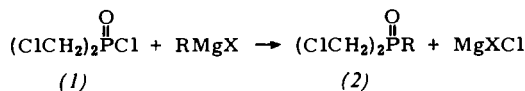


Darstellung und Eigenschaften von Bis(phosphonylmethyl)alkylphosphinoxiden und der entsprechenden Säuren^[1]

Von Ludwig Maier^[*]

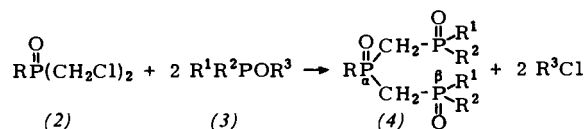
Bis(chlormethyl)phosphinsäurechlorid (1), das jetzt sehr leicht zugänglich ist^[1], gibt bei der Grignardierung Bis(chlormethyl)phosphinoxide (2) mit mäßigen Ausbeuten. Wie die entsprechenden Phosphinate^[1] gehen diese Verbindungen bei mehrstündigem Erhitzen auf 170–180 °C mit dreiwertigen Phosphorethern (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	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 Phosphorethern (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).

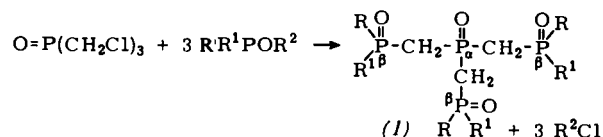
[3] L. M. Yagupl'skii u. P. A. Yufa, Ž. obšč. Chim. 28, 2853 (1958); Chem. Abstr. 53, 9109 (1959).

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,

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 ₆ H ₅ 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.