

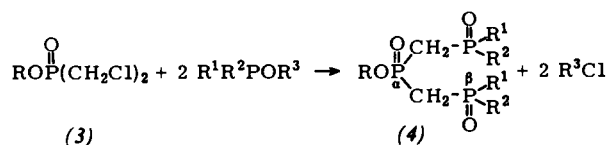
die den asymmetrischen Schwingungen Si–N–P und Si–N–Si zugeordnet werden können. Das kürzlich beschriebene^[3] Lithiumsalz



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



sow-Reaktion 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}P -NMR (ppm) [a]	^1H -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 ₂ H 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. H₃PO₄ als externen Standard. — [b] Gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CDCl₃. In Klammern: Kopplungskonstanten J_{PH} (Hz). — [c] POCH₃-Gruppe. — [d] Lit. [4]: Kp = 79 bis 80 °C/0,03 Torr, n_D^{20} = 1,4885. — [e] Lit. [2,5]: Kp = 104–106 °C/1,5 Torr, n_D^{25} = 1,4780.

	R	R ¹	R ²	Kp (°C/Torr)	n_D^{20}	Ausb. (%)	^{31}P -NMR (ppm) [a]
							P_α P_β α:β
(4a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	146–153/10 ^{–3}	1,4610	72,5	–37,3 –20,0 1:2
(4b)	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	Öl [b]	1,4580	93,0	–37,4 –20,4 1:2
(4c)	C ₄ H ₉	iso-C ₃ H ₇ O	iso-C ₃ H ₇ O	Öl [b]	1,4475	75,5	–37,3 –18,5 1:2
(4d)	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ O	C ₄ H ₉ O	Öl [b]	1,4558	98,8	–37,4 –20,7 1:2
(4e)	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	Öl [b]	1,5318	86,0	–38,8 –33,6 1:2
(4f)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Fp = 246–250 °C		83,0	

[a] Gegen 85-proz. H₃PO₄ 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 (CH₃)₃Si⁺ 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).

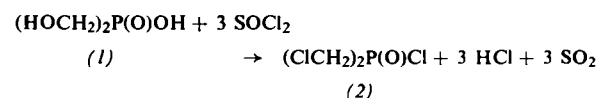
[2] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 237 (1967).

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

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

Von Ludwig Maier^[*]

Bis(hydroxymethyl)phosphinsäure (1) läßt sich mit SOCl₂^[2] oder PCl₅^[3] mit ausgezeichneten Ausbeuten zu Bis(chloromethyl)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-

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}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum enthält (4a) Signale für CH₃ bei δ = 1,30 (Triplett, J_{HH} = 7 Hz, 15 H), PCH₂P bei δ = 2,80 (Quartett, J_{PCH} = 18,5 Hz, J_{PCH} = 20,3 Hz, 3,94 H), P_αOCH₂ bei δ = 4,18, P_βOCH₂ bei δ = 4,21 (in beiden Fällen J_{HH} = 7 Hz, J_{PH} = 7,8 Hz, Gesamtwasserstoff 10,13 H).

Durch Hydrolyse von (4a) mit konz. HCl unter Rückfluß erhält man die freie Säure HO(O)P_α[CH₂P_β(O)(OH)₂]₂·2 H₂O. 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}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei –37,3 ppm (P_α) und –17,5 ppm (P_β) im Intensitätsverhältnis 1:2, und im ^1H -NMR-Spektrum Signale für PCH₂P bei δ = 3,15 (Quartett, J_{PCH} = 18,2 Hz, J_{PCH} = 20,3 Hz, 4 H) und für OH + H₂O bei δ = 5,68 (Singulett, 8,75 H). Gegenüber Metallionen ist die Säure ein ausgezeichneter Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751a]

[*] 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 Patentanmeldung 18134/1966; A. W. Frank u. I. Gordon, Canad. J. Chem. 44, 2593 (1966).

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

[4] V. E. Bel'skii, I. V. Berezowskaya, B. E. Ivanov, A. R. Pan-teeva, V. G. Trutnev u. I. M. Shermergorn, 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).