

140. Organische Phosphorverbindungen 39.

Methoden zur Herstellung von Chloräthylphosphonsäuredichlorid,
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und $\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$ [1]

von Ludwig Maier

Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggibühlstrasse 36

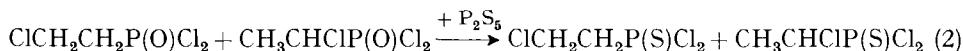
(4. VI. 69)

Summary. It is shown that the KINNEAR-PERREN reaction with $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, PCl_3 , and AlCl_3 produces the two possible isomers $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ and $\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$. Methods for the preparation of pure $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ and pure $\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$ are described. The physical properties of a number of chloroethyl groups containing phosphorus compounds are listed.

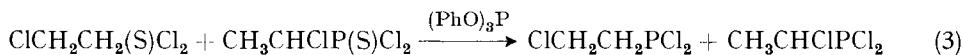
In einer früheren Arbeit berichteten wir [2], dass bei der Herstellung von Octylphosphonsäuredichlorid nach KINNEAR & PERREN [3] nicht nur 2-Octylphosphonsäuredichlorid entsteht, wie von diesen Autoren angegeben, sondern vielmehr alle möglichen Isomeren, wie es bei dieser FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zu erwarten war. In Fortführung dieser Arbeit untersuchten wir jetzt die Reaktion von 1,2-Dichloräthan mit PCl_3 und AlCl_3 . Nach Literaturangaben sollte hierbei ausschliesslich 2-Chloräthylphosphonsäuredichlorid entstehen [3]. Auch diese Angaben bedürfen einer Berichtigung. Wie wir fanden, erhält man nach Gleichung (1) Chloräthyl-



phosphonsäuredichlorid in einer Gesamtausbeute von 38%, das sich zusammensetzt aus 86,8% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und 13,2% $\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (^1H - und ^{31}P -NMR.-spektroskopisch bestimmt¹⁾). Sulfurierung mit P_2S_5 ergab die entsprechenden Sulfide nach Gleichung (2) in 59,7% Ausbeute. Reduktion mit $(\text{PhO})_3\text{P}$ lieferte nach Gleichung



(3) die entsprechenden Chloräthyldichlorphosphine in 52% Ausbeute. Da die beiden

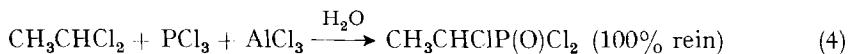


Isomeren destillativ nur sehr schwer voneinander zu trennen sind, wurden andere Möglichkeiten untersucht, die beiden Isomeren rein darzustellen.

A. Herstellung von reinem 1-Chloräthylphosphonsäurechlorid, $\text{CH}_3\text{CHClPCl}_2$. Theoretisch war zu erwarten, dass aus 1,2-Dichloräthan die beiden isomeren Chloräthylphosphonsäuredichloride entstehen sollten. Da bekannt ist, dass das $-\text{CHCl}^+$ -Kation stabiler ist als das $-\text{CH}_2^+$ -Kation, sollte aus 1,1-Dichloräthan ausschliesslich

¹⁾ Diese Isomerenbildung wurde unabhängig von uns auch von Dr. R. SCHLIEBS festgestellt (Privatmitteilung und Angew. Chem., im Druck).

1-Chloräthylphosphonsäuredichlorid nach Gleichung (4) entstehen [3]. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte keine Verunreinigung festgestellt werden.



B. Über die Herstellung von reinem 2-Chloräthylphosphonsäuredichlorid, O₂

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}\text{Cl}_2$. – a) Aus Äthylen, PCl_3 und AlCl_3 . Nach Literaturangaben [4] sollten beim Einleiten von Äthylen in eine Mischung von PCl_3 und AlCl_3 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ und $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCl}$ in niedrigen Ausbeuten entstehen. In unseren Händen konnte nicht die Spur eines Reaktionsproduktes festgestellt werden.

b) Durch Isomerisierung von $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$. In Übereinstimmung mit Literaturangaben [5] konnten auch wir $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ mit oder ohne Katalysator nicht zu $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Cl}_2$ isomerisieren.

c) Aus PCl_3 , Äthylen und O_2 . Beim Einleiten von O_2 in eine Lösung von PCl_3 in flüssigem Äthylen sollte $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Cl}_2$ in 38 bis 40% gebildet werden [6]. Wir fanden, dass das entstehende Produkt 17% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)Cl}_2$ als Verunreinigung enthält, das sich destillativ nicht von $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Cl}_2$ abtrennen lässt.

d) Durch Chlorierung von $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl)}_2$ mit PCl_5 . Die Chlorierung von $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl)}_2$ mit PCl_5 sollte beim 2std. Erhitzen auf 140–150°C $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Cl}_2$ in 70% Ausbeute geben [7]. Wir konnten unter diesen Bedingungen weniger als 10% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Cl}_2$ isolieren. Wie wir beobachteten, tritt bei dieser hohen Temperatur nicht nur Spaltung der P–O–C-Bindung, sondern auch der P–C-Bindung ein²⁾. Ähnliches wurde auch bei der Chlorierung von Chlormethylgruppen

Physikalische Daten von Chloräthylsubstituierten Phosphorverbindungen

Verbindung	Sdp. °C/Torr	$^1\text{H-NMR}$. (in CDCl_3) TMS Ref., in ppm (H_α H_β stets etwa 7 Hz) H_α H_β	$^{31}\text{P-NMR}$. in ppm 85-proz.- H_3PO_4 Ref.	Kopppl. Konst. PH_α PH_β
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Cl}_2$	93/12 ^{a)}	3,12	3,90	– 42,9
$\text{CH}_3\text{CHClP(O)Cl}_2$	83/12 ^{b)}	4,50	1,87	– 45,5
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(S)Cl}_2$	89/13 ^{c)}	3,30	3,92	– 78,8
$\text{CH}_3\text{CHClP(S)Cl}_2$	84/13	4,54	1,92	– 86,9
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$	50–3/10 ^{d)}	2,78	3,83	– 185,0
$\text{CH}_3\text{CHClPCl}_2$	50–3/10 ^{e)}	4,31	1,80	– 161,6
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)Cl}_2$	81/5	4,54	3,90	– 5,9
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$	60–5/10 ^{f)}	4,41	3,68	– 179,0

^{a)} Lit. [9]: Sdp. 68°/2.

^{b)} Lit. [9]: Sdp. 71–72°/6.

^{c)} Lit. [10]: Sdp. 59–61/8°.

^{d)} Lit. [4]: Sdp. 46°/7.

^{e)} Lit. [9]: Sdp. 63,5–64,5°/50.

^{f)} Lit. [5]: Sdp. 172–175°.

²⁾ Darüber werden wir in einer späteren Mitteilung ausführlich berichten.

enthaltenden Phosphorverbindungen beobachtet [8]. Erst als wir die Chlorierung bei etwa 50°C durchführten, konnte $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ in 40% Ausbeute rein isoliert werden.

Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle angegeben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 38. Mitt. L. MAIER, Helv. 52, 858 (1969).
- [2] L. MAIER, Helv. 48, 1191 (1965).
- [3] A. M. KINNEAR & E. A. PERREN, J. chem. Soc. 1952, 3437.
- [4] A. I. TITOV & M. V. SIZOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 139, 1193 (1964), Engl. Tr.
- [5] M. I. KABACHNIK & P. A. ROSSIISKAYA, Izv. Akad. Nauk. SSSR, 1946, 295 [Chem. Abstr. 42, 7241 f (1948)].
- [6] F. ROCHLITZ & H. VILCEK, Angew. Chem. 74, 970 (1962).
- [7] M. I. KABACHNIK & P. A. ROSSIISKAYA, Izv. Akad. Nauk. SSSR, 1946, 515 [Chem. Abstr. 42, 7242 i (1948)].
- [8] A. W. FRANK, Canad. J. Chemistry 46, 3573 (1968).
- [9] YE. L. GEFTER, «Organophosphorus Monomers & Polymers», Pergamon Press.
- [10] M. I. KABACHNIK & N. N. GODOVIKOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 110, 217 (1956) [Chem. Abstr. 51, 4982 (1957)].

141. Röntgen-Kontrastmittel

16. Mitteilung¹⁾

Derivate von jodierten Benzoylamino-phenyl- und Benzoylamino-phenoxy-alkansäuren

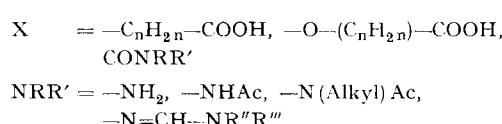
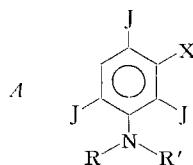
von E. FELDER, D. PITRÈ, L. FUMAGALLI, H. SUTER und H. ZUTTER

Forschungsabteilung der BRACCO INDUSTRIA CHIMICA S.p.A., Mailand,
und Forschungsinstitut EPROVA AKTIENGESELLSCHAFT, Schaffhausen

(21. IV. 69)

Summary. A number of new [(3-amino-2,4,6-triiodo-benzoylamino)-phenyl- and -phenoxy]-alkanoic acids have been synthesized for evaluation as X -ray contrast agents. The toxicity, the bilitropism, and the urotropism of these compounds were determined.

Die Entwicklung von oral verabreichbaren RÖNTGEN-Kontrastmitteln zur Sichtbarmachung der Gallenorgane erhielt in jüngster Zeit neue Impulse durch eine Reihe von Publikationen [2]. Dabei richteten sich die Anstrengungen vorwiegend auf die Herstellung und Untersuchung von Verbindungen der allgemeinen Formel A



¹⁾ 15. Mitteilung s. [1].