

This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 73: Herstellung und Eigenschaften von (N-Hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)alkyl- und -arylphosphinsäuren, $(HO_2CCH_2NHCH_2)RP(O)OH$ , und Derivaten<sup>1</sup>

Ludwig Maier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ciba-Geigy AG, Division Agro, Basel, Schweiz

**To cite this Article** Maier, Ludwig(1981) 'ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 73: Herstellung und Eigenschaften von (N-Hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)alkyl- und -arylphosphinsäuren,  $(HO_2CCH_2NHCH_2)RP(O)OH$ , und Derivaten', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 11: 2, 139 — 147

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108077412

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077412>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 73

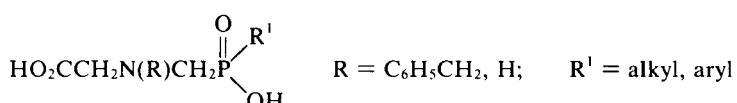
### Herstellung und Eigenschaften von (N-Hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)alkyl- und -arylphosphinsäuren, $(HO_2CCH_2NHCH_2)RP(O)OH$ , und Derivaten<sup>1</sup>

LUDWIG MAIER

*Ciba-Geigy AG, Division Agro, CH-4002 Basel, Schweiz*

(Received December 10, 1980)

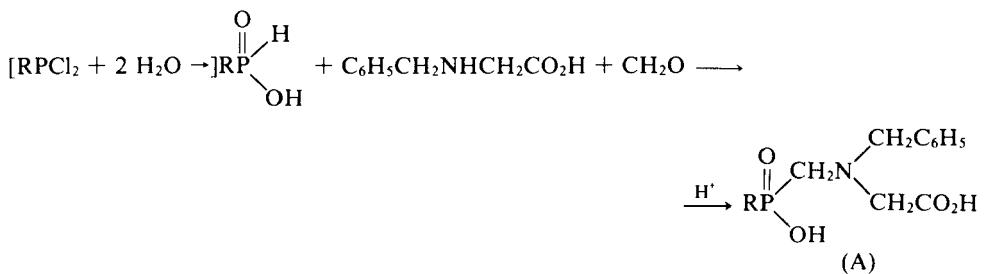
The reaction of alkyl- and aryl dichlorophosphines (or phosphonous acids) with N-benzylglycine and formaldehyde in acidic solution yields (N-benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl) alkyl- and -arylphosphinic acids in 50 to 100% yield.



Debenzylation with hydrogen in the presence of Pd/C as a catalyst produces (N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl) alkyl- and -arylphosphinic acids ( $R = H, R' = \text{alkyl, aryl}$ ). The preparation and properties of several salts and esters are also reported. The compounds possess contact herbicidal and plant growth regulating properties.

In einer kürzlichen Mitteilung<sup>1</sup> beschrieben wir die Herstellung von Bis(N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinsäure,  $(HO_2CCH_2NHCH_2)_2P(O)OH$ , aus Unterphosphoriger Säure, N-Benzylglycin und Formaldehyd nach einer abgewandelten Mannichreaktion, gefolgt von einer Debenzylierung. Im folgenden wird gezeigt, dass sich diese Reaktionsfolge auch auf Phosphonige Säuren ausdehnen lässt.

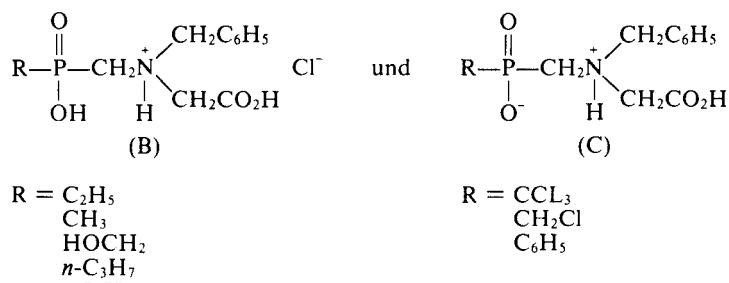
Erhitzt man eine Mischung aus Phosphoniger Säure, N-Benzylglycin und Formalin (im Ueberschuss) in saurer Lösung zum Rückfluss, so erhält man die (N-Benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)alkyl- und -arylphosphinsäuren in 50 bis 100% Ausbeute.



Statt der Phosphonigen Säuren lassen sich auch Alkyldihalogenphosphine verwenden, da diese ja in wässriger Lösung in die Phosphonigen Säuren übergehen. Während die alkylsubstituierten Phosphinsäuren ( $R = CH_3, C_2H_5, HOCH_2, C_3H_7$ ,

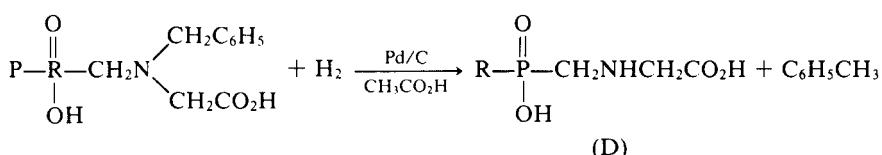
$t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) als Hydrochloride anfallen, werden die chlormethyl-, trichlormethyl- und die phenylsubstituierten Derivate salzsäurefrei erhalten. Offensichtlich wird durch elektronegative Substituenten das Phosphinsäureproton so stark sauer, dass es nun den Stickstoff zu protonieren vermag, während das bei den Alkylderivaten nicht der Fall ist.

Diesen Verbindungen dürfte deshalb folgende Struktur zukommen:

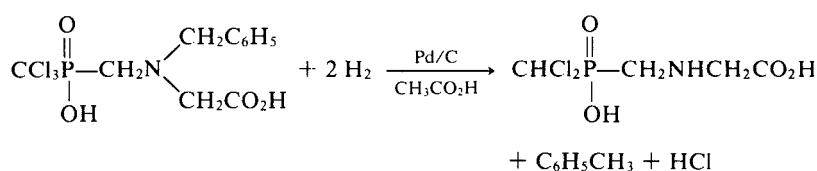


Im Falle von  $\beta$ -Chlorethyldichlorphosphin,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ , und Cyanmethyldichlorphosphin,  $\text{NCCH}_2\text{PCl}_2$ , verlaufen die Reaktionen anders.<sup>2</sup>

Die Debenzylierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd/C als Katalysator in Eisessig oder Alkohol/Wasser verläuft bis auf eine Ausnahme problemlos.

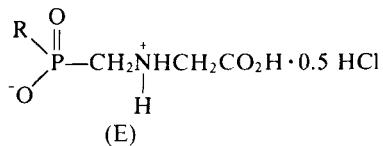


Im Falle des Trichlormethylderivates muss die Debenzylierung nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff unterbrochen werden, da sonst auch noch ein Chloratom aus der Trichlormethylgruppe abhydriert wird. In einem Fall konnte das Dichlormethylderivat in niedriger Ausbeute isoliert werden

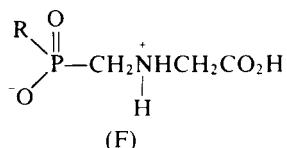


Alle Phosphinsäurederivate (D) fallen als kristalline, weisse Festkörper mit hohen Zersetzungspunkten an. Trotz Umkristallisation aus Wasser/Aceton erhält man die

Aethyl-, *n*-Propyl- und tert.-Butylderivate (E) als Semihydrochloride, während die anderen Derivate (F) salzsäurefrei anfallen.



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{pK}_1^\dagger$  (in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht bestimmbar)  
 $\text{pK}_2 = 3.03$ ;  $\text{pK}_3 = 8.25$   
 $= n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{pK}_1$  (in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht bestimmbar)  
 $\text{pK}_2 = 3.25$ ;  $\text{pK}_3 = 8.38$   
 $= t\text{-C}_4\text{H}_9$



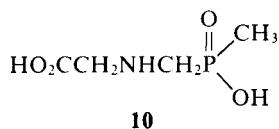
$\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{pK}_1 = 3.13$ ;  $\text{pK}_2 = 8.32$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $= \text{ClCH}_2$ ,  $\text{pK}_1 = 3.15$ ;  $\text{pK}_2 = 7.95$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $= \text{CCl}_3$ ,  $\text{pK}_1 = 2.8$ ;  $\text{pK}_2 = 7.25$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $= \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{pK}_1 = 3.75$ ;  $\text{pK}_2 = 9.77$  (in MCS 80%)  
 $= \text{HOCH}_2$ ;  $\text{CHCl}_2$

Allen Derivaten dürfte die Betainstruktur (E oder F) zukommen. Daraufhin deutet auch die starke pH-Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung (Tabelle I).‡

TABELLE I  
 Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung von  
 (*N*-Hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)alkylphosphinsäuren vom pH in wässriger Lösung

		1	2	3	4	5	7
$\text{R} = \text{CH}_3$	$^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung (ppm)	32.8	30.4	30	30	30	30.9
$\text{R} = \text{ClCH}_2$	$^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung (ppm)	22.98		23.16		23.26	24.56
	pH	8	9	9.8	10		
$\text{R} = \text{CH}_3$		35.6	38.8	39	39.1		
$\text{R} = \text{ClCH}_2$			32.04		32.93		

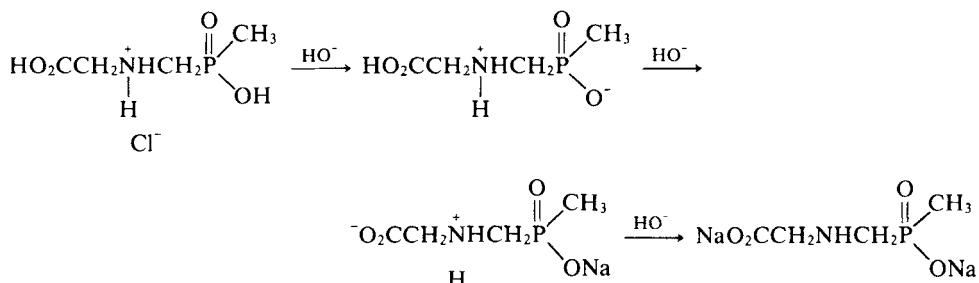
Die reine Säure **10**, in Wasser gelöst, zeigt einen pH von etwa 2.8 und eine



† Die  $\text{pK}$ -Werte sind die Halbneutralisations-pH-Werte.

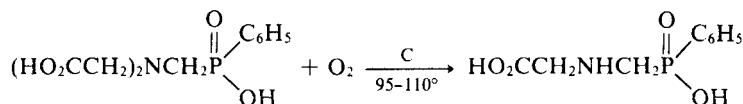
‡ Die  $\delta$ -Werte sind negativ bei höherem und positiv bei tieferem Feld als die Referenz (85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

<sup>31</sup>P-chemische Verschiebung von +30; Beim pH 1 (eingestellt mit HCl) scheint das Hydrochlorid, beim pH 8 das Mononatriumsalz und beim pH 10 das Dinatriumsalz vorzuliegen.

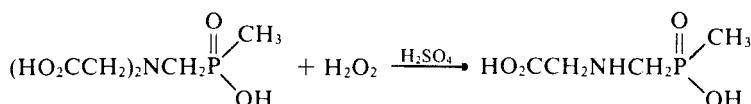


Danach scheint also auch das Methyllderivat **10**, nicht aber das Chlormethyllderivat **14**, in Salzsäurelösung ein Hydrochlorid zu bilden, das allerdings im kristallinen Zustand nicht stabil ist.

Ein Versuch, [Bis(N-hydroxycarbonylmethyl)aminomethyl]-phenylphosphinsäure analog der Bis(N-hydroxycarbonylmethyl)aminomethylphosphonsäure mit O<sub>2</sub> unter Druck bei 90–110°C in Gegenwart von Aktivkohle als Katalysator<sup>3</sup> zur N-Hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl-phenylphosphinsäure zu oxidieren, war nicht erfolgreich. Es konnten nur Zersetzungprodukte erhalten werden.



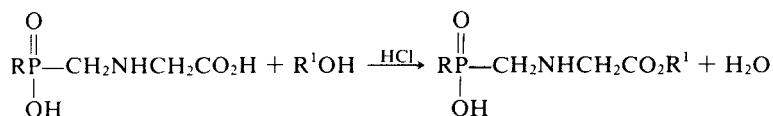
Andererseits wurde in einer kürzlich erschienenen Patentschrift beansprucht,<sup>4</sup> dass die Oxidation von Bis(N-hydroxycarbonylmethyl)aminomethyl-methylphosphinsäure mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung N-Hydroxycarbonylmethylaminomethyl-methylphosphinsäure ergeben soll.



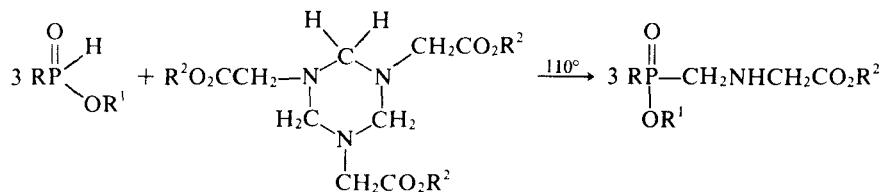
Allerdings stimmt der dort angegebene Schmp. von 207–208°C nicht mit dem von uns hergestellten Produkt (Schmp. 223–224° [Zers.]) überein.

## REAKTIONEN

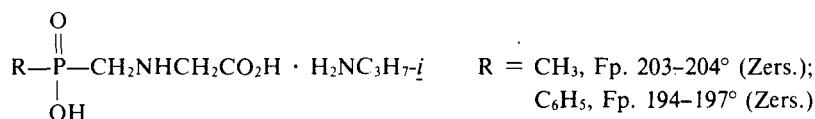
Die Carboxylgruppe der N-Glycinomethylphosphinsäuren lässt sich leicht mit Alkoholen unter Einleiten von Chlorwasserstoff verestern:



Die Diester erhält man direkt bei der Umsetzung von O-Alkylphosphoniten<sup>5</sup> mit der aus Formaldehyd und Glycinester hergestellten trimeren Schiff-Base. Allerdings sind diese Diester nicht besonders stabil und zersetzen sich langsam schon beim Stehen bei Raumtemperatur.



Die Phosphinsäuren D geben kristalline Monoaminsalze, z.B.



Die Verbindungen besitzen herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften.<sup>6</sup>

Ich danke dem Physikalischen Zentrum der Ciba-Geigy AG für die analytischen und spektroskopischen Daten sowie für die Hydrierversuche, und Herrn H. Spörri für experimentelle Mitarbeit.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren (Ref. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si) wurden mit einem Varian EM 360 und die <sup>31</sup>P-NMR Spektren (Ref. 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mit einem Bruker Elektrospin WP 90 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (in ppm) sind negativ bei höherem und positiv bei tieferem Feld als die Referenz. Die Reaktionen mit Alkyldichlorphosphin wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

##### Methode A

###### (N-Benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)ethylphosphinsäurehydrochlorid, 1

Zu 240 ml Wasser werden langsam 104,8 g (0,8 Mol) Aethyldichlorphosphin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>, getropft. Dann gibt man 161,4 g (0,8 Mol) N-Benzylglycin-hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-COOH · HCl, und 240 ml konzentrierte Salzsäure zu, erhitzt zum Rückfluss und tropft dann 127,2 ml 35%ige Formaldehydlösung (= 1,6 Mol) zu. Nach 4 Std. lässt man 14 Std. bei 20° weiterröhren und dampft dann am Rotavap zur Trockene ein. Man erhält einen leicht gelben, festen Rückstand, den man in 1500 ml Aceton aufschwemmt und dann filtriert. Als Filterrückstand erhält man 172,4 g 1, ein weißer, kristalliner Festkörper vom Schmp. 174-176°C (Zers.). Durch Konzentration des Filtrates erhält man weitere 32,2 g 1 vom Schmp. 178-181°C. Gesamtausbeute 83,1%.

<sup>1</sup>H-NMR (in D<sub>2</sub>O) δ: PC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 0.6-1.8 (m, 5H); PCH<sub>2</sub>N 3.33 (d, J<sub>PCH</sub> 7.6 Hz, 2H); OCCH<sub>2</sub>N 4.0 (s, 2H); PhCH<sub>2</sub> 4.4 (s, 2H); OH, HCl 4.6 (s); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.36 (s, 5H) (ppm).

<sup>31</sup>P 38.7 ppm (in D<sub>2</sub>O)

1 lässt sich mit TMAH† in 80% Methylcellosolve als dreibasige Säure titrieren; 1. Sprung beim pH 6.2 (2 Aequiv., gef. 161, ber. 153.8); 2. Sprung beim pH 10.5 (3 Aequiv., gef. 105, ber. 102.6), pK<sub>1</sub> = 2.52; pK<sub>2</sub> = 3.83; pK<sub>3</sub> = 8.84.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>P · HCl (307,7)

ber.: C 46.84 H 6.23 N 4.55 Cl 11.52 P 10.07%  
gef.: C 46.9 H 6.1 N 4.9 Cl 11.7 P 10.1 %

† Tetramethylammoniumhydroxid.

*Methode B*(N-Benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)-phenylphosphinsäure, **7**.

Eine Mischung aus 14.2 g (0.1 Mol) Phenylphosphoniger Säure,  $C_6H_5PO_2H_2$ , 20.1 g (0.1 Mol) N-Benzylglycin-hydrochlorid,  $C_6H_5CH_2NHCH_2CO_2H \cdot HCl$ , 25 ml Wasser und 35 ml konzentrierte Salzsäure erhitzt man zum Rückfluss und tropft innerhalb von 1 Std. 15.8 g (0.2 Mol) einer 38%igen Formaldehydlösung zu. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, aus der beim Stehen bei Raumtemperatur 31.4 g (88%) **7** auskristallisiert, Schmp. 145–147°C, die beim Umkristallisieren aus 500 ml Wasser 20 g (= 62.6%) reines **7** vom Schmp. 186–188°C geben.

Diese Verbindung lässt sich als zweibasige Säure mit 0.1 N TMAH in 80% Methylcellosolve mit 2 Potentialsprüngen titrieren; 1. Sprung bei pH 6.3 (1 Aequiv., gef. 323; ber. 319.3); 2. Sprung bei pH 10.2 (2 Aquiv., gef. 160; ber. 159.65);  $pK_1 = 3.60$ ;  $pK_2 = 9.25$ .

IR-Spektrum (in KBr): Banden bei 2.95 m $\mu$  (OH); 3.3 m $\mu$  ( $C_6H_5$ ); 5.4 m $\mu$  (C=O) und 8.88 m $\mu$  (P=O).

$^1H$ -NMR (in D<sub>2</sub>O) $\delta$ : CH<sub>2</sub>P 3.63 (d,  $J_{PC}H$  9 Hz, 2H); COCH<sub>2</sub> 4.2 (s, 2H); PhCH<sub>2</sub> 4.6 (s, 2H); OH 4.85 (s);  $C_6H_5 + PC_6H_5$  7.6 (m, 10H) (ppm)

$^{31}P$  28.28 (ppm) (Na-Salz, in D<sub>2</sub>O)

$C_{16}H_{18}NO_4P$  (319.3)

ber.: C 60.19 H 5.68 N 4.39 P 9.70%

gef.: C 60.1 H 5.7 N 4.40 P 9.8 %

Die in der Tabelle II aufgeführten Verbindungen wurden analog hergestellt.

*Debenzylierung*(N-Hydroxycarbonylmethylaminomethyl)ethylphosphinsäure-semi-hydrochlorid, **9**.

153.9 g (0.5 Mol) der gemäß Beispiel 1 erhaltenen N-Benzyl-Verbindung (**1**) werden zwecks Abspaltung des Benzylrestes in 1.5 Liter Eisessig gelöst, mit 15 g 5%iger Palladiumkohle als Katalysator versetzt und bei Raumtemperatur mit H<sub>2</sub> hydriert. Nach einer Stunde ist die Hydrierung beendet, und es waren 105% der theoretisch notwendigen Wasserstoffmengen aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird dieser zweimal mit 250 ml heissem Wasser extrahiert. Nach Eindampfen der wässrigen Lösung wird der Rückstand aus einem Wasser-Aceton-Gemisch umkristallisiert. Man erhält dabei 65.8 g **9**, Schmp. 192–194°C (Zers.). Die Mutterlauge wird mit dem Filtrat der Hydrierlösung vereinigt und eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Wasser/Aceton erhält man weitere 15.5 g **9** vom Schmp. 189–192°C (Zers.), so dass die Gesamtausbeute 81.3 g (= 74.7%) beträgt.

$^1H$ -NMR (in D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : PC<sub>2</sub>H, 0.5–1.8 (m, 5H); CH<sub>2</sub>P 3.0 (d,  $J_{PC}H$  9Hz, 2H); COCH<sub>2</sub> 3.73 (s, 2H); OH, NH 4.48 (s).

$^{31}P$  38.56 ppm (in D<sub>2</sub>O)

**9** lässt sich mit TMAH in Wasser als 2.5-basige Säure titrieren; 1. Sprung bei pH 5.5 (1.5 Aquiv., gef. 134, ber. 120); 2. Sprung bei pH 9.55 (1 Aquiv., gef. 80, ber. 80).

$C_5H_{12}NO_4P \cdot 0.5 HCl$  (199.35).

ber.: C 30.12 H 6.07 N 7.03 Cl 8.90 P 15.54%  
gef.: C 30.2 H 6.2 N 7.1 Cl 8.90 P 15.8 %

Die in der Tabelle III aufgeführten Verbindungen wurden analog hergestellt.

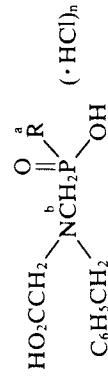
*Reaktionen*[Bis(N-hydroxycarbonylmethyl)aminomethyl]phenylphosphinsäure, **18**.

Entsprechend Beispiel 1 werden 28.4 g (0.2 Mol) PhPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 26.6 g (0.2 Mol) HN(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, 31.6 g (0.4 Mol) 38%ige Formaldehydlösung, 20 ml Wasser und 30 ml konz. HCl 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der Beendigung der Formaldehydzugabe kristallisiert das Endprodukt aus. Es wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 50.9 g (88.3%) **18**, weisse Kristalle vom Schmp. 225–230°C (Zers.).

$^1H$ -NMR (D<sub>2</sub>O-NaOD)  $\delta$ : PCH<sub>2</sub> 2.95 (d,  $J_{PC}H$  8Hz); COCH<sub>2</sub> 3.15 (s),  $C_6H_5$  7.65 (m).

$^{31}P$  27.95 (in D<sub>2</sub>O) (Na-Salz).

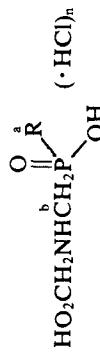
TABELLE II  
Physikalische Eigenschaften von (N-Benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)alkyl- und -arylphosphinsäuren,



No.	R	n	Herst.-methode	Schmp. (Zers.) °C	Ausbeute in %	<sup>1</sup> H-NMR a	<sup>1</sup> H-NMR b	Lösungs- mittel	<sup>31</sup> P-chem. Verschiebung 85%ige H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Ref. (ppm)	<sup>31</sup> P-chem. Analyse (in Klammern berechnete Werte)
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	A	178-181	83.1	0.6-1.8(m)	3.33(d, J <sub>PCCH</sub> 7.6)	D <sub>2</sub> O	38.7	N(4.55) C(11.52) P(10.07)
2	CH <sub>3</sub>	1	A	60-65	100.0	1.53(d, J <sub>PCCH</sub> 14)	3.55(d, J <sub>PCCH</sub> 8.4)	D <sub>2</sub> O	34.4	N(4.77) C(12.07) P(10.55)
3	HOCH <sub>2</sub>	1	B	118	88	3.4 (d, J <sub>PCCH</sub> 7)	3.2 (d, J <sub>PCCH</sub> 8)	D <sub>2</sub> O	26	N(4.52) C(42.66) H (5.53)
4	CCl <sub>3</sub>	0	B	194-195	71			CD <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	14.88	N(4.74) C(29.50) P (8.59)
5	CH <sub>2</sub> Cl	0	A	199-201	61	4.0 (d, J <sub>PCCH</sub> 10)	3.9 (d, J <sub>PCCH</sub> 8)	D <sub>2</sub> O	22.02 <sup>a</sup>	N(4.80) C(12.16) P(10.62)
6	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	A	155-157	82.9	0.77-2.0(m)	3.52(d, J <sub>PCCH</sub> 7.6)	D <sub>2</sub> O	35.54	N(4.36) C(11.02) P (9.63)
7	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	A	171-173	52.5	1.1 (d, J <sub>PCCH</sub> 17)	3.77(d, J <sub>PCCH</sub> 6)	D <sub>2</sub> O	41.49	4.13 10.32 9.40
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	B	186-188	62.6	7.5 (m)	3.62(d, J <sub>PCCH</sub> 9Hz)	D <sub>2</sub> O/NaOD	28.28 <sup>b</sup>	N(4.39) C (60.19) P (9.70)
									4.40	60.1 9.8

\* Die <sup>31</sup>P-chemische Verschiebung ist pH abhängig, z.B. <sup>31</sup>P-chem. Verschiebung beim pH 2 (in D<sub>2</sub>O) 22.02 ppm; pH 4 (in D<sub>2</sub>O/NaOD) 22.33 ppm; pH 11 (in D<sub>2</sub>O/NaOD) 33.12 ppm.  
b Dinatriumsalz.

TABELLE III  
Physikalische Eigenschaften von (N-Hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)-alkyl- und -arylpophosphinsäuren,



No.	R	n	Schmp. (Zers.) °C	Ausbeute in %	<sup>1</sup> H-NMR a	<sup>1</sup> H-NMR b	Lösungs- mitte	<sup>31</sup> P-chem. Verschiebung (ppm)	Analyse (in Klammern berechnete Werte)
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.5	192-194	74.7	0.5-1.8	3.0 (d, J <sub>PCH</sub> 9Hz)	D <sub>2</sub> O	38.56	N (7.03) 7.1 N (8.38) 8.3 N (7.65) 7.62 N (5.18) 5.3 N (39.33) 37.1 N (5.94) 6.12 C(23.84) 23.87 N (6.95) 7.15 N (6.53) 6.55 N (6.15) 6.0 N (6.11) 6.09
10	CH <sub>3</sub>	0	223-224	57	1.5 (d, J <sub>PCH</sub> 14)	3.26(d, J <sub>PCH</sub> 10)	D <sub>2</sub> O	30	N (8.9) 8.9 P(18.54) 15.8 P(18.54)
11	HOCH <sub>2</sub>	0	190	44.4	3.8 (d, J <sub>PCH</sub> 6)	3.35(d, J <sub>PCH</sub> 10)	D <sub>2</sub> O	26.98	N (18.3) 18.3 P(16.92) 16.36
12	CCl <sub>3</sub>	0	227-229	45.8		3.72(d, J <sub>PCH</sub> 10)	D <sub>2</sub> O	19.0	N (5.18) 5.3 Cl(39.33) 37.1
13	CHCl <sub>2</sub>	0	231	19.5	6.23(d, J <sub>PCH</sub> 1.4)	3.73(d, J <sub>PCH</sub> 10)	D <sub>2</sub> O	18.44	N (30.05) 30.05 C(20.36) 20.35
14	ClCH <sub>2</sub>	0	208-211	72	3.9 (d, J <sub>PCH</sub> 8)	3.73(d, J <sub>PCH</sub> 10)	D <sub>2</sub> O	22.98 (pH 1)	Cl(17.59) 17.59 P(15.37) 15.48
15	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.5	202-203	70.7	0.7-2.0(m)	3.25(d, J <sub>PCH</sub> 8.5)	D <sub>2</sub> O	36.29	N (8.26) 8.26 P(14.44) 14.44
16	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.5	176-180	63.6	1.07(d, J <sub>PCCH</sub> 16)	3.4 (d, J <sub>PCH</sub> 6)	D <sub>2</sub> O	43.07	N (8.37) 8.37 Cl (7.79) 7.79 P(13.6) 13.6
17	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	248-250	83	8.0 (m)	4.0 (d, J <sub>PCH</sub> 9.6)	D <sub>2</sub> O + DCI	26.3 (pH 1)	C (48.17) 48.17 P(13.51) 13.51 6.09 46.95 13.61

**18** lässt sich mit TMAH in Wasser als dreibasige Säure titrieren; 1. Sprung bei pH 6.1 (2 Aequiv., gef. 145, ber. 143.6); 2. Sprung bei pH 10.2 (3. Aequiv., gef. 95, ber. 95.6).



ber.: C 46.0 H 4.92 N 4.88%  
gef.: C 45.4 H 4.9 N 4.9 %

(N-Methoxycarbonylmethyl-aminomethyl)methylphosphinsäurehydrochlorid, **19**.

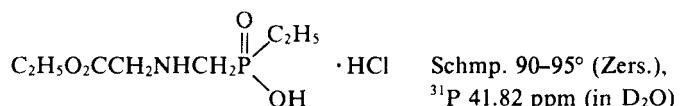
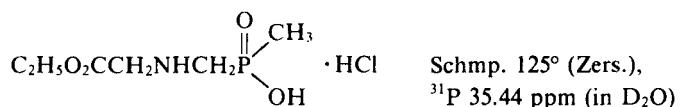
Eine Aufschämmung von 5.0 g **10** in 50 ml Methanol wird unter Einleitung von Chlorwasserstoff 4 Std. rückflussiert, dann 48 Std. bei 20° stehengelassen und zur Trockene eingedampft. Man erhält 5.9 g (= 90.4%) **19**, Schmp. 110–112°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (in D<sub>2</sub>O) δ: CH<sub>3</sub>P 1.55 (d, J<sub>PCl</sub> 14); CH<sub>2</sub>P 3.4 (d, J<sub>PCl</sub> 9Hz); OCH<sub>3</sub> 3.77 (s); COCH<sub>2</sub> 4.07 (s), OH 4.77 (s).

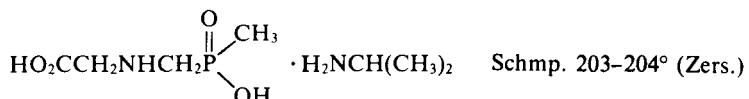


ber.: C 27.60 H 6.02 N 6.44 Cl 16.29 P 14.24%  
gef.: C 26.0 H 6.0 N 6.4 Cl 16.4 P 14.2%

Analog wurden hergestellt:



Die Ammoniumsalze erhält man durch Eindampfen einer wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Amin, z.B.



O-Ethyl-(N-ethoxycarbonylmethyl-aminomethyl)methylphosphinat, **20**.



Eine Mischung aus 21.6 g (0.2 Mol) CH<sub>3</sub>P—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und 23.0 g (0.2 Mol) CH<sub>2</sub>=NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wird 4 Std. bei 110° gerührt und anschliessend molekulardestilliert. Das erhaltene gelbe Öl wird im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält 18.1 g (40%) **20**, ein farbloses Öl, Sdp. 121–124°C/0.2 Torr.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.456. Das Produkt zerfällt langsam beim Stehen bei Raumtemperatur.

<sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>) δ: CH<sub>3</sub> 1.33 und 1.43 (t); CH<sub>3</sub>P 1.63 (d, J<sub>PCl</sub> 14); NH 2.61 (s); CH<sub>2</sub>P 3.05 (d, J<sub>PCl</sub> 11); COCH<sub>2</sub> 3.57 (s); OCH<sub>2</sub> 4.2 (qu).

<sup>31</sup>P 51.36 ppm (in CDCl<sub>3</sub>)



ber.: N 6.45 P 14.26%  
gef.: N 6.30 P 13.78%

#### REFERENZEN

1. L. Maier und M. J. Smith, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 67 (1980).
2. L. Maier, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 149 (1981).
3. Monsanto Co., U.S. Pat. 3 969 398 (1976), Erf. A. Hershman.
4. Nissan Chem. Ind. KK., Japan J5 3127-415 (7.11.1978).
5. A. Frank in *Organic Phosphorus Compounds*, ed. G. M. Kosolapoff and L. Maier, John Wiley & Sons, New York, N.Y., Vol. 4, p. 255 (1972).
6. Ciba-Geigy AG, EP 767 (21.2.1979), Erf. L. Maier.