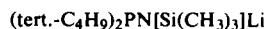


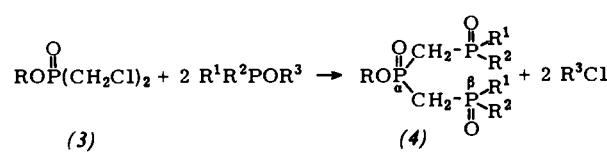
die den asymmetrischen Schwingungen Si—N—P und Si—N—Si zugeordnet werden können. Das kürzlich beschriebene^[3] Lithiumsalz



reagiert mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ anders als (2) zu



sow-Raktion eingehen. Hierbei erhält man die Bis(phosphonylmethyl)-, Bis(phosphinylmethyl)- und Bis(oxophosphinomethyl)phosphinate (4) mit sehr guten Ausbeuten.



	R	Kp (°C/Torr)	n_{D}^{20}	Ausb. (%)	${}^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) [a]	${}^1\text{H-NMR}$ (δ) [b]	
						ClCH_2	POCH_2
(3a)	CH_3	74–78/0,05	1,4878 [d]	79,5		3,75 (8,6)	3,87 (10,7) [c]
(3b)	C_2H_5	104–106/1,0	1,4809 [e]	86,0	−39,7	3,72 (8,6)	4,23 (8,3)
(3c)	n-C ₄ H ₉	85–93/0,05	1,4758	93,0	−37,8	3,74 (8,6)	4,16 (7,3)

[a] Gegen 85-proz. H_3PO_4 als externen Standard. — [b] Gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CDCl_3 . In Klammern: Kopplungskonstanten J_{PH} (Hz). — [c] POCH_2 -Gruppe. — [d] Lit. [4]: $K_p = 79$ bis 80 °C/0,03 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4885$. — [e] Lit. [2,5]: $K_p = 104–106$ °C/1,5 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4780$.

	R	R ¹	R ²	Kp (°C/Torr)	n_{D}^{20}	Ausb. (%)	${}^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) [a]		
							P_{α}	P_{β}	$\alpha : \beta$
(4a)	C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	146–153/10 ^{−3}	1,4610	72,5	−37,3	−20,0	1:2
(4b)	C_4H_9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	Öl [b]	1,4580	93,0	−37,4	−20,4	1:2
(4c)	C_4H_9	iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	Öl [b]	1,4475	75,5	−37,3	−18,5	1:2
(4d)	C_4H_9	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	Öl [b]	1,4558	98,8	−37,4	−20,7	1:2
(4e)	C_2H_5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	C_6H_5	Öl [b]	1,5318	86,0	−38,8	−33,6	1:2
(4f)	H	C_6H_5	C_6H_5	Fp = 246–250 °C		83,0			

[a] Gegen 85-proz. H_3PO_4 als externen Standard. — [b] Zersetzt sich bei der Destillation.

Offenbar ist das im Kaliumsalz (2) am Phosphor befindliche einsame Elektronenpaar derart in das Resonanzsystem der beiden Phenylreste einbezogen, daß es für eine Anlagerung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ am Phosphor nicht mehr zur Verfügung steht.

Eingegangen am 19. Februar 1968 [Z 743]

[*] Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont und Dr. W. Jansen
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, H. Klieber u. W. Jansen, Angew. Chem. 79, 869 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 875 (1967).

[2] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 237 (1967).

[3] O. J. Scherer u. G. Schieder, Angew. Chem. 80, 83 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 75 (1968).

Die Verbindung (4f) entsteht, indem bei der Reaktionstemperatur von 170 °C Äthylen abgespalten wird. Die gleiche Spaltung beobachtet man bei anderen Phosphinsäureestern^[6].

Die Struktur der Verbindungen (4a)–(4f) wurde ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bewiesen. Im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält (4a) Signale für CH_3 bei $\delta = 1,30$ (Triplet, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 15 H), PCH_2P bei $\delta = 2,80$ (Quartett, $J_{\text{PH}} = 18,5$ Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}} = 20,3$ Hz, 3,94 H), $\text{P}_{\alpha}\text{OCH}_2$ bei $\delta = 4,18$, $\text{P}_{\beta}\text{OCH}_2$ bei $\delta = 4,21$ (in beiden Fällen $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7,8$ Hz, Gesamtwaterstoff 10,13 H).

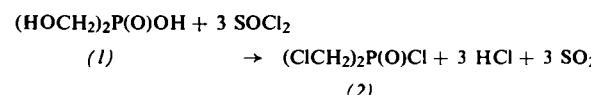
Durch Hydrolyse von (4a) mit konz. HCl unter Rückfluß erhält man die freie Säure $\text{HO}(\text{O})\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OH})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Sie ist ein viskoses Öl, das nicht kristallisiert, gibt jedoch ein kristallines Cyclohexylammoniumsalz vom Fp = 205,2 °C. Beim Titrieren verhält sie sich als vierbasige Säure mit Sprüngen bei pH = 5,2 (drei Äquivalente) und pH = 8,8 (ein Äquivalent). Das fünfte Proton läßt sich erst nach Zufügen von NaCl titrieren. Die Säure zeigt im ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zwei Signale bei −37,3 ppm (P_{α}) und −17,5 ppm (P_{β}) im Intensitätsverhältnis 1:2, und im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale für PCH_2P bei $\delta = 3,15$ (Quartett, $J_{\text{PH}} = 18,2$ Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}} = 20,3$ Hz, 4 H) und für OH + H_2O bei $\delta = 5,68$ (Singulett, 8,75 H). Gegenüber Metallionen ist die Säure ein ausgezeichneter Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751a]

Darstellung und Eigenschaften von Bis(phosphonylmethyl)phosphinaten und von Bis(dihydroxyphosphonylmethyl)phosphinsäure^[1]

Von Ludwig Maier [*]

Bis(hydroxymethyl)phosphinsäure (1) läßt sich mit SOCl_2 ^[2] oder PCl_5 ^[3] mit ausgezeichneten Ausbeuten zu Bis(chlormethyl)phosphinsäurechlorid (2) chlorieren.



Veresterung von (2) mit Alkoholen in Gegenwart eines tertiären Amins führt mit guten Ausbeuten zu Bis(chlormethyl)phosphinaten (3)^[4], die bei mehrstündigem Erhitzen auf 170–180 °C mit dreiwertigen Phosphorestern (Phosphiten, Phosphoniten oder Phosphiniten) eine Michaelis-Arbu-

[*] Dr. Ludwig Maier
Monsanto Research SA
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39 (Schweiz)

[1] 32. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. — 31. Mitteilung: L. Maier, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] L. Maier, Schweizer Patentmeldung 18134/1966; A. W. Frank u. I. Gordon, Canad. J. Chem. 44, 2593 (1966).

[3] B. E. Ivanov, V. G. Trutnev u. I. M. Shermerhorn, U.S.S.R. Patent 187779; Chem. Abstr. 67, 11588g (1967).

[4] V. E. Bel'skii, I. V. Berezowskaya, B. E. Ivanov, A. R. Panteeva, V. G. Trutnev u. I. M. Shermerhorn, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 171, 613 (1966).

[5] K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4381 (1961).

[6] Übersicht: H. G. Henning u. G. Hilgetag, Z. Chem. 7, 169 (1967).