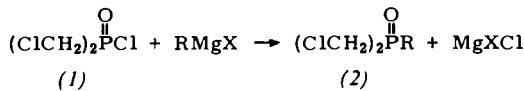


Darstellung und Eigenschaften von Bis(phosphonylmethyl)alkylphosphinoxiden und der entsprechenden Säuren^[1]

Von Ludwig Maier^[*]

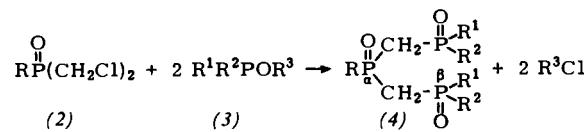
Bis(chlormethyl)phosphinsäurechlorid (1), das jetzt sehr leicht zugänglich ist^[1], gibt bei der Grignardierung Bis(chlormethyl)phosphinoxide (2) mit mäßigen Ausbeuten. Wie die entsprechenden Phosphinate^[1] gehen diese Verbin-



	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	¹ H-NMR (δ) [a] ClCH ₂ -Gruppe
(2a)	CH ₃	45–47 [b]	68,5	3,75 (7,0)
(2b)	C ₂ H ₅	42–44	35,5	3,77 (6,8)
(2c)	n-C ₈ H ₁₇	56–59	60,0	3,74 (7,0) [d]
(2d)	n-C ₁₂ H ₂₅	57–59	58,7	3,74 (7,0)
(2e)	C ₆ H ₅	141–143 [c]	36,2	3,97 (6,8)

[a] Gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CDCl₃. In Klammern Kopplungskonstante J_{PH} (Hz). — [b] Lit. [2]: Fp = 49–50 °C. — [c] Lit. [3]: Fp = 141–142 °C. — [d] ³¹P-NMR: -45,4 ppm.

dungen bei mehrstündigem Erhitzen auf 170–180 °C mit dreiwertigen Phosphorestern (3) (Phosphiten, Phosphoniten oder Phosphiniten) eine Michaelis-Arbusow-Reaktion ein und liefern Bis(phosphonylmethyl)-, Bis(phosphinylmethyl)- und Bis(oxophosphinomethyl)alkylphosphinoxide (4) mit guten Ausbeuten.



	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)	¹ H-NMR [a]		
						δ PCH ₂ P	J _{PαH} (Hz)	J _{PβH} (Hz)
(4a)	CH ₃	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	107	38,3	2,71; 2,76 [b]	15,6	20,5
(4b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	45–52	54,0	2,73; 2,77	15,0	20,5
(4c)	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	48–54	85,0	2,73; 2,78	15,0	20,5
(4d)	C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	Öl	49,5	2,93 (breit, nicht aufgelöst)	—	—
(4e)	C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	63–69	92,5	3,29; 3,53 (breit)	13,0	13,0

[a] Gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CDCl₃. — [b] Es treten jeweils zwei Quartette auf, was auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren zurückzuführen ist.

Die Struktur der Verbindungen (4) wurde ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch bewiesen. Verbindung (4a) zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum Signale für P_α bei -34,5 ppm und P_β bei -21,3 ppm im Intensitätsverhältnis 1:2. Auch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die angegebene Struktur: CH₃CH₂ bei δ = 1,35 (J_{HH} = 7 Hz, 12 H), PCH₂P bei δ = 2,71 und 2,76 (J_{PαH} = 15,6 Hz, J_{PβH} = 20,5 Hz, 4,4 H), CH₂OP bei δ = 4,15 und 4,18 (J_{HH} = 7 Hz, J_{PH} = 8,5 Hz, 8,05 H) und PCH₃ bei δ = 1,81 (J_{PH} = 13,7 Hz, 3,3 H).

Die Hydrolyse von (4c) mit konz. HCl unter Rückfluß gibt Bis(dihydroxyphosphonylmethyl)dodecylphosphinoxid, C₁₂H₂₅(O)P(CH₂PO₃H₂)₂, das sich bei der Titration wie eine vierbasige Säure verhält mit Sprüngen bei pH = 4 (zwei Äquivalente), pH = 6,9 (ein Äquivalent) und pH = 9,6 (ein Äquivalent). Die Säure, sowie das Dinatriumsalz (Fp > 405–410 °C) und das Tetranatriumsalz (Fp > 460 °C) sind stark oberflächenaktiv und ausgezeichnete Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751b]

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

[1] 33. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. 32. Mitteilung: L. Maier, Angew. Chem. 80, 400 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

[2] M. I. Kabachnik u. E. N. Tsvetkov, Proc. Acad. Sci. USSR, Sect. Chem. (English Translation) 143, 211 (1962).

[3] L. M. Yagup'skii u. P. A. Yufa, Ž. obšč. Chim. 28, 2853 (1958); Chem. Abstr. 53, 9109 (1959).

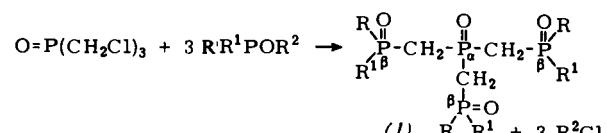
Darstellung und Eigenschaften von Tris(phosphonylmethyl)phosphinoxiden und der entsprechenden Säure^[1]

Von Ludwig Maier^[*]

Tris(chlormethyl)phosphinoxid wurde zuerst durch Oxidation von Tris(chlormethyl)phosphin mit Salpetersäure^[2] und später durch Chlorierung von Tris(hydroxymethyl)phosphinoxid mit PCl₅ mit etwa 30 % Ausbeute^[3] erhalten. Wir fanden, daß die Ausbeute an (ClCH₂)₃P=O auf 60 % steigt, wenn man von reinem (HOCH₂)₃P=O ausgeht. Mit ebenfalls etwa 60 % Ausbeute wird (ClCH₂)₃P=O bei der Oxidation von (ClCH₂)₃P mit Brom erhalten, während die Oxidation mit H₂O₂ ein Gemisch an (ClCH₂)₃P=O und CH₃(ClCH₂)₂P=O gibt, wobei letztere Verbindung offenbar durch eine Pseudoallylumlagerung^[4] gebildet wird. Tris(chlormethyl)phosphinoxid bildet aus Wasser umkristallisiert,

	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)	¹ H-NMR [a]	J _{PαH} (Hz)	J _{PβH} (Hz)
(4a)	CH ₃	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	107	38,3	2,71; 2,76 [b]	15,6	20,5
(4b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	45–52	54,0	2,73; 2,77	15,0	20,5
(4c)	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	48–54	85,0	2,73; 2,78	15,0	20,5
(4d)	C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	Öl	49,5	2,93 (breit, nicht aufgelöst)	—	—
(4e)	C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	63–69	92,5	3,29; 3,53 (breit)	13,0	13,0

glänzende Kristalle vom Fp = 100–101,5 °C, ³¹P-NMR (in CHCl₃) -39,2 ppm, ¹H-NMR (in CDCl₃) δ = 3,92 (J_{PH} = 6,5 Hz).



	R	R ¹	Fp (°C)	Ausb. (%)	³¹ P-NMR (ppm) [a]		
					P _α P _β P _α :P _β		
(1a)	CH ₃ O	CH ₃ O	169–171	5,7	-31,0	-22,8	1:3
(1b)	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	168–170	76,7	-34,0	-21,0	1:3
(1c)	iso-C ₃ H ₇ O	iso-C ₃ H ₇ O	85–87	85,0	-28,9	-18,6	1:3
(1d)	n-C ₄ H ₉ O	n-C ₄ H ₉ O	109–111	61,8	-29,7	-19,6	1:3
(1e)	2-Äthyl-hexyl-O-	2-Äthyl-hexyl-O-	Öl	82,0	-29,3	-21,0	1:3
(1f)	C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	Öl	83,7	-29,0	-34,7	1:3
(1g)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	223–234	97,5	-31,0	-24,4	1:3

[a] In CDCl₃ mit 85-proz. H₃PO₄ als externen Standard.

Wie die Bis(chlormethyl)phosphinoxide^[1] geht auch Tris(chlormethyl)phosphinoxid bei mehrstündigem Erhitzen auf 170 °C mit dreiwertigen Phosphorestern (Phosphiten, Phosphoniten oder Phosphiniten) eine Michaelis-Arbusow-Reaktion ein und liefert Tris(phosphonylmethyl)-, Tris(phosphinylmethyl)- und Tris(oxophosphinomethyl)phosphinoxide (1) mit guten Ausbeuten.

Die Verbindungen (1a)–(1e) besitzen ein außergewöhnliches Adsorptionsvermögen. So erstarrt z.B. eine 2-proz. Lösung von (1b) in Benzol, die in der Wärme bereitet wurde, beim Erkalten vollständig, so daß kein Benzol abgegossen werden kann.

Die Struktur der Verbindungen (1a)–(1g) wurde ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen. Verbindung (1b) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale für P_α bei $-34,0$ ppm und P_β bei $-21,0$ ppm (Intensitätsverhältnis 1:3). Auch das ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein: CH_3CH_2 bei $\delta = 1,30$ ($\text{J}_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 18 H), PCH_2P bei $\delta = 2,93$ ($\text{J}_{\text{PAH}} = 15,6$ Hz, $\text{J}_{\text{PBH}} = 20,0$ Hz, 6 H) und POCH_2 bei $\delta = 4,15$ ($\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{J}_{\text{PH}} = 7,9$ Hz, 12,1 H).

Die Hydrolyse von (1b) mit konz. HCl unter Rückfluß sowie die thermische Zersetzung von (1c) bei 190°C liefert Tris(dihydroxyphosphonylmethyl)phosphinoxid, $O=P\alpha[CH_2P\beta O_3H_2]_3$ mit quantitativer Ausbeute. Die Säure zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale für $P\alpha$ bei -37,8 ppm und $P\beta$ bei -15,3 ppm. Sie gibt bei der Titration zwei Sprünge bei pH = 4,4 (drei Äquivalente) und pH = 10,7 (drei Äquivalente). Die Säure bildet ein kristallines Cyclohexylammoniumsalz ($F_p = 190^\circ C$) sowie ein Tri- und Hexa-natriumsalz. Sie ist ein ausgezeichneter Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751c]

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

- [1] 34. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. —
 33. Mitteilung: *L. Mater*, Angew. Chem. 80, 401 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).
 [2] *A. Hoffman*, J. Amer. chem. Soc. 52, 2995 (1930).
 [3] *M. Reuter u. F. Jakob*, DBP 1064511 (1960); Chem. Abstr. 55, 11302c (1961).
 [4] *M. I. Kabachnik u. E. N. Isvetkov*, Proc. Acad. Sci. USSR, Sect. Chem. (English Translation) 143, 211 (1962).

Wasserstoff-Deuterium-Austausch an Alkoxyalkylcarben-Übergangsmetall-Komplexen

Von C. G. Kreiter [*]

Substituenten der Art $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$ oder $-\text{COOR}$ steigern im Methan die Reaktionsfähigkeit der verbleibenden H-Atome. Ein Maß für die Reaktionsfähigkeit gibt der Vergleich von Kupplungsreaktionen aktiver Methylenverbindungen^[1] oder der Austausch der am C-Atom gebundenen Protonen gegen Deuterium^[2].

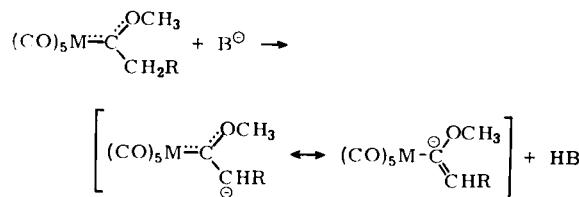
Die röntgenographisch ermittelten Bindungsverhältnisse des Carbenrestes im Pentacarbonyl-methoxyphenylcarben-chrom(0)^[3] legen den Vergleich mit Benzoesäuremethylester nahe^[4]. Auch die Umsetzungen verschiedener Carben-Komplexe mit Ammoniak oder Aminen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit der Komplexe mit Estern^[5]. Wir haben untersucht, ob die Protonen einer Methylgruppe, die den RO-C(M)-Rest trägt, wie durch eine RO-C(O)-Gruppe aktiviert werden.

$(CO)_5MC(CH_3)OCH_3$ ($M = Cr, Mo, W$) und $\pi\text{-CH}_3C_3H_4$
 $(CO)_2MnC(CH_3)OCH_3$ ^[4] wurden bei Raumtemperatur in
 $[O\text{-D}]\text{-Methanol}$ (99 % D) gelöst. Bei Zugabe katalytischer
Mengen Natriummethylat^[6] sieht man anhand des $^1H\text{-NMR}$
Spektrums, daß die Protonen der $C\text{-CH}_3$ -Gruppe im kom-
plex gebundenen Carben sofort ausgetauscht werden. Der
Austausch verläuft so schnell, daß er $^1H\text{-NMR}$ -spektrosko-
pisch nicht verfolgt werden kann. Unter gleichen Bedingun-

gen zeigt nur Nitromethan einen nahezu ebenso rasch verlaufenden H/D-Austausch. Aceton und Acetonitril tauschen ihre Methylprotonen um Größenordnungen langsamer gegen Deuterium aus^[2]. In [O-D]-Methanol ohne Natriummethylat oder bei Gegenwart von etwas [D₂]-Schwefelsäure ist an den Methoxymethylcarben-Komplexen kein Austausch zu beobachten.

Äthylmethoxycarbén-pentacarbonyl-chrom(0) besitzt aktivierte Methylenprotonen, die gleichfalls sehr rasch durch Deuterium ersetzt werden. Man beobachtet das Verschwinden des Methylenprotonen-Signals und das Zusammenfallen der drei Komponenten des Methylprotonen-Triplets zu einem etwas verbreiterten Singulett.

Wir nehmen an, daß der H/D-Austausch durch die leichte Bildung eines Anions ermöglicht wird. Eine Stabilisierung wäre durch Abgabe der negativen Ladung in das „leere“ p_z -Orbital des Carben-C-Atoms denkbar. Methanolische Lösungen äquivalenter Mengen von $(CO)_5MC(CH_2R)OCH_3$ und Natriummethylat werden tiefrotbraun und scheiden bei



Raumtemperatur bald die entsprechenden Metall-hexacarbonyle aus. Aus den Lösungen in $[O-D]$ -Methanol mit kleiner Methylat-Konzentration können die an der $C-\text{CH}_2\text{R}$ -Gruppe deuterierten Verbindungen isoliert werden.

Die Alkoxygruppe wird unter Basenkatalyse ebenfalls langsam ausgetauscht. Äthoxymethylcarben-pentacarbonylchrom(0) reagiert mit überschüssigem Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu Pentacarbonyl-methoxymethylcarben-chrom(0).

Eingegangen am 8. März 1968 [Z 750]

[*] Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] *S. Hünig u. O. Boes*, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 (1953).
 - [2] *K. F. Bonhoeffer, K. H. Geib u. O. Reitz*, J. chem. Physics 7, 664 (1939).
 - [3] *O. S. Mills u. A. D. Redhouse*, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965).
 - [4] *E. O. Fischer u. A. Maasböl*, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
 - [5] *U. Klabunde u. E. O. Fischer*, J. Amer. chem. Soc. 89, 7141 (1967); *U. Klabunde*, Dissertation, Northwestern University, Evanston 1967; *J. A. Connor u. E. O. Fischer*, Chem. Commun. 1967, 1024.
 - [6] *S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno*, J. Amer. chem. Soc. 83, 5036 (1961).

1,2-Naphthalinoxid

Von E. Vogel und E.-G. Klärner^[*]

Zum Verständnis der Chemie von Arenoxid-Oxepin-Gleichgewichtssystemen war es wünschenswert, über „eingefrorene“ Arenoxide als Vergleichssubstanzen zu verfügen. Bei dem kürzlich dargestellten 8,9-Indan- und 9,10-Tetralinoxid^[1] vermag die als Klammer wirkende Tri- bzw. Tetramethylenkette die Arenoxid-Oxepin-Isomerisierung so weit zu unterbinden, daß die Oxepinform spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist.

