

säure versetzt und das Sulfat mit 1 l 0,1M Bariumnitrat bei ca. 70°C tropfenweise gefällt. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 140°C getrocknet.

Bestimmung von Barium mit Hilfe von Atomabsorption: Alle Messungen wurden mit dem PERKIN-ELMER-303-Atomabsorptionsspektrophotometer bei der Resonanzlinie des Ba I (5535,5 Å) ausgeführt. Da die messbare Absorption sehr stark von der Zusammensetzung des Brenngemisches (Acetylen-Lachgas) abhängt, wurde der Apparat für jede neue Einstellung der Gaszufuhr speziell geeicht. Als Eichlösungen dienten (1, 2, 4 und 6) · 10⁻⁴M Ba(NO₃)₂-Lösungen, welche noch Zusätze von KCl und HNO₃ in den in den Probelösungen vorliegenden Konzentrationen enthielten. Jeweils vor und nach der Untersuchung der unbekannten Lösungen wurden die Eichlösungen in die stark reduzierende Lachgas-Acetylen-Flamme eingespritzt. Die Mittelwerte dienten zur Konstruktion der Eichkurve. Beim Auftragen der Extinktionen der Eichlösungen gegen ihre Molarität erhielt man jedesmal eine Gerade. Die eine Verringerung der Lichtabsorption bewirkende Ionisation der Bariumatome in dieser besonders heissen Flamme ist auch dann noch beträchtlich, wenn die eingespritzten Lösungen 0,01M KCl enthalten. Daher müssen die KCl-Konzentrationen in den Eichlösungen und in den Probelösungen auf ca. 2% übereinstimmen. Die Erhöhung der KCl-Konzentration auf 0,1M verhinderte zwar die Ionisation weitgehend, erwies sich aber als wenig geeignet, da die Austrittsöffnung des Brenners durch Ausscheidung von festem KCl zu schnell verstopft wurde.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH danken wir bestens für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes sowie der EIDG. STIFTUNG ZUR FÖRDERUNG SCHWEIZERISCHER VOLKSWIRTSCHAFT DURCH WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. SLAVIN, in «Atomic Absorption Spectroscopy», (= Chemical Analysis, Vol. 25), Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1968.
- [2] D. A. ROE, P. S. MILLER & L. LUTWAK, *Analyt. Biochemistry* **15**, 313 (1966).
- [3] C. C. TEMPLETON, *J. chem. and Eng. Data* **5**, 514 (1960).
- [4] W. C. BRAY & H. A. LIEBHAFSKY, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 55 (1935).
- [5] R. K. CANNAN & A. KIBRICK, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2317 (1938).
- [6] I. M. KOLTHOFF, *J. physic. Chemistry* **36**, 860 (1932).
- [7] C. H. LINDSLY, *Ind. Eng. Chemistry, anal. Edit.* **8**, 176 (1936).

95. Organische Phosphorverbindungen XXXVI.

Darstellung und Eigenschaften von Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-, Bis-(alkoxyphosphinyl-methyl)- und Bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinsäureestern sowie der entsprechenden Säuren [1]¹⁾

von Ludwig Maier

MONSANTO RESEARCH S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

(9. I. 69)

Summary. High yields of bis-(dialkyloxyphosphonyl-methyl)-phosphinic esters, [(RO)₂(O)PCH₂]₂P(O)OR, bis-(alkyloxyphosphinyl-methyl)-phosphinic esters, [R(RO)(O)PCH₂]₂P(O)OR, and bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinic esters, [R₂(O)PCH₂]₂P(O)OR, are obtained by heating bis-chloromethyl-phosphinic esters, (ClCH₂)₂P(O)OR, with alkylphosphites, phospho-

¹⁾ *Anmerkung der Redaktion:* Die vom Verfasser verwendete Nomenklatur dieser Verbindungen ist nicht einwandfrei; insbesondere gibt sein Gebrauch des Präfixes «phosphonyl» zu Bedenken Anlass. Da jedoch bis jetzt keine Regeln der I.U.P.A.C. für organische Phosphorverbindungen erschienen sind, erhebt die Redaktion keine Einwände gegen die Nomenklatur des Verfassers.

setzung beobachtet; c) das bei der Reaktion gebildete Alkylhalogenid musste so schnell als möglich aus der Reaktionszone entfernt werden, da sonst Nebenreaktionen, wie Isomerisierung der verwendeten Trialkylphosphite, eintraten.

Tabelle 1. *Physikalische Daten der dargestellten Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinate*,
 $RO(O)P_{\alpha}[CH_2P_{\beta}(O)(OR')_2]_2$

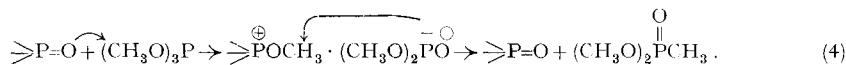
	R	R'	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Ausbeute in %
IIIa	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	146–153/10 ⁻³	1,4610	72,5
IIIb	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Öl	1,4558	98,8
IIIc	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	Öl	1,4580	93,0
IIId	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	Öl	1,4475	75,5
IIIe	CH ₃	CH ₃	Öl		17,4
IIIf	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl		16,2

Unter Einhaltung dieser Bedingungen werden die Ester IIIa–d in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (s. Tab. 1).

Nicht so glatt verlief die Reaktion bei der Herstellung des Methylesters IIIe. Das ist einmal dem niedrigen Siedepunkt des Trimethylphosphits (Sdp. 110°C) zuzuschreiben. Dadurch wird die Reaktionstemperatur auf 110° beschränkt und die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher sehr klein. Zum anderen wird ein wesentlicher Teil des (CH₃O)₃P zu Dimethyl-methylphosphonat, CH₃P(O)(OCH₃)₂, isomerisiert, obwohl das gebildete CH₃Cl so schnell als möglich aus der Reaktionszone entfernt wurde. Wir glauben deshalb, dass diese Isomerisierung nicht durch das CH₃Cl verursacht wird.

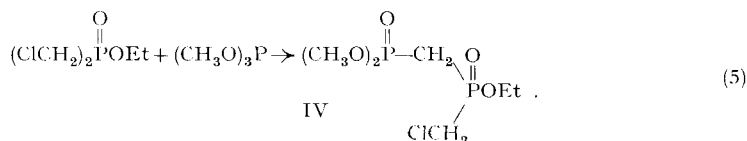
Es wurde bereits früher beobachtet [13], dass (CH₃O)₃P eine autokatalytische Isomerisierung zu Methylphosphonat durch einen Prozess 2. Ordnung erleidet. Diese Isomerisierung wurde nicht nur durch das Methylphosphonat-Reaktionsprodukt erleichtert, sondern auch durch andere Verbindungen, die eine Phosphonylgruppe enthielten. Wir nehmen daher an, dass (CH₃O)₃P entweder durch das Phosphinat (ClCH₂)₂P(O)OCH₃, oder durch das Endprodukt IIIe isomerisiert wurde.

Die Isomerisierung beginnt wahrscheinlich durch den nucleophilen Angriff des Phosphonyl-Sauerstoffs an einem Kohlenstoffatom des Phosphites und wird durch eine zweite Substitution innerhalb des Ionenpaar-Zwischenproduktes beendet (Gl. 4):

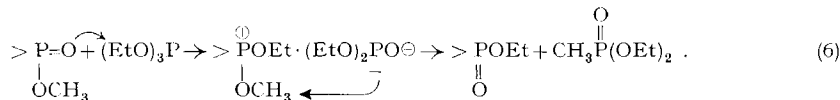


Da die alkylierenden Eigenschaften von Phosphiten mit höheren Alkylgruppen weniger ausgeprägt sind, wurde diese Isomerisierung bei der Herstellung von IIIa bis IIId nicht beobachtet.

Infolge der langsam verlaufenden Reaktion von (CH₃O)₃P mit (ClCH₂)₂P(O)OEt war es möglich, den Ester IV, der noch eine Chlormethylgruppe besitzt, zu isolieren (Gl. 5):

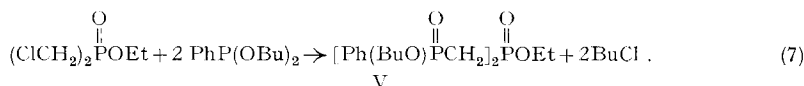


Beim Versuch, gemischte Methyl-Äthylester von III herzustellen, wurde eine weitere Komplikation beobachtet. So wurde bei der Umsetzung von $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ mit Triäthylphosphit, nach dem ^1H -NMR.-Spektrum zu schliessen, nur eine kleine Menge des erwarteten III gebildet, während als Hauptprodukt IIIa erhalten wurde. IIIa könnte analog Gl. 4 entstanden sein:

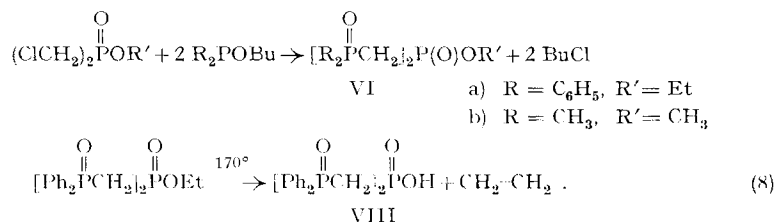


Tatsächlich kann O,O-Diäthyl-methylphosphonat im Reaktionsgemisch ^1H -NMR. spektroskopisch nachgewiesen werden. Obwohl weniger wahrscheinlich, kann eine Umalkylierung durch Äthylchlorid nicht ausgeschlossen werden.

B. *Synthese von Bis-(alkoxyphosphinyl-methyl)- (V) und Bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinsäureestern (VI)*. In gleicher Weise wie Phosphite reagieren auch Phosphonite (Gl. 7) und Phosphinite (Gl. 8) mit Bis-chlormethyl-phosphinaten unter Bildung der Ester V und VI.



Allerdings wurde der Ester VIa nur in sehr kleiner Ausbeute erhalten. Als Hauptprodukt entstand bei der angewandten Reaktionstemperatur von 170° unter Äthylenabspaltung die Phosphinsäure VIII. Zur Herstellung des Esters VIb war nur eine Reaktionstemperatur von 150° nötig. VIb wurde in guter Ausbeute erhalten.

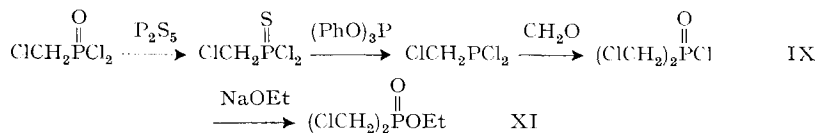


Die Spaltung nach (Gl. 8) wurde auch schon bei anderen Phosphinsäureestern beobachtet [14].

Die Bildung von nur *einer* neuen P-C-Bindung durch Reaktion einer PCH_2Cl -Gruppe mit Phosphiten [5] [15], Phosphoniten [16] und Phosphiniten [17] wurde in der Literatur bereits beschrieben. Allerdings waren die Ausbeuten zum Teil sehr gering²⁾.

²⁾ Nach Abschluss unserer Arbeiten (L. MAIER, Schweiz, Patentanmeldung 18 210/1966) erschien eine Arbeit von SHERMERGORN und Mitarbeitern [18], in der die Darstellung von IIIa ebenfalls beschrieben wird. Allerdings stimmen die spektroskopischen Daten nicht mit denjenigen der von uns hergestellten Verbindung überein. So erhielten die russischen Autoren im ^1H -NMR.-Spektrum für die Brücken- CH_2 -Gruppen nur ein Triplett, während auf Grund der verschiedenen Kopplungskonstanten von P_α und P_β ein Quartett zu erwarten war, was wir auch beobachteten (s. Tab. 3). Besonders frappant sind auch die Unterschiede in den ^{31}P -chem. Verschiebungen. Die russischen Autoren geben für $\text{P}_\alpha - 52,3$ ppm und $\text{P}_\beta - 28,1$ ppm an, während wir für $\text{P}_\alpha - 37,3$ ppm und $\text{P}_\beta - 20,0$ ppm erhielten. Eine nochmalige Messung durch I. M. SHERMERGORN ergab für P_α und P_β Werte, die mit unseren Daten übereinstimmen (Privatmitteilung vom 5. 3. 1969).

C. *Darstellung der Ausgangsprodukte.* Die Herstellung der als Zwischenprodukte benötigten Bis-chlormethyl-phosphinate bereitete zunächst einige Schwierigkeiten. Aus der Literatur war nur folgende Methode bekannt, Bis-chlormethyl-phosphinate herzustellen [19]:



Behandlung von $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit P_2S_5 [20] gab $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ in 68% Ausbeute. Entschwefelung von $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit $(\text{PhO})_3\text{P}$ [21] lieferte $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ in 70% Ausbeute. Bei der Umsetzung von $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ mit Paraformaldehyd trat bei Raumtemperatur im Gegensatz zu Literaturangaben [19] keine Reaktion ein. Offensichtlich hat die Art des verwendeten Paraformaldehyds einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf dieses Reaktionstyps. Wurde der Paraformaldehyd jedoch bei 80° zum $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ gegeben, so trat Reaktion ein und $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ konnte in 25% Ausbeute isoliert werden. Veresterung von $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ mit NaOEt produzierte den Ester $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OEt}$ in 30% Ausbeute. Ausgehend von $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ beträgt nach diesem Verfahren die Ausbeute an Bis-chlormethyl-phosphinat nur 3,36%.

Wir haben deshalb nach einem besseren Verfahren zur Herstellung von Bis-chlormethyl-phosphinsäurechlorid gesucht. Wie wir fanden [22], lässt sich Bis-hydroxymethyl-phosphinsäure mit SOCl_2 chlorieren, wenn SOCl_2 als Lösungsmittel verwendet wird. Auf diese Weise erhält man Bis-chlormethyl-phosphinsäurechlorid in 87,5% Ausbeute. Nach Abschluss unserer Untersuchungen erschienen zwei Arbeiten, die die Chlorierung von $(\text{HOCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ mit SOCl_2 [23] oder PCl_5 [24] mit den fast gleichen Ergebnissen beschrieben.

Die Veresterung von Bis-chlormethyl-phosphinsäurechlorid mit Alkoholen führt in Gegenwart eines tert. Amins in etwa 70% Ausbeute zu O-Alkyl-bis-chlormethyl-phosphinaten [25].

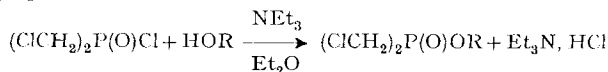


Tabelle 2. *Physikalische Daten der dargestellten Bis-chlormethyl-phosphinate $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$*

Nr.	R	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Ausbeute in %	^{31}P -chem. Versch. in ppm (85% H_3PO_4 als Ref.)
X	CH_3	74–78/0,05	1,4878	79,5	–40,9 (in Subst.)
XI	C_2H_5	104–106/1,0	1,4809	86,0	–39,7 (in Subst.)
XII	<i>iso</i> - C_3H_7	92–94/0,8	1,4728	87,3	–37,34 (in Subst.)
XIII	<i>n</i> - C_4H_9	85–93/0,05	1,4758	93,0	J_{POCH} und $J_{\text{POCH}} = 7,55 \text{ Hz}$ –37,8 (in Subst.)

Wir machten die Beobachtung, dass die Ausbeute bei dieser Veresterung auf 90% ansteigt, wenn man zum $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ bei Raumtemperatur zuerst den betreffenden Alkohol gibt und dann erst das tert. Amin zufügt.

D. *Hydrolyse von Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinsäureestern zur Bis-(dihydroxyphosphonyl-methyl)-phosphinsäure (II).* Die Hydrolyse von IIIa mit konz.

HCl unter Rückfluss gibt die freie Säure II als Dihydrat. Aber selbst unter diesen Bedingungen ist es schwierig, die Säure II vollständig frei von Äthoxygruppen zu erhalten. So wurde in einem Versuch, als 15 g des Esters IIIa mit 20 ml konz. HCl für 24 Std. zum Rückfluss erhitzt wurden, eine Säure erhalten, die nach der ^1H -NMR.-Analyse noch eine Äthoxygruppe pro 4 Mol. Säure enthielt. Erst 40stdg. Rückflusskochen von IIIa mit überschüssiger konz. HCl lieferte die Säure II frei von Äthoxygruppen. Die Säure II wurde durch fraktionierte Kristallisation des Cyclohexylaminsalzes, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\cdot\text{HO}(\text{O})\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OH})(\text{OH},\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{11})]_2$ (Smp. 205° (Zers.); ^{31}P -NMR.: $\text{P}_\alpha - 28,7$ ppm, $\text{P}_\beta - 15$ ppm), gereinigt und aus dem Salz über einen sauren Ionenaustauscher (DOWEX 50W) wieder in Freiheit gesetzt. Auf diese Weise wurde sie als Dihydrat, $\text{HO}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{PO}_2\text{H}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten, ein farbloses Öl, das nicht kristallisierte. Sie wird als vierwertige Säure mit Sprüngen bei $\text{pH} = 5,2$ (3 Äq., gef. 99,2; ber. für Dihydrat 96,6) und $\text{pH} = 8,8$ (1 Äq., gef. 283; ber. 290) titriert. Aus dem Gesamttaugenverbrauch findet man ein Äquivalentgewicht von 73,4; berechnet für das Dihydrat mit vier titrierbaren Protonen: 72,5. In einer 1- bis 30-proz. NaCl-Lösung lässt sich auch das fünfte Proton titrieren: erster Sprung bei $\text{pH} 4,1$ (3 Äq., gef. 97; ber. 96,6) zweiter Sprung bei $\text{pH} 9,4$ (2 Äq., gef. 129; ber. 145). Aus dem Gesamtverbrauch ergibt sich ein Äq.-Gew. von 55,5; ber. 58.

Die Säure II zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität. So verliert sie bei der thermographischen Analyse 1 Mol. Wasser bei 160° , eine zweite Molekel bei 300° (Bildung der hydratfreien Säure; Titration in wässriger, NaCl-enthaltender Lösung; erster Sprung bei $\text{pH} = 4,2$ (3 Äq., gef. 87,0; ber. für hydratfreie Säure 84,6) und zweiter Sprung bei $\text{pH} = 9,5$ (2 Äq., gef. 128,5; ber. 127,0)) und beginnt sich bei 390° zu zersetzen. Beim Erhitzen auf 486° beträgt der Gewichtsverlust 29,4%.

In gleicher Weise erhält man durch Hydrolyse der Ester V und VIa die Säuren VII und VIII.



Die Säure VII, ein viskoses, farbloses Öl, das nicht kristallisierte, fällt als Monohydrat an. Durch Erhitzen auf 160° erhält man sie wasserfrei. Sie lässt sich als dreiwertige Säure mit einem wenig ausgeprägten Sprung bei $\text{pH} = 4,2$ (2 Äq.) und $\text{pH} = 8$ (ein Äq.) titrieren; Äq.-Gew. gef. 119,5; ber. für H_2O -freie Säure 124,8. Die Säure VIII, ein kristalliner, weisser Festkörper, wird ebenfalls als Monohydrat erhalten. Beim Erhitzen verliert sie eine Mol. Wasser und schmilzt dann bei $246\text{--}250^\circ$. Sie wird als einwertige Säure mit einem Sprung bei $\text{pH} = 6$ (Äq.-Gew. gef. 494,4; ber. für H_2O -freie Säure 495) titriert.

E. Phosphor-31- und Wasserstoff-1-NMR.-Spektren der Ester III und der Säure II. Zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung der Ester III, V und VI und der Säuren II, VII und VIII sind die ^{31}P - und ^1H -NMR.-Spektren ausgezeichnet geeignet. So zeigt IIIa $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{O})\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_2$, im ^{31}P -NMR.-Spektrum Signale für $\text{P}_\alpha = -37,3$ ppm und $\text{P}_\beta = -20,0$ ppm im erwarteten Intensitätsverhältnis 1:2. Das ^1H -NMR.-Spektrum stimmt mit der vorgeschlagenen Struktur ebenfalls überein.

und zeigt Signale für CH_3CH_2 bei $\delta = 1,30$ (Triplet, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 15 H) PCH_2P bei $\delta = 2,80$ (Quartett mit gleicher Intensität, $J_{\text{P}\alpha\text{H}} = 18,5$ 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, Gesamtwasserstoff 10,13 H) (s. Fig. 1A). Die Zuordnung der verschiedenen Kopplungskonstanten für die Brücken- CH_2 -Gruppen basiert auf folgenden Beobachtungen:

a) Im Methylendiphosphonat, $(\text{EtO})_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, beträgt die Kopplungskonstante zwischen der Brücken- CH_2 -Gruppe und dem Phosphonyl-Phosphor 20,3 Hz [26].

b) Im Tris-phosphonylmethyl-phosphinoxid $\text{OP}_\alpha(\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_3\text{Et}_2)_3$ ist die Kopplungskonstante zwischen den Brücken- CH_2 -Gruppen und dem Phosphonyl-Phosphor ($J_{\text{P}\beta\text{CH}}$) ebenfalls 20,0 Hz, wogegen diejenige zwischen der CH_2 -Gruppe und dem Phosphinoxid-Phosphor ($J_{\text{P}\alpha\text{CH}}$) 15,6 Hz beträgt [27].

c) Im Methylen-bis-diphenylphosphinoxid, $\text{Ph}_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, ist die Kopplungskonstante zwischen der Brücken- CH_2 -Gruppe und dem Phosphinoxid-Phosphor 14 bis 15 Hz [28].

Daraus ist also ein Gang in den Kopplungskonstanten einer Brücken- CH_2 -Gruppe und den benachbarten Phosphoratomen zu sehen. Beim Wechsel des Phosphoratoms von einem Phosphonyl- zu einem Phosphinyl- und schliesslich zu einem Phosphinoxid-Phosphor nimmt die Kopplungskonstante zu einer Brücken- CH_2 -Gruppe von ~ 20 Hz auf $\sim 18,5$ Hz und schliesslich auf ~ 15 Hz ab. Offensichtlich wird mit zunehmender Polarität der Phosphonylgruppe die Kopplungskonstante J_{PCH} kleiner.

Zum Vergleich wurden die ^1H -NMR.-Spektren der Methylendiphosphonate Ib ($n = 1-4$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) aufgenommen. Dabei wurde ein Fall von «*Virtual Coupling*» (Erklärung vgl. [29]) beobachtet. Die CH_2O -Gruppe der Äthoxygruppe im Tetraäthylmethylendiphosphonat [26] gibt ein symmetrisches Multipllett, das aus mindestens fünf Signalen besteht und bei $\delta = 4,13$ zentriert ist. Es entsteht durch Überlappung zweier Quartette die durch Kopplung mit einem Phosphoratom und der CH_3 -Gruppe verursacht werden ($J_{\text{POCH}} = 7,7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz). Das Multipllett wird zu einem einfachen Dublett reduziert, wenn man die CH_3 -Kopplung entkoppelt [26]. Die CH_2 -Gruppe der Äthoxygruppe im Tetraäthyläthylendiphosphonat gibt ein symmetrisches Multipllett, das aus 12 Linien besteht, und bei $4,07$ δ zentriert ist. Es entsteht durch Überlagerung von 3 Quartetten, die durch Kopplung mit den beiden Phosphoratomen und der CH_3 -Gruppe verursacht werden ($J_{\text{PPOCH}} = 4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz). Das Duodezett wird zu einem einfachen 1-2-1 Tripllett reduziert, wenn man die CH_3 -Kopplung entkoppelt. Der Abstand zwischen den Linien beträgt dann 4 Hz (s. Fig. 1F). Unter bestimmten Voraussetzungen wäre dieses Ergebnis auch dann zu erwarten, wenn die beiden OCH_2 -Gruppen magnetisch nicht äquivalent wären. Da dieser Effekt aber für Ib, $n = 1, 3$ und 4 nicht beobachtet wurde (s. Tab. 3), glauben wir, dass es sich hier um «*virtual coupling*» handelt, was auch aus dem ^1H -NMR.-Spektrum der Brücken- CH_2 -Gruppen geschlossen wurde [30].

Die Säure II, $\text{HO}_2\text{P}_\alpha(\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_3\text{H}_2)_2$, zeigt im ^{31}P -NMR.-Spektrum zwei Arten von Phosphor, bei $\text{P}_\alpha = -37,3$ ppm und $\text{P}_\beta = -17,5$ ppm im erwarteten Verhältnis 1:2 (Fig. 2I, K). Das ^1H -NMR.-Spektrum bestätigt ebenfalls die vorgeschlagene Struktur (s. Fig. 1E). Die Brücken- CH_2 -Gruppen geben ein Quartett (gleiche Intensität), das

Tabelle 3. *Phosphor-31- und Wasserstoff-1-NMR.-Spektren der dargestellten Verbindungen*

Verbindung	Lösungs- mittel	a ³⁾	b
IX b (ClCH ₂) ₂ P(O)Cl	CDCl ₃		4,08 (<i>d</i> , <i>J</i> _{PCH} 7,2 ± 0,2)
X b c (ClCH ₂) ₂ P(O)OCH ₃	CDCl ₃		3,75 (<i>d</i> , <i>J</i> _{PCH} 8,6, 4 H)
XI b c a (ClCH ₂) ₂ P(O)OCH ₂ CH ₃	CDCl ₃	1,38 (<i>t</i> , 3,03 H) <i>J</i> _{HH} 7	3,72 (<i>d</i> , 4,08 H) <i>J</i> _{PCH} 8,6
XII b c a (ClCH ₂) ₂ P(O)OCH(CH ₃) ₂	CDCl ₃	1,39 (<i>d</i> , 6,0 H) <i>J</i> _{HH} 6	3,72 (<i>d</i> , 4,03 H) <i>J</i> _{PCH} 8,5
XIII b c a (ClCH ₂) ₂ P(O)OCH ₂ C ₃ H _{7-n}	CDCl ₃	0,71 bis 2,0 (<i>m</i> , 7 H)	3,74 (<i>d</i> , 3,94 H) <i>J</i> _{PCH} 8,6
IIIa a c O b O c' a CH ₃ CH ₂ OP _α [CH ₂ P _β (OCH ₂ CH ₃) ₂] ₂	CDCl ₃	1,30 (<i>t</i> , 15 H) <i>J</i> _{HH} 7	2,80 (<i>q</i> , 3,62 H) <i>J</i> _{PβCH} 20,3 <i>J</i> _{PαCH} 18,5
IIIb a c O b O c' a n-C ₃ H ₇ CH ₂ OP _α [CH ₂ P _β (OCH ₂ C ₃ H _{7-n}) ₂] ₂	CDCl ₃	0,66 bis 2,0 (<i>m</i> , 34,8 H)	2,76 (<i>q</i> , 4 H) <i>J</i> _{PβCH} 20,5 <i>J</i> _{PαCH} 18,7
IIIc a c O b O c' a' n-C ₃ H ₇ CH ₂ OP _α [CH ₂ P _β (OCH ₂ CH ₃) ₂] ₂	CDCl ₃	0,66 bis 2,0 (<i>m</i>) a' = 1,32 (<i>t</i> , <i>J</i> _{HH} 7) (19,7 H)	2,77 (<i>q</i> , 4 H) <i>J</i> _{PβCH} 20,3 <i>J</i> _{PαCH} 18,6
IIId a' c O b O c' a n-C ₃ H ₇ CH ₂ OP _α [CH ₂ P _β (OCH(CH ₃) ₂) ₂] ₂	CDCl ₃	1,33 (<i>d</i> , <i>J</i> _{HH} 6,2) a' = 0,75 bis 1,83 (<i>m</i>) (26 H)	2,74 (<i>q</i> , 4 H) <i>J</i> _{PβCH} 20,1 <i>J</i> _{PαCH} 18,6

3) *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qui* = Quintett, *m* = Multiplett

¹H-NMR. in δ , Kopplungskonstante in Hz. Ref. Tetramethylsilan

c	d	e	³¹ P-NMR. in ppm ⁴⁾	2. Messung
			– 49,3 (– 51,6)	
3,87 (<i>d</i> , J_{POCH} 10,7, 3 H)			– 40,9	
4,23 (zwei <i>q</i> , 2 H) J_{HH} 7/ J_{POCH} 8,3			– 39,7	
4,83 (<i>m</i> , 1,0 H) J_{HH} 6, J_{POCH} 7,7			– 37,34	
4,16 (zwei <i>t</i> , 2,08 H) J_{HH} 6,3/ J_{POCH} 7,3			– 37,8	
4,18/ $c' = 4,26$ 16-Linienspektrum 10,13 H, Erkl. s. Text J_{HH} 6,8/ J_{POCH} 7,8			$P_\alpha - 37,3$ $P_\beta - 20,0$ Verh. $\alpha:\beta = 1:2$	$P_\alpha - 38,0$ $P_\beta - 20,8$ Verh. $\alpha:\beta = 1:2$
4,06/ $c' = 4,1$, 10 H 9-Linienspektrum J_{HH} 6,2/ J_{POCH} 7,7			$P_\alpha - 37,4$ $P_\beta - 20,7$ Verh. $\alpha:\beta = 1:2$	
4,08/ $c' = 4,17$, 9,9 H 12-Linienspektrum J_{HH} 7/ J_{POCH} 8			$P_\alpha - 37,4$ $P_\beta - 20,4$ Verh. $\alpha:\beta = 1:2$	
4,00 (zwei <i>t</i> , 2 H) $c' = 4,73$ (<i>m</i> , 3,4 H) J_{HH} 6,8/ J_{POCH} 8			$P_\alpha - 37,3$ $P_\beta - 18,5$ Verh. $\alpha:\beta = 1:2$	

4) Ref.: 85-proz. H_3PO_4 .

(Fortsetzung)

c	d	e	³¹ P-NMR. in ppm ⁴⁾	2. Messung
3,80 (mehrere <i>d</i> , <i>J</i> _{POCH} 11,0; 15 H)				
3,76 (<i>d</i> , <i>J</i> _{POCH} 10,2)	4,18 (zwei überlappende <i>qui</i> , <i>J</i> _{POCH} 8,4, <i>J</i> _{HH} 7; mit c 11 H)		P _α – 34,3 ⁵⁾ P _β – 19,1	
3,81 (zwei <i>d</i> , <i>J</i> _{POCH} 11; 10,7 H mit c') c' = 3,80 (<i>d</i> , <i>J</i> _{PH} 8)	4,20 (zwei überlappende <i>qui</i> , <i>J</i> _{HH} 7,0, <i>J</i> _{POCH} 9, 2,0 H)		P _α – 38,9 P _β – 21,7 ⁶⁾	
3,91 (<i>m</i> , 6,5 H)	7,70 (<i>m</i> , 10 H)		P _α – 38,8 P _β – 33,6 Verh. α:β = 1:2	
3,75 (<i>m</i> ; mit b 4,75 H)	7,58 (<i>m</i> , 20 H)			
	8,03 (<i>m</i> , 10 H)	4,80 (<i>s</i> , 4,83 H) ¹⁰⁾		
	7,75 (<i>m</i>) 7,63 (<i>m</i> , 19,75 H) 7,63 (<i>m</i>)	11,46 (<i>s</i> , 1 H)		
4,13 (zwei <i>q</i> , 8 H) <i>J</i> _{HH} 7/ <i>J</i> _{POCH} 7,7			– 19,0 [4]	

⁵⁾ Enthält (ClCH₂)₂P(O)OC₂H₅ bei – 40,6 ppm als Verunreinigung.⁶⁾ Das Verhältnis P_α:P_β ist 1:1,3, was anzeigt, dass die Mischung aus 70 Mol-% Halbester IVa und 30 Mol-% Vollester IVb besteht.¹⁰⁾ Enthält Wasser.

Tabelle 3

Verbindung	Lösungs- mittel	a ³⁾	b
Ib n = 2, R = C ₂ H ₅ $\begin{array}{ccccccc} & & \text{O} & & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ \text{a} & \text{c} & & \text{b} & & \text{c} & \text{a} \\ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P} & \text{CH}_2\text{CH}_2 & \text{P} & (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 \end{array}$	CDCl ₃	1,29 (t, 12,3 H) <i>J</i> _{HH} 7,1	1,83 bis 1,98 (m, 4 H)
Ib n = 3, R = C ₂ H ₅ $\begin{array}{ccccccc} & & \text{O} & & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ \text{a} & \text{b} & & \text{b} & & \text{c} & \text{a} \\ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P} & (\text{CH}_2)_3 & \text{P} & (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \end{array}$	CDCl ₃	1,27 (t, 12 H) <i>J</i> _{HH} 7,0	1,61 bis 2,16 (m, 6 H)
Ib n = 4, R = C ₂ H ₅ $\begin{array}{ccccccc} & & \text{O} & & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ \text{a} & \text{c} & & \text{b} & & \text{c} & \text{a} \\ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P} & (\text{CH}_2)_4 & \text{P} & (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 \end{array}$	CDCl ₃	1,27 (t, 11,72 H) <i>J</i> _{HH} 7,0	1,5 bis 2,0 (m, 8,08 H)
II $\begin{array}{ccc} \text{c} & \text{O} & \text{b} & \text{O} & \text{c} \\ & & & & \\ \text{HO} & \text{P}_\alpha & [\text{CH}_2\text{P}_\beta & (\text{OH})_2]_2 \end{array}$	D ₂ O ⁹⁾		3,15 (q, 4 H) <i>J</i> _{PβCH} 20,3 <i>J</i> _{PαCH} 18,2
Ia n = 1 $\begin{array}{ccc} \text{c} & \text{O} & \text{b} & \text{O} & \text{c} \\ & & & & \\ (\text{HO})_2 & \text{P} & \text{CH}_2 & \text{P} & (\text{OH})_2 \end{array}$	D ₂ O ⁹⁾		3,01 (t, 2 H) <i>J</i> _{PCH} 20,8
Ia n = 2 $\begin{array}{ccc} \text{c} & \text{O} & \text{b} & \text{O} & \text{c} \\ & & & & \\ (\text{HO})_2 & \text{P} & \text{CH}_2\text{CH}_2 & \text{P} & (\text{OH})_2 \end{array}$	D ₂ O ⁹⁾		2,4 bis 2,52 (m, 4 H)

bei 3,15 δ zentriert ist (*J*_{PαCH} = 18,2 Hz, *J*_{PβCH} = 20,3 Hz, 4 H), während die sauren Wasserstoffatome ein breites Singulett bei 5,68 δ mit der Intensität 8,75 H geben, was die Anwesenheit von zwei Wassermolekeln anzeigt.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

F. Dissoziationskonstanten der Calciumkomplexe der Säure II. Die Stabilitätskonstanten der Calciumkomplexe von PCP-Liganden wurden nephelometrisch bestimmt. Die Messungen wurden unter Stickstoff beim pH 11 (eingestellt mit (CH₃)₄NOH) und bei 0,1M Ionenstärke (eingestellt mit (CH₃)₄NBr) durchgeführt (Tab.4).

(Fortsetzung)

c	d	e	^{31}P -NMR. in ppm ⁴⁾	2. Messung
4,07, 8,01 H 12-Linienspektrum $J_{\text{HH}} 7,1/J_{\text{POCH}} 4,0$			– 26,8 [4]	
4,05, 8 H 5-Linienspektrum = zwei überlappende q $J_{\text{HH}} 7/J_{\text{POCH}} 7$			– 29,3 [4]	
4,04, 8 H 5-Linienspektrum zwei überlappende q , $J_{\text{HH}} 7/J_{\text{POCH}} 8$			– 31,5 [4]	
5,68 (s, 8,75 H)			P_α – 37,3 P_β – 17,5 Verh. $\alpha:\beta = 1:2$	P_α – 36,7 P_β – 17,5 Verh. $\alpha:\beta = 1:2$
5,76 (s, 5,4 H)			– 16,7 [4]	
5,55 (s, 4,95 H)			– 27,4 [4]	

Tabelle 4. Dissoziationskonstanten der Calciumkomplexe von PCP-Liganden beim pH 11, Ionenstärke 0,1 M, Temperatur 25° und 50°

Ligand (L)	°C	$-\log \beta_{\text{CaL}}$	$-\log \beta_{\text{Ca}_2\text{L}}$	$-\log \beta_{\text{CaL}_2}$
O $(\text{O}_3\text{POPOPO}_3)^{-5}$	25	6,41		
	50	6,27		
O O $(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PCH}_2\text{PO}_3)^{-5}$	25	6,87		
	50	6,37		5,03
O $\text{OP}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3^{-6}$	25	6,83	5,70	
	50	6,80	5,30	

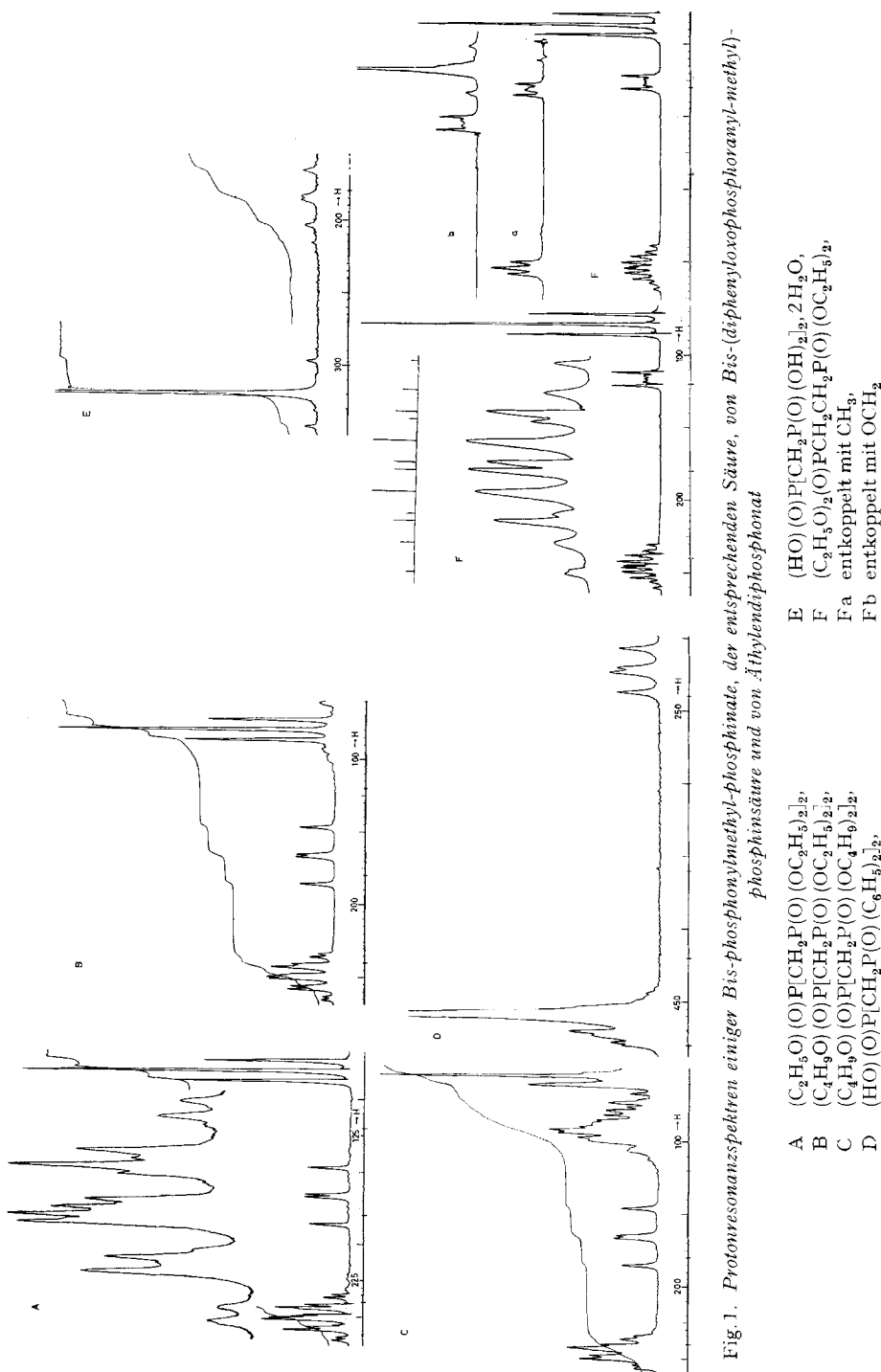


Fig. 1. Protonresonanzspektren einiger Bis-phosphonylethylphosphonate, der entsprechenden Säure, von Bis-(diphenyloxophosphoranyl-methyl)-phosphinsäure und von Äthylendiphosphonat

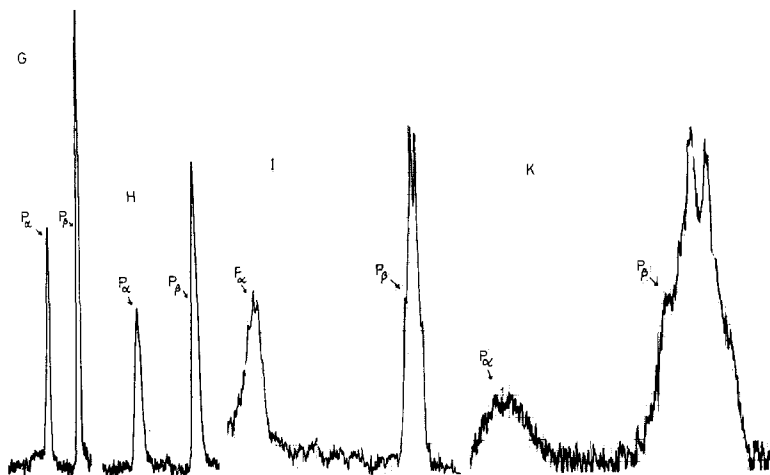


Fig. 2. Phosphorresonanzspektren einiger Bis-phosphonymethyl-phosphinate sowie der entsprechenden Säure

Dieses Ergebnis zeigt, dass die beiden PCP-Säuren ausgezeichnete Eigenschaften als «*Sequestering*»-Agentien besitzen.

Ich danke Inorganic Research, MONSANTO CO. (C.F. CALLIS, A.F. KERST und J.W. LYONS, Calcium Complexing by Phosphorus Compounds, im Druck) für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Ca-Komplexe.

Experimenteller Teil¹¹⁾

(mitbearbeitet von **R. Gredig**)

Alle ^{31}P -NMR,¹²⁾- und ^1H -NMR.-Daten¹³⁾ sind in Tabelle 3 angegeben.

Darstellung der Ausgangsphosphinsäureester. – 1. $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (IX) [nach 19]: Durch Behandlung von 1,85 kg $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit 616 g P_2S_5 für 6 Std. bei 175°C erhält man 1,377 kg (67,9%) $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, Sdp. $87\text{--}88,5^\circ/30$ Torr, $n_D^{20} = 1,5765$ [Lit. [20]: Sdp. $89^\circ/30$ Torr, $n_D^{20} = 1,5741$]. Entschwefelung von 856 g $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit $(\text{PhO})_3\text{P}$ durch Erhitzen auf 170° [21] und Abdestillieren des Produktes bei 105 Torr gibt 493,5 g (69,8%) $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$, Sdp. $129\text{--}135^\circ/720$ Torr, $n_D^{20} = 1,5331$. Da bei der Umsetzung von $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet wurde, wurden 151,4 g $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ auf $75\text{--}80^\circ$ erwärmt und dann 52,5 g $(\text{CH}_2\text{O})_n$ in kleinen Anteilen zugefügt. Am Ende wird die Temperatur auf 120° erhöht. Hierbei wird eine klare Lösung erhalten, die bei der fraktionierten Destillation 28,9 g (19,1%) Ausgangsprodukt $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ und 133,3 g eines Produktes vom Sdp. $90\text{--}155^\circ/0,05\text{--}0,01$ Torr gibt, das nach der Titration IX und das Anhydrid $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ enthält. Diese Mischung wurde in 200 ml CCl_4 gelöst, mit 100 g PCl_5 behandelt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Fraktionierte Destillation gibt nach einem Vorlauf (42,4 g, Sdp. $53\text{--}92^\circ/1$ Torr) auch 45 g (25,2%) IX, Sdp. $92\text{--}98^\circ/1$ Torr, $n_D^{20} = 1,5200$ [Lit. [19] [23]: Sdp. $98\text{--}101^\circ/1$ Torr, $104\text{--}105^\circ/2$ Torr, $n_D^{25} = 1,5196$).

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3\text{OP} \quad (181,4) \quad \text{\AA q.-Gew.} \quad \text{Gef. } 180,4$$

¹¹⁾ Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER und R. WOLF, BRUGG/AG, durchgeführt.

¹²⁾ Die ³¹P-NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen. Als Referenz diente 85-proz. H₃PO₄.

¹³) Die ¹H-NMR.-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Als Referenz diente Tetramethylsilan.

¹⁴⁾ Das Spektrum deutet auf $P_{\alpha}P_{\beta}$ -Koppelung. Darüber wird separat berichtet,

2. $(\text{ClCH}_2)_2\text{P(O)Cl}$ (IX) aus $(\text{HOCH}_2)_2\text{P(O)OH}$: Zu 50 ml SOCl_2 gibt man langsam 10 g tech. $(\text{HOCH}_2)_2\text{P(O)OH}$ und kocht dann die Mischung zum Rückfluss, bis Gasentwicklung aufhört. Destillation gibt 12,6 g (87,5%) IX, Sdp. 95–98°/1 Torr.

Bemerkung: Bei Versuchen, IX durch Chlorieren von $(\text{HOCH}_2)_2\text{P(O)OH}$ mit SOCl_2 oder PCl_5 in CCl_4 darzustellen, trat keine Reaktion ein.

3. $(\text{ClCH}_2)_2\text{P(O)OCH}_3$ (X): Zu 18,1 g (0,1 Mol) IX in 150 ml Äther gibt man langsam 9,6 g (0,3 Mol) CH_3OH (exotherm) und dann 10,1 g (0,1 Mol) Et_3N . Nach 12 Std. bei Raumtemperatur filtriert man das Aminhydrochlorid ab und destilliert das Filtrat. Man erhält 14 g (79,5%) X, eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 74–78°/0,05 Torr, $n_D^{20} = 1,4878$ (Lit. [25]: Sdp. 79–80°/0,03 Torr, $n_D^{20} = 1,4885$).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (176,9) Ber. C 20,36 H 3,98 Cl 40,07% Gef. C 21,20 H 4,69 Cl 39,55%

4. $(\text{ClCH}_2)_2\text{P(O)(OCH}_2\text{CH}_3)$ (XI): Aus 50 g IX, 500 ml Et_2O , 38 g EtOH abs. und 30,8 ml Et_3N wie in 3. Destillation gibt 45,3 g (86%) XI, Sdp. 104–106°/1 Torr, $n_D^{20} = 1,4809$ (Lit. [19] [23]: Sdp. 115–116°/1,5 Torr, od. 104–106°/1,5 Torr, $n_D^{25} = 1,4780$).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (191,0) Ber. C 25,15 H 4,75 Cl 37,13% Gef. C 25,41 H 4,96 Cl 36,25%

5. $(\text{ClCH}_2)_2\text{P(O)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)}$ (XII): Aus 54,5 g (0,3 Mol) IX, 650 ml Et_2O , 54,0 g (0,9 Mol) Isopropanol und 30,4 g (0,3 Mol) Et_3N wie in 3. Destillation gibt 53,7 g (87,3%) XII, Sdp. 92–94°/0,8 Torr, $n_D^{20} = 1,4728$.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ Ber. C 29,29 H 5,41 Cl 34,59 P 15,10%
(205,02) Gef. „ 29,36 „ 5,41 „ 34,83 „ 15,60%

6. $(\text{ClCH}_2)_2\text{P(O)(OC}_4\text{H}_9\text{-n)}$ (XIII): Aus 18,1 g (0,094 Mol) IX, 200 ml Et_2O , 14,8 g (0,2 Mol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ und 10,1 g (0,1 Mol) Et_3N wie in 3. Destillation gibt 19,4 g (93%) XII, Sdp. 85–93°/0,05 Torr, $n_D^{20} = 1,4758$.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (219,05) Ber. P 14,14 Cl 32,37% Gef. P 14,32 Cl 32,54%

Darstellung der Ester III, IV, V und VI – 7. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ (IIIa): Eine Mischung aus 19,1 g (0,1 Mol) XI und 66,4 g (0,4 Mol, 100% Überschuss) $(\text{EtO})_3\text{P}$ wird unter Rühren in einer N_2 -Atmosphäre auf 160–170° erhitzt. EtCl wird laufend abdestilliert und in einer mit festem CO_2 gekühlten Falle auskondensiert. Nach 6 Std. sind 11,5 g (90%) EtCl , identifiziert durch das IR.-Spektrum, abdestilliert. Der Rückstand gibt bei der fraktionierten Destillation neben 29,1 g $(\text{EtO})_3\text{P}$ und 6,9 g Vorlauf, Sdp. 55–146°/10⁻³ Torr, auch 27,8 g (70%) IIIa, Sdp. 146–153°/10⁻³ Torr, $n_D^{20} = 1,4610$. In einem grösseren Ansatz wurden 72,5% IIIa erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{P}_3$ (394,28) Ber. C 36,55 H 7,41 P 23,57% Gef. C 35,58 H 7,44 P 23,23%

Mol.-Gew. gef. 406 (osmometrisch in Benzol).

8. $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P(O)(OC}_4\text{H}_9)_2]_2$ (IIIb): Aus 4,4 g (0,02 Mol) XIII und 20 g (0,08 Mol) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}$, 11½ Std. bei 180° wie in 7. Es werden 3,6 g (100%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erhalten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte (7 g $(\text{BuO})_3\text{P}$ Sdp. 78–125°/10 Torr, und 4 g Sdp. 85–105°/0,05–0,9 Torr) erhält man als Rückstand 10,6 g (98,8%) IIIb, ein farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,4558$, das nach dem ¹H- und ³¹P-NMR.-Spektrum rein ist. IIIb lässt sich nicht unzersetzt destillieren.

$\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{P}_3$ (534,55) Ber. C 49,43 H 9,24 P 17,38% Gef. C 49,21 H 9,03 P 17,44%

9. $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ (IIIc): Aus 4,4 g (0,02 Mol) XIII und 13,3 g (0,08 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, 11 Std. bei 170° wie in 7. Es werden 2,6 g (100%) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ erhalten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte (4,1 g, Sdp. 50–110°/10 Torr) erhält man als Rückstand 7,8 g (93%) IIIc, ein farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,4580$, das nach dem ¹H- und ³¹P-NMR.-Spektrum rein ist. IIIc lässt sich nicht unzersetzt destillieren.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{P}_3$ (422,32) Ber. C 39,81 H 7,88 P 22,0% Gef. C 39,27 H 7,78 P 22,47%

10. $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P(O)(OCH(CH}_3)_2)_2]_2$ (IIId): Aus 4,4 g (0,02 Mol) XIII und 16,6 g (0,08 Mol) $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$, 6 Std. bei 150° wie in 7. Es werden 2,7 g (86%) $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ erhalten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte (10 g Sdp. 60–73°/10 Torr und 1,4 g Sdp. 43–50°/0,02 Torr) erhält man als Rückstand 7,2 g (75,5%) eines farblosen Öls, das nach dem ¹H-NMR.-Spektrum neben IIId auch den Halbesther $(\text{ClCH}_2)(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{O})\text{PCH}_2\text{P(O)(OCH(CH}_3)_2)_2$ enthält. Deshalb werden 4 g dieses Öls nochmals mit 14 g $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ für 6 Std. erhitzt. Dabei destilliert 0,8 g $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ab. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte (10,6 g, Sdp. 60–65°/0,1 Torr)

erhält man als Rückstand 3,8 g IIId, ein farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,4475$, das nun nach dem ^1H - und ^{31}P -NMR.-Spektrum rein ist.

$\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{O}_8\text{P}_3$ (478,45) Ber. C 45,19 H 8,64 P 19,42% Gef. C 45,22 H 9,11 P 19,38%

11. $(\text{CH}_3\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_2$ (IIIe): Aus 7 g (0,0396 Mol) X und 9,83 g (0,079 Mol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, 30 Std. Rückfluss wie in 7. Es werden 3,6 g (90,8%) CH_3Cl erhalten. Der Rückstand gibt bei der Destillation 5,4 g einer Flüssigkeit vom Sdp. $50\text{--}75^\circ/2$ Torr, $n_D^{20} = 1,4142$, die nach dem ^1H -NMR.-Spektrum hauptsächlich aus $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ besteht; CH_3 bei $1,46\delta$ ($J_{\text{PCH}} 17,5$ Hz) und OCH_3 bei $3,72\delta$ ($J_{\text{POCH}} 11$ Hz) (Lit. [31]: CH_3 bei $1,41\delta$ ($J_{\text{PCH}} 17,4$ Hz); OCH_3 bei $3,67\delta$ ($J_{\text{POCH}} 10,8$ Hz)), sowie 5,1 g X. Als Rückstand erhält man 2,2 g (17,4%) IIIe, ein viskoses Öl, das sich bei der Destillation zersetzt. IIIe konnte, nach dem ^1H -NMR.-Spektrum zu schliessen (s. Tab. 3), nicht ganz rein erhalten werden.

12. $(\text{CH}_3\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ (III f): Aus 5,7 g (0,0323 Mol) X und 10,7 g (0,092 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, 30 Std. bei 160° wie in 7. Es werden 3,5 g (84,3%) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ erhalten. Der Rückstand gibt bei der Fraktionierung 4,6 g $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ und 5,8 g einer Flüssigkeit vom Sdp. $130\text{--}180^\circ/0,6$ Torr, $n_D^{20} = 1,4612$, die nach dem ^1H -NMR.-Spektrum $(\text{EtO})_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)$ enthält. Als Destillationsrückstand verbleiben 2,0 g (16,2%) III f, ein farbloses Öl. Das ^1H -NMR.-Spektrum zeigt Austausch von OCH_3 -Gruppen gegen OC_2H_5 -Gruppen an.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{P}_3$ (380,26) Ber. P 24,43% Gef. P 23,50%

13. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{ClCH}_2)(\text{O})\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (IV): Aus 11,3 g (0,059 Mol) XI und 14,7 g (0,118 Mol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, 50 Std. Rückfluss wie in 7. Die fraktionierte Destillation gibt neben einem Vorlauf (1,6 g Sdp. $56\text{--}110^\circ/0,05$ Torr und 2,4 g Sdp. $110\text{--}127^\circ/0,05$ Torr) auch 3,3 g IV, Sdp. $127\text{--}133^\circ/0,05$ Torr, $n_D^{20} = 1,4738$, das nach dem ^1H - und ^{31}P -NMR.-Spektrum auch kleine Mengen $(\text{EtO})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_2$ enthält.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_5\text{P}_2$ (264,59) Ber. C 27,23 H 5,71 Cl 13,39% Gef. C 27,01 H 6,38 Cl 12,56%

14. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (V): Aus 5,7 g (0,03 Mol) XI und 15,6 g (0,06 Mol) $\text{PhP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, 7 Std. bei 170° wie in 7. Es werden 4,9 g (89%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erhalten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte (2,2 g, Sdp. $105\text{--}123^\circ/0,05$ Torr) erhält man als Rückstand 13,3 g (86%) V, ein farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,5318$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{P}_3$ (514,48) Ber. C 56,03 H 7,25 P 18,06% Gef. C 54,07 H 7,03 P 18,11%

15. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (VIa): Aus 5,7 g (0,03 Mol) XI und 15,8 g (0,06 Mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, 4 Std. bei 170° wie in 7. Es werden 4,8 g (87%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erhalten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte (Sdp. $123\text{--}128^\circ/0,1$ Torr) erhält man als Rückstand 13 g (83%) unreines VI, Smp. $105\text{--}113^\circ$, das nach dem ^1H -NMR.-Spektrum und der Titration bereits beachtliche Mengen der Säure VIII enthält.

16. $(\text{CH}_3\text{O})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2$ (VIb): Aus 5,3 g (0,03 Mol) X und 8,05 g (0,06 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{POC}_4\text{H}_9$ wie in 7. Die $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ -Entwicklung beginnt bereits bei 100° ; dann wird 2 Std. auf 150° erwärmt. Es destillieren etwa 5 g (91%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ab. Das Produkt wird durch Sublimation bei 10^{-3} Torr gereinigt. Man erhält 5,7 g (73,2%) VIb.

Darstellung der Säuren II, VII und VIII, – 17. $(\text{HO})(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II): 15 g des Esters IIIa werden mit 40 ml konz. HCl 40 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen im Hochvakuum bei 50° erhält man die Säure II als viskoses Öl, das nicht kristallisierte.

$\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_8\text{P}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (290,0) Ber. C 8,28 H 4,52 P 32,04% Gef. C 9,62 H 4,13 P 31,72%

Der hohe Kohlenstoffgehalt rührt wahrscheinlich von Spuren Alkohol her, die von der Säure hartnäckig zurückgehalten werden.

Zur Herstellung des Cyclohexylaminsalzes versetzt man 2,5 g (0,01 Mol) Säure, gelöst in 20 ml Wasser, mit 5 g (0,06 Mol) Cyclohexylamin und dampft zur Trockene ein. Den Rückstand löst man in CH_3OH und setzt in der Wärme so lange Aceton zu, bis Trübung eintritt. Beim Abkühlen kristallisiert das Cyclohexylaminsalz, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HO}(\text{O})\text{P}_x[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OH})\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{11}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, Smp. 205° (Zers.) ^{31}P -chem. Versch. $\text{P}_\alpha - 28,7$ ppm, $\text{P}_\beta - 15$ ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_7\text{P}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (571,58) Ber. C 42,1 H 9,2 N 7,4% Gef. C 43,9 H 9,09 N 7,0%

18. (HO) (O)P[CH₂P(O)(OH)(C₆H₅)₂]₂, H₂O (VII): 4 g des Esters V werden mit 20 ml konz. HCl 15 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen und Trocknen im Hochvakuum bei 50° erhält man 2,2 g VII als viskoses Öl, das nicht kristallisierte.

C₁₄H₁₇O₆P₃, H₂O (392,23) Ber. C 42,86 H 4,89 P 23,69% Gef. C 41,40 H 4,60 P 23,93%

19. (HO) (O)P[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₂, H₂O (VIII): 5 g des Esters VIa werden mit 20 ml konz. HCl 15 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann wird vollständig eingedampft und der Rückstand bei 50° im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus Alkohol gibt VIII als weissen kristallinen Festkörper vom Smp. 246–250°.

C₂₆H₂₅O₄P₃, H₂O (512,43) Ber. C 60,94 H 5,10 P 18,79% Gef. C 61,20 H 4,94 P 18,17%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 35. Mitt.: L. MAIER, *Helv.* **51**, 1608 (1968).
- [2] G. SCHWARZENBACH & J. ZURC, *Mh. Chem.* **81**, 202 (1950).
- [3] A. H. FORD-MOORE & J. H. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1947**, 1465; G. M. KOSOLAPOFF, *ibid.* **1955**, 3092; N. P. BOGONOSTSEVA, *Uchenye Zapiski, Kazan Gosudarst. Univ. Im. V. I. Ul'yanova-Lenina* **116**, 71 (1956) [*Chem. Abstr.* **51**, 6581 (1957)].
- [4] K. MOEDRITZER & R. R. IRANI, *J. inorg. nucl. Chemistry* **22**, 297 (1961).
- [5] V. A. GINSBURG & A. Y. YAKUBOVICH, *J. obšč. Chim.* **28**, 728 (1958) [*Chem. Abstr.* **52**, 17091h (1958)].
- [6] G. M. KOSOLAPOFF & A. D. BROWN, *J. chem. Soc. (C)* **1966**, 757.
- [7] C. H. ROY, U.S. Pat. 3251907 (1966) [*Chem. Abstr.* **65**, 3908d (1966)]; H. G. HENNING & S. G. PETZOLD, *Z. Chem.* **5**, 419 (1965); A. N. PUDOVIK, N. G. KHUSANIOV & A. B. AGEJEVA, *Ž. obšč. Chim.* **34**, 3938 (1964), English translation; P. MASTERLERZ & R. TYKA, *Roczniki Chem.* **38**, 1529 (1964) [*Chem. Abstr.* **62**, 9169h (1965)]; B. BLASER, H. GERMSCHIED & K. WORMS, *Belg. Pat.* 619620 (1962).
- [8] L. MAIER, *Helv.* **48**, 133 (1965), und Lit. darin zitiert; *idem, ibid.* **49**, 842 (1966); PROCTER & GAMBLE Co. *Brit. Pat.* 1026366 (1966); O. T. QUIMBY, J. B. PRENTICE & D. A. NICHOLSON, *J. org. Chemistry* **32**, 4111 (1967); H. R. HAYS & T. J. LOGAN, *J. org. Chemistry* **31**, 3391 (1966); G. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1500 (1953); G. M. KOSOLAPOFF & A. D. BROWN, *J. chem. Soc. (C)* **1966**, 757.
- [9] R. R. IRANI & K. MOEDRITZER, *J. physic. Chemistry* **66**, 1349 (1962).
- [10] R. L. CARROLL & R. R. IRANI, *Inorg. Chemistry* **6**, 1994 (1967); R. J. GRABENSTETTER, O. T. QUIMBY & T. J. FLAUTT, *J. physic. Chemistry* **71**, 4194 (1967); M. I. KABACHNIK, R. P. LASTOVSKII, T. J. MEDVED', V. V. MEDYUTSEV, I. D. KOLPAKOVA & N. M. DVATLOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **177**, 582 (1967).
- [11] G. M. KOSOLAPOFF, «Organophosphorus Chemistry», John Wiley & Sons, New York 1950; K. SASSE «Phosphorverbindungen I», in Houben-Weyl, Band XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.
- [12] Kurzmitteilung: L. MAIER, *Angew. Chem.* **80**, 400 (1968); *ibid.*, *Internat. Ed.* **7**, 384 (1968).
- [13] V. MARK, Abstract of Papers, 147th ACS Meeting, Philadelphia 1964, 29L; J. I. G. CADOGAN, R. L. MACKIE & J. A. MAYNARD, *J. chem. Soc. (C)* **1967**, 1356.
- [14] Übersicht: H. G. HENNING & G. HILGETAG, *Z. Chem.* **7**, 169 (1967).
- [15] S. J. FITCH & S. K. LIU, *DAS* **1** 211 200 (1966) [*Chem. Abstr.* **64**, 15925 (1966)].
- [16] J. P. KING, B. P. BLOCK & I. C. POPOFF, *Inorg. Chemistry* **4**, 198 (1965).
- [17] M. I. KABACHNIK, T. YA. MEDVED', YU. M. POLIKARPOV & K. S. YUDINA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR.* **1967**, 591.
- [18] V. E. BEL'SKII, T. A. ZYABLIKOVA, A. R. PANTEELEVA & I. M. SHERMERGORN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **177**, 340 (1967) [*Chem. Abstr.* **68**, 95891g (1968)].
- [19] K. MOEDRITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4381 (1961).
- [20] E. UHING, K. RATTENBURG & A. D. F. TOY, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2299 (1961).
- [21] L. C. D. GROENWEGHE, L. MAIER & H. E. ULMER, Abstracts of Papers, 139th ACS meeting, St. Louis 1961, 17-M.
- [22] L. MAIER, Schweiz. Patentanmeldung 18134/1966.
- [23] A. W. FRANK & I. GORDON, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2593 (1966).

- [24] B.E. IVANOV, V.G. TRUTNEV & I.M. SHERMERGORN, USSR. Pat. 187779 [Chem. Abstr. 67, 11588g (1967)].
- [25] V.E. BEL'SKII, I.V. BEREZOWSKAYA, B.E. IVANOV, A.R. PANTELEVA, V.G. TRUTNEV & I.M. SHERMERGORN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 171, 613 (1966); B.E. IVANOV, A.R. PANTELEVA, R.R. SHAGIDULLIN & I.M. SHERMERGORN, J. obšč. Chim. 37, 1856 (1967).
- [26] J.D. BALDESCHWILER, F.A. COTTON, B.D. RAO & R.A. SCHUNN, J. Amer. chem. Soc. 84, 4454 (1962).
- [27] L. MAIER, Angew. Chem. 80, 401 (1968); *ibid.*, Internat. Ed. 7, 385 (1968).
- [28] A.J. CARTY & R.K. HARRIS, Chem. Commun. 1967, 234; A.M. AGUIAR & J. BEISLER, J. org. Chemistry 29, 1660 (1964).
- [29] J.I. MOSHER & E.J. COREY, Tetrahedron 18, 791 (1962).
- [30] J.J. BROPHY & M.J. GALLAGHER, Austral. J. Chemistry 20, 503 (1967).
- [31] G. MARTIN & G. MAVEL, C. r. hebd. Seances Acad. Sci. 253, 644 (1961); C.E. GRIFFIN, E.H. UHING & D.F. TOY, J. Amer. chem. Soc. 87, 4757 (1965).

96. Organische Phosphorverbindungen XXXVII.

Darstellung und Eigenschaften von Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-, Bis-(alkoxyphosphinyl-methyl)- und Bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinoxiden und der entsprechenden Säuren [1]¹⁾

von Ludwig Maier

MONSANTO RESEARCH S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

(9. I. 69)

Summary. Bis-chloromethyl-alkyl- and -aryl-phosphine oxides, $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{R}$, which are obtained by reaction of $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ with GRIGNARD reagents, undergo a MICHAELIS-ARBUSOV reaction when heated for several hours with trivalent phosphorus esters (phosphites, phosphonites, or phosphinites) at 170–180°C. The reaction affords bis-(dialkyloxyphosphonyl-methyl)-, bis-(alkyloxyphosphinyl-methyl)-, and bis-(oxophosphoranyl-methyl)-, -alkyl- or -aryl-phosphine oxides, $\text{R}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}'']_2$ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_6\text{H}_5$; R' and $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{C}_4\text{H}_9\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) in good yields.

Conversion of the compounds containing alkyloxy groups to the free acids is achieved by refluxing with conc. HCl. Bis-(dihydroxyphosphonyl-methyl)-dodecylphosphine oxide, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$, obtained by hydrolysis of the all-ethyl ester, titrates in aqueous solution as a tetrabasic acid with breaks at $\text{pH} = 4$ (two equivalents), $\text{pH} = 6,9$ (one equivalent) and $\text{pH} = 9,6$ (one equivalent). This acid, its disodium salt (m.p. 405–410°) and its tetrasodium salt (m.p. >460°) are surface active and are excellent chelating agents.

The ¹H- and ³¹P-NMR. spectra of all the compounds prepared are discussed.

Nachdem jetzt Bis-chlormethyl-phosphinsäurechlorid durch Chlorieren der kommerziell verfügbaren Bis-hydroxymethyl-phosphinsäure mit Thionylchlorid [1] [2] oder PCl_5 [3] leicht zugänglich ist, schien es angebracht, die Reaktionen dieser interessanten Verbindung näher zu untersuchen. Bisher ist darüber noch recht wenig be-

¹⁾ *Anmerkung der Redaktion:* Die vom Verfasser verwendete Nomenklatur dieser Verbindungen ist nicht einwandfrei; insbesondere gibt sein Gebrauch des Präfixes «phosphonyl» zu Bedenken Anlass. Da jedoch bis jetzt keine Regeln der I.U.P.A.C. für organische Phosphorverbindungen erschienen sind, erhebt die Redaktion keine Einwände gegen die Nomenklatur des Verfassers.