

## 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, Eggbühlstrasse 36

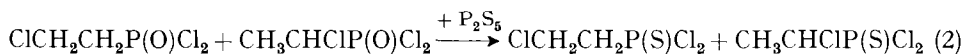
(4. VI. 69)

*Summary.* It is shown that the KINNEAR-PERREN reaction with  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PCl}_3$ , and  $\text{AlCl}_3$  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.

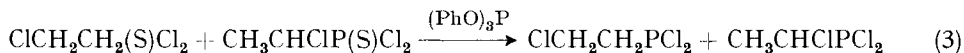
In einer früheren Arbeit berichteten wir [2], dass bei der Herstellung von Octylphosphonsäuredichlorid nach KINNEAR & PERREN [3] nicht nur 2-Octylphosphonsäuredichlorid entsteht, wie von diesen Autoren angegeben, sondern vielmehr alle möglichen Isomeren, wie es bei dieser FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zu erwarten war. In Fortführung dieser Arbeit untersuchten wir jetzt die Reaktion von 1,2-Dichloräthan mit  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$ . 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%  $\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$  ( $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR.-spektroskopisch bestimmt<sup>1)</sup>). Sulfurierung mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  ergab die entsprechenden Sulfide nach Gleichung (2) in 59,7% Ausbeute. Reduktion mit  $(\text{PhO})_3\text{P}$  lieferte nach Gleichung



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

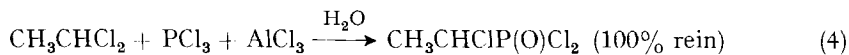


Isomeren destillativ nur sehr schwer voneinander zu trennen sind, wurden andere Möglichkeiten untersucht, die beiden Isomeren rein darzustellen.

A. Herstellung von reinem 1-Chloräthylphosphonsäurechlorid,  $\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$ . 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

<sup>1)</sup> 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,*

*ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub>.* – a) *Aus Äthylen, PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub>.* Nach Literaturangaben [4] sollten beim Einleiten von Äthylen in eine Mischung von PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub> und (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCl in niedrigen Ausbeuten entstehen. In unseren Händen konnte nicht die Spur eines Reaktionsproduktes festgestellt werden.

b) *Durch Isomerisierung von ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OPCl<sub>2</sub>.* In Übereinstimmung mit Literaturangaben [5] konnten auch wir ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OPCl<sub>2</sub> mit oder ohne Katalysator nicht zu ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub> isomerisieren.

c) *Aus PCl<sub>3</sub>, Äthylen und O<sub>2</sub>.* Beim Einleiten von O<sub>2</sub> in eine Lösung von PCl<sub>3</sub> in flüssigem Äthylen sollte ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub> in 38 bis 40% gebildet werden [6]. Wir fanden, dass das entstehende Produkt 17% ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OP(=O)Cl<sub>2</sub> als Verunreinigung enthält, das sich destillativ nicht von ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub> abtrennen lässt.

d) *Durch Chlorierung von ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> mit PCl<sub>5</sub>.* Die Chlorierung von ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> mit PCl<sub>5</sub> sollte beim 2std. Erhitzen auf 140–150°C ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub> in 70% Ausbeute geben [7]. Wir konnten unter diesen Bedingungen weniger als 10% ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(=O)Cl<sub>2</sub> isolieren. Wie wir beobachteten, tritt bei dieser hohen Temperatur nicht nur Spaltung der P–O–C-Bindung, sondern auch der P–C-Bindung ein<sup>2)</sup>. Ähnliches wurde auch bei der Chlorierung von Chlormethylgruppen

*Physikalische Daten von Chloräthylsubstituierten Phosphorverbindungen*

Verbindung	Sdp. °C/Torr	$^1\text{H}$ -NMR. (in $\text{CDCl}_3$ ) TMS Ref., in ppm ( $\text{H}_\alpha\text{H}_\beta$ stets etwa 7 Hz)		$^{31}\text{P}$ -NMR. in ppm 85-proz.- $\text{H}_3\text{PO}_4$ Ref.	Koppl. Konst.	
		$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$		$\text{PH}_\alpha$	$\text{PH}_\beta$
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	93/12 <sup>a)</sup>	3,12	3,90	– 42,9	15,1	19,4
$\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{O})\text{Cl}_2$	83/12 <sup>b)</sup>	4,50	1,87	– 45,5	2,0	25,0
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	89/13 <sup>c)</sup>	3,30	3,92	– 78,8	13,5	13,5
$\text{CH}_3\text{CHClP}(\text{S})\text{Cl}_2$	84/13	4,54	1,92	– 86,9	2,7	26,6
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$	50–3/10 <sup>d)</sup>	2,78	3,83	– 185,0	17,0	8,5
$\text{CH}_3\text{CHClPCl}_2$	50–3/10 <sup>e)</sup>	4,31	1,80	– 161,6	17,5	10,0
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$	81/5	4,54	3,90	– 5,9	9,7	0,0
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$	60–5/10 <sup>f)</sup>	4,41	3,68	– 179,0	6,0	0,0

<sup>a)</sup> Lit. [9]: Sdp. 68°/2.

<sup>b)</sup> Lit. [9]: Sdp. 71–72°/6.

<sup>c)</sup> Lit. [10]: Sdp. 59–61/8°.

<sup>d)</sup> Lit. [4]: Sdp. 46°/7.

<sup>e)</sup> Lit. [9]: Sdp. 63,5–64,5°/50.

<sup>f)</sup> Lit. [5]: Sdp. 172–175°.

<sup>2)</sup> 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. Mitteilung<sup>1)</sup>

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

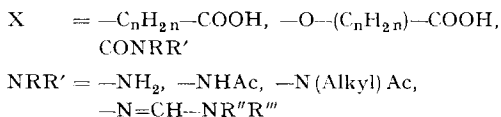
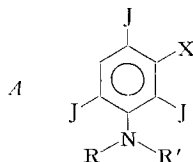
von E. Felder, D. Pitrè, L. Fumagalli, H. Suter und H. Zutter

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



<sup>1)</sup> 15. Mitteilung s. [1].