

97. Organische Phosphorverbindungen XXXVIII.

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

von Ludwig Maier

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

(9. I. 69)

Summary. Tris-chloromethyl-phosphine oxide, $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ (I), is obtained by chlorination of $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ with PCl_5 or $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$, and also by oxidation of $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ with bromine, whereas oxidation of $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ with H_2O_2 yields a mixture consisting of $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ and $(\text{ClCH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{P}=\text{O}$. High yields of tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphine oxides, $[(\text{RO})_2(\text{O})\text{PCH}_2]_3\text{P}=\text{O}$ (II) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{iso-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, 2\text{-ethyl-hexyl}$), tris-(alkoxyphosphinyl-methyl)-phosphine oxides, $[(\text{RO})(\text{R}')(\text{O})\text{PCH}_2]_3\text{P}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) and tris-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphine oxides, $[\text{R}_2(\text{O})\text{PCH}_2]_3\text{P}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) are obtained by heating tris-chloromethyl-phosphine oxide with phosphites, phosphonites and phosphinites, respectively, at 170–180 °C for several hours. Compounds II possess an extraordinarily high absorption capacity. Thus a warm 2% solution of II ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) in benzene solidifies completely on cooling so that no benzene can be poured off.

Tris-(dihydroxyphosphonyl-methyl)-phosphine oxide, $[(\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2]_3\text{P}=\text{O}$, obtained by hydrolysis of II ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) with refluxing conc. HCl or by thermal decomposition of II ($\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) at 190°, titrates in aqueous solution as a hexabasic acid with breaks at $\text{pH} = 4,4$ (three equivalents) and $\text{pH} = 10,7$ (three equivalents). It forms crystalline salts with amines, alkali and alkaline earth metals, and is an excellent chelating agent.

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

In vorhergehenden Mitteilungen berichteten wir über die Herstellung und Eigenschaften von Bis-phosphonylmethyl-phosphinaten [2] und Bis-phosphonylmethyl-alkyl- und -aryl-phosphinoxiden [1]. Im folgenden soll nun über die Herstellung und Eigenschaften von Tris-phosphonylmethyl-phosphinoxiden berichtet werden¹⁾.

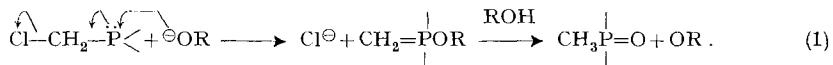
Das Schlüsselprodukt zur Herstellung letzterer Verbindungsklasse ist Tris-chloromethyl-phosphinoxid, das schon mehrmals beschrieben wurde. Allerdings wurde es bisher immer nur mit niedriger Ausbeute isoliert.

So erhielt HOFFMAN bei der Oxydation von Tris-chlormethyl-phosphin mit Salpetersäure das Halbhydrat von Tris-chloromethyl-phosphinoxid, $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Smp. 88–89° [3]. Die Oxydation von $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ mit Wasserstoffperoxid liefert, entgegen Patentangaben [4], jedoch kein reines Produkt. Wie wir fanden [5], entsteht hierbei eine Mischung, die hauptsächlich aus zwei Produkten besteht, und zwar aus $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}=\text{O}$ ($^1\text{H-NMR.}$: ClCH_2 bei 3,91 δ , Dublett J_{PCH}

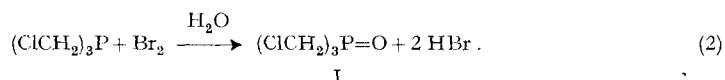
¹⁾ *Anmerkung der Redaktion:* Die vom Verfasser verwendete Nomenklatur dieser Verbindungen ist nicht einwandfrei; insbesondere gibt sein Gebrauch des Präfixes «phosphonyl» zu Bedenken Anlass. Da jedoch bis jetzt keine Regeln der I.U.P.A.C. für organische Phosphorverbindungen erschienen sind, erhebt die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

6,6 Hz) und $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ($^1\text{H-NMR.}$: CH_3 bei 1,74 δ , Dublett J_{PCH} 13 Hz, und ClCH_2 bei 3,92 δ , Dublett J_{PCH} 7 Hz; Lit. [6]: CH_3 bei 1,7 δ , J_{PCH} 14 Hz, ClCH_2 bei 3,92 δ , J_{PCH} 7 Hz).

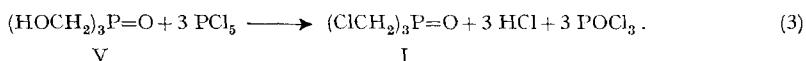
KABACHNIK & TSVETKOV [7] berichteten, dass $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ unter sauren oder basischen Bedingungen eine Redox-Umlagerung erleidet, die sie «Pseudoallyl-Umlagerung» nannten, wobei Methyl-bis-chlormethyl-phosphinoxid gebildet wird, z. B.:



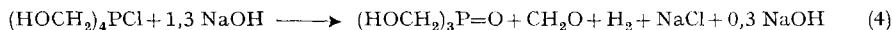
Offensichtlich verursachen die schwach sauren Eigenschaften des H_2O_2 , $\text{pK}\alpha = 11,82$, neben der Oxydation auch diese Redox-Umlagerung. Oxydation von $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ mit Brom in wässriger Lösung liefert jedoch $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ in 59% Ausbeute:



Da das Arbeiten mit $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}$ aber sehr unangenehm ist (es hat einen widerlichen Geruch und verursacht heftige Kopfschmerzen), versuchten wir, Tris-chlormethyl-phosphinoxid durch Chlorieren von $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ mit PCl_5 nach Patentangaben [4] herzustellen (Gl. 3):



Das als Ausgangsprodukt verwendete Tris-hydroxymethyl-phosphinoxid (V) lässt sich fast quantitativ aus Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumchlorid, ein kommerzielles Produkt, durch Behandeln mit überschüssiger NaOH erhalten [8]. Eindampfen der Reaktionsmischung gibt eine Mischung von $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ und NaCl.



Die Chlorierung dieser Mischung in CCl_4 mit PCl_5 lieferte $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ in 42% Ausbeute (Lit. [4]: Ausbeute 30 bis 33%). In weiteren Untersuchungen fanden wir, dass die Ausbeute an $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ bis auf 75% gesteigert werden kann, wenn *reines* $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ bei der Chlorierung verwendet wird. Die Abtrennung des $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ vom NaCl erreicht man durch Extraktion mit CH_3OH .

Neben PCl_5 können als Chlorierungsmittel auch Ph_3PCl_2 und SOCl_2 [4] [9] verwendet werden. Mit Ph_3PCl_2 als Chlorierungsmittel erhält man $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ in etwa 45% Ausbeute. Somit hat dieses Verfahren keine Vorteile gegenüber PCl_5 . Ebenfalls geringere Ausbeuten an $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ werden auch mit SOCl_2 als Chlorierungsmittel erhalten. So ist die Ausbeute an $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ in CCl_4 als Lösungsmittel nur etwa 30% [4], während mit dem teuren Lösungsmittel Pyridin die Ausbeute bis auf 70% ansteigt [9].

Nach Abtrennung des mit PCl_5 hergestellten $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ erhält man einen dunkel gefärbten ölichen Rückstand, der nicht kristallisiert und nicht destilliert werden kann. Deshalb wurde dieser Rückstand mit einer gesättigten NaCl-Lösung versetzt und mit Benzol extrahiert. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein Öl, das bei Raumtemperatur kristallisiert: Smp. 78–85 °C. Durch fraktionierte Kristallisation

aus Wasser erhält man daraus noch etwa $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ und eine Fraktion, die bei 70–78°C schmilzt und die nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus Bis-chlormethyl-hydroxymethyl-phosphinoxid, $(\text{ClCH}_2)_2(\text{HOCH}_2)\text{P}=\text{O}$, besteht: ClCH_2 bei $3,95\delta$ (d , J_{PCH} 6,5 Hz, 4 H), HOCH_2 bei $4,058\delta$ (d , J_{PCH} 5,5 Hz, 1,8 H) und HO bei $6,2\delta$ (J_{HH} 3,5 Hz). Bisher wurde noch nicht untersucht, ob sich durch Änderung der Reaktionsbedingungen $(\text{ClCH}_2)_2(\text{HOCH}_2)\text{P}=\text{O}$ und $(\text{ClCH}_2)(\text{HOCH}_2)_2\text{P}=\text{O}$ zum ausschliesslichen Reaktionsprodukt machen lassen.

Zur Herstellung von Tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinoxiden war die MICHAELIS-ARBUSOW-Umlagerung erfolgreich, wenn folgende Bedingungen eingehalten wurden: a) reine Ausgangsmaterialien waren nötig, da sonst das Reaktionsprodukt schwer zu reinigen war; b) die Temperatur musste zwischen 150 und 180°C gehalten werden. Unterhalb 150° war die Reaktionsgeschwindigkeit, besonders mit Phosphiten, sehr langsam, oberhalb 180° wurde in einigen Fällen 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.

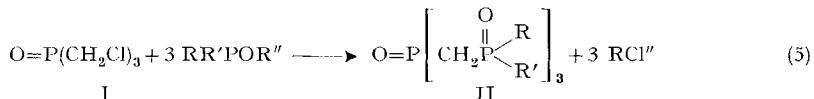


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der dargestellten *Tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-*, *Tris-(alkoxyphosphinyl-methyl)-* und *Tris-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinoxide*,

R	R'	Smp. (°C)	Ausbeute (%)
IIa	CH ₃ O	169–171	5,7
IIb	C ₂ H ₅ O	168–170	76,7
IIc	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ O	85– 87	85,0
IId	<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	109–111	61,8
IIe	2-Äthyl-hexyl-O-	2-Äthyl-hexyl-O-	82,0
IIf	C ₄ H ₉ O	Öl	83,7
IIg	C ₆ H ₅	223–234	97,7
IIh	CH ₃	204–207	93,5

Unter Einhaltung dieser Bedingungen wurden die Ester IIb bis IIf und die tetra-tertiären Phosphinoxide IIg und IIh in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Es dient hervorgehoben zu werden, dass dieses Verfahren tetratertiäre Phosphinoxide in *einer* Stufe in ausgezeichneten Ausbeuten liefert und damit bei weitem die einfachste Methode zur Herstellung dieser Stoffklasse ist. Die niedrige Ausbeute an Phosphinoxid-Ester IIa ist wohl der niedrigen Reaktionstemperatur, bedingt durch den niedrigen Siedepunkt des $(CH_3O)_3P$, zuzuschreiben. Es sei noch erwähnt, dass bei der Herstellung des Esters IIc die Temperatur besonders gut kontrolliert werden muss, da dieser Ester hitzeempfindlich ist und bereits bei 180° Propen abspaltet.

Hydrolyse von *Tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinoxid* zu *Tris-(dihydroxyphosphonyl-methyl)-phosphinoxid*, $O=P[CH_2P(O)(OH)_2]_3$ (III). Die Hydrolyse von

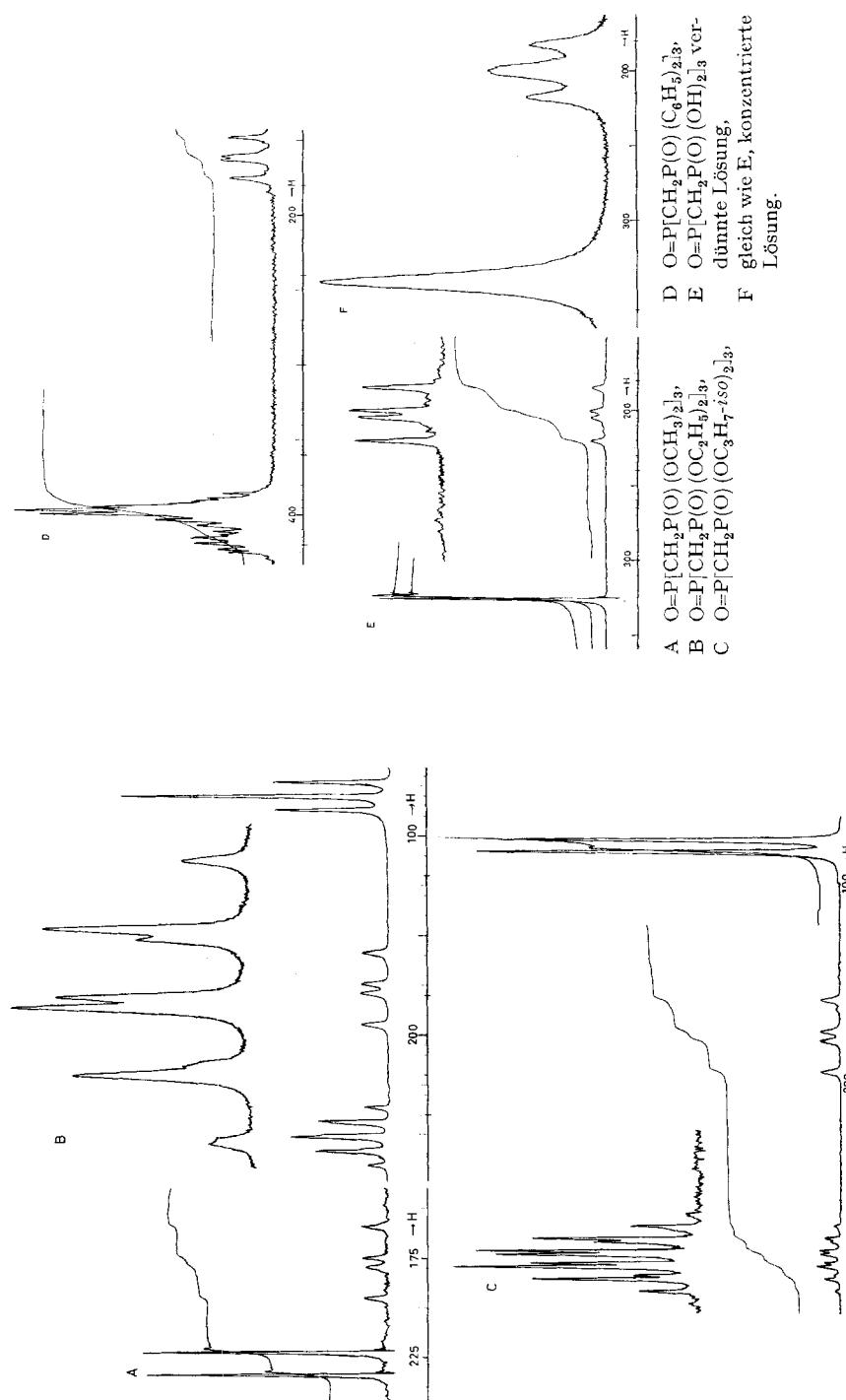


Fig. 1. Protonenresonanzspektren dreier *Tris-(dialkoxyphosphonylmethyl)-phosphinoxide*, der entsprechenden Säure, sowie eines *Tris-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinoides*

Tabelle 2. *Phosphor-31- und Wasserstoff-1-NMR.-Spektren*

Verbindung	Lösungsmittel	¹ H-chem. Versch. in δ , Kopplungs- a ²⁾	
			b
c b a $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	CDCl_3	0,7 bis 1,83 (<i>m</i> ; 14,1 H)	3,78 (<i>m</i> ; 4,0 H)
c b a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	CDCl_3	0,66 bis 1,83 (<i>m</i> ; 6,84 H)	3,82 (zwei <i>t</i> , J_{HH} 6,3, J_{POCH} 8,9; 1,91 H)
c b a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	CDCl_3	0,94 (<i>t</i> , J_{HH} 7, 5,83 H)	3,06 (zwei <i>q</i> , J_{HH} 7, J_{PNCH} 9,5; 3,94 H)
I b $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	CDCl_3		3,92 (<i>d</i>) J_{PCH} 6,5
IIa b c $\text{O}=\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_3$	CDCl_3		2,95 (<i>q</i>) $J_{\text{P}\beta\text{CH}}$ 20,0 (6,0 H) $J_{\text{P}\alpha\text{CH}}$ 15,8
IIb b c a $\text{O}=\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_3$	CDCl_3	1,30 (<i>t</i> , 18 H) J_{HH} 7,0	2,93 (<i>q</i>) $J_{\text{P}\beta\text{CH}}$ 20,0 (6 H) $J_{\text{P}\alpha\text{CH}}$ 15,6
IIc b c a $\text{O}=\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2]_3$	CDCl_3	1,32 (<i>d</i> , 34,8 H) J_{HH} 6,1	2,91 (<i>q</i>) $J_{\text{P}\beta\text{CH}}$ 20,4 (6,08 H) $J_{\text{P}\alpha\text{CH}}$ 15,8
IId b c a $\text{O}=\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$	CDCl_3	0,71 bis 2,0 (<i>m</i> ; 41,6 H)	2,93 (<i>q</i>) $J_{\text{P}\beta\text{CH}}$ 20,0 (6,2 H) $J_{\text{P}\alpha\text{CH}}$ 15,8
IIe b c a $\text{O}=\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2]_3$	CDCl_3	0,55 bis 1,71 (<i>m</i> ; 91 H)	2,93 (<i>q</i>) $J_{\text{P}\beta\text{CH}}$ 20,2 (5,2 H) ³⁾ $J_{\text{P}\alpha\text{CH}}$ 15,6
IIf b d a c $\text{O}=\text{P}_{\alpha}[\text{CH}_2\text{P}_{\beta}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$	CDCl_3	0,66 bis 1,83 (<i>m</i> ; 21,4 H)	3,13 (drei <i>t</i> , J_{PCH} 15,5; 6,2 H)

²⁾ *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplet, *q* = Quartett, *m* = Multiplett.³⁾ Enthält etwas Tris-(2-äthyl-hexyl)-phosphit als Verunreinigung.

der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen

konstanten in Hz, Ref. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	d	^{31}P -chem. Versch. in ppm (85-proz. H_3PO_4 als Ref.)
7,46 (m; 5,2 H)		- 157,3 (Subst.)
7,41 (m; 10 H)		- 111,1 (Subst.)
7,38 (m; 10 H)		- 60,8 (Subst.)
		- 39,2 (in CHCl_3)
3,79 (d, 18 H) $J_{\text{POCH}} 11,2$		$\left. \begin{array}{l} \text{P}_\alpha = 31 \\ \text{P}_\beta = 22,8 \end{array} \right\} \alpha:\beta = 1:3$ (in CHCl_3)
4,15 (8-Linienspektrum, 12,1 H), $J_{\text{HH}} 7,0, J_{\text{POCH}} 7,9$		$\left. \begin{array}{l} \text{P}_\alpha = 34 \\ \text{P}_\beta = 21 \end{array} \right\} \alpha:\beta = 1:3$ (in CHCl_3)
4,78 (14-Linienspektrum, 6,0 H), $J_{\text{HH}} 6,1, J_{\text{POCH}} 7,9$		$\left. \begin{array}{l} \text{P}_\alpha = 28,9 \\ \text{P}_\beta = 18,6 \end{array} \right\} \alpha:\beta = 1:3$ (in CHCl_3)
4,09 (zwei t, 12 H) $J_{\text{HH}} 6,5, J_{\text{POCH}} 7,0$		$\left. \begin{array}{l} \text{P}_\alpha = 29,7 \\ \text{P}_\beta = 19,8 \end{array} \right\} \alpha:\beta = 1:3$ (in CHCl_3)
4,01 (breites, nicht aufgelöstes, 12 H)		$\left. \begin{array}{l} \text{P}_\alpha = 29,3 \\ \text{P}_\beta = 21 \end{array} \right\} \alpha:\beta = 1:3$ (Subst.)
7,65 (m; 15 H)	3,95 (m; 5,92 H)	$\left. \begin{array}{l} \text{P}_\alpha = 29,0 \\ \text{P}_\beta = 34,7 \end{array} \right\} \alpha:\beta = 1:3$ (in CHCl_3)

Tabelle 2

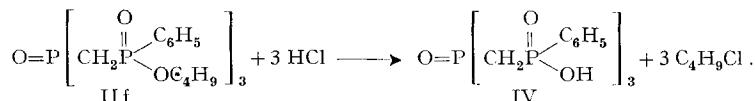
Verbindung	Lösungsmittel	¹ H-chem. Versch. in δ, Kopplungs- a ²⁾)	Kopplungs- b
IIg b c O=P _α [CH ₂ P _β (O)(C ₆ H ₅) ₂] ₃	CDCl ₃		3,52 (q, J _{PβCH} 12,5, J _{PαCH} 15,0; 6 H)
IIh b a O=P _α [CH ₂ P _β (O)(CH ₃) ₂] ₃	CDCl ₃	1,71 (d, 18 H) J _{PCH} 13	2,92 (q) J _{PβCH} 12,0 (6,15 H) J _{PαCH} 14,5
III b c O=P _α [CH ₂ P _β (O)(OH) ₂] ₃ ⁴⁾	D ₂ O		3,33 (q) J _{PβCH} 20,0 (6 H) J _{PαCH} 15,7
IV b d c O=P _α [CH ₂ P _β (O)(OH)(C ₆ H ₅) ₃]	CD ₃ COOD		3,36 (breit 6 H)

IIb mit konz. HCl unter Rückfluss gibt die freie Säure III. Um alle Äthoxygruppen quantitativ zu entfernen, ist jedoch eine längere Rückflusszeit notwendig. Als in einem Versuch 20 g IIb mit 80 ml HCl (1:1) für 10 Std. zum Rückfluss erhitzt wurden, wurde nach dem Eindampfen III als viskoses Öl erhalten, das nach der ¹H-NMR.-Analyse eine Äthoxygruppe pro 3 bis 4 Molekülen Säure III enthält. Erst 40 stdg. Rückflusskochen von IIb mit konz. HCl lieferte die Säure III frei von Äthoxygruppen.

Die *Säure III* wurde durch fraktionierte Kristallisation des Cyclohexylaminsalzes, O=P_α[CH₂P_β(O)(OH)OH₂NC₆H₁₁]₃ (Smp. 218–226°, Zers.; ³¹P-chemi. Versch.: P_α – 42,44 ppm, P_β – 9,88 ppm) gereinigt und aus dem Salz über einen sauren Ionenaustauscher (Dowex 50 W) wieder in Freiheit gesetzt. Auf diese Weise wurde die Säure III als farbloses Öl erhalten, das nicht kristallisierte. Sie wird als hexabasische Säure titriert mit Sprüngen bei pH = 4,4 (3 Äquivalente, gef. 111,5, ber. 110,7) und bei pH = 10,7 (3 Äquiv., gef. 107,5, ber. 110,7). Aus dem Gesamtlaugenverbrauch ergibt sich ein Äquivalentgewicht von 54,6; ber. 55,3.

Besonders einfach wird die Säure III durch thermische Zersetzung des Isopropylesters ~~IIc~~ IIc bei 190–200° erhalten. Hierbei wird Propen abgespalten und die Säure III, die mit der durch Hydrolyse erhaltenen identisch ist, in quantitativer Ausbeute ebenfalls als hochviskoses Öl erhalten.

In gleicher Weise erhält man durch Hydrolyse des Esters IIf mit konz. Salzsäure unter Rückfluss für 15 Std. die Säure IV:



⁴⁾ Die Lage des Signals ist stark konzentrationsabhängig.

(Fortsetzung)

konstanten in Hz, Ref. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	^{31}P -chem. Versch. in ppm
c	d
	$(85\text{-proz. } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ als Ref.})$
7,56 (m; 30 H)	$\begin{cases} P_\alpha = 31,0 \\ P_\beta = 24,4 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \alpha:\beta = 1:3 \\ (\text{in } \text{CHCl}_3) \end{array} \right.$
5,45 (s; 8 H) ⁵⁾	$\begin{cases} P_\alpha = 36,9 \\ P_\beta = 43,1 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \alpha:\beta = 1:3 \\ (\text{in } \text{CH}_3\text{OH}) \end{array} \right.$
7,66 (m; 15 H)	$\begin{cases} P_\alpha = 40,7 \\ P_\beta = 16,0 \\ \alpha:\beta = 1:3 \end{cases} \quad \begin{array}{ll} 2. \text{ Messung} & 3. \text{ Messung} \\ P_\alpha = 37,8 & P_\alpha = 40,7 \\ P_\beta = 15,3 & P_\beta = 14,6 \\ \alpha:\beta = 1:3 & \alpha:\beta = 1:3 \end{array} \quad (\text{in } \text{H}_2\text{O})$
11,43 (s; 3,21 H)	$\begin{cases} P_\alpha = 35,5 \\ P_\beta = 29,8 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \alpha:\beta = 1:3 \text{ (in} \\ \text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}) \end{array} \right.$

Die *Säure IV* wird als weisser Festkörper erhalten, der bei 90° sintert und bei 138° eine klare Schmelze gibt. Sie wird als dreibasische Säure titriert mit einem Sprung bei pH = 6 (3 Äquiv., Äqu.-Gew. gef. 173, ber. 170,7).

Phosphor-31- und Wasserstoff-1-NMR.-Spektren der Ester II und der Säuren III und IV. Zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung der Ester II und der Säuren III und IV sind die ^{31}P - und ^1H -NMR.-Spektren ausgezeichnet geeignet. So zeigt IIb, $\text{O}=\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$, im ^{31}P -NMR.-Spektrum Signale für $P_\alpha = -34,0$ ppm und $P_\beta = -21,0$ ppm im erwarteten Intensitätsverhältnis 1:3. Auch das ^1H -NMR.-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ bei 1,30 δ (Triplet, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 18 H), PCH_2P bei 2,93 δ (Quartett, $J_{\text{P}\alpha\text{H}} = 15,6$ Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}} = 20,0$ Hz, 6 H) und POCH_2 bei 4,15 δ (zwei überlappende Quartette, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{POCH}} = 7,9$ Hz, 12,1 H) (s. Fig. 1B). Das tetratertiäre Phosphinoxid IIg, $\text{O}=\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, zeigt im ^{31}P -NMR.-Spektrum Signale für $P_\alpha = -31,0$ ppm und $P_\beta = -24,4$ ppm im Intensitätsverhältnis 1:3 und im ^1H -NMR.-Spektrum Signale für PCH_2P bei 3,52 δ (Quartett, $J_{\text{P}\alpha\text{H}} = 15,0$ Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}} = 12,5$ Hz, 6,0 H) und C_6H_5 bei 7,56 δ (Multiplett, 30,0 H) (s. Fig. 1D und Fig. 2H).

Die Argumente für die Zuordnung der verschiedenen Kopplungskonstanten für die Brücken- CH_2 -Gruppen wurden bereits in einer vorhergehenden Arbeit zitiert [2]. Dass wir im tetratertiären Phosphinoxid IIg für die Brücken- CH_2 -Gruppen die grössere Kopplungskonstante ($J_{\text{P}\alpha\text{H}} = 15$ Hz) dem aliphatischen Phosphinoxid-Phosphor zuordnen, basiert auf der Beobachtung, dass wir für diese Art von Phosphor nie eine kleinere Kopplungskonstante als 15 Hz beobachteten (vgl. Tab. 2). Ferner ist bekannt, dass die Kopplungskonstante kleiner wird, wenn aromatische Gruppen an

⁵⁾ Enthält 1 Mol. Wasser.

den Phosphinoxid-Phosphor gebunden sind [10]. Wir glauben daher, dass die kleinere Kopplungskonstante ($J_{P\beta H} = 12,5$ Hz) P_β zuzuordnen ist (s. Fig. 1D).

Die ^{31}P - und 1H -NMR.-Spektren aller anderen dargestellten Verbindungen II sind in Tab. 2 zusammengefasst. Sie zeigen die gleichen Charakteristika wie für IIb diskutiert.

Die *Säure III*, $O=P_\alpha[CH_2P_\beta(O_3H_2)_3]$, zeigt im ^{31}P -NMR.-Spektrum Signale für $P_\alpha = -37,8$ ppm (weitere Messungen: $-40,7$; $-40,7$ ppm) und $P_\beta = -15,3$ ppm (weitere Messungen: $-16,0$; $-14,6$ ppm) (s. Fig. 2I). Im 1H -NMR.-Spektrum erscheinen die Brücken- CH_2 -Gruppen als Quartett (Dublette eines Doublets) mit dem Zentrum bei $3,33 \delta$ ($J_{P\alpha CH} = 15,7$ Hz, $J_{P\beta H} = 20$ Hz, 6 H), und die sauren Wasserstoffatome geben ein Singulett bei $5,45 \delta$ (6 H) (s. Fig. 1E und F). Es sei jedoch bemerkt, dass bei der Säure III die Lage der Signale stark konzentrationsabhängig ist. So erscheinen die Brücken- CH_2 -Gruppen im Bereich von $3,25$ bis $3,46 \delta$ und die sauren Wasserstoffatome von $5,23$ bis $6,08 \delta$. Ausserdem erscheinen bei hoher Konzentration von III die Brücken- CH_2 -Gruppen nur als ein breites Triplett und die OH-Protonen als ein breites Singulett (s. Fig. 1F). – Diese Verbreiterung der Signale ist möglicherweise der Tatsache zuzuschreiben, dass bei hoher Säurekonzentration die Brücken- CH_2 -Gruppen enolisiert werden, wogegen die Dissoziation der sauren OH-Gruppen zurückgedrängt wird.

Das 1H -NMR.-Spektrum für die *Säure IV*, $O=P_\alpha[CH_2P_\beta(O)(OH)C_6H_5]_3$, ist nicht gut aufgelöst und gibt in CD_3COOD -Lösung nur ein breites Signal für die Brücken- CH_2 -Gruppen bei $3,36 \delta$ (6 H) und für C_6H_5 bei $7,66$ (m , 15 H), sowie OH bei $11,43 \delta$ (s, 3,21 H). Im ^{31}P -NMR.-Spektrum zeigt sie Signale für $P_\alpha = -35,5$ ppm und $P_\beta = -29,8$ ppm im erwarteten Verhältnis 1:3.

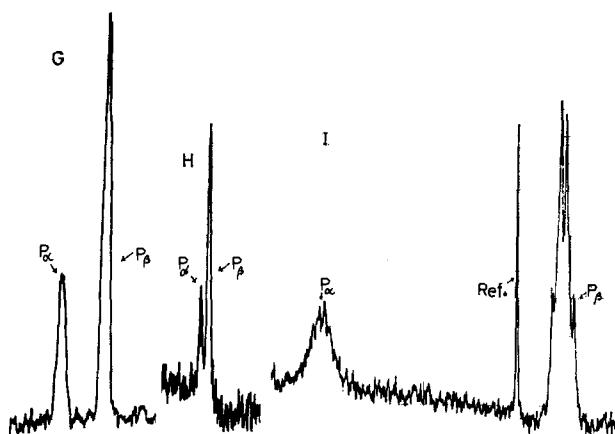
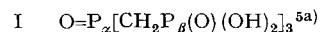
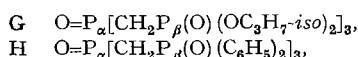


Fig. 2. Phosphorresonanzspektren eines Tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinoxides, der entsprechenden Säure, sowie eines Tris-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinoxides



^{5a)} Das Spektrum deutet auf $P_\alpha P_\beta$ -Kopplung. Darüber wird separat berichtet.

Eigenschaften der Ester II und der Säure III. Mit Ausnahme von IIe und IIf sind alle Verbindungen des Typs II weisse kristalline Festkörper, die durch Umkristallisation aus Alkohol oder Alkohol-Äther gereinigt werden können. Die Ester mit niedrigen Alkylgruppen (IIa, b und c) sind wasserlöslich, die anderen Verbindungen nur in organischen Lösungsmitteln. Die Ester II besitzen ein ungewöhnlich grosses Absorptionsvermögen für organische Lösungsmittel. So erstarrt eine 2-proz. Lösung von IIb in Benzol, die durch Erwärmen hergestellt wurde, beim Abkühlen auf Raumtemperatur vollständig, und es kann kein Benzol abgegossen werden. Ebenso erstarrt eine Lösung von 48 g IIb in 100 ml Äthanol und 300 ml Äther bei Raumtemperatur vollständig. Erst durch Auspressen können die Lösungsmittel wieder entfernt werden. IIb absorbiert mehr als die fünffache Menge des eigenen Gewichtes an Triäthylphosphit, das selbst beim Erwärmen auf 50° im Vakuum nicht entfernt werden kann. Aus einer 1:1-Mischung von Benzol-Styrol absorbiert IIb bevorzugt Benzol, wogegen in einer Mischung von Styrol-Äthylbenzol keine bevorzugte Absorption einer Komponente festgestellt werden konnte.

Die Säure III fällt bei allen Versuchen immer als ein hochviskoses Öl an. Sie bildet jedoch kristalline Salze mit Aminen, Alkali- und Erdalkali-Metallen. Die Säure III zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität. Beim Erhitzen verliert sie zwischen 120 und 180° 8,2% an Gewicht (entsprechend 1,5 Mol. H₂O, ber. 8,1%) und ist dann bis 220° stabil. Zwischen 230 und 320° beträgt der Gewichtsverlust 10,7% (entspr. 2,0 Mol. Wasser, ber. 10,8%). Beim weiteren Erhitzen zersetzt sich die Säure III, wobei der Gewichtsverlust bei 480° 28% beträgt. Obwohl das Anhydrid der Säure III auf diese Weise nicht darstellbar ist, ist es auf andere Weise herstellbar [11].

Die Säure III ist ein ausgezeichnetes Sequestrationsmittel. So beträgt der Sequesterationswert von einem Gramm III, gelöst in 0,02-proz. Na₂CO₃-Lsg. beim pH = 11 bei 25°, 700 mg CaCO₃. Die Dissoziationskonstanten der Calciumkomplexe wurden bereits mitgeteilt [2]. Die Reaktionen der Ester II und der Säure III, wie Halogenierung, Metallierung, Alkylierung und Reduktion, werden in einer späteren Mitteilung besprochen.

Ich danke der Inorganic Research Division, MONSANTO Co., für die Bestimmung des Sequesterationswertes und Herrn F. BANGERTER für die Aufnahme der NMR.-Spektren.

Experimenteller Teil⁶⁾

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

Alle ³¹P-NMR.-⁷⁾ und ¹H-NMR.⁸⁾-Daten sind in Tabelle 2 angegeben.

Darstellung der Ausgangsprodukte. – Alle verwendeten Trialkylphosphite waren technische Produkte und wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt. PhP(OC₄H₉)₂, Ph₂P(OC₄H₉) und (CH₃)₂P(OC₄H₉) wurden aus den entsprechenden Aminen durch Umsetzung mit Butanol erhalten. C₆H₅P[N(C₂H₅)₂]₂, Sdp. 115–117°/0,2 Torr (Lit. [12]: Sdp. 91,5°/0,1 Torr),

⁶⁾ Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER und R. WOLF, BRUGG/AG, durchgeführt.

⁷⁾ Die ³¹P-NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen. Als externe Referenz diente 85-proz. H₃PO₄.

⁸⁾ Die ¹H-NMR.-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Als interne Referenz diente Tetramethylsilan.

$(C_6H_5)_2PN(C_2H_5)_2$, Sdp. 115–120°/0,1 Torr, $n_D^{20} = 1,5932$ (Lit. [13]: Sdp. 140–142°/0,7 Torr, $n_D^{20} = 1,5908$), und $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$, Sdp. 97–99° (Lit. [14]: Sdp. 96–100°), wurden nach Literaturangaben hergestellt.

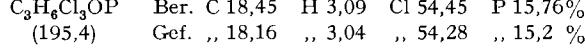
a) $C_6H_5P(OC_4H_9)_2$: Eine Mischung aus 126 g (0,5 Mol) $PhP(NEt_2)_2$ und 77,8 g (1,05 Mol) *n*-Butanol wird 3 Std. zum Rückfluss erhitzt. Diäthylamin wird laufend abdestilliert. Fraktionierte Destillation des Rückstandes gibt 120,5 g (94,3%) $PhP(OBu)_2$, Sdp. 92°/0,05 Torr, $n_D^{20} = 1,4992$ (Lit. [15]: Sdp. 97,5–98,5°/1 Torr).

b) $(C_6H_5)_2P(OC_4H_9)$: Aus 51,4 g (0,2 Mol) Ph_2PNEt_2 und 15,6 g (0,22 Mol) *n*-Butanol wie in a). Fraktionierte Destillation gibt 49 g (95%) Ph_2POBu , Sdp. 109–111°/0,1 Torr, $n_D^{20} = 1,5740$ (Lit. [16]: Sdp. 127–128°/2 Torr, $n_D^{20} = 1,5733$).

c) $(CH_3)_2P(OC_4H_9)$: Aus 24 g (0,228 Mol) $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ und 17,8 g (0,24 Mol) *n*-Butanol wie in a), aber bei 80°. Fraktionierte Destillation gibt 29,5 g (95,9%) $(CH_3)_2P(OC_4H_9)$, Sdp. 56–58°/48 Torr.

Darstellung von $(ClCH_2)_3P=O$ (I). – a) $(HOCH_2)_3P=O$ (V): Zu 238 g 80-proz. $(HOCH_2)_4PCl$ (1 Mol, technisches Produkt), gelöst in 1940 ml Wasser, gibt man unter gutem Rühren rasch 3000 ml 0,5N NaOH [8]. Die Lösung wird so lange gerührt, bis die H_2 -Entwicklung aufhört (~ 3 Std.). Dann wird unter reduziertem Druck eingedampft und mit CH_3OH extrahiert. Nach dem Abdampfen des CH_3OH erhält man eine fast quantitative Ausbeute an V.

b) $(ClCH_2)_3P=O$ (I) aus V und PCl_5 : Eine Suspension von 140 g (1 Mol) V in 1500 ml CCl_4 wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und dann portionsweise mit 625 g (3 Mol) PCl_5 versetzt. Reaktion ist exotherm. Nach Beendigung wird noch 3 Std. zum Rückfluss erhitzt, von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat auf – 20° gekühlt. Hierbei kristallisiert I aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Konzentrieren und Kühlen weiteres I. Das rohe I wird mit wenig kaltem Wasser behandelt, um Spuren $POCl_3$ und PCl_5 zu entfernen, abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 146 g (75%) I, Smp. 100–101,5° (Lit. [4]: Smp. 99,5–100,5°). IR. (in KBr): unterhalb 1500 cm^{-1} Banden bei: 1408 *sst*, 1389 *st*, 1247 *sst*, 1227 *s* (1215 *sh*), 1190 *sst* (1186, 1166 *sh*), 1134 *st*, 1111 *s*, 865,1 *sst*, 830,1 *st*, 803,3 *ss*, 794,9 *s*, 764,8 *m*, 751,9 *ss*, 739,1 *st*, 724,6 *st*, 659,4 *st*, 420,2 *st* [cm^{-1}]. Die Banden bei 1408 und 1389 wurden der $ClCH_2P$ -Gruppe zugeordnet [17].



c) $(ClCH_2)_3P=O$ (I) aus V und $(C_6H_5)_3PCl_2$: Zu einer Suspension von 200 g (0,6 Mol) $(C_6H_5)_3PCl_2$, hergestellt aus Ph_3P und Cl_2 in CCl_4 , in 600 ml CCl_4 gibt man 28 g (0,2 Mol) V und kocht die Mischung 16 Std. unter Rückfluss. Dann wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgekocht. Das unlösliche $Ph_3P=O$ wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhält 33,5 g (86%) rohes I, das beim Umkristallisieren aus CCl_4 , 17,5 g (45%) reines I gibt, Smp. 97–100°.

d) $(ClCH_2)_3P=O$ (I) aus $(ClCH_2)_3P$ und Brom: Zu einer gerührten Lösung von 17 g (0,1 Mol) $(ClCH_2)_3P$, erhalten aus $(ClCH_2)_4PCl$ und $NaHCO_3$ in 79% Ausbeute nach [3], in 100 ml Benzol tropft man langsam 16 g Brom. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von $(ClCH_2)_3PBr_2$. Beim Zufügen von Wasser löst sich der Niederschlag und es bilden sich 2 Schichten. Dann gibt man 8 g NaOH, gelöst in 20 ml Wasser, zu. Hierbei wechselt die Farbe von braun-rot nach fast farblos. Die beiden Schichten werden getrennt, die wässrige Schicht eingedampft und mit Benzol extrahiert. Die Benzolschichten werden vereinigt und eingedampft. Man erhält 11,5 g (59%) I, Smp. 99,5 bis 101°.

Darstellung der Ester II. – 1. $O=P[CH_2P(O)(OCH_3)_2]_3$ (IIa): Eine Mischung aus 10 g I und 38 g $(CH_3O)_3P$ (100% Überschuss) wird zum Rückfluss erhitzt bis die CH_3Cl -Entwicklung aufhört (~ 15 Std.). Beim Abkühlen wird die Reaktionsmischung vollständig fest. Man löst in 10 ml CH_3OH und fügt 100 ml Et_2O bei. Es kristallisiert ein voluminöser, federleichter Festkörper aus. Dieser wird abfiltriert (Smp. 145–151°) und aus wenig CH_3OH umkristallisiert. Man erhält 1,1 g (5,7%) reines IIa, Smp. 169–171°. IIa ist löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln.



2. $O=P[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_3$ (IIb): Eine Mischung aus 117,5 g (0,6 Mol) I und 600 g (3,6 Mol) $(EtO)_3P$ wird 10 Std. zum Rückfluss (170°) erhitzt. Über diesen Zeitraum destillieren 113,9 g

(97,5%) EtCl ab. Beim Abkühlen wird die Reaktionsmischung fest. Sie wird nun mit Äther versetzt, gerührt und der Festkörper IIb abfiltriert. Man erhält 290 g (97%) rohes IIb, das beim Umkristallisieren aus Äthanol (~ 500 ml) 229,4 g (76,3%) reines IIb, Smp. 168–170°, gibt. IIb ist löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. – IR. (in KBr): unterhalb 1500 cm^{-1} Banden bei: 1477 s, 1445 s, 1393 m, 1372 s, (1287 sh), 1252 sst, 1200 st, 1190 sst, 1166 m, 1101 m, 1087 m, 1045 sst, 1020 sst, 969 sst, (947,9 sh), 829 sst, 813 sst, 789,2 m, 761,8 s, 695,5 m, 550,5 st, 491,4 m.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{P}_4$	Ber. C 36,01	H 7,25	P 24,76%	Mol.-Gew. 500,3
(500,3)	Gef. , , 36,51	, , 7,69	, , 24,66%	, , 490

3. $O=P[CH_2P(O)(OCH(CH_3)_2)_2]_3$ (IIc): Aus 9,75 g (0,05 Mol) I und 62,5 g (0,3 Mol) $P(\text{OPr-}iso)_3$ wie in 2. Nach 4 Std. bei 175° sind 12,7 g (100%) iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ abdestilliert. Nun wird überschüssiges $P(\text{OPr-}iso)_3$ abdestilliert (28,2 g, Sdp. 70–80°/10 Torr) und der Rückstand, der beim Abkühlen fest wird (27,9 g) aus 70 ml Petroläther umkristallisiert. Man erhält 24,0 g (85%) IIc. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Petroläther wird eine analytisch reine Probe erhalten, Smp. 85–87°. IIc ist löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. – IR. (in KBr): unterhalb 1500 cm^{-1} Banden bei: 1471 m, 1456 m, 1389 st, 1374 st, 1267 st, 1247 sst, 1236 sst, 1222 sst, 1205 m, 1179 st, 1143 st, 1124 m, 1107 st, 1089 m, 1081 m, 1009 sst, 988 sst, (941,6 sh), 900,9 m, 888,4 m, 823,1 sst, 806,5 st, 798,1 st, 753,2 m, 733,1 s, 715,0 s, 687,3 ss, 657,9 ss, 547,0 m, 540,5 m, 526,3 s, 514,0 s.

$\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{P}_4$	Ber. C 43,15	H 8,28	P 21,20%	Mol.-Gew. 584,5
(584,5)	Gef. , , 43,27	, , 8,34	, , 21,50%	, , 561

4. $O=P[CH_2P(O)(OC_4H_9-n)_2]_3$ (IId): Aus 5,9 g (0,03 Mol) I und 45 g (0,18 Mol) $P(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ wie in 2. Nach 5 Std. bei 170° sind 7,7 g (91,5%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ abdestilliert. Überschüssiges $P(\text{OBu})_3$ wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (18,9 g) aus 100 ml Et_2O umkristallisiert. Man erhält 12,5 g (61,8%) IId, ein voluminöser federleichter, weißer Festkörper, Smp. 109–111°. IId ist unlöslich in Wasser, aber löslich in organischen Lösungsmitteln. – IR. (in KBr): unterhalb 1500 cm^{-1} Banden bei: 1471 m, 1435 s, 1385 m, (1299 sh), 1253 sst, (1236 sh), 1189 sst, 1152 s, 1134 s, 1064 st, 1031 sst, 1021 sst, 971 sst (961,5 sh), 905,3 m, (858,3 sh), 823,2 st, (811,1 sh, 793,7 sh), 730,9 s, 699,3 s, 551,0 (breit).

$\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{P}_4$	Ber. C 49,50	H 9,04	P 18,52%	Mol.-Gew. 668,7
(668,68)	Gef. , , 49,02	, , 9,35	, , 18,71%	, , 623

5. $O=P[CH_2P(O)(OCH_2CH(CH_2)_3CH_3)_2]_3$ (IIe): Aus 5 g (0,026 Mol) I und 64 g (0,15 Mol) Tris-(2-äthyl-hexyl)-phosphit. Die Mischung wird bei 100 Torr 4 Std. auf 170–180° erhitzt. Es destillieren 10 g (88%) 2-Äthyl-hexylchlorid ab. Überschüssiges Phosphit wird bei 115–130°/0,005 Torr abdestilliert. Es hinterbleiben 21,5 g (82%) IIe, ein viskoses Öl, $n_D^{20} = 1,4632$, das nicht kristallisiert. IIe ist unlöslich in Wasser, aber löslich in organischen Lösungsmitteln. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Anwesenheit von Spuren Phosphit als Verunreinigung an. – IR. (in Subst.): unterhalb 1500 cm^{-1} Banden bei: 1464 st, 1379 m, 1342 s, 1253 sst, 1229 st, 1178 m, 1111 s, (1082 sh), 1018 st (breit), 985 sst (breit), 931,9 s, 909,2 s, 877,2 m, 817,8 st (806,5 sh), 775,2 m, 727,7 s, 737,6 s (breit).

$\text{C}_{51}\text{H}_{106}\text{O}_{10}\text{P}_4$ (1005,3)	Ber. C 60,93	H 10,83	P 12,32%	Gef. C 61,40	H 10,50	P 12,10%
---	--------------	---------	----------	--------------	---------	----------

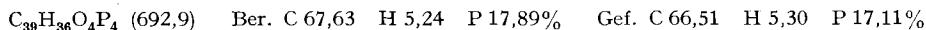
6. $O=P[CH_2P(O)(OC_4H_9)(C_6H_5)]_3$ (IIf): Aus 3,9 g (0,02 Mol) I und 15,6 g (0,06 Mol) $\text{PhP}(\text{OBu})_2$. Nach 2 Std. bei 170° unter N_2 sind 4,5 g (82%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ abdestilliert. Dann werden die flüchtigen Produkte im Vakuum abdestilliert (2,3 g, Sdp. 85–93°/0,05 Torr) und der hochviskose Rückstand in Aceton gelöst. Spuren Unlösliches werden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhält 11,4 g (83,7%) IIf, ein farbloses Öl, das nicht kristallisiert.

$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{P}_4$ (680,6)	Ber. C 58,23	H 7,11	P 18,20%	Gef. C 57,80	H 7,34	P 17,56%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

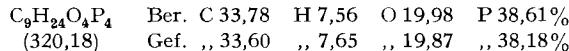
7. $O=P[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_3$ (IIg): Aus 2,4 g (0,012 Mol) I und 9,5 g (0,037 Mol) Ph_2POBu . Nach 1,5 Std. bei 170° unter N_2 sind 3,3 g (97%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ abdestilliert. Beim Abkühlen kristallisiert die Reaktionsmischung vollständig. Das rohe Produkt (8,6 g) wird nun mit kochendem Wasser

⁹⁾ Osmometrisch in Benzol.

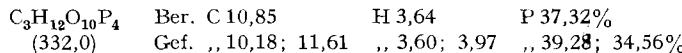
extrahiert, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 8,3 g (97,5%) IIg, Smp. 223 bis 234°.



8. $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_3$ (IIh): Aus 4,8 g (0,0247 Mol) I und 10 g (0,074 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{POC}_6\text{H}_{10}$. Die Butylchloridentwicklung beginnt bereits bei 70°. Nach $1/2$ Std. bei 80° sind 6 g (88%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ abdestilliert und die Reaktionsmischung wird fest. Umkristallisation aus Alkohol/Äther gibt 7,4 g (93,5%) IIh, Smp. 204–207°.



Hydrolyse der Ester IIb und IIIf zu den entsprechenden Säuren. – 9. $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (III): Eine Mischung aus 78 g (0,156 Mol) IIb und 250 ml konz. HCl wird 40 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann wird unter reduziertem Druck zur Trockene eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 50,3 g (98%) III als viskoses, farbloses Öl, das nach dem ^1H - und ^{31}P -NMR.-Spektrum rein ist.

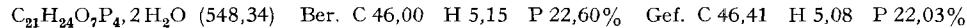


Die Säure III ist gut löslich in Wasser und Alkohol. Sie gibt kristalline Salze der Art $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OH}, \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{11})]_3$, Zers.-P. 218–226°, $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OH}, \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)]_3, \text{H}_2\text{O}$ (spaltet bei 130° H_2O ab und schmilzt bei 178–184°), $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{ONa})]_3, x\text{H}_2\text{O}$, Smp. 180°C (verliert bei dieser Temperatur Wasser und wird wieder fest, wobei es bis 260° nicht schmilzt), sowie $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2]_3$ und $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OBa}_{1/2})]_3$.

Na-Salz $\text{C}_3\text{H}_6\text{Na}_6\text{O}_{10}\text{P}_4$ Ber. C 7,77 H 1,30 Na 29,73% Gef. C 8,03 H 1,20 Na 29,16%
Ba-Salz $\text{C}_3\text{H}_9\text{Ba}_{1,5}\text{O}_{10}\text{P}_4$ Ber. C 6,73 H 1,69 Ba 38,51% Gef. C 7,28 H 2,48 Ba 36,35%

III wird auch durch Pyrolyse von IIc erhalten. Beim Erhitzen von 20 g IIc auf 190° werden 8,6 g (100%) Propen abgespalten. Man erhält III quantitativ. Die Säure wird als hexabasische Säure titriert mit Sprüngen bei 4,2 (3 Äquiv., gef. 110,8, ber. 110,7) und pH = 11,3 (3 Äquiv., gef. 107,5, ber. 110,7). Das ^1H - und ^{31}P -NMR.-Spektrum sind identisch mit denen von III, hergestellt durch Hydrolyse von IIb.

10. $\text{O}=\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})]_3$ (IV): 5 g IIIf werden in Äthanol gelöst und mit 20 ml konz. HCl 15 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen erhält man die Säure IV als Dihydrat, einen weißen Festkörper, der bei 90° sintert und bei 138° klar schmilzt.



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXXVII. Mitteilung: L. MAIER, Helv. 52, 845 (1969).
- [2] L. MAIER, Angew. Chem. 80, 400 (1968); *ibid.*, Internat. Ed. 5, 385 (1968); Helv. 52, 827 (1969).
- [3] A. HOFFMAN, J. Amer. chem. Soc. 52, 2995 (1930).
- [4] M. REUTER & F. JACOB, DBP. 1064511 (1960); Chem. Abstr. 55, 11302c (1961).
- [5] Kurzmitteilung L. MAIER, Angew. Chem. 80, 401 (1968); *ibid.* Internat. Ed. 5, 385 (1968).
- [6] L. H. CHANCE, D. J. DAIGLE & G. L. DRAKE JR., J. chem. engn. Data 12, 282 (1967).
- [7] M. I. KABACHNIK & E. N. TSVETKOV, Proc. Acad. Sci. USSR., Sect. Chem. (English Translation) 143, 211 (1962).
- [8] M. GRAYSON, J. Amer. chem. Soc. 85, 79 (1963).
- [9] E. B. TROSTYANSKAYA, E. S. VENKOVA & YU. A. MIKHAILUS, Z. obšč. Chim. 37, 1655 (1967) [Chem. Abstr. 68, 13084j (1968)].
- [10] A. J. CARTY & R. K. HARRIS, Chem. Commun. 1967, 234.
- [11] L. MAIER, unveröffentlicht.
- [12] G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE & A. P. LANE, J. chem. Soc. 1962, 3984.

- [13] K. A. PETROV & E. E. NIFANT'EW, Z. obšč. Chim. 31, 2377 (1961) [Chem. Abstr. 56, 3511 (1962)].
- [14] L. MAIER, Helv. 47, 2129 (1964).
- [15] M. I. KABACHNIK & E. N. TSVETKOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 117, 817 (1957) [Chem. Abstr. 52, 8070 (1958)].
- [16] M. I. KABACHNIK & E. N. TSVETKOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 135, 323 (1960) [Chem. Abstr. 55, 14288i (1961)].
- [17] A. W. FRANK & I. GORDON, Canad. J. Chemistry 44, 2593 (1966).

Errata

Helv. 49, 1067 (1966), Abh. Nr. 122 von J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIĆ, A. SIEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER: Auf der 10. Linie von oben ist «*Dienonformeln 4a, c, d und 11a*» zu ersetzen durch «*Dienonformeln 4c und 4d*». Ferner ist dem betreffenden Satz hinzuzufügen: Die Chiralität des Spirankohlenstoffatoms von **11b** leitet sich aus den säurekatalysierten Umwandlungen **3a** → **4a** und **11a** → **50a** ab.

Helv. 52, 28 (1969), mémoire n° 3 de E. DEMOLE, P. ENGGIST & M. STOLL,

