

Rudolf Eckert*), Klaus Hunger**) und Peter Tavs***)

Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Olefinen, weißem Phosphor und Sauerstoff

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

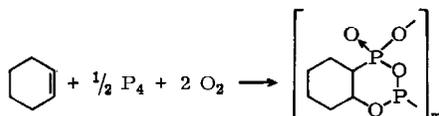
(Eingegangen am 12. August 1966)



Die als Olefin·P₂O_n (4 ≤ n ≤ 5) angesehenen Reaktionsprodukte von Olefinen mit weißem Phosphor und Sauerstoff wurden hydrolytisch und chlorierend abgebaut. Dabei wurden erstmalig Alkandiphosphonsäuren 1 und 6 und die Alkanphosphonsäure 3 isoliert. Aus den Abbauprodukten wird auf die Grundstrukturen a bis d als wesentliche Bausteine der Reaktionsprodukte Olefin·P₂O_n geschlossen.



1914 haben Willstätter und Sonnenfeld¹⁾ über die Reaktion von weißem Phosphor mit Olefinen und Sauerstoff berichtet. Sie erhielten hygroscopische Reaktionsprodukte der Zusammensetzung Olefin·P₂O₄ und formulierten (in modernerer Schreibweise) den Reaktionsablauf im Falle des Cyclohexens wie folgt:



Durch saure Hydrolyse erhielten sie daraus das Bleisalz einer Cyclohexanhydroxyphosphonsäure.

Später beschäftigten sich Montingnie²⁾ und Rankow³⁾ und neuerdings auch Walling und Mitarbb.⁴⁾ mit dieser Reaktion. Letztere schlugen einen Radikalkettenmechanismus vor, gestützt auf den Befund, daß die Reaktion eine Induktionsperiode zeigt, die durch Hydrochinon verlängert und durch Azoisobutyronitril verkürzt oder aufgehoben wird.

Wir haben uns mit der Herstellung und Zusammensetzung der Olefin-Phosphor-Sauerstoff-Reaktionsprodukte beschäftigt und Methoden zu ihrem Abbau sowie die Identifizierung ihrer Spaltprodukte untersucht.

*) Neue Anschrift: Koninklijke Shell Laboratorium Amsterdam, Badhuisweg 3, Holland.

**) Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M.-Höchst.

***) Neue Anschrift: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rh.

1) R. Willstätter und E. Sonnenfeld, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2801 (1914).

2) E. Montingnie, Bull. Soc. chim. France 49, 73 (1931).

3) G. Rankow, Ann. Univ. Sofia, II, Faculte phys.-math. Livre 2, 51 (1936), C. A. 31, 2168 (1937).

4) C. Walling, F. W. Stacey, S. E. Jamison und E. S. Huyser, J. Amer. chem. Soc. 80, 4543, 4546 (1958).

Herstellung und Zusammensetzung der Olefin-Phosphor-Sauerstoff-Reaktionsprodukte

Die Reaktion von Olefinen mit weißem Phosphor und Sauerstoff⁵⁾ wurde in einem thermostatisierten Gefäß bei 40° in homogener Phase mit Toluol als Lösungsmittel vorgenommen. Während bei Verwendung niederer Olefine die Reaktionsprodukte sofort fest ausfielen, wurden sie bei langkettigen Olefinen erst durch Eindampfen der Reaktionslösung gewonnen. Die von verschiedenen Autoren erhaltenen Analysenwerte für das aus demselben Olefin gewonnene Reaktionsprodukt schwanken. Wir nehmen deshalb an, daß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nur der allgemeinen Formel Olefin·P₂O_n oder einem Vielfachen davon entspricht (n = 4–5). Selbst wiederholt unter offenbar gleichen Bedingungen hergestellte Präparate gaben sowohl bei *Walling* als auch bei uns unterschiedliche Analysenwerte.

Die anfallenden Reaktionsprodukte enthalten wechselnde Mengen dreiwertigen Phosphors. Der Phosphor(III)-Gehalt wurde durch Jodtitration in wäßriger Lösung bestimmt⁶⁾. Die Werte für verschiedene Olefine gibt Tab. 1.

Tab. 1. Jodtitration von Olefin·P₂O_n

Olefin·P ₂ O _n	% Gehalt P ^{III}	Olefin·P ₂ O _n	% Gehalt P ^{III}
Decen-(1)	0.9	α-Methyl-styrol	7.9
Octen-(1)	2.5	Äthylen	8.2
Cyclohexen	7.7		

Der Gehalt an dreiwertigem Phosphor und damit der Sauerstoffgehalt der anfallenden Reaktionsprodukte wird offenbar durch deren Löslichkeit im Reaktionsmedium bestimmt⁴⁾. Der Sauerstoffgehalt steigt mit zunehmender Kettenlänge.

Für Octen·P₂O_n wurde in einer Ultrazentrifuge das Molekulargewicht in Dimethylsulfoxid bestimmt. Der gefundene Wert von 1300 entspricht einem Pentameren bei n = 5⁷⁾.

Abbau und Charakterisierung von Olefin·P₂O_n

A. Hydrolytischer Abbau

Octen·P₂O_n läßt sich mit überschüssiger 40-proz. Natriumcarbonat-Lösung in 24 Stdn. bei 330° vollständig hydrolysieren. Durch Entsalzen der wäßrigen Lösung mit Ionenaustauscher und Veresterung des Eindampfrückstandes mit Diazomethan konnte erstmalig ein Octandiphosphonsäure-tetramethylester destillativ isoliert und charakterisiert werden, dem vermutlich Struktur 1 zukommt. Im Vorlauf dieser Destillation wurden erhebliche Mengen an Trimethylphosphat — bis 57%, berechnet auf eingesetzten Phosphor — erhalten.

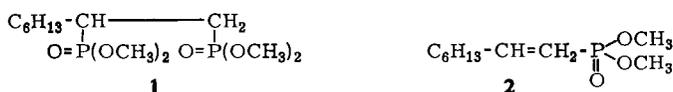
⁵⁾ In unseren Arbeiten wurde ausschließlich Luft verwendet, die sich als ebenso brauchbar und weniger gefährlich als Sauerstoff erwies.

⁶⁾ R. F. Jones und E. H. Swift, *Analytic. Chem.* **25**, 1272 (1953).

⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. *Reering*, KSLA Amsterdam, für die Bestimmung des Molekulargewichtes.

Versuche zur alkalischen Hydrolyse unter milden Bedingungen führten nur zu einem teilweisen Abbau. So konnten nach 12stdg. Erhitzen von Styrol·P₂O_n mit 20-proz. Kalilauge aus dem Hydrolysat nach der Veresterung etwa 5% β-Styrolphosphonsäure-dimethylester isoliert werden.

Ein weitergehender Abbau wurde bei der sauren Alkohololyse erzielt. So ergab die Behandlung von Octen·P₂O_n mit HCl-gesättigtem Methanol nach 48 Std. bei 100° neben etwa 25% Trimethylphosphat 65% destillierbares Material, in dem 1 und Octenphosphonsäure-dimethylester (2) massenspektroskopisch nachgewiesen wurden.



Beim Versuch der destillativen Auftrennung entstanden immer wieder saure Produkte. Vermutlich wird während der Destillation aus im Reaktionsgemisch vorhandene β-Hydroxyphosphonestern Wasser abgespalten, das die Hydrolyse einleitet.

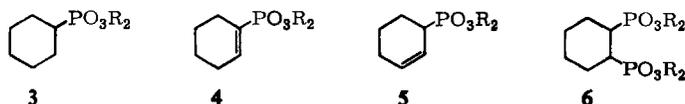
B. Chlorierender Abbau

Die extremen Bedingungen, die für den vollkommenen hydrolytischen Abbau von Olefin·P₂O_n notwendig sind, veranlaßten uns, nach anderen Abbaumethoden zu suchen.

Mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid wird Cyclohexen·P₂O_n bei 80–100° glatt im Laufe von einigen Std. abgebaut. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden P—O—C- und P—O—P-Bindungen gespalten⁸⁾.

Das Gemisch der entstandenen Phosphonsäurechloride wurde durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt. Die niedrigsiedende Fraktion wurde mit Natriummethylat in Methanol verestert. Durch Kombination von Säulenchromatographie und sorgfältiger Fraktionierung über eine Drehbandkolonne wurden die Phosphonsäureester 3 und ein Gemisch von 4 und 5 erhalten (R = CH₃). Hydrierung dieses Gemisches ergab reines 3. Chromtrioxid-Oxydation führte zu Adipinsäure und Glutarsäure im Verhältnis 5 : 1. Die von *Arbusow*⁹⁾ beschriebene Oxydation von 5 (R = C₂H₅) ergab Glutarsäure.

Die höhersiedende Säurechloridfraktion wurde mit Methanol/Diäthylanilin verestert. Säulenchromatographie der Ester, anschließende Verseifung mit konz. Salzsäure und weitere Reinigung über ein Cyclohexylammoniumsalz führten zur kristallisierten Cyclohexandiphosphonsäure (6, R = H). Es ist nicht bekannt, ob 6 als *cis*- oder *trans*-Form vorliegt.



Chromtrioxid-Oxydation von 6 ergab vorwiegend Adipinsäure.

⁸⁾ K. Sasse in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 388, 390, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

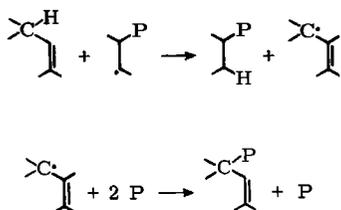
⁹⁾ B. A. Arbusow und E. N. Dianova, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1961, 1288, C. A. 56, 3511e (1962).

Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund unserer Resultate enthalten die aus Olefinen, Phosphor und Sauerstoff gebildeten Reaktionsprodukte Olefin·P₂O_n, Sauerstoff in den Grenzen 4 ≤ n ≤ 5 und wechselnde Mengen dreiwertigen Phosphors. Für den Ablauf der Reaktion ist sowohl Olefin als auch Phosphor und Sauerstoff erforderlich. Da vermutlich PO-Radikale im Primärschritt der Reaktion am Olefin angreifen⁴⁾, kann man im Reaktionsprodukt die Grundstrukturen a—c annehmen:



Die von uns beschriebenen Abbaureaktionen führten erstmalig zur Isolierung der Diphosphonsäuren 1 und 6, die aus der Teilstruktur a entstehen. Die Isolierung der ungesättigten Phosphonsäuren 2 und 4 kann aus der Teilstruktur b unter Eliminierung der Sauerstofffunktion erklärt werden, wie bereits *Willstätter*¹⁾ und *Walling*⁴⁾ fanden. Obwohl die Teilstruktur c wahrscheinlich mitentsteht, konnten wir kein Diol beim hydrolytischen Abbau nachweisen. Die Bildung erheblicher Mengen von Trimethylphosphat deutet aber auf das Vorhandensein dieser Struktur hin. Auf das Vorliegen einer Teilstruktur d muß aus der Isolierung der gesättigten Phosphonsäure 3 geschlossen werden. Hierbei dürfte das Olefin oder das Lösungsmittel auf ein primär gebildetes Olefin-Phosphorradikal Wasserstoff übertragen. Die neben 4 gefundene isomere Cyclohexenphosphonsäure 5 unterstützt diesen Befund, wie das folgende Reaktionsschema zeigt:



Dieses Schema kann als Teilreaktion der von *Walling* vorgeschlagenen Radikalkettenreaktion angesehen werden⁴⁾.

Herrn Prof. Dr. F. Korte danken wir herzlich für anregende Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von *W. Schmidt* und *F. Zech*)

Die Schmelzpunkte wurden in einer geschlossenen Kapillare bestimmt. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gasofract-Gerät der Virus KG. unter Verwendung einer 2-m-LAC 728-Säule (5% auf Kieselgur) ausgeführt.

Allgemeine Darstellung von Olefin · P₂O_n: Die Reaktion wurde in einem mit Einleitungsrohr, Rückflußkühler und Vibro-Mischer versehenen Glasgefäß ausgeführt, die Temperatur durch Mantelheizung mit Wasser konstant auf 40° gehalten. Nach Vorlegen des in Toluol gelösten *Phosphors* (etwa 0.2 Mol) und des *Olefins* (0.1 Mol) wurde trockene *Luft* durch die Mischung geleitet. Die meist fest, -aber amorph¹⁰⁾ abgeschiedenen Reaktionsprodukte wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt und mit Benzol und Pentan gewaschen. Getrocknet wurde über P₂O₅ und Paraffin bei 50–60°/0.1 Torr. Die Ausbeuten lagen durchweg zwischen 85 und 100%.

Das Reaktionsprodukt aus *Äthylen*, *Phosphor* und *Sauerstoff* gewannen wir bei –40° durch Umpumpen eines Äthylen-Luftgemisches, das jeweils aus Gasbüretten ergänzt wurde (s. Tab. 2).

Tab. 2. Olefin-Phosphor-Sauerstoff-Reaktionsprodukte

Olefin	Reaktionszeit (Std.)	% Ausb.	Erweichungspunkt	gefunden		
				C	H	P
Äthylen	56	89.6	120–135°	17.54	3.86	30.47
Styrol	32–34	100	143–150°	41.75	3.62	26.91
Octen-(1)	32–34	96.5	100–115°	38.24	7.24	23.85
n-Decen-(1)	34	100	85–100°	42.71	7.01	21.79
Dodecen-(1)	34	98.5	85–95°	45.43	8.36	20.47
α-Methyl-styrol	40	91.5	75–85°	40.20	4.22	23.88
Hexadecen-(1)	40	100		52.88	8.72	16.44
Hepten-(1)	48	72.5	100–115°	34.08	5.81	26.17
Cyclohexen	24	94.6	210–230°	34.83	5.27	27.55

Jodtitration von Olefin · P₂O_n, allgemeine Vorschrift: Eine unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogene Probe eines *Olefin · P₂O_n* (etwa 0.5 g) wurde mit 100 ccm Wasser hydrolysiert. Dann wurde mit überschüss. *n/10 J₂-Lösung* versetzt, die nach kurzer Zeit (10 Min.) mit *n/10 Na₂S₂O₃* zurücktitriert wurde. Der Jodverbrauch entspricht der Menge an P^{III}-Verbindungen⁶⁾.

Alkalische Hydrolyse von Octen · P₂O_n, Isolierung von 1: 96.5 g *Octen · P₂O_n* wurden in einer Lösung von 500 g *Na₂CO₃ · 10 H₂O* in 600 ccm Wasser gelöst und in einem Autoklaven 48 Std. auf 330° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, 300 ccm Essigsäure hinzugefügt und zweimal mit je 500 ccm Chloroform extrahiert. Die wäßr. Phase wurde dann mit saurem Ionenaustauscher (Dowex 50) behandelt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand (63.6 g) wurde in Methanol mit ätherischer *Diazomethan*-Lösung verestert. Nach Abdampfen des

¹⁰⁾ Ein von Herrn Prof. *Schmitz-DuMont* freundlicherweise aufgenommenes Debye-Scherrer-Diagramm von Cyclohexen · P₂O_n ergab keinerlei Anzeichen von Kristallinität.

Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand (70 g) destilliert: 1. Frakt.: Sdp.₁₂ 78—85°, 38.5 g, gaschromatographisch als *Trimethylphosphat* charakterisiert; 2. Frakt.: Sdp._{0.05} 170°, 14.4 g, redestilliert Sdp._{0.03} 147—148°, n_D^{20} 1.4561, dünnschichtchromatographisch einheitlich.

$C_{12}H_{28}O_6P_2$ (330.3) Ber. C 43.65 H 8.55 P 18.76 $4OCH_3$ 37.59

Gef. C 43.58 H 8.71 P 18.98 OCH_3 36.82

Mol.-Gew. 330 (massenspektroskop.)

Alkalische Hydrolyse von Styrol·P₂O_n: 25 g des Reaktionsproduktes von *Styrol*, *Phosphor* und *Sauerstoff* wurden in 20-proz. *Kalilauge* 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die so erhaltene Lösung gab man zu 500 ccm halbkonz. Salzsäure und extrahierte zweimal mit Chloroform. Nach Eindampfen des Extraktes i. Vak. wurden 17.8 g Rückstand erhalten, die nach Lösen in Methanol mit *Diazomethan* verestert wurden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das verbleibende Öl (20.6 g) destilliert. Eine Frakt. mit Sdp._{0.8} 130—133°, 2.2 g, n_D^{20} 1.5300, hatte ein massenspektroskopisch ermitteltes Molekulargewicht 212, entsprechend dem *β-Styrolphosphonsäure-dimethylester*. Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich.

$C_{10}H_{13}O_3P$ (212.1) Ber. C 56.63 H 6.13 P 14.62 Gef. C 55.72 H 6.54 P 13.40

Saure Hydrolyse von Octen·P₂O_n: In die Lösung von 26 g *Octen·P₂O_n* in 250 ccm Methanol wurde bis zur Sättigung *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Dann erhitzte man die Mischung in einem Glasautoklaven 48 Stdn. auf 100°. Nach Abkühlen und Abdampfen des Methanols i. Vak. wurde der saure Rückstand mit ätherischer *Diazomethan*-Lösung verestert und destilliert. Nach Abdestillieren von 7 g *Trimethylphosphat* blieben 23.6 g eines Öles zurück, die in drei Fraktionen aufdestilliert werden konnten:

1. Sdp._{0.001} 87—120°, 4.6 g, 2. Sdp._{0.001} 137—145°, 8.4 g, 3. Sdp._{0.001} 195—200°, 1.8 g.

Während in den Fraktionen 1 und 2 massenspektroskopisch *Octenphosphonsäure-dimethylester* nachgewiesen wurde, bestand Frakt. 3 hauptsächlich aus *Octandiphosphonsäure-tetramethylester* (Mol.-Gew. 330, durch Massenspektroskopie ermittelt).

Chlorierender Abbau von Cyclohexen·P₂O_n: Eine Suspension von 224 g *Cyclohexen·P₂O_n* in 500 ccm Phosphoroxchlorid erhitzte man auf 90°. Dann wurden 832 g (4 Mol) *Phosphor-pentachlorid* in kleinen Portionen im Laufe von 2—3 Stdn. zugegeben, wobei nur am Anfang heftige Reaktion eintrat. Es wurde noch 30 Min. bei 90° nachgerührt, der größte Teil des Phosphoroxchlorids sodann bei Normaldruck abdestilliert. Anschließende Fraktionierung i. Vak. ergab:

1. Frakt.: Sdp.₁ 25—150°, 98 g farblose Flüssigkeit;

2. Frakt.: Sdp.₁ 150—190°, 62 g, braungelbe viskose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen teilweise kristallisierte.

Die niedrigsiedenden Phosphonsäurechloride (1. Frakt.) wurden in 400 ccm trockenem Äther gelöst. Unter Rühren gab man eine Lösung von 23 g *Natrium* in 300 ccm *Methanol* tropfenweise zu, wobei die Mischung ins Sieden geriet. Die Zugabe von Natriummethylat wurde beendet, als eine Probe der Reaktionslösung auf Wasserzusatz schwach basisch reagierte (etwa pH 9). Ungefähr 265 ccm Methanol, entsprechend 0.88 Mol Natriummethylat, wurden verbraucht. Das Natriumchlorid wurde abfiltriert (49.5 g, 0.84 Mol) und der Eindampfrückstand destilliert:

Frakt. 1: Sdp._{0.1} 41—88°, 23.1 g, Frakt. 2: Sdp._{1.0} 83—103°, 27.9 g; Frakt. 3: Sdp._{1.0} 103 bis 145°, 24.9 g.

Frakt. 1 enthielt etwa 6—8 Verbindungen (Gaschromatographie), die nicht weiter untersucht wurden. Ungefähr 85% von Frakt. 2 bestand aus 3, 4 und 5, während Frakt. 3 etwa 20% 3, 4

und 5 neben anderen nicht identifizierten Verbindungen enthielt. Frakt. 2 und 3 enthielten zusammen 25–30 g 3, 4 und 5, entsprechend etwa 13–16% (bez. auf eingesetztes $C_6H_{10} \cdot P_2O_n$).

Isolierung der Phosphonate 3, 4 und 5 ($R=CH_3$): Alle Trennungsoperationen wurden gaschromatographisch verfolgt. 16 g der Frakt. 2 aus vorstehendem Versuch wurden an 650 g Silicagel mit Äthylacetat und steigenden Mengen Methanol chromatographiert. Eine Reihe von Fraktionen, die nur 3, 4 und 5 enthielten, wurden vereint und eingedampft: 8.2 g farbloses Öl. Fraktionierung an einer Drehbandkolonne ergab nach einem Vorlauf von 0.4 g (Sdp.₁₀ 115–124°) 0.6 g reines 3, Sdp.₁₀ 124°.

$C_8H_{17}O_3P$ (192.2) Ber. P 16.12 Gef. P 16.07, 16.30 Mol.-Gew. 192 (massenspektroskop.)

Danach wurde eine Zwischenfraktion, bestehend aus 3, 4 und 5 aufgefangen, 3.1 g, Sdp.₁₀ 124–130°, und schließlich 0.9 g einer Mischung von 4 und 5 (Verhältnis etwa 7:3, Sdp.₁₀ 130°). Das IR-Spektrum dieser Fraktion war dem von authent. 4¹¹⁾ sehr ähnlich. Oxydation dieser Fraktion mit Chromtrioxid gab Adipinsäure und Glutarsäure im Verhältnis 5:1. 452 mg dieser Fraktion gaben nach Hydrierung (Raney-Ni, 90°, 50 at H₂ in Methanol) und Kugelrohrdestillation 405 mg 3, identisch mit einem aus authent. 4 durch Hydrierung hergestellten Präparat (IR, Massenspektrum).

Isolierung der Diphosphonsäure 6 ($R=H$)

a) *Über den Tetramethylester 6 ($R=CH_3$):* Die hochsiedenden Phosphonsäurechloride (2. Frakt. v. S. 644: 62 g, Sdp._{1.0} 150–190°) wurden redestilliert, und eine Mittelfraktion Sdp._{0.1} 150–170°, 31 g, wurde für die weiteren Untersuchungen verwendet. 14.3 g dieser Phosphonsäurechloride wurden mit 200 ccm Methanol und 31.3 g Diäthylanilin 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Den Eindampfrückstand extrahierte man mehrmals mit heißem Benzol und chromatographierte die konz. Extrakte, 11.8 g, mit Aceton an 650 g Silicagel. Die Trennung wurde analytisch durch Dünnschichtchromatographie und Massenspektroskopie verfolgt. Die Masse $m/e = 300$ (Tetramethylester von 6) war offenbar einem durch Kaliumchromat/Schwefelsäure schwach anfärbaren Fleck (R_F 0.35) im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Aceton) zuzuordnen. Der Eindampfrückstand der Fraktionen, die hauptsächlich diese Verbindung enthielten, wurde mit konz. Salzsäure 8 Stdn. erhitzt, eingedampft und aus Methanol ein Cyclohexylammoniumsalz gefällt, 2.6 g farblose Kristalle, Schmp. 271–279°.

$C_{24}H_{56}N_4]C_6H_{10}O_6P_2$ (640.8) Ber. N 8.75 P 9.67 Gef. N 8.72 P 9.80

2.1 g dieses Salzes wurden durch sauren Ionenaustauscher (Dowex 50) zerlegt. Der Eindampfrückstand kristallisierte nach mehreren Tagen. Die farblosen Kristalle wurden aus viel Aceton umkristallisiert: 0.45 g vom Schmp. 211–214°.

$C_6H_{14}O_6P_2$ (244.1) Ber. P 25.42 Gef. P 24.23

b) *Durch Hydrolyse der Säurechloride:* 17.4 g der Phosphonsäurechloride (Sdp._{0.1} 150–170°) wurden in Petroläther heiß gelöst. Nach dem Abkühlen dekantierte man, wusch die Kristalle mit wenig eiskaltem Petroläther nach und erhitzte mit 250 ccm Wasser 4 Stdn. Der Eindampfrückstand wurde wie vorstehend in ein Cyclohexylammoniumsalz übergeführt, 10.8 g, Schmp. 290–293°. Das Salz wurde zerlegt, der Eindampfrückstand in heißem Aceton aufgenommen und mit kristallisiertem 6 angeimpft. Nach 6 Wochen wurden 2.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 212–214° abgesaugt. Nach weiteren drei Wochen wurden nochmals 1.1 g mit Schmp. 210–212° isoliert. Die beiden Fraktionen wurden vereint und aus Eisessig zweimal umkristallisiert: 2.1 g mit Schmp. 217–220°.

$C_6H_{14}O_6P_2$ (244.1) Ber. C 29.55 H 5.74 P 25.42 Gef. C 29.80 H 5.57 P 25.79

Äquiv.-Gew. (potentiometrisch) Ber. 122, Gef. 127.

¹¹⁾ Shell Intern. Res. Mat. (Erf. U. Hasserodt und F. Korte), Dtsch. Bundes-Pat. 1159443, C. A. 60, 10718 (1964).

Die Substanz war papierchromatographisch einheitlich, R_F 0.39 (Ameisensäure/Wasser/n-Butanol = 1:4:16, aufsteigend). Während *Chromsäure*-Oxydation von **6** nach 3 Stdn. bei 80° kein Reaktionsprodukt ergab, wurden bei 24 Stdn. und 110° *Glutar-* und *Adipinsäure* im Verhältnis 1:1.8 gebildet.

Chromtrioxid-Oxydation von Cyclohexanphosphonsäuren: 20 mg einer *Cyclohexanphosphonsäure* wurden zusammen mit 250 mg *Chromtrioxid* in 5 ccm Eisessig (über Kaliumpermanganat destilliert) erhitzt. Für **3**, **4** und **5** beträgt die Oxydationszeit etwa $\frac{1}{2}$ bis 2 Stdn. Die Eisessiglösung wurde verdünnt und 3–6 Stdn. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Eindampfrückstand der Ätherlösung wurde mit 10 ccm Methanol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt. Die methanolische Lösung wurde dann mit 100 ccm Äther verdünnt und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat durchgeschüttelt. Der Eindampfrückstand der Ätherlösung wurde gaschromatographisch untersucht. Unter diesen Oxydationsbedingungen wird nur wenig Bernsteinsäure gebildet. Ausb. an *Dicarbonensäuren* etwa 5–15%. Die folgenden Verhältnisse *Adipinsäure*/*Glutarsäure* wurden für authent. Verbindungen gefunden: für **3** (freie Säure) 12, **4**¹¹⁾ (freie Säure) 14 und **5**⁹⁾ (Diäthylester) 0.3.

[338/66]