

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBER DIE ADDITION VON HALOGENEN UND INTERHALOGENVERBINDUNGEN AN VINYLPHOSPHONSÄUREDIIISOPROPYLESTER

Gerhard Hägele^a; Hans Dolhaine^a

^a Institut für Anorganische und Strukturchemie, Universität Düsseldorf,

To cite this Article Hägele, Gerhard and Dolhaine, Hans(1977) 'ÜBER DIE ADDITION VON HALOGENEN UND INTERHALOGENVERBINDUNGEN AN VINYLPHOSPHONSÄUREDIIISOPROPYLESTER', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 3: 1, 47 — 50

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647708070731

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708070731>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBER DIE ADDITION VON HALOGENEN UND INTERHALOGENVERBINDUNGEN AN VINYLPHOSPHONSÄUREDIIISOPROPYLESTER

GERHARD HÄGELE und HANS DOLHAINE

Institut für Anorganische und Strukturchemie, Universität Düsseldorf

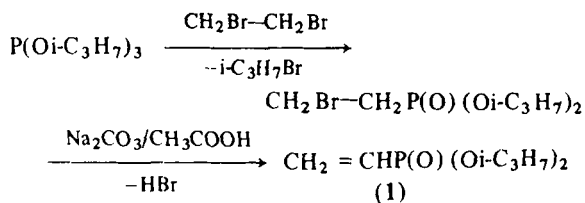
(Received June 24, 1976)

Halogene (Cl_2 , Br_2) und Interhalogenverbindungen (ClBr , ClJ , BrJ) addieren an Vinylphosphonsäurediisopropylester zu den 1,2-Dihalogenäthanphosphonsäurediisopropylestern. Anti-Markovnikoff Addition wird nachgewiesen. Durch Dehydrohalogenierung der 1,2-Dihalogenaddukte entstehen 1-Halogenvinylphosphonsäurediisopropylester. Ergebnisse von 60 und 270 MHz ^1H NMR Spektralanalysen werden mitgeteilt.

Addition of halogens (Cl_2 , Br_2) and interhalogen compounds (ClBr , ClJ , BrJ) to vinylphosphonic acid diisopropylester leads to 1,2-dihalogenoethane phosphonic acid diisopropylesters. Addition in anti-Markovnikoff-sense is derived. Dehydrohalogenation of 1,2-dihalogenoadducts yields 1-halogenovinyl phosphonic acid diisopropylesters. Results of 60 and 270 MHz ^1H nmr spectral analysis are given.

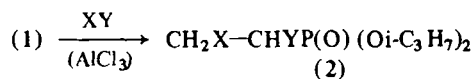
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Struktur und Dynamik phosphororganischer Verbindungen interessieren wir uns für äthan- bzw. propan-ähnliche Rotatoren des Typs $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHYP}(\text{Z})\text{R}_2$. Wir hoffen, Zusammenhänge zwischen den kernresonanzspektroskopischen Parametern (δ_{H} , δ_{P} , J_{HH} , J_{PH}) und den Substituenten (X, Y, Z, R) zu finden. In diesem Zusammenhang scheint es sinnvoll, punktförmig zu behandelnde Gruppen R (H, Halogen) oder solche mit C_{3v} -Symmetrie (CH_3 , $t\text{-C}_4\text{H}_9$) zu suchen. Da erstere Anlass zu Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit geben, letztere relativ aufwendig zugänglich sein sollten, entschlossen wir uns, für orientierende Versuche Alkoxygruppen ($\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$) zu wählen.

Wegen einer Überlappung der Protonensignale von $\text{CH}_3\text{O}-$ bzw. $-\text{CH}_2\text{O}-$ mit denen der $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHYP}-$ Gruppen sahen wir uns veranlaßt, die Synthese der Verbindungen $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHYP}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$ aufzugreifen. Gesuchte Modellsubstanzen (mit X, Y = Cl, Br, J) erhielten wir aus dem Vinylphosphonsäurediisopropylester, der auf folgendem Wege zugänglich ist:^{1,2}



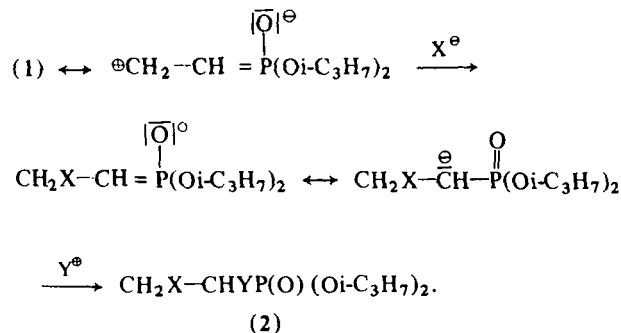
Durch Addition von Halogenen (Cl_2 , Br_2) und Interhalogenverbindungen (ClBr , ClJ , BrJ) an (1) erhielten

wir 1,2-Dihalogenäthanphosphonsäurediisopropylester gemäß:



(2)	X	Y
2a	Cl	Cl
2b	Cl	Br
2c	Cl	J
2d	Br	Br
2e	Br	J

Die von uns erstmals beschriebenen Additionen von Interhalogenverbindungen an Vinylphosphonsäurediisopropylester (2) führen ausschließlich zur Bildung von Anti-Markovnikoff-Produkten. Die elektronegativeren Halogene werden stets in 2-Position addiert. Offensichtlich verhält sich hier das Reaktionszentrum analog zur Michael-Addition, z.B.



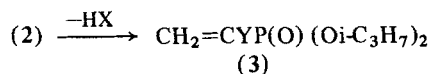
Unter den von uns gewählten Bedingungen konnten die isomeren Verbindungen $\text{CH}_2\text{Y}-\text{CHX}-\text{P}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$ nicht nachgewiesen werden.

Additionen vom Michael-Typ werden ferner beobachtet bei Umsetzungen von Verbindungen mit aktiven $\text{CH}-$, $\text{NH}-$, $\text{PH}-$, $\text{OH}-$ und $\text{SH}-$ Gruppen am durch $\text{O}=\text{P}-$, $\text{S}=\text{P}-$, R_3P^+- oder R_3As^+- Funktionen polarisierte Vinylverbindungen.⁸⁻¹¹

Bei Versuchen die Interhalogenverbindung BrF an Acrylsäureester zu addieren beobachtet man dahingegen nicht nur die Bildung des Anti-Markovnikoff sondern auch des Markovnikoffproduktes: $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHBr}-\text{COOR}$ und $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHF}-\text{COOR}$.^{12,13}

Es muss daher angenommen werden, dass die $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ -Gruppe wesentlich stärker polarisierend auf die vinylische Doppelbindung wirkt als die hier zu vergleichende COOR -Gruppe.

Unterwirft man die 1,2-Dihalogensubstituierten Äthanphosphonsäureester (2) Dehydrohalogenierungsreaktionen mit Soda-Eisessig oder Ammoniak, so wird das 2-ständige Halogen, formal als HX , abgespalten. Es bilden sich 1-Halogenvinylphosphonsäurediisopropylester 3:



2	3	Y
2a	3a	Cl
2b	3b	Br
2c	3c	J
2d	3b	Br
2e	3c	J

Die von uns erhaltenen chlor- und bromhaltigen Verbindungen (2a, 2b, 2d, 3a, 3b) stellen farblose destillierbare Flüssigkeiten dar. Die jodhaltigen Derivative (2c, 2e, 3c) zersetzen sich beim Erwärmen unter Jodabscheidung. Identität und Reinheit der von uns hergestellten Verbindungen ((1), (2), (3)) sind durch Elementaranalyse, GC-, MS- und NMR-Methoden gesichert.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß eine Dijodverbindung $\text{CH}_2\text{J}-\text{CHJP}(\text{O})(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2$ weder durch Addition elementaren Jods an (1) noch durch metathetische Reaktion von (2c) mit NaJ in Aceton bei Raumtemperatur erhalten wurde.

Versuche, JF an (1) zu addieren, führten nicht zum gesuchten $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHJP}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$, sondern zur Spaltung der $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -Bindungen.³

Halogenacyane (ClCN , BrCN , JCN) addieren nicht an (1), auch nicht unter Einfluß der Lewis-Säuren ZnCl_2 , FeCl_3 und AlCl_3 .

1 KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE ERGEBNISSE

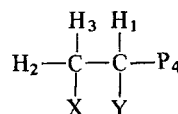
Betrachtet man nur den vinylischen bzw. aliphatischen Phosphonsäurerest der Verbindungen (1) und (3) bzw. (2), so liegen folgende Spinsysteme vor:

	Gruppe	Spinsystem	Typ
(1)	$\text{CH}_2=\text{CHP}$	ABCX	fixiertes Olefin
(2)	$\text{CH}_2\text{X}-\text{CHYP}$	ABCX	rotierendes Äthan
(3)	$\text{CH}_2=\text{CYP}$	ABX	fixiertes Olefin

Protonenresonanzspektren der Ausgangsverbindungen $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$ und $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$ wollen wir an gesonderter Stelle behandeln.⁴ $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHYP}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$ geben Anlass zu überaus komplizierten ^1H -NMR-Spektren, die bei 60, 100 und selbst noch bei 270 MHz hohen 2nd-order-Charakter haben. Wir unterzogen die Spektren der Verbindungen (2) den üblichen HR-NMR-Techniken⁵ und erhielten durch Iteration verfeinerte Parameter:

TABELLE 1

^1H -NMR-Parameter der $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHYP}$ -Gruppen in (2) aus 270-MHz- ^1H -FT-NMR-Spektren, iterativ verfeinert. δH gegen TMS. δ_i in ppm, J_{ik} in Hz.



	2a	2b	2c	2d	2e
δ_1	4.02	3.97	3.98	3.99	4.01
δ_2	4.13	4.17	4.04	4.09	4.03
δ_3	3.73	3.77	3.74	3.60	3.59
J_{12}	3.05	3.45	4.15	3.40	4.13
J_{13}	10.33	10.20	9.91	10.62	10.19
J_{14}	-12.69	-12.01	-12.39	-11.87	-12.53
J_{23}	-12.27	-12.36	-12.29	-11.65	-11.33
J_{24}	6.04	6.90	8.38	6.69	8.00
J_{34}	5.39	6.22	7.39	6.52	8.08
rms	0.059	0.054	0.094	0.063	0.084

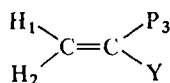
Über die hier übergangenen Probleme der subspektral-analytischen Behandlung von ABCX-Systemen und deren unzweifelhaften Lösungen durch vergleichende 60- und 270 MHz-Spektroskopie wird an anderer Stelle berichtet.⁴

Wesentlich einfacher zu behandeln sind die Protonenresonanzspektren der 1-Halogenvinylphosphonsäureabkömmlinge $\text{CH}_2=\text{CYP}(\text{O})(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$, (3).

Durch Anwendung von 60 MHz- ^1H - und $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -Techniken erhält man die eindeutig bestimmten Parametersätze:

TABELLE 2

^1H -NMR-Parameter der $\text{CH}_2=\text{CYP}$ -Gruppen in (3) aus 60-MHz- ^1H -NMR-Spektren, iterativ verfeinert. δ_{H} gegen TMS, δ_{P} gegen H_3PO_4 85% aus $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -Entkopplung gegen $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, $\delta_{\text{P}} = 140.4$ ppm, δ_i in ppm, J_{ik} in Hz.



	1	3a	3b	3c
δ_1	6.37	6.84	7.33	
δ_2	6.08	6.36	6.68	
δ_3	5.8	5.8	6.6	
J_{12}	1.08	1.34	1.00	
J_{13}	13.19	14.07	17.07	
J_{23}	35.25	35.56	39.96	
rms	0.022	0.014	0.006	

Die in Tabellen I und II getroffenen Zuordnungen sind konsistent mit den Kenntnissen über Kopplungskonstanten des Typs J_{HH} und J_{PH} .⁶ Es zeigt sich, daß sowohl die Werte der chemischen Verschiebungen δ_{H_1} und δ_{H_2} als auch die Daten der Kopplungskonstanten $J_{\text{P,H}_1}$ bzw. $J_{\text{P,H}_2}$ in $\text{CH}=\text{CYP}(\text{O})(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$, (3), numerisch abnehmen mit wachsender Elektronegativität des Halogens Y.

^1H -NMR-Spektren von den Isopropylresten der Verbindungen (1)–(3) weisen den typischen Habitus von 1st-order A_6MX -Spektren auf. Wegen der Chiralität der Substanzen (2) bzw. der Anisotropie der Elektronenverteilung in den Vinylgruppen der Substanzen (1) und (3) werden in einigen Fällen

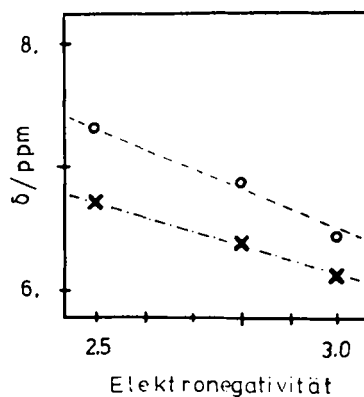


ABBILDUNG 1a ○: δ_1 aufgetragen gegen die Elektronegativität (nach Pauling) des Halogenatoms, x: desgleichen δ_2 .

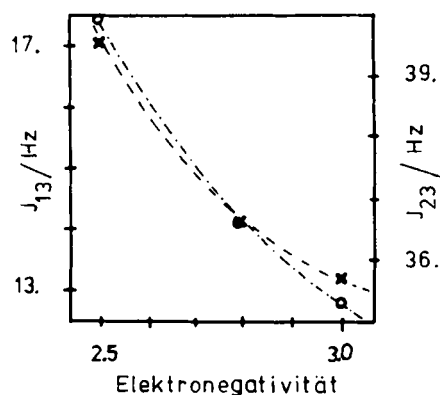
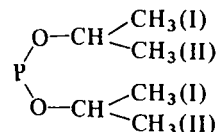


ABBILDUNG 1b Kopplungskonstanten J_{13} (○, linke Skala) und J_{23} (x, rechte Skala) als Funktion der Elektronegativität nach Pauling.

Nichtäquivalenzphänomene für die geminalen $\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ -Gruppen beobachtet. Dies führt zu Spektren des Typs $\text{A}_3\text{K}_3\text{RX}$:

TABELLE 3

^1H -NMR-Parameter der $\text{P}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ -Gruppen in (3) aus 60-MHz- ^1H -NMR-Spektren, δ_{H} gegen TMS, δ in ppm, J in Hz.



	3a	3b	3c
$\delta_{\text{I}}(\text{CH}_3)$	1.36	1.35	1.34
$\delta_{\text{II}}(\text{CH}_3)$	1.32	1.32	1.32
$\delta(\text{CH})$	4.63	4.61	4.60
$^3J_{\text{HH}}$	6.5	6.2	6.2
$^3J_{\text{POCH}}$	8.0	7.8	7.6

2 EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Vinylphosphonsäurediisopropylester (1)

Die Verbindung wurde nach den bekannten Methoden¹ hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Dibromäthan und Triisopropylphosphit zu 2-Bromäthandiisopropylphosphonat nach Arbuzov und anschließende Dehydrohalogenierung nach H. E. Sorstokke *et al.*²

2.2 1,2-Dichloräthanphosphonsäurediisopropylester (2a)

Zu einer Lösung von 8 g (0,11 Mol) Chlor in 100 ml CH_2Cl_2 wird nach Zusatz von 0,5 g AlCl_3 die Lsg. von 10 g (0,05 Mol) (1) in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 48 h wird mit $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, dann mit NaHCO_3 -Lsg. gewaschen und nach Trocknen über MgSO_4 und Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Ausbeute 5,6 g (43%) einer farblosen Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{0,1} = 90\text{--}91^\circ\text{C}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4519$. Analyse: gef.: P = 11,57%, Cl = 27,1%; ber.: P = 11,78%, Cl = 26,99%.

2.3 1-Brom-2-chloräthanphosphonsäurediisopropylester (2b)

Zu einer Mischung von 12,5 g (0,352 Mol) Chlor, 28 g (0,35 Mol) Brom, 0,5 g AlCl_3 's und 100 ml CH_2Cl_2 wird langsam die Lösung von 30 g (0,156 Mol) (1) in 100 ml CH_2Cl_2 getropft und 24 h gerührt. Nach Reduktion mit Na_2SO_3 wird wie unter 2.2 aufgearbeitet. Ausbeute 24,2 g (50,4%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach GC ca. 7 Mol % des Dibromderivats enthält, $\text{Sdp}_{0,9} = 114^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4675$. Analyse: gef.: P = 10,3%, Cl = 10,25%, Br = 27,6%; ber.: P = 10,1%, Cl = 11,5%, Br = 26,0% (ber. für 93 Mol % (2b) und 7 Mol % (2d): P = 9,98%, Cl = 10,62%, Br = 27,55%).

2.4 1-Jod-2-chloräthanphosphonsäurediisopropylester (2c)

19,2 g (0,1 Mol) (1) werden langsam zu einer Lösung von 16,2 g (0,1 Mol) von JCl in 200 ml CH_2Cl_2 getropft und 24 h gerührt. Die braunschwarze Lsg. wird bei 0°C mit eisalter Na_2SO_3 -Lsg. bis zur Farblosigkeit geschüttelt und nach Waschen mit NaHCO_3 und H_2O im Kühlschrank über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Einengen resultiert eine schwach gelb gefärbte, ölige Substanz, die sich beim Stehen bei Raumtemperatur zusehends nach braun verfärbt und sich beim Versuch zu destillieren zersetzt.

2.5 1,2-Dibromäthanphosphonsäurediisopropylester (2d)

24 g = 8 ml (0,15 Mol) Brom werden in 150 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und 19,2 g (0,1 Mol) (1) langsam zugetropft. Nach 24 h wird mit Na_2SO_3 reduziert, mit NaHCO_3 und H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Einengen wird an der Ölpumpe destilliert. Ausbeute 17,9 g (50,8%) einer fast farblosen, öligen Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{0,5} = 107^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4815$. Analyse: gef.: P = 8,77%, Br = 45,61%; ber.: P = 8,80%, Br = 45,45%.

2.6 1-Jod-2-bromäthanphosphonsäurediisopropylester (2e)

31 g (0,15 Mol) frisch hergestelltes JBr^7 werden in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Mischung von 19,2 g (0,1 Mol) (1) und 50 ml CH_2Cl_2 langsam zugetropft. Nach 24 h wird wie unter 2.4 aufgearbeitet. Es resultiert eine sehr viskose gelbliche Substanz, die sich bei Raumtemperatur rasch zersetzt und sich nicht destillieren läßt.

2.7 Dehydrohalogenierungen der Verbindungen (2) zu (3)

2.7.1 1-Chlorvinylphosphonsäurediisopropylester (3a) Ein inniges Gemenge von 4,5 g (17,11 mMol) (2a), 0,9 g (8,55 mMol) aus Na_2CO_3 und 4 Tropfen Eisessigs wird in einem 100-ml-Kolben langsam auf 130°C erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird in Äther aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wird gut ausgewaschen, das Lösungsmittel verdampft und in einer Mikroapparatur destilliert. Ausbeute 3,2 g (82,7%) einer farblosen Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1,4396$, Analyse: gef.: P = 13,08%, Cl = 15,77%; ber.: P = 13,68%, Cl = 15,67%.

2.7.2 1-Bromvinylphosphonsäurediisopropylester (3b)

Wie unter 2.7.1 beschrieben werden 3 g (9,8 mMol) (2b) mit 0,6 g (5,5 mMol) Na_2CO_3 und 4 Tropfen Eisessig umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 2 g (75,3%) einer farblosen Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1,4552$, Analyse: gef.: P = 11,41% Br = 25,59%; ber.: P = 11,44%, Br = 29,52%.

2.7.3 1-Jodvinylphosphonsäurediisopropylester (3c)

Durch eine Lsg. von 5 g (14,1 mMol) (2c) in 60 ml Ligroin wird trockenes Ammoniak geleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine ölige Substanz ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird in Äther aufgenommen, nochmals NH_3 eingeleitet, filtriert, eingengt und in einer Mikroapparatur destilliert, wobei zum Teil Zersetzung eintritt. Ausbeute 1,3 g (28,9%) einer gelblichen Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1,4812$, Analyse: gef.: P = 9,33%, J = 39,5%; ber.: P = 9,75%, J = 39,93%.

DANK

Wir danken Herrn Dr. D. Naumann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund, für seine mühevollen Arbeiten mit der Addition von JF an Vinylphosphonsäurediisopropylester.

Herr Prof. Dr. R. Kosfeld, Institut für Physikalische Chemie, Gesamthochschule Duisburg, hat uns einmal mehr mit 270 MHz- ^1H -NMR-Spektren ausgeholfen, wofür herzlich gedankt sei. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. G. Hägele und O. Stuhl; unveröffentlicht.
2. H. E. Sorstokke *et al.*; U.S. Pat. 3548040, Dec 15, 1970.
3. In Zusammenarbeit mit Dr. D. Naumann. Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund, unveröffentlicht.
4. G. Hägele und H. Dolhaine, Veröffentlichung in Vorbereitung.
5. P. L. Corio, *Structure of High Resolution NMR Spectra* (Academic Press, 1966).
6. E. F. Mooney (Edit.) *Annual Reports in NMR Spectroscopy*, Vol. Vb (Academic Press, 1973).
7. G. Brauer (Edit.), *Handbuch der präparativen und anorganischen Chemie* (Enke Verlag Stuttgart, 1960).
8. P. T. Keough und M. Grayson, *J. Org. Chem.* 29, 631 (1964).
9. A. Y. Levin *et al.*, *USSR P.* 414264 und 417428 (1974); C.A. 80, 133628 und 81, 4061 (1974).
10. S. Samaan, *Tetrahedron Letters* 1974, 3927.
11. J. D. Collins *et al.*, *Austr. J. Chem.* 27, 841 (1974).
12. J. B. Stothers, J. D. Talman und R. R. Fraser, *Can. J. Chem.* 42, 1530 (1964).
13. F. H. Dean und F. L. M. Pattison, *Can. J. Chem.* 43, 2415 (1965).