

- [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. hebdom. 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]<sup>1)</sup>

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,  $\text{R}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}'' ]_2$   $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}'$  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.

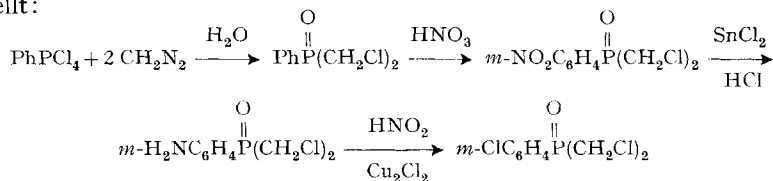
The <sup>1</sup>H- and <sup>31</sup>P-NMR. spectra of all the compounds prepared are discussed.

Nachdem jetzt Bis-chlormethyl-phosphinsäurechlorid durch Chlorieren der kommerziell verfügbaren Bis-hydroxymethyl-phosphinsäure mit Thionylchlorid [1] [2] oder  $\text{PCl}_5$  [3] leicht zugänglich ist, schien es angebracht, die Reaktionen dieser interessanten Verbindung näher zu untersuchen. Bisher ist darüber noch recht wenig be-

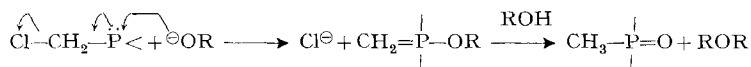
<sup>1)</sup> Anmerkung der Redaktion: Die vom Verfasser verwendete Nomenklatur dieser Verbindungen ist nicht einwandfrei; insbesondere gibt sein Gebrauch des Präfixes «phosphonyl» zu Bedenken Anlass. Da jedoch bis jetzt keine Regeln der I.U.P.A.C. für organische Phosphorverbindungen erschienen sind,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

kannt. So wurden in der Literatur die Reaktionen mit Formaldehyd – die zum Anhydrid führt [4] – Alkoholen [1] [5] und Aminen [6] – die Phosphinate geben – sowie die Hydrolyse zur Phosphinsäure [4] beschrieben.

Wir fanden nun, dass die Reaktion von  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  mit GRIGNARD-Verbindungen eine allgemeine Methode zur Darstellung von bis-chlormethyl-substituierten Phosphinoxiden ist. Obwohl einige Phosphinoxide dieser Art bekannt sind, wurden diese Oxide nicht über das Bis-chlormethyl-phosphinsäurechlorid hergestellt. So wurde  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  durch Einwirkung von Diazomethan auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$  erhalten [7]. Durch chemische Reaktionen wurden einige Derivate dieses Oxides hergestellt:



Das ebenfalls bekannte Methyl-bis-chlormethyl-phosphinoxid wurde aus Tris-chlormethyl-phosphin durch eine Redox-Umlagerung unter sauren [8] [9] oder basischen [8] [10] Bedingungen erhalten. KABACHNIK & TSVETKOV nannten diesen Reaktionstyp «Pseudoallyl»-Umlagerung [8].



Durch die GRIGNARD-Methode erhält man die bis-chlormethyl-substituierten Phosphinoxide in Ausbeuten von 35 bis 70% (Eigenschaften s. Tab. 1).



Tabelle 1. Physikalische Daten einiger bis-chlormethyl-substituierter Phosphinoxide  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{R}$

	R	Smp. °C	Ausbeute in %	<sup>31</sup> P-chem. Versch. in ppm, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> als Ref. (in CHCl <sub>3</sub> )	<sup>1</sup> H-NMR. in δ ((CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si als Ref.) ClCH <sub>2</sub> -Gruppe in CDCl <sub>3</sub>
Ia	CH <sub>3</sub>	45–47 <sup>a)</sup>	68,5	–41,6	3,75 (7,0) <sup>b)</sup>
Ib	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42–44	35,5	–45,7	3,77 (6,8)
Ic	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	56–59	60,0	–45,4	3,74 (7,0)
Id	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	57–59	58,7		3,74 (7,0)
Ie	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	141–143 <sup>c)</sup>	36,2	–33,9	3,97 (6,8)

<sup>a)</sup> Lit. [8]: Smp. 49–50°

<sup>b)</sup> In Klammern: Kopplungskonstante  $J_{\text{PCH}}$  (Hz).

<sup>c)</sup> Lit. [7]: Smp. 141–142°

Um die mit langkettigen, aliphatischen Gruppen substituierten Phosphinoxide zu erhalten, sind einige Vorsichtsmassnahmen zu beachten. So wurde das Octyl- und das Dodecyl-bis-chlormethyl-phosphinoxid nur dann erhalten, wenn die GRIGNARD-Reaktion unterhalb Raumtemperatur ausgeführt wurde. Als mit dem GRIGNARD-

Reagenz  $C_{12}H_{25}MgBr$  die Reaktion bei Rückflusstemperatur des Äthers durchgeführt wurde, konnte nur der Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_{50}$ , Smp. 51–53°, in 89% Ausbeute isoliert werden. Der Mechanismus dieser Kopplungsreaktion ist unbekannt.

In einer vorhergehenden Untersuchung beschrieben wir die Bildung von zwei PCP-Bindungen durch MICHAELIS-ARBUSOW-Reaktion von Bis-chlormethyl-phosphinaten mit dreiwertigen Phosphorestern [1]. In Fortführung dieser Untersuchungen versuchten wir nun, Bis-phosphonylmethyl-, Bis-phosphinylmethyl- und Bis-oxophosphoranylmethyl-alkyl- oder -aryl-phosphinoxide<sup>1)</sup> durch Reaktion von  $(ClCH_2)_2P(O)R$  mit dreiwertigen Phosphorestern (Phosphiten, Phosphoniten und Phosphiniten) zu synthetisieren [11]. Diese Versuche waren erfolgreich, wenn folgende Bedingungen eingehalten wurden: a) reine Ausgangsmaterialien waren notwendig, da sonst das Reaktionsprodukt nur sehr schwer rein zu erhalten war; b) die Reaktionstempe-

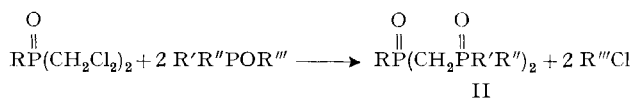
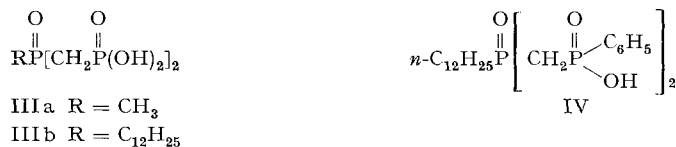


Tabelle 2. Smp. und Ausbeuten der dargestellten Bis-(dialkoxy-phosphonyl-methyl)-, Bis-(alkoxy-phosphinyl-methyl)- und Bis-(oxophosphoranylmethyl)-phosphinoxide

	$R-P(CH_2P(=O)R'R'')_2$				
	R	R'	R''	Smp. °C	Ausbeute in %
IIa	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	107	38,3
IIb	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	45– 52	54
IIc	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	42– 45	95
IId	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	48– 54	85
IIe	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Öl	49,5
IIf	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63– 69	92,5
IIg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	196–207	21,7
IIh	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	194–196	45,8

ratur musste zwischen 150 und 180° gehalten werden. Unterhalb 150° war die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, oberhalb 180° wurde Zersetzung 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 dreiwertigen Phosphorester, eintraten. Unter Einhaltung dieser Bedingungen wurden die in Tab. 2 aufgeführten Phosphinoxide in zum Teil guten Ausbeuten erhalten.

*Hydrolyse der substituierten Phosphinoxide IIa, IId und IIe zu den entsprechenden Säuren IIIa, IIIb und IV.*



Mehrstündiges Kochen der Ester IIa, d und e mit konz. HCl unter Rückfluss gibt die freien Säuren IIIa, b und IV. – Die Säure IIIa, ein viskoses Öl, wird als vier-

basische Säure mit Sprüngen bei  $\text{pH} = 3,7$  (zwei Äquivalente, Äq.-Gew. gef. 125,5 ber. 126,0) und  $\text{pH} = 9,6$  (zwei Äquiv., gef. 100,5 ber. 126,0) titriert. Die Säure hält hartnäckig Alkohol zurück. Zur vollständigen Entfernung des  $\text{HCl}$  wurde die Säure mehrmals mit Isopropanol abgedampft. Beim Trocknen im Hochvakuum bei  $80^\circ$  wurde dann eine Säure erhalten, die  $1/3$  Mol. Isopropanol pro Mol. Säure enthielt.

Die *Säure IIIb*, eine wachartige Substanz, schäumt in wässriger Lösung sehr stark. Sie wird als vierbasische Säure mit Sprüngen bei  $\text{pH} = 4$  (zwei Äquiv., gef. 207 ber. 203,1),  $\text{pH} = 6,9$  (drittes Äquiv., gef. 132,5 ber. 135,4) und  $\text{pH} = 9,6$  (viertes Äquiv., gef. 94,2 ber. 101,6) titriert. Die Säure bildet ein Di- (Smp.  $405\text{--}410^\circ$ ), Tri- und Tetra-Natriumsalz (Smp.  $> 460^\circ$ ), die ebenfalls stark oberflächenaktiv sind. Bei der thermographischen Analyse beginnt die Säure *IIIb* bei  $120^\circ$  Gewicht zu verlieren, wobei der Gewichtsverlust bei  $220^\circ$  4% beträgt (ber. für  $1 \text{ H}_2\text{O}$  4,45%). Bei weiterem Erhitzen beginnt sich die Säure bei  $350^\circ$  zu zersetzen (Gewichtsverlust 8,9%, ber. für  $2 \text{ H}_2\text{O}$  8,9%, wobei der Gewichtsverlust bei  $430^\circ$  44,4% beträgt).

Die *Säure IV* wird als ein hochviskoses Öl erhalten, das  $\text{HCl}$  hartnäckig zurückhält. Selbst im Hochvakuum bei  $80^\circ$  kann das  $\text{HCl}$  nicht vollständig entfernt werden. Deshalb wurde bei der Titration auch ein zu kleines Äquivalentgewicht (ein Sprung bei  $\text{pH} 7,6$ , Äq.-Gew. gef. 222 ber. 263) gefunden.

*Phosphor-31- und Wasserstoff-1-NMR.-Spektren der Ester II und der Säuren III und IV.*

Zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung der Phosphinoxide *I*, der Ester *II* und der Säuren *III* und *IV* sind die  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren ausgezeichnet geeignet. So zeigen alle bis-chlormethyl-substituierten *Phosphinoxide (Ia bis Ie)* im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum für die  $\text{ClCH}_2$ -Gruppen ein Dublett im Bereich von 3,74 bis 3,97  $\delta$  mit einer Kopplungskonstanten von 6,8 bis 7 Hz. Wie erwartet zeigt die Phenylgruppe in *Ie* den kleinsten Abschirmungseffekt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum geben alle diese Substanzen nur *ein* Signal im erwarteten Bereich.

Die Struktur der *Ester II* wird durch das  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum bestätigt. So zeigt *IIa*,  $\text{CH}_3(\text{O})\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_2$ , im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum Signale für  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  bei 1,35  $\delta$  ( $J_{\text{HH}}$  7 Hz, 12 H),  $\text{PCH}_2\text{P}$  bei 2,71 und 2,76  $\delta$  ( $J_{\text{P}\alpha\text{H}}$  15,6 Hz,  $J_{\text{P}\beta\text{H}}$  20,5 Hz, 4,4 H),  $\text{CH}_2\text{OP}$  bei 4,15 und 4,18  $\delta$  ( $J_{\text{HH}}$  7 Hz,  $J_{\text{PH}}$  8,5 Hz, 8,05 H) und  $\text{PCH}_3$  bei 1,81  $\delta$  ( $J_{\text{PH}}$  13,7 Hz, 3,3 H) (s. Fig. 1A).

Während in den Bis-phosphonylmethyl-phosphinaten die Brücken- $\text{CH}_2$ -Gruppen auf Grund der verschiedenen Kopplungskonstanten der verschiedenen Phosphoratome nur zwei Dublette geben [1], geben die Ester *IIa bis IIe* und *IIf* für die Brücken- $\text{CH}_2$ -Gruppen zwei Quartette mit einer Trennung der Zentren der Quartette von 3,5 bis 5 Hz (s. Fig. 1). *IIh* gibt wegen der Gleichheit der Kopplungskonstanten von  $J_{\text{P}\alpha\text{H}}$  und  $J_{\text{P}\beta\text{H}}$  zwei Triplette. Das bedeutet, dass in den Estern *IIa bis IIe* und bei *IIh* entweder die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppen magnetisch nicht äquivalent sind, oder aber, dass die beiden Methylengruppen magnetisch nicht äquivalent sind. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei anderen Phosphorverbindungen beobachtet [12] und auf bevorzugte Rotationskonformere zurückgeführt. Danach sollten auch die Äthoxygruppen am Phosphonyl-Phosphor verschieden sein. Tatsächlich zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum die Anwesenheit von verschiedenen Äthoxygruppen, wobei die Verschiebung zwischen den beiden Gruppen 2 Hz beträgt (s. Fig. 1A).

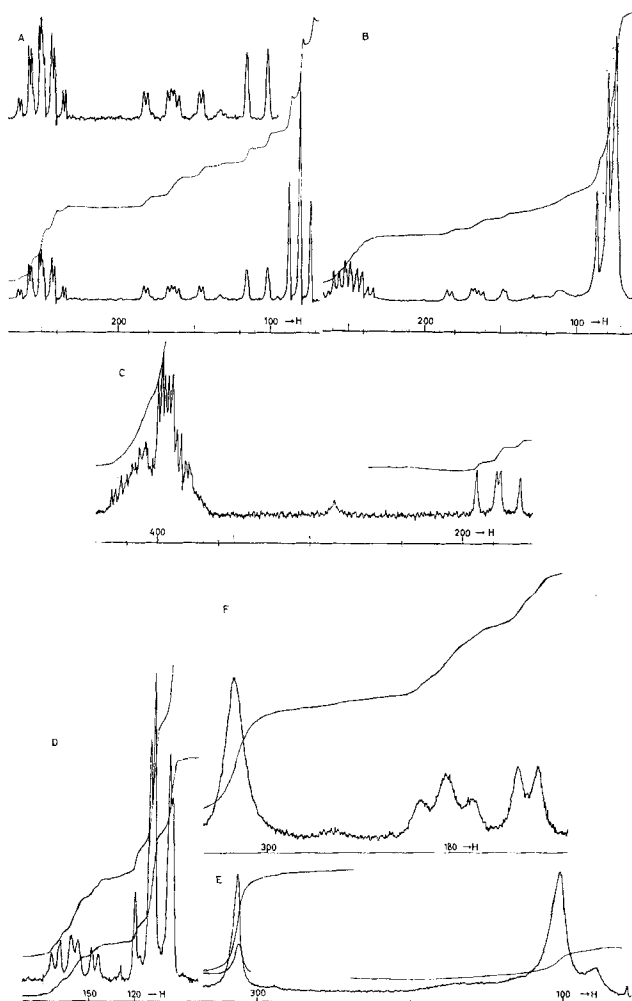


Fig. 1. Protonresonanzspektren einiger Bis-phosphonylemethyl-alkylphosphinoxide, der entsprechenden Säuren sowie von zwei Bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinoxiden

- |   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| A | $\text{CH}_3(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$                | D | $\text{CH}_3(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2$              |
| B | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ | E | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ |
| C | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$        | F | $\text{CH}_3(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$                |

Die Bildung eines bevorzugten Rotationskonformeren könnte auf der Bildung eines wasserstoffgebundenen, sechsgliedrigen Ringes beruhen. Es sind folgende Formen zu diskutieren:

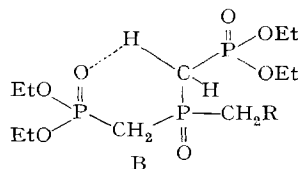
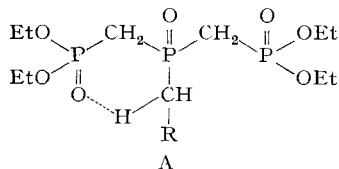


Tabelle 3. Phosphor-31- und Wasserstoff-1-NMR.-Spektren der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen

Verbindung	Lösungs- mittel	a <sup>2)</sup>	b
<b>Ia</b>			
$\begin{matrix} & b & & a \\ (ClCH_2)_2P(O)CH_3 \end{matrix}$	$CDCl_3$	1,74 ( <i>d</i> , $J_{PCH}$ 13; 3 H)	3,75 ( <i>d</i> , $J_{PCH}$ 7; 4 H)
<b>Ib</b>			
$\begin{matrix} & b & & a' & a \\ (ClCH_2)_2P(O)CH_2CH_3 \end{matrix}$	$CDCl_3$	1,28 ( <i>m</i> , $J_{PH}$ 17,5, $J_{HH}$ 7,5) a': 2,06 ( <i>m</i> , $J_{PH}$ 12,5, $J_{HH}$ 7,5)	3,77 ( <i>d</i> , $J_{PH}$ 6,8; 3,5 H) 5 H
$\begin{matrix} & b \\ (ClCH_2)_4P^+Cl^- \end{matrix}$	$(CH_3)_2SO$		5,35 ( <i>d</i> , $J_{PH}$ 7,2)
<b>Ic</b>			
$\begin{matrix} & b & & a \\ (ClCH_2)_2P(O)C_8H_{17} \end{matrix}$	$CDCl_3$	0,66 bis 2,33 ( <i>m</i> ; 25,7 H) <sup>3)</sup>	3,74 ( <i>d</i> , $J_{PH}$ 7,0; 4,0 H)
<b>Id</b>			
$\begin{matrix} & b & & a \\ (ClCH_2)_2P(O)C_{12}H_{25} \end{matrix}$	$CDCl_3$	0,66 bis 2,16 ( <i>m</i> ; 47,0 H) <sup>3)</sup>	3,74 ( <i>d</i> , $J_{PH}$ 7,0; 4,0 H)
<b>Ie</b>			
$\begin{matrix} & b & & d \\ (ClCH_2)_2P(O)C_6H_5 \end{matrix}$	$CDCl_3$		3,97 ( <i>d</i> , $J_{PH}$ 6,8; 3,93 H)
<b>IIa</b>			
$\begin{matrix} & a & c & & b & & d \\ [(CH_3CH_2O)_2(O)P_\beta CH_2]_2P_\alpha(O)CH_3 \end{matrix}$	$CDCl_3$	1,35 ( <i>t</i> , $J_{HH}$ 7; 12 H)	2,71 ( <i>q</i> , $J_{P\alpha H}$ 15,6, $J_{P\beta H}$ 20,5) 2,76 ( <i>q</i> , $J_{P\alpha H}$ 15,6, $J_{P\beta H}$ 20,5) 4,4 H) <sup>4)</sup>
<b>IIb</b>			
$\begin{matrix} & a & c & & b & & a' \\ [(CH_3CH_2O)_2(O)P_\beta CH_2]_2P_\alpha(O)CH_2CH_3 \end{matrix}$	$CDCl_3$	1,35 ( <i>t</i> , $J_{HH}$ 7) a': 0,83 bis 2,35 ( <i>m</i> ) } 20 H	2,73 ( <i>q</i> , $J_{P\alpha H}$ 15, $J_{P\beta H}$ 20,5) 2,77 ( <i>q</i> , $J_{P\alpha H}$ 15, $J_{P\beta H}$ 20,5) 4,0 H) <sup>4)</sup>
<b>IIc</b>			
$\begin{matrix} & a & c & & b & & a \\ [(CH_3CH_2O)_2(O)P_\beta CH_2]_2P_\alpha(O)C_8H_{17-n} \end{matrix}$	$CDCl_3$	1,34 ( <i>m</i> ; 31,6 H)	2,74 ( <i>q</i> , $J_{P\alpha H}$ 15,5, $J_{P\beta H}$ 20,5) 2,78 ( <i>q</i> , $J_{P\alpha H}$ 15,5, $J_{P\beta H}$ 20,5) 4,0 H) <sup>4)</sup>

<sup>2)</sup> *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qui* = Quintett, *m* = Multiplett<sup>3)</sup> Enthält Kohlenwasserstoff als Verunreinigung.<sup>4)</sup> Zwei verschiedene  $PCH_2P$ -Gruppen, Erklärung s. Text.

$^1\text{H}$ -NMR. in  $\delta$ , Kopplungskonstanten in Hz, Ref.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 

c	d	$^{31}\text{P}$ chem. Versch. in ppm (85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4$ als Ref.)
		– 41,6 ( $\text{CHCl}_3$ )
		– 45,7 ( $\text{CHCl}_3$ )
		– 44,65 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – 43,0 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), $J_{\text{PCH}} 5,2$
		– 45,4 ( $\text{CHCl}_3$ )
	7,75 ( $m$ ; 5,0 H)	– 33,9 ( $\text{CHCl}_3$ )
4,15 (zwei überlappende $q$ , $J_{\text{HH}} 7$ , $J_{\text{POCH}} 8,5$ ) 4,18 (zwei überlappende $q$ , $J_{\text{HH}} 7$ , $J_{\text{POCH}} 8,5$ )	1,81 ( $d$ , $J_{\text{PCH}} 13,7$ ; 3,3 H)	$\text{P}_\alpha$ – 34,5 ( $\text{CHCl}_3$ ) $\text{P}_\beta$ – 21,3; $\alpha:\beta = 1:2$
4,14 (zwei überlappende $q$ , $J_{\text{HH}} 7$ , $J_{\text{POCH}} 8,5$ ) 4,19 (zwei überlappende $q$ , $J_{\text{HH}} 7$ , $J_{\text{POCH}} 8,5$ )	7,7 H) <sup>5)</sup>	$\text{P}_\alpha$ – 38,6 ( $\text{CHCl}_3$ ) $\text{P}_\beta$ – 21,1; $\alpha:\beta = 1:2$
4,14 (zwei überlappende $q$ , $J_{\text{HH}} 7$ , $J_{\text{POCH}} 8,2$ ) 4,20 (zwei überlappende $q$ , $J_{\text{HH}} 7$ , $J_{\text{POCH}} 8,2$ )	7,6 H) <sup>5)</sup>	$\text{P}_\alpha$ – 37,2 (in $\text{CDCl}_3$ ) $\text{P}_\beta$ – 20,8; $\alpha:\beta = 1:2$

<sup>5)</sup> Verschiedene  $\text{POCH}_2$ -Gruppen, Erklärung s. Text.

Tabelle 3

Verbindung	Lösungs- mittel	a <sup>2)</sup>	b
<b>II d</b>			
$[(\overset{\text{a}}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}})_2(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{a}}{\text{C}_{12}\text{H}_{25}-n}$	$\text{CDCl}_3$	0,7 bis 1,93 ( <i>m</i> ; 36 H)	2,73 ( <i>q</i> , $J_{\text{P}\alpha\text{H}} 16$ , $J_{\text{P}\beta\text{H}} 20,5$ , 2,78 ( <i>q</i> , $J_{\text{P}\alpha\text{H}} 15$ , $J_{\text{P}\beta\text{H}} 20,5$ ) } 4,0 H) <sup>4)</sup>
<b>II e</b>			
$[(\overset{\text{d}}{\text{C}_6\text{H}_5})(\overset{\text{a}}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})(\overset{\text{e}}{\text{O}})\text{P}_{\beta}(\text{H}_2)_2\overset{\text{b}}{\text{P}_{\alpha}}(\text{O})\overset{\text{a}}{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}$	$\text{CDCl}_3$	0,66 bis 2,0 ( <i>m</i> ; 39 H)	2,93 (breit, nicht aufgelöst; 3,93 H)
<b>II f</b>			
$[(\overset{\text{d}}{\text{C}_6\text{H}_5})_2(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{a}}{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}$	$\text{CDCl}_3$	0,66 bis 2,00 ( <i>m</i> , 28 H)	3,29 ( <i>t</i> , $J_{\text{PCH}} 12,5$ ) 3,53 ( <i>t</i> , $J_{\text{PCH}} 13,0$ ) } 3,4 H)
<b>II g</b>			
$[(\overset{\text{d}}{\text{C}_6\text{H}_5})_2(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{d}}{\text{C}_6\text{H}_5}$	$\text{CDCl}_3$		3,78 ( <i>q</i> , $J_{\text{P}\alpha\text{H}} 13$ , $J_{\text{P}\beta\text{H}} 15,5$ ; 4,0 H)
<b>II h</b>			
$[(\overset{\text{a}}{\text{CH}_3})_2(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{d}}{\text{CH}_3}$	$\text{CDCl}_3$	1,68 ( <i>d</i> , $J_{\text{PCH}} 12,5$ ) 1,72 ( <i>d</i> , $J_{\text{PCH}} 12,5$ )	2,62 ( <i>t</i> , $J_{\text{PCH}} 13$ ) 2,69 ( <i>t</i> , $J_{\text{PCH}} 13$ ) } 4,2 H)
<b>III a</b>			
$[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{a}}{\text{CH}_3}^7)$	$\text{D}_2\text{O}$	2,15 ( <i>d</i> , $J_{\text{P}\alpha\text{CH}} 13,5$ ; 3 H)	3,05 (breites <i>t</i> , $J_{\text{PH}} 16,5$ ; 4,02 H)
<b>III b</b>			
$[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{a}}{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}$	$\text{LiOD} + \text{D}_2\text{O}$	0,93 bis 2,16 ( <i>m</i> ; 25 H)	2,5 bis 3,33 (breit, nicht aufgelöst, 4,5 H)
<b>IV</b>			
$[(\overset{\text{d}}{\text{C}_6\text{H}_5}(\text{HO})(\text{O})\text{P}_{\beta}\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}]_2\text{P}_{\alpha}(\text{O})\overset{\text{a}}{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	0,66 bis 1,83 ( <i>m</i> ; 23 H)	3,36 (breites <i>t</i> , $J_{\text{PH}} 15,5$ ; 3,44 H)
	$\text{CD}_3\text{COOD}$	0,66 bis 1,66 ( <i>m</i> ; 22,75 H)	3,38 (breit; 4,0 H)

<sup>7)</sup> Enthält  $\frac{1}{3}$  Mol Isopropanol pro Mol Säure.



(Fortsetzung)

c	d	<sup>31</sup> P: chem. Versch. in ppm (85-proz. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> als Ref.)
4,13 (zwei überlappende <i>q</i> , $J_{HH}$ 7, $J_{POCH}$ 8,5 } 4,19 (zwei überlappende <i>q</i> , $J_{HH}$ 7, $J_{POCH}$ 8,5 } 8,0 H) <sup>5)</sup>		$P_{\alpha}$ – 36,9 (CHCl <sub>3</sub> ) $P_{\beta}$ – 21,1; $\alpha:\beta = 1:2$
4,0 ( <i>m</i> , breit, nicht aufgelöst; 4,4 H)	7,70 ( <i>m</i> ; 10,3 H)	$P_{\alpha}$ – 37,7 (CHCl <sub>3</sub> ) $P_{\beta}$ – 34,9; $\alpha:\beta = 1:2$
	7,61 ( <i>m</i> ; 20 H)	$P_{\alpha}$ – 42,55 (CH <sub>3</sub> OH) $P_{\beta}$ – 28,62; $\alpha:\beta = 1:2$ $P_{\alpha}$ – 39,5 (in CHCl <sub>3</sub> ) $P_{\beta}$ – 25,7; $\alpha:\beta = 1:2$
	7,45 ( <i>m</i> ; 27 H)	$P_{\alpha} = P_{\beta}$ – 27,6 (CHCl <sub>3</sub> )
	1,89 ( <i>d</i> , $J_{PCH}$ 12,5; mit a 15 H)	$P_{\alpha}$ – 39,6 (CH <sub>3</sub> OH) $P_{\beta}$ – 42,4; $\alpha:\beta = 1:2$
	5,35 ( <i>s</i> ; 5,74 H)	
	5,25 ( <i>s</i> ; 5,6 H) <sup>6)</sup>	$P_{\alpha}$ – 45,8 (CH <sub>3</sub> OH/CHCl <sub>3</sub> ) $P_{\beta}$ – 16,3; $\alpha:\beta = 1:2$
11,36 ( <i>s</i> )	7,78 ( <i>m</i> ; 10,0 H) 7,53 ( <i>m</i> ; 10,0 H)	

<sup>6)</sup> Enthält H<sub>2</sub>O.

In A bildet die an den mittelständigen Phosphor gebundene Alkylgruppe über die Wasserstoffbrücke den Sechsring, während in B eine zwischen zwei Phosphoratomen stehende  $\text{CH}_2$ -Gruppe den Sechsring gibt.

Das bisher vorhandene Tatsachenmaterial erlaubt es noch nicht, zwischen den beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Obwohl zwei Quartette immer nur dann beobachtet werden, wenn der mittelständige Phosphor eine Alkylgruppe ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ), nicht aber, wenn er eine Phenylgruppe (IIg) oder eine Alkoxygruppe [1] trägt, lässt dieser Befund noch keine Entscheidung zwischen A und B zu. Die Form A könnte zwar nur durch Alkylgruppen-Substitution mit einer ( $\alpha\text{-CH}$ )-Bindung gebildet werden. Da aber die  $\text{PCH}_2\text{P}$ -Gruppe wesentlich saurer als die Alkylgruppe sein sollte, scheint uns Form B wahrscheinlicher. Dass im Falle von Phenyl- oder Alkoxy-Substitution am mittleren Phosphor dieser Effekt nicht beobachtet wird, könnte dann so gedeutet werden, dass durch diese elektronegativen Substituenten die Wasserstoffatome an der  $\text{PCH}_2\text{P}$ -Gruppe so stark sauer werden, dass ein sehr rascher Austausch stattfindet und dadurch Äquivalenz der  $\text{PCH}_2\text{P}$ -Gruppen erreicht wird, während im Falle von Alkylgruppen-Substitution (+ I-Effekt) die Acidität der Wasserstoffatome an der  $\text{PCH}_2\text{P}$ -Gruppe vermindert wird und dadurch nur noch ein langsamer Austausch stattfindet, so dass Nichtäquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Brücken-Gruppen beobachtet wird.

Die Kopplungskonstanten der verschiedenen Phosphoratome zeigen in IIa den gleichen Gang wie bereits früher bei den Bis-phosphonyl-phosphinaten beobachtet,

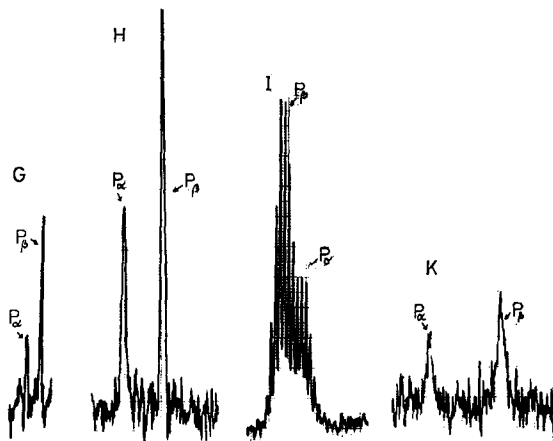
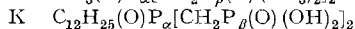
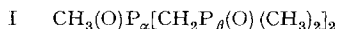
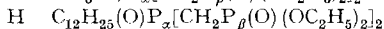
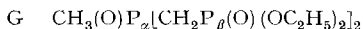


Fig. 2. Phosphoresonanzspektren einiger Bis-phosphonylmethyl-alkylphosphinoxide, einer entsprechenden Säure, und von Bis-(dimethyloxophosphoranyl-methyl)-methylphosphinoxid



mit  $J_{\text{P}_\alpha\text{H}} = 15,6 \text{ Hz}$  und  $J_{\text{P}_\beta\text{H}} = 20,5 \text{ Hz}$ . Das Phosphor-31-NMR.-Spektrum von IIa zeigt zwei verschiedene Arten von Phosphoratomen bei  $\text{P}_\alpha - 34,5 \text{ ppm}$  und  $\text{P}_\beta - 21,3 \text{ ppm}$  im erwarteten Verhältnis von 1:2 (s. Fig. 2G).

Die Säure IIIb,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O})\text{P}_\alpha(\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_3\text{H}_2)_2$ , gibt im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum breite nichtaufgelöste Signale für  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  bei  $1,73 \delta$  (m, 25 H),  $\text{PCH}_2\text{P}$  bei  $2,5$  bis  $3,33 \delta$  (sehr

breit, 4 H) und OH bei 5,25  $\delta$  (s, 5, 6 H) (Fig. 1E) und im  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum Signale für  $P_\alpha = -45,8$  ppm und  $P_\beta = -16,3$  ppm im erwarteten Verhältnis 1:2 (Fig. 2K).

Die beobachteten  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebungen der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

### Experimenteller Teil<sup>8)</sup>

(mitbearbeitet von R. Gredig, A. Hauser und R. Battagello)

Alle  $^{31}\text{P}$ -<sup>9)</sup> und  $^1\text{H}$ -NMR.-<sup>10)</sup>Daten sind in Tabelle 3 angegeben.

1.  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$  (Ia): Aus 49,7 g (0,278 Mol)  $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$  [13], 335 ml konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{NH}_3$  wie in [10] beschrieben. Das Rohprodukt (30,7 g; 68,5%), aus Äther umkristallisiert, schmilzt bei 45°C (Lit. [8] [10]; Smp. 48–50°). Ia ist stark hygroskopisch. Das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum stimmt mit der Literatur [10] überein. – Aus  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man Ia in 56,2% Ausbeute.

2.  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_5$  (Ib): Zu einer GRIGNARD-Lösung, dargestellt aus 4,8 g (0,2 Mol) Mg und 21,9 g (0,2 Mol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in 70 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , tropft man 18,1 g (0,1 Mol)  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  unter Rühren und Eiskühlung. Nach 3-stdg. Rückflusskochen scheidet sich ein gelbes Öl ab. Die Mischung wird hydrolysiert durch Eingiessen in eine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, die dann mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert wird. Eindampfen der  $\text{CHCl}_3$ -Extrakte gibt 8,4 g (48,1%) rohes Ib, die bei der Destillation 6,2 g (35,5%) reines Ib vom Sdp. 91–93°/0,5 Torr geben. Beim Stehen kristallisiert Ib in weissen Nadeln vom Smp. 42–44°. Ib ist hygroskopisch, löslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser. Im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum gibt die Äthylgruppe ähnlich wie in  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  [14] ein Spektrum zweiter Ordnung.

3.  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_8\text{H}_{17-n}$  (Ic): Zu 18,1 g (0,1 Mol)  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei 15° 20,55 g (0,0945 Mol)  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach 2-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird durch Zugabe von 200 ml einer 9,7-proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und die Ätherschicht abgetrennt. Zu dem nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibenden Öl wird Petroläther gefügt und dann auf –20° gekühlt. Hierbei kristallisieren 14,7 g (60%) rohes Ic aus, Smp. 56–59°, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 11,3 g (46,1%) Ic, ein weisser Festkörper, geben; Smp. 60–62°. – Das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum gibt einen zu hohen Wasserstoffwert für die  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ -Gruppe, was die Verunreinigung mit einem Kohlenwasserstoff anzeigt.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{OP}$  (259,16) Ber. C 46,35 H 8,17% Gef. C 51,88 H 8,80%

4.  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_{12}\text{H}_{25-n}$  (Id): Aus 20,9 g (0,115 Mol)  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 31,4 g (0,115 Mol)  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{MgBr}$  in 125 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Umsetzung und Aufarbeitung wie in 3. Umkristallisation von 27,8 g (77%) rohem Id aus Petroläther (Sdp. 45°) gibt 21,2 g (58,7%) Id, ein weisser Festkörper, Smp. 57–59°. Auch hier zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum die Verunreinigung mit einem Kohlenwasserstoff an.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{OP}$  (315,26) Ber. C 53,34 H 9,27 P 9,82% Gef. C 56,35 H 9,58 P 8,85%

Als bei einem Versuch die Reaktion bei der Rückflusstemperatur des Äthers ausgeführt wurde, wurde ausschliesslich der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  in 89% Ausbeute isoliert; Smp. 51–53°,  $n_D^{65} = 1,43026$  (Lit. [15]; Smp. 51°).

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  (338,66) Ber. C 85,12 H 14,88% Gef. C 85,06; 85,50 H 14,95; 14,81%

5.  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$  (Ie): Aus 14,2 g (0,078 Mol)  $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 14,2 g (0,078 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wie in 3. Die Reaktion ist exotherm, und es bildet sich ein öliges Niederschlag. Nach 1 Std. Rückfluss wird die Mischung mit 100 ml einer 16,1-proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung hydrolysiert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird im Soxhlet mit Xylol

<sup>8)</sup> Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER und R. WOLF, BRUGG/AG, durchgeführt.

<sup>9)</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen. Als externe Referenz diente 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

<sup>10)</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Als Referenz diente Tetramethylsilan.

extrahiert. Man erhält 6,3 g (36,2%) Ie, ein weisser, kristalliner Festkörper, Smp. 141–143° (Lit. [9]: Smp. 141–142°).

$C_8H_9Cl_2OP$	Ber. C 43,08	H 4,07	Cl 31,79	P 13,88%
(223,03)	Gef. „ 43,31	„ 4,22	„ 32,14	„ 14,40%

**Darstellung von Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-alkyl- oder -aryl-phosphin-oxiden.** – 6.  $CH_3(O)P[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$  (IIa): Eine Mischung aus 3,7 g (0,023 Mol) Ia und 14,9 g (0,09 Mol = 100% Überschuss)  $(EtO)_3P$  wird unter Rühren in einer  $N_2$ -Atmosphäre auf 170° erhitzt. Nach 5 Std. sind 2,9 g (98%) Äthylchlorid abdestilliert. Beim Abkühlen wird die Reaktionsmischung vollständig fest, Smp. 102–104°. Das überschüssige Triäthylphosphit wird vom Reaktionsprodukt so stark festgehalten, dass es bei 80° im Vakuum nicht vollständig entfernt werden kann. Mehrmaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol/Äther gibt 3,2 g (58,3%) reines IIa, ein weisser Festkörper, Smp. 107°.

$C_{11}H_{27}O_7P_3$	(364,3)	Ber. C 36,27	H 7,47%	Gef. C 36,40	H 7,60%
----------------------	---------	--------------	---------	--------------	---------

7.  $C_2H_5(O)P[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$  (IIb): Aus 3 g (0,0171 Mol) Ib und 5,7 g (0,0342 Mol)  $(EtO)_3P$  wie in 6. Man erhält 2,2 g (99,5%) EtCl. Umkristallisation aus Alkohol/Äther gibt 3,5 g (54%) weisse Kristalle von IIb, Smp. 45–52°.

$C_{12}H_{29}O_7P_3$	(378,29)	Ber. C 38,10	H 7,73%	Gef. C 38,57	H 7,74%
----------------------	----------	--------------	---------	--------------	---------

8.  $n-C_8H_{17}(O)P[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$  (IIc): Aus 5,2 g (0,02 Mol) Ic und 13,3 g (0,08 Mol)  $(EtO)_3P$  wie in 6. In 7 Std. erhält man 2,1 g (81,5%) EtCl. Das Rohprodukt wird in Petroläther gelöst, ein kleiner Teil ungelöstes abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhält 8,8 g (95%) IIc, ein weisser Festkörper, Smp. 42–45°.

$C_{18}H_{41}O_7P_3$	(462,4)	Ber. C 46,75	H 8,94	P 20,09%	Gef. C 51,29	H 9,55	P 18,41%
----------------------	---------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

9.  $n-C_{12}H_{25}(O)P[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$  (IIId): Aus 12,7 g (0,04 Mol) Id und 26,5 g (0,16 Mol)  $(EtO)_3P$  wie in 6. Man erhält 4,4 g (84,5%) EtCl. Der Hauptanteil des überschüssigen  $(EtO)_3P$  wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (17,6 g = 85%) aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Man erhält IIId von wachsartiger Konsistenz und dem Smp. 48–54°.

$C_{22}H_{49}O_7P_3$	(518,54)	Ber. C 50,96	H 9,52	P 17,92%	Gef. C 50,41	H 8,97	P 17,69%
----------------------	----------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

10.  $n-C_{12}H_{25}(O)P[CH_2P(O)(C_6H_5)(OC_4H_9)]_2$  (IIe): Aus 2,5 g (0,008 Mol) Id und 4,1 g (0,016 Mol)  $C_6H_5P(OBu)_2$  wie in 6. Man erhält 1,4 g (94,3%) BuCl. Die flüchtigen Produkte werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in  $CH_3OH$  gelöst. Ein kleiner unlöslicher Anteil wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Hierbei erhält man 4,1 g (49,5%) IIe, ein Öl das nicht kristallisierte.

$C_{34}H_{57}O_5P_3$	(638,75)	Ber. C 63,93	H 9,00	P 14,55%	Gef. C 62,63	H 8,63	P 13,95%
----------------------	----------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

11.  $n-C_{12}H_{25}(O)P[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_2$  (IIIf): Aus 4,0 g (0,0127 Mol) Id und 6,7 g (0,0254 Mol)  $(C_6H_5)_2POBu$  wie in 6. Die flüchtigen Produkte werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (7,7 g) aus Petroläther (Sdp. 40°) umkristallisiert. Man erhält 6,8 g (92,5%) IIIf, ein wachsartiger Festkörper, Smp. 63–69°.

$C_{38}H_{49}O_3P_3$	(646,73)	Ber. C 70,57	H 7,64	P 14,37%	Gef. C 70,16	H 7,43	P 13,20%
----------------------	----------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

12.  $C_6H_5(O)P[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_2$  (IIg): Aus 2,1 g (0,01 Mol) Ie und 5,3 g (0,02 Mol)  $(C_6H_5)_2POBu$  wie in 6. Man erhält 1,7 g (94,4%) BuCl. Der Rückstand (6,0 g), der beim Abkühlen fest wird, wird aus Xylol umkristallisiert. Man erhält 1,2 g (21,7%) IIg, ein kristalliner Festkörper vom Smp. 196–207°. Aus der Mutterlauge erhält man ein Öl, das nicht kristallisierte.

$C_{32}H_{29}O_3P_3$	(554,5)	Ber. C 69,31	H 5,27	P 16,75%	Gef. C 68,45	H 5,25	P 16,45%
----------------------	---------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

13.  $CH_3(O)P[CH_2P(O)(CH_3)_2]_2$  (IIh): Aus 4,8 g (0,03 Mol) Ia und 8,05 g (0,06 Mol)  $(CH_3)_2POC_4H_9$  wie in 6. Reaktion setzt bereits bei 100° ein. Nach 10 Min. bei 110° wird die Reaktionsmischung fest. Man erhält 5,4 g (97%) BuCl. Der Rückstand wird in 10 ml heissem EtOH gelöst, mit 50 ml Aceton versetzt und auf –20° gekühlt. Hierbei kristallisieren 3,3 g (45,8%) IIh aus, Smp. 194–196°.

$C_7H_{19}O_3P_3$	(244,15)	Ber. C 34,43	H 7,86	P 38,03%	Gef. C 34,43	H 7,85	P 39,67%
-------------------	----------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

**Hydrolyse der Ester IIa, d und e zu den entsprechenden Säuren IIIa, IIId und IV. –**

14.  $CH_3(O)P[CH_2P(O)(OH)_2]_2$  (IIIa): Eine Mischung von 0,7 g IIa und 20 ml konz. HCl wird

40 Std. unter Rückfluss gekocht und dann vollständig eingedampft. Zur Entfernung der anhaften- den Salzsäure wird mehrmals mit Isopropanol abgedampft. Hierbei wird IIIa als viskoses Öl er- halten, das nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum pro Mol Säure  $\frac{1}{3}$  Mol Isopropanol enthält.

15.  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$  (IIIb): 6,8 g II d werden in einer Mischung von  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  konz. 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wird vorsichtig zur Trockene eingedampft (die Säure schäumt sehr stark). Hierbei wird IIIb als Festkörper von wachsartiger Konsistenz in quantitativer Ausbeute erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{P}_3$  (406,33) Ber. C 41,38 H 8,18 P 22,87% Gef. C 41,05 H 8,11 P 21,96%

16.  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$  (IV): 2,1 g II e werden in einer Mischung von  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  konz. 25 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wird vorsichtig zur Trockene eingedampft (die Säure schäumt sehr stark). Es werden 1,6 g (94%) IV als hochviskoses Öl erhalten, das Salzsäure sehr stark zurückhält.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXXVI. Mitteilung: L. MAIER, *Helv. 52*, 827 (1969).
- [2] A. W. FRANK & I. GORDON, *Canad. J. Chemistry 44*, 2593 (1966).
- [3] B. E. IVANOV, V. G. TRURNEV & I. M. SHERMERGORN, USSR. Pat. 187779 (1966) [*Chem. Abstr. 67*, 11588g (1967)].
- [4] K. MOEDRITZER, *J. Amer. chem. Soc. 83*, 4381 (1961).
- [5] V. E. BEL'SKII, I. V. BEREZOVSKAYA, B. E. IVANOV, A. P. PANTALEEVA, V. G. TRUTNEV & I. M. SHERMERGORN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 171*, 1100 (1966) [*English: Proc. Acad. Sci. USSR, 171*, 613 (1966)].
- [6] M. K. IL'INA & I. M. SHERMERGORN, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim. 1967*, 1346 [*Chem. Abstr. 67*, 108702c (1967)].
- [7] L. M. YAGUPL'SKII & P. A. YUFA, *Ž. obšč. Chim. 28*, 2853 (1958) [*Chem. Abstr. 53*, 9109 (1959)].
- [8] M. I. KABACHNIK & E. N. TSVETKOV, *Proc. Acad. Sci. USSR., Sect. Chem. (English Transl.) 143*, 211 (1962).
- [9] L. MAIER, *Angew. Chem. 80*, 401 (1968); *ibid.*, *Internat. Ed. 7*, 385 (1968).
- [10] L. H. CHANCE, D. J. DAIGLE & G. L. DRAKE JR., *J. chem. & engn. Data 12*, 282 (1967).
- [11] Kurzmittteilung: L. MAIER, *Angew. Chem. 80*, 400 (1968); *ibid.*, *Internat. Ed. 7*, 385 (1968).
- [12] T. H. SIDDALL & C. A. PROHASKA, *J. Amer. chem. Soc. 84*, 2502, 3467 (1962); T. H. SIDDALL, *J. physic. Chemistry 70*, 2249 (1966).
- [13] A. HOFFMAN, *J. Amer. chem. Soc. 52*, 2995 (1930).
- [14] J. B. HENDRICKSON, M. L. MADDOX, J. J. SIMS & H. D. KAESZ, *Tetrahedron 20*, 449 (1964).
- [15] BEILSTEIN's Handbuch I, 175.