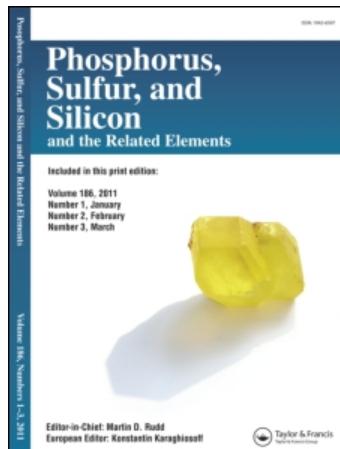


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

POLYHALOGENIERTE ETHANE IN DER KINNEAR-PERREN-REAKTION

Gert Bauer^a; Gerhard Hägele^a; Peter Sartori^a

^a Aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf und Fachbereich Chemie der Gesamthochschule Duisburg,

To cite this Article Bauer, Gert , Hägele, Gerhard and Sartori, Peter(1980) 'POLYHALOGENIERTE ETHANE IN DER KINNEAR-PERREN-REAKTION', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 1, 95 — 98

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078168

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078168>

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.

POLYHALOGENIERTE ETHANE IN DER KINNEAR-PERREN-REAKTION

GERT BAUER, GERHARD HÄGELE,[†] und PETER SARTORI

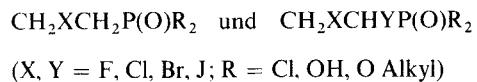
Aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf und dem Fachbereich Chemie der Gesamthochschule Duisburg

(Received June 21, 1979)

Fluorierte Ethane (Refrigerants) werden mit AlCl_3 und PCl_3 bzw. CH_3PCl_2 umgesetzt. Unter vollständiger Defluorierung werden polychlorierte Phosphon- und Phosphinsäurechloride erhalten. Eine Umsetzung mit AlBr_3 und PBr_3 führt zu Haloethylidbromophosphananen.

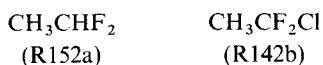
Fluorinated ethanes (Refrigerants) were caused to react with AlCl_3 and PCl_3 or CH_3PCl_2 resp. Complete defluorination led to polychlorinated phosphonic dichlorides and phosphinic chlorides. Reactions with AlBr_3 and PB_3 produced halogenated ethyldibromophosphines.

Im Zusammenhang mit unseren präparativen und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an kohlenstoffhalogenierten Phosphonsäureabkömmlingen des Typs $\text{CH}_3\text{CHXP(O)R}_2$,



interessierten wir uns für die Kinnear–Perren–Reaktion 1) fluorierter Ethane.

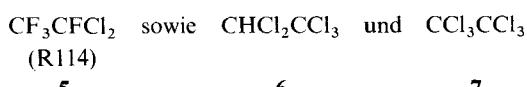
Wir unterwarfen handelsübliche Refrigerants (R), (Kaltrene^R, Frigene^R), des Typs:



1 2

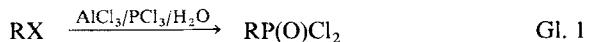


3 4



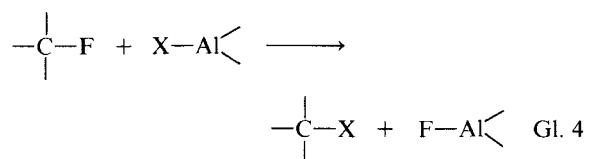
5 6 7

Kinnear–Perren–Reaktionen mit den Zielvorstellungen:

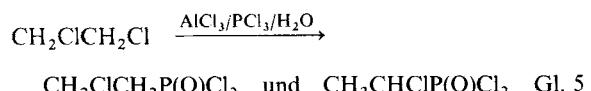


(R = Haloalkylrest)

Wir nahmen an, daß partieller oder vollständiger Halogenaustausch gemäß¹

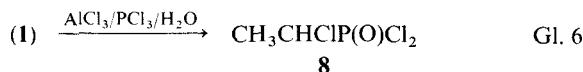


sowie Isomerisierungen,² z. B.:

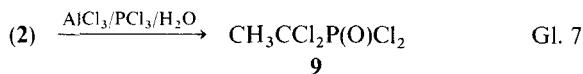


als Nebenreaktionen der geplanten Umsetzungen auftreten könnten.

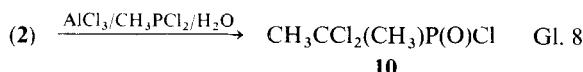
Bei unseren Umsetzungen der fluorierten Refrigerants nach Gl. 1–3 beobachteten wir einen vollständigen Fluor-Chlor bzw. Fluor-Brom Austausch in den entstandenen Haloalkylphosphor-derivaten. So erhielten wir aus 1,1-Difluorethan (1) das auch aus 1,1-Dichlorethan zugängliche 1-Chlorethanphosphonsäuredichlorid¹



Interessante Ergebnisse gewannen wir aus den Reaktionen des 1-Chlor-1,1-difluorethans (**2**). Nach

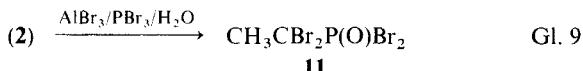


und

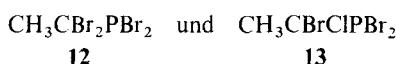


erhielten wir die sublimierbaren Festkörper von 1,1-Dichlorethanphosphonsäuredichlorid (**9**) und 1,1-Dichlorethyl-methylphosphinsäurechlorid (**10**). Die Umsetzungen nach Gl. 7 und Gl. 8 können auch in Gegenwart von CCl_4 als Solvens durchgeführt werden. Die Bildung von $\text{CCl}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ wird unter diesen Umständen nicht beobachtet.

Bringt man 1-Chlor-1,1-difluorethan (2) mit AlBr_3 und überschüssigem PBr_3 (Solvans) zur Reaktion, so erhält man nach der üblichen hydrolytischen Aufarbeitung nicht wie erwartet ein Phosphonsäuredibromid nach



sondern überraschenderweise 1,1-bishaloethyldibromphosphine



(12) und (13) fallen hierbei im molaren Verhältnis 88:12 als farblose, sublimierbare Festkörper an.

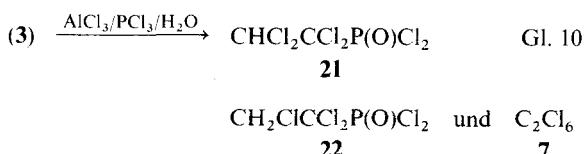
Nach unserem Kenntnisstand können wir hier erstmalig die Bildung von Abkömmlingen des dreiwertigen Phosphors in einer direkten Kinnear-Perrin-Reaktion aufzeigen.

Wir nehmen an, daß überschüssiges PBr_3 in situ reduzierend auf den Phosphoniumkomplex der Kinnear-Perren-Zwischenstufe einwirkt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung läßt sich in der Tat $P(O)Br_3$ als Oxidationsprodukt isolieren. Führt man die oben beschirebene Umsetzung in CCl_4 durch, so tritt das Solvens in Nebenreaktionen ein. Durch GC/MS-Techniken werden nun nachgewiesen: Verbindungen des Typs sowie CBr_4 . Die Bildung von (12) und (13) kann unter diesen Bedingungen nicht mehr festgestellt werden.

RCClX-P(O)YZ	R	X	Y	Z	
	CH ₃	Cl	Cl	Cl	(9)
	CH ₃	Br	Cl	Cl	(14)
	CH ₃	Br	Cl	Br	(15)
	CH ₃	Br	Br	Br	(16)
	Cl	Cl	Cl	Cl	(17)
	Cl	Br	Cl	Cl	(18)
	Cl	Br	Cl	Br	(19)
	Cl	Br	Br	Br	(20)

Die aufgeführten Beispiele zeigen, daß Kinnear-Perren-Reaktionen des 1-Chlor-1,1-difluorethans (2) Wege zu den 1,1-Dihaloethylphosphorderivaten des Typs CH_3CXYP ($X; Y = \text{Cl}, \text{Br}$) eröffnen. Ob auf diesem Wege auch die präparativ interessanten Jodverbindungen erhältlich sind sollen künftige Versuche zeigen.

Relativ kompliziert verlaufen dahingegen die Reaktionen des 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethans (3). Wir stellten zunächst fest, daß (3) mit AlCl_3 in heftig exothermer Reaktion Pentachlorethan (6) neben geringen Mengen von Tetrachlorethylen bildet. Unter den Bedingungen der Kinnear-Perren-Reaktion erhält man jedoch nicht nur das erwartete 1,1,2,2-Tetrachlorehanphosphonsäuredichlorid sondern auch 1,1,2-Trichlorehanphosphonsäuredichlorid im molaren Verhältnis 85:15. Als weiteres Nebenprodukt beobachtet man Hexachlorethan. Wir formulieren summarisch:



Es ist denkbar, daß ein Chlorid/Hydrid-Austausch im Kinnear-Perren-Komplex gemäß:



für die Bildung von (22) und (7) verantwortlich ist.

Zu Vergleichszwecken studierten wir die direkte Umsetzung von Pentachlorethan (6) mit AlCl_3 und PCl_3 , wobei wir wiederum (21), (22), $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$, C_2Cl_6 und C_2Cl_4 als Reaktionsprodukte vorhanden.

Die offensichtlich starke Tendenz der pentasubstituierten Ethane zur Abspaltung von Halogenwasserstoff zeigt sich auch in folgendem Beispiel.

TABELLE I

NMR-Daten von Lösungen in CCl_4 . δ_{H} in ppm. gegen TMS, δ_{C} in ppm. gegen CDCl_3 , δ_{P} in ppm. gegen H_3PO_4 85 %. Kopplungskonstanten in Hz; ^1H und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ bei 60 bzw. 24.28 MHz, ^{13}C und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ bei 20 bzw. 100 MHz.

$^1\text{H-NMR}$ Verbindung	$\delta_{\text{H}_{\alpha}}$	$\delta_{\text{H}_{\beta}}$	$^2J_{\text{PH}}$	$^3J_{\text{PH}}$	$^3J_{\text{HH}}$	δ_{P}
(8) $\text{CH}_3\text{CHClP(O)Cl}_2^{2b}$	4.70	1.80	1.8	25.0	7.1	44.0
(9) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{P(O)Cl}_2$		2.50		22.8		39.4
(10) $\text{CH}_3\text{CCl}_2(\text{CH}_3)\text{P(O)Cl}$	2.36	2.25	12.7	14.2		58.3
(12) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{PBr}_2$		2.85		3.8		144.0
(13) $\text{CH}_3\text{CBrClPBr}_2$		2.70		4.0		144.2
(21) $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{P(O)Cl}_2$		6.45		1.7		34.9
(22) $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{P(O)Cl}_2$		4.35		7.85		35.3
(23) CHClCClP(O)Cl_2		7.80		10.0		24.0

$^{13}\text{C-NMR}$ Verbindung	$\delta_{\text{C}_{\alpha}} =$	$\delta_{\text{C}_{\beta}} =$	$^1\text{J}_{\text{PC}} =$	$^2\text{J}_{\text{PC}} =$	$^3\text{J}_{\text{CH}} =$
(23) CHClCClP(O)Cl_2	52.70	60.22	176.5	39.1	202.4
			$^2J_{\text{CH}} = 14.0$		

TABELLE II

Massenspektren Aufgenommen mit CH-5 (VARIAN MAT)

Verbindung	Molmasse	Fragment größter Masse oder M^+
(8) $\text{CH}_3\text{CHClP(O)Cl}_2$	181.386	180
(9) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{P(O)Cl}_2$	215.831	214
(10) $\text{CH}_3\text{CCl}_2(\text{CH}_3)\text{P(O)Cl}$	195.413	194
(12) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{PBr}_2$	377.656	374, 376, 378, 380
(13) $\text{CH}_3\text{CBrClPBr}_2$	333.200	330, 332, 334, 336
(14) $\text{CH}_3\text{CBrClP(O)Cl}_2$	260.287	258
(15) $\text{CH}_3\text{CBrClP(O)BrCl}$	304.743	302
(16) $\text{CH}_3\text{CBrClP(O)Br}_2$	349.199	346
(17) $\text{CCl}_3\text{P(O)Cl}_2$	236.249	M^+ fehlt
(18) $\text{CBrCl}_2\text{P(O)Cl}_2$	280.705	278
(19) $\text{CBrCl}_2\text{P(O)BrCl}$	325.161	322
(20) $\text{CBrCl}_2\text{P(O)Br}_2$	369.617	366
(21) $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{P(O)Cl}_2$	234.721	282
(22) $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{P(O)Cl}_2$	250.276	248
(23) CHClCClP(O)Cl_2	213.815	212, 124, 126
(25) $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{P(O)Cl}_2$	319.167	316
(6) $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	202.295	200
(7) CCl_3CCl_3	236.740	M^+ fehlt
CCl_2CCl_2	165.834	164, 166, 168, 170
CBr_4	331.647	328

Fügt man einem aus $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{PCl}_3$ (1:1:2) gebildeten Kinnear-Perren-Komplex weiteres AlCl_3 hinzu, so werden neben $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ und C_2Cl_6 *trans*-1,2-Dichlorvinylphosphonsäuredichlorid, $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{P(O)Cl}_2$ (23) und ein Pentachlorbutadien C_4HCl_5 (24) gebildet.

1,1,2-Trichlor-trifluorethan (5) setzt sich unter den Bedingungen der Kinnear-Perren-Reaktion lediglich zum Hexachlorethan (7) um. Letzteres erweist sich als außerordentlich reaktionsträge.

Bei entsprechenden Versuchen konnte lediglich über GC/MS-Techniken die Bildung von $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{P(O)Cl}_2$ (25) mit max. 1 % Umsatz nachgewiesen werden.

Reinheit und Strukturen der von uns beschriebenen Substanzen sind durch GC/MS-, NMR- und IR-Spektren sowie durch Elementar-Analysen belegt.

NMR-Daten werden in Tabelle I aufgeführt, Ms-Daten in verkürzter Form in Tabelle II.

Einzelheiten sind bei den Autoren zu erfragen. Über die Sauerstoffwanderung vom Phosphor zum Kohlenstoff beim massenspektroskopischen Zerfall von 1,1-Dichlorethanphosphonsäurechloriden berichteten wir an anderer Stelle.³

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen werden in einem Dreihalskolben, versehen mit Anschützauflatz, Thermometer, Rührer und Gaseinleiterohr, unter Schutz mit trockenem Stickstoff, oder den betreffenden gasförmigen Haloethanen, durchgeführt.

PCl_3 wird vorgelegt, AlCl_3 langsam eingetragen, Haloethan zugetropft bzw. eingegast. Das Ende der Umsetzung wird erkennbar am Verschwinden der gelben AlCl_3 -Färbung und an der Bildung eines festen, weißen Kinnear-Perren-Komplexes. Nach Abdestillieren von PCl_3 wird in der fünffachen Menge von CH_2Cl_2 aufgenommen und abgekühlt. Bei -10 bis -20°C wird tropfenweise mit 6 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol AlCl}_3$ sowie 1 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol Haloethan}$ unter heftigen Rühen hydrolysiert. Nach 30 Min. kann von abgeschiedenem $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abfiltriert werden. Nach Auswaschen des Niederschlags mit CH_2Cl_2 werden die vereinigten organischen Phasen eingeengt und anschließend feinfraktioniert. Phosphor bestimmen wir gravimetrisch mit Quadrolium-diperchlorat nach Asmus,⁴ hydrolysierbares Halogen in PCl und PBr Gruppierungen argentometrisch.

1 - Chloorethanphosphonsäuredichlorid (8) durch Umsetzung von 1,1 - Difluorethan (1) mit AlCl_3 und PCl_3 : 2.5 Mol PCl_3 , 1 Mol AlCl_3 , (1) einleiten bis zur Entfärbung, 2.5 h bei 30°C halten, mit 6.5 Mol H_2O hydrolysierten. 28 g (8), 15.4% bez. auf AlCl_3 . $K_{p,0.5} = 50^\circ\text{C}$, Lit. (1) $K_p = 57^\circ\text{C}$. $n_D^{20} = 1.4910$, Lit. (1): $n_D^{20} = 1.4911$. P: ber. = 17.2, gef. = 17.1%. Hydrolysierbares Cl: ber. = 39.1, gef. = 39.2%.

1,1 - Dichlorethanphosphonsäuredichlorid (9) durch Umsetzung von 1 - Chlor - 1,1 - difluorethan (2) mit AlCl_3 und PCl_3 : 1 Mol PCl_3 , 0.5 Mol AlCl_3 , (2) bis zur Entfärbung einleiten, 2 h/60°C, 3.5 Mol H_2O , 25.4 g (9), 23.5% bez. auf AlCl_3 . Reinigung durch Sublimation. $F_p = 149.5^\circ\text{C}$. P: ber. = 14.42, gef. = 14.37%. Hydrolysierbares Cl: ber. = 32.75, gef. = 32.9%.

1,1 - Dichlorethyl - methylphosphinsäurechlorid (10) durch Umsetzung von (2) mit AlCl_3 und CH_3PCl_2 : 2 Mol CH_3PCl_2 , 0.67 Mol AlCl_3 , (2) bis zur Entfärbung einleiten, 1 h/25°C und 7 h/40°C, 4.67 Mol H_2O . 22.5 g (10), 17.25% bez. auf AlCl_3 . Reinigung durch Sublimation. $F_p = 138^\circ\text{C}$. P: ber. = 15.94, gef. = 15.86%. Hydrolysierbares Cl: ber. = 18.05, gef. = 19.17%.

1,1 - Dibromethylbromophosphin (12) und 1 - Brom - 1 - chlor - ethyldibromophosphin (13) aus Umsetzungen von (2) mit AlBr_3 und PBr_3 : (a) 0.5 Mol PBr_3 , 0.83 Mol AlBr_3 , (2) bis zur Entfärbung einleiten, 1 h/30°C, 5.5 Mol H_2O , Destillation: Vorlauf PBr_3 und P(O)Br_3 ; 24.7 g, $K_{p,0.1} = 65 - 67^\circ\text{C}$, farbloser, sublimierbarer Festkörper; Gemisch aus 88% (12) und 12% (13). Ausbeute bezogen auf AlBr_3 = 8.0%. P: ber. = 8.29, gef. = 8.25%. Hydrolysierbares Br: ber. = 42.4, gef. = 42.6%. (b) Analoger Ansatz mit 2.5 Mol PBr_3 , 0.8 Mol AlBr_3 , 4 h/30°C, 5.6 Mol H_2O , Ausbeute: 9.9%. (c) Reaktion in Gegenwart von CCl_4 : 0.45 Mol PBr_3 , 0.75 Mol

AlBr_3 , 1 Liter CCl_4 , (2) bis zur Entfärbung Leileuteen, 5 h/40°C, 4.95 Mol H_2O , farbloser Festkörper, sublimierbar. GC/MS-Analyse: (9) und (14)–(20) sowie CBr_4 .

1,1,2,2 - Tetrachlorethanphosphonsäuredichlorid (21) und 1,1,2 - Trichlorethanphosphonsäuredichlorid (22) durch Umsetzung von (3) mit AlCl_3 und PCl_3 : 0.6 Mol PCl_3 , 0.75 Mol AlCl_3 , 0.5 Mol (3), 1.5 h/Rückfluß, 5.3 Mol H_2O ; Destillation: Vorlauf $K_{p,0.05} = 20 - 23^\circ\text{C}$, 34.3 g, nach GC/MS 88% (6) 10% (7) und 2% C_2Cl_4 . Hauptfraktion: $K_{p,0.02} = 59 - 62^\circ\text{C}$, 15.2 g, nach GC/MS 85% (21) und 15% (22). Feinfraktionierung: reines (21), $n_D^{20} = 1.2480$. P: ber. = 10.91, gef. = 11.0%. Hydrolysierbares Cl: ber. = 24.61, gef. = 24.65%.

(21) und (22) durch Umsetzung von (6) mit AlCl_3 und PCl_3 : 0.33 Mol PCl_3 , 0.33 Mol AlCl_3 , 0.33 Mol (6), 3 h/60°C dann 4 h/70°C, 2.33 Mol H_2O . Destillation: Vorlauf $K_{p,0.1} = 30 - 32^\circ\text{C}$, 25.5 g, nach GC/MS 86% (6), 12% (7) und 2% C_2Cl_4 . Hauptfraktion: $K_{p,0.05} = 50 - 72^\circ\text{C}$, 18 g, nach GC/MS 50% (21) und 50% (22).

Dichlorvinylphosphonsäuredichlorid (23) und Pentachlorbutadien (24) durch Umsetzung von (3) mit AlCl_3 und PCl_3 : Start: 1 Mol PCl_3 , 0.5 Mol AlCl_3 , 0.5 Mol (3), 1 h/Rückfluß, dann Zugabe von 0.5 Mol AlCl_3 , 2 h/Rückfluß, 6.5 Mol H_2O . Destillation: Vorlauf $K_{p,0.02} = 35 - 45^\circ\text{C}$, 2 g, nach GC/MS Gemisch aus (6), (7) und (24). Hauptfraktion: $K_{p,0.02} = 44^\circ\text{C}$, 5.8 g (23), farblose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.5286$. Ausbeute: 5.4% bezogen auf (3). P: ber. = 14.5, gef. = 14.58%, hydrolysierbares Cl: ber. = 33.2, gef. = 33.12%.

Hexachlorethan (7) durch Umsetzung von (5) mit PCl_3 und AlCl_3 : (a) 1.2 Mol PCl_3 , 1 Mol AlCl_3 , 1 Mol (5), 12 h Rückfluß, 7 Mol H_2O , 59 g (7), 25% bezogen auf (5). Nach Umkristallisieren aus Methanol $F_p = 187^\circ\text{C}$. (b) Analog: 0.5 Mol PCl_3 , 1 Mol AlCl_3 , 0.5 Mol (5), 24 h/Rückfluß; 84 g (69.2%) (7).

Pentachlorethanphosphonsäuredichlorid (25) durch Umsetzung von (7) mit PCl_3 und AlCl_3 : 0.66 Mol PCl_3 , 0.33 Mol AlCl_3 , 0.33 Mol (7), 1 h/25°C dann 2 h/Rückfluß. Rückgewinnung: 30.6 g (7) und 2 ml $K_{p,0.003} = 73 - 75^\circ\text{C}$, nach GC/MS (25) nachgewiesen; hieraus Bildung zu max. 1%.

ANERKENNUNG

Wir danken dem Fond der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Den Firmen Kali-Chemie AG und Hoechst AG danken wir für Kaltrone und Frigene. Herrn Dr. Schmidtberg im Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf danken wir für GC/MS-Arbeiten.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. M. Kinnear und E. A. Perren, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3437.
2. (a) G. Jonas und R. Schliebs, *Die Naturwissenschaften*, **56**, 637 (1969). (b) L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1337 (1969).
3. G. Schmidtberg, G. Hägele, und G. Bauer, *Org. Mass. Spec.*, **9**, 844 (1974).
4. E. Asmus und H. P. Baumert, *Z. analyt. Chem.*, **233**, 252 (1968).