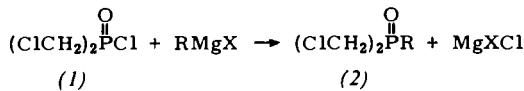


Darstellung und Eigenschaften von Bis(phosphonylmethyl)alkylphosphinoxiden und der entsprechenden Säuren^[1]

Von Ludwig Maier [**]

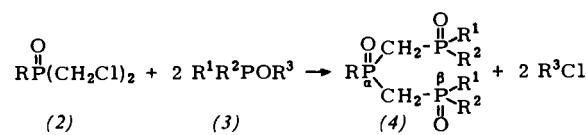
Bis(chlormethyl)phosphinsäurechlorid (1), das jetzt sehr leicht zugänglich ist^[1], gibt bei der Grignardierung Bis(chlormethyl)phosphinoxide (2) mit mäßigen Ausbeuten. Wie die entsprechenden Phosphinate^[1] gehen diese Verbin-



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

[a] Gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CDCl_3 . In Klammern Kopplungskonstante J_{PH} (Hz). — [b] Lit. [2]: $\text{Fp} = 49\text{--}50^\circ\text{C}$. — [c] Lit. [3]: $\text{Fp} = 141\text{--}142^\circ\text{C}$. — [d] $^{31}\text{P-NMR}$: $-45,4\text{ ppm}$.

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.



Die Hydrolyse von (4c) mit konz. HCl unter Rückfluß gibt Bis(dihydroxyphosphonylmethyl)dodecylphosphinoxid, $C_{12}H_{25}(O)P(CH_2PO_3H_2)_2$, 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 ($F_p = 405-410^\circ C$) und das Tetranatriumsalz ($F_p > 460^\circ C$) 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. Yusa*, 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 [*]

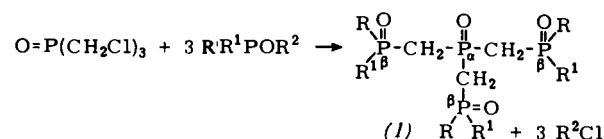
Tris(chlormethyl)phosphinoxid wurde zuerst durch Oxidation von Tris(chlormethyl)phosphin mit Salpetersäure^[2] und später durch Chlorierung von Tris(hydroxymethyl)phosphinoxid mit PCl_5 mit etwa 30 % Ausbeute^[3] erhalten. Wir fanden, daß die Ausbeute an $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ auf 60 % steigt, wenn man von reinem $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ ausgeht. Mit ebenfalls etwa 60 % Ausbeute wird $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ bei der Oxidation von $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ mit Brom erhalten, während die Oxidation mit H_2O_2 ein Gemisch an $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{CH}_3(\text{ClCH}_2)_2\text{P}=\text{O}$ 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] | | |
|------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|-----------|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | | | δ PCH ₂ P | JP _α H (Hz) | JP _β H (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 CDCl_3 . — [b] Es treten jeweils zwei Quartette auf, was auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren zurückzuführen ist.

Die Struktur der Verbindungen (4) wurde ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen. Verbindung (4a) zeigt im ^{31}P -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: CH_3CH_2 bei $\delta = 1,35$ ($J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H), PCH_2P bei $\delta = 2,71$ und $2,76$ ($\text{JP}_\alpha\text{H} = 15,6$ Hz, $\text{JP}_\beta\text{H} = 20,5$ Hz, 4,4 H), CH_2OP bei $\delta = 4,15$ und $4,18$ ($\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{JP}_\text{H} = 8,5$ Hz, 8,05 H) und PCH_3 bei $\delta = 1,81$ ($\text{JP}_\text{H} = 13,7$ Hz, 3,3 H).

glänzende Kristalle vom Fp = 100–101,5 °C, ^{31}P -NMR (in CHCl_3) –39,2 ppm, ^1H -NMR (in CDCl_3) δ = 3,92 ($\text{J}_{\text{PH}} = 6,5$ 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 |
| (1b) | C ₂ H ₅ O | C ₂ H ₅ O | 168-170 | 76,7 | -34,0 | -21,0 |
| (1c) | iso-C ₃ H ₇ O | iso-C ₃ H ₇ O | 85-87 | 85,0 | -28,9 | -18,6 |
| (1d) | n-C ₄ H ₉ O | n-C ₄ H ₉ O | 109-111 | 61,8 | -29,7 | -19,6 |
| (1e) | 2-Äthyl-hexyl-O- | 2-Äthyl-hexyl-O- | Öl | 82,0 | -29,3 | -21,0 |
| (1f) | C ₆ H ₅ O | C ₆ H ₅ | Öl | 83,7 | -29,0 | -34,7 |
| (1g) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 223-234 | 97,5 | -31,0 | -24,4 |

[a] In CDCl_3 mit 85-proz. H_3PO_4 als externen Standard