäure-(1)-dibutylester*. Sdp.₁ 114–116°, n_D^{20} 1.4322.

$C_{12}H_{27}O_3P$ (250.3) Ber. C 57.58 H 10.87 Gef. C 57.23 H 10.92

2-Methyl-propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid: 125 g des Diesters wurden mit 208 g PCl_5 , wie oben beschrieben, zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab 61 g (70% d. Th.) Dichlorid. Sdp.₁₂ 86–87°, Sdp._{0.5} 52–53°, n_D^{20} 1.4668, d_4^{20} 1.244.

$C_4H_9Cl_2OP$ (175.0) Ber. Cl 40.52 Gef. Cl 40.24

6. *2-Methyl-propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid*: In gleicher Weise wie die beiden sek. Propan- und Butan-phosphonsäure-chloride wurde das tert. *Butan-phosphonsäure-dichlorid* aus 140 g tert. Butylchlorid, 137 g PCl_3 und 133 g $AlCl_3$ hergestellt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und destillativer Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein festes, farbloses, campherähnlich riechendes Produkt. Ausb. 131 g (75% d. Th.). Durch Sublimation bei 84°/14 Torr konnte das Dichlorid rein erhalten werden. Schmp. 118–120°.

$C_4H_9Cl_2OP$ (175.0) Ber. Cl 40.52 Gef. Cl 40.71

7. Dodecanphosphonsäure-dichloride

Dodecan-phosphonsäure-dibutylester: Die Ester wurden, wie oben beschrieben, durch Umsetzung der entsprechenden Bromdecane mit Natriumbutylphosphit in molaren Verhältnissen hergestellt.

Dodecan-phosphonsäure-(1)-dibutylester: Ausb. 50% d. Th., Sdp._{0.5} 174°, n_D^{20} 1.4442.

$C_{20}H_{43}O_3P$ (362.5) Ber. C 66.26 H 11.96 Gef. C 66.04 H 11.90

Dodecan-phosphonsäure-(2)-dibutylester: Ausb. 28% d. Th., Sdp._{1.0} 169°, n_D^{20} 1.4445.

Gef. C 66.48 H 11.68

Dodecan-phosphonsäure-(3)-dibutylester: Ausb. 25% d. Th., Sdp._{1.0} 168–170°, n_D^{20} 1.4435.

Gef. C 65.98 H 11.84

Dodecanphosphonsäure-dichloride: *Dodecan-phosphonsäure-(1)-* und *-(2)-dibutylester* wurden durch 10stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure verseift und die freien Säuren mit PCl_5 um-

gesetzt, die Reaktionsprodukte auf 100° erhitzt und darauf i. Vak. fraktioniert. Ausb. etwa 60–70% d. Th.

Dodecan-phosphonsäure-(1)-dichlorid: Sdp._{1.0} 144–147°, n_D^{20} 1.4691.

Dodecan-phosphonsäure-(2)-dichlorid: Sdp._{1.0} 153°, n_D^{20} 1.4711.

B. Chlorphosphonylierungen

1. Propan, n-Butan, Isobutan

Die Chlorphosphonylierung erfolgte in einem mit Blattrührer, Kältethermometer, Gas- einleitungsfritte und Rückflußkühler versehenen Kolben. Als Kältebad diente eine Methanol/ Kohlendioxyd-Mischung. In den kondensierten und tiefgekühlten *Kohlenwasserstoff* wurde nach Zugabe der notwendigen Menge PCl_3 *Sauerstoff* mit einer solchen Geschwindigkeit eingeleitet, daß durch die Kühlung die geforderte Reaktionstemperatur eingehalten werden konnte. Die Reaktion war beendet, wenn kein merklicher Temperatureffekt mehr feststellbar war. Nach Vergasung des überschüss. Kohlenwasserstoffes wurde das gebildete $POCl_3$ abdestilliert und darauf das schließlich verbliebene *Phosphonsäuredichlorid* über eine 60-cm- Füllkörperkolonne fraktioniert.

Ergebnisse

a) 8 Mol *Propan*, 4 Mol PCl_3 ergaben bei –45 bis –50° 90 g *Propanphosphonsäure-dichlorid* (28% d. Th., bez. auf umgesetztes PCl_3) Sdp.₁₀ 69–73°, n_D^{20} 1.4657, d_4^{20} 1.289; Dianilid-Ausbeute 99% d. Th., Schmp. 165–166°.

Aus dem Schmelzdiagramm der beiden reinen Propan-phosphonsäure-dichloride folgt, daß im Chlorphosphonylierungsprodukt das 1- und 2-Isomere im Verhältnis 50.5:49.5 vorliegen.

b) 12 Mol *n-Butan*, 6 Mol PCl_3 ergaben bei –15 bis –20° 258 g *Butan-phosphonsäure-dichlorid* (49% d. Th., bez. auf umgesetztes PCl_3)

Sdp.₁₂ 85.5–88°, n_D^{20} 1.4686, d_4^{20} 1.245. Dianilid-Ausbeute 97–98% d. Th., Schmp. 146°.

Der Schmelzpunkt ist gleich dem des n-Butan-phosphonsäure-(1)-dianilids. Mischt man dem Dianilid aus dem Isomerengemisch n-Butan-phosphonsäure-(2)-dianilid zu, so steigt der Schmelzpunkt sogleich, was beweist, daß der ursprüngliche Schmelzpunkt dem rechten Ast des Schmelzdiagrammes zuzuordnen ist. Daraus ergibt sich einwandfrei, daß im Chlorphosphonylierungsprodukt des n-Butans das 1-Isomere zu etwa 31.5%, das 2-Isomere zu etwa 68.5% vorhanden ist.

c) 10 Mol *Isobutan*, 8 Mol PCl_3 ergaben bei –20 bis –30° 355 g *Isobutan-phosphonsäure-dichlorid* (50% d. Th., bez. auf umgesetztes PCl_3). Sdp._{3.5} 66–70°, n_D^{20} 1.4652, d_4^{20} 1.237.

2. n-Dodecan

Die Chlorphosphonylierung des n-Dodecans geschah in gleicher Weise wie die der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, jedoch bei Raumtemperatur unter Kühlung mit Eiswasser.

1 Mol *Dodecan*, 1.5 Mol PCl_3 ergaben bei 20 bis 30° 77 g *Dodecanphosphonsäure-dichlorid* (27% d. Th., bez. auf n-Dodecan). Sdp._{0.5} 142–143°.

$C_{12}H_{25}Cl_2OP$ (287.2) Ber. Cl 24.69 Gef. Cl 24.90

C. Schmelzdiagramme

Die Schmelzdiagramme der isomeren Propan- und Butan-phosphonsäuredichloride wurden durch Thermoanalyse mit Hilfe des heizbaren Mikroskops nach Kofler gewonnen. Zur Aufnahme der Schmelzkurve der letzteren war es erforderlich, wegen des Auftretens der beiden Modifikationen des sekundären Isomeren die Mischungen zunächst auf über 150° zu erhitzen und die Schmelzen dann schnell abkühlen und kristallisieren zu lassen. Wurde in der üblichen Weise verfahren, so ergaben sich die in der Klammer aufgeführten Schmelzwerte.

a) Schmelzdiagramm des Systems Propan-phosphonsäure-(1)-dianilid/Propan-phosphonsäure-(2)-dianilid:

Gew.-% 1-Isomeres	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Gew.-% 2-Isomeres	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	153	143	135	143	154	165	174	182	190	195	203.5

b) Schmelzdiagramm des Systems n-Butan-phosphonsäure-(1)-dianilid/n-Butan-phosphonsäure-(2)-dianilid:

Gew.-% 1-Isomeres	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Gew.-% 2-Isomeres	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	146.4	143	138	132.3	128	134	140.5 (127)	147 (133)	151.5 (138)	157.5 (143)	160.5 (147)

D. Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten

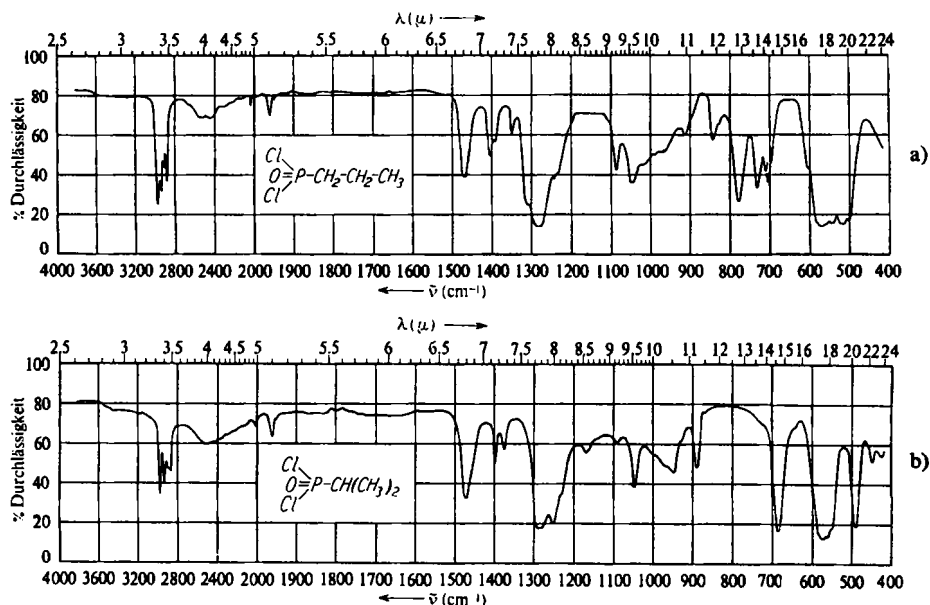
1. *Isobutanphosphonsäure-dichloride*: Etwa 200 mg Phosphonsäuredichlorid wurden in 50 ccm Wasser von 20° eingetragen und die Lösung unter Rühren in einem Thermostaten belassen. Die nach bestimmten Zeiten entnommenen Proben wurden nach Zusatz von wenig Natriumhydrogencarbonat mit einigen Tropfen K_2CrO_4 -Lösung versetzt und mit $n/10 AgNO_3$ nach MOHR titriert. Während das tert. Phosphonsäuredichlorid nach 7 Stdn. erst zu 49% hydrolysiert war, erwies sich das prim. Isomere bereits nach 1–2 Min. als vollständig hydrolysiert. Zur Bestimmung des tert. Isobutan-phosphonsäure-dichlorides im Chlorphosphonylierungsprodukt des Isobutans wurde eine gewogene Probe von etwa 0.3 g mit 100 ccm Wasser 1 Min. geschüttelt und die Cl-Konzentration bestimmt. Messungen an Modellgemischen führten zu einwandfreien Ergebnissen.

2. *Dodecanphosphonsäure-dichloride*: Infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Hydrolyse in einer 10% Wasser enthaltenden Acetonlösung gleichfalls bei 20° vorgenommen. 20-ccm-Proben wurden nach geeigneten Zeitabständen in eine auf 0° abgekühlte Mischung aus 100 ccm Äther und 100 ccm Wasser einfließen gelassen, die wäßrige Schicht abgetrennt, die Ätherschicht schnell mit wenig Wasser gewaschen und darauf die vereinigte wäßrige Schicht auf ihren Gehalt an Cl-Ionen nach VOLHARD titriert.

E. Spektroskopische Untersuchungen

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden im Bereich von 3200 bis 400/cm mit dem UR 10 der Firma Carl Zeiß, Jena, (NaCl- und KBr-Prisma) durchgeführt. Für die Aufnahmen der Spektren dienten Küvetten mit NaCl-Fenstern unbestimmter Schichtdicke ($\sim 20 \mu$). Die quantitativen Untersuchungen erfolgten bei konstanter Schichtdicke von etwa 7μ .

In Abbild. 2 sind die Spektren der Propanphosphonsäure-dichloride im Bereich von 3200 bis 400/cm wiedergegeben. Wie zu erkennen ist, zeigen sich besonders charakteristische Unterschiede zwischen 900 und 700/cm. Das 1-Isomere besitzt bei 785/cm eine gut ausgebildete symmetrische Bande; das sekundäre Propanphosphonsäure-dichlorid zeigt hier nahezu keine Absorption. Wird die maximale Extinktion dieser Bande bei konstanter Schichtdicke gegen die Molkonzentration des 1-Isomeren für verschieden zusammengesetzte Gemische aufgetragen, so ergibt sich mit guter Annäherung eine Gerade. Mit ihrer Hilfe folgt aus der Extinktion des Chlorphosphonylierungsproduktes, daß es aus 55.5% Propan-phosphonsäure-(1)- und 44.5% Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid zusammengesetzt ist, was gut übereinstimmt mit dem Ergebnis aus dem Schmelzdiagramm ihrer Anilide.



Abbild. 2. IR-Spektren von a) Propan-phosphonsäure-(1)-dichlorid, b) Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid

Für die IR-Analyse der beiden n-Butan-phosphonsäure-dichloride bewährte sich die Bande bei 905/cm für das 1- und die bei 850/cm für das 2-Isomere. Mit Hilfe von Modellmischungen ergab sich durch Vergleich der Bandenintensität, daß im Chlorphosphonylierungsprodukt des n-Butans 28% 1- und 72% 2-Isomeres enthalten sind.

Die IR-Spektren von n-Butan-phosphonsäure-(1)-dichlorid, n-Butan-phosphonsäure-(2)-dichlorid, Dodecan-phosphonsäure-(1)-dibutylester, Dodecan-phosphonsäure-(2)-dibutylester und Dodecan-phosphonsäure-(3)-dibutylester werden in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht.