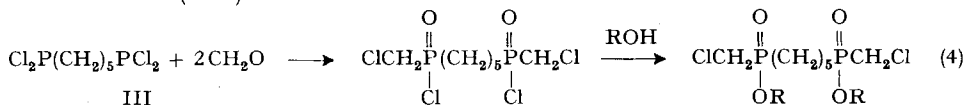
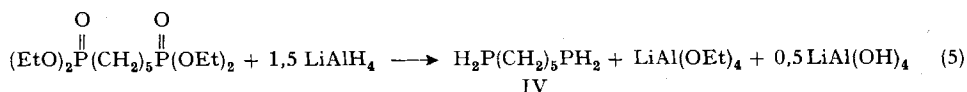


Da die Ausgangsmaterialien nach Gl. 1 bereits bekannt waren, wurde diese Reaktion zuerst untersucht. Beim Erhitzen von Di-O-äthyl-chlormethylphosphonat und Pentamethylen-bis-(di-O-äthylphosphonit) [6] im Verhältnis 2:1 auf 170° für 3 Std. werden 85,5% der theoretischen Menge C₂H₅Cl entwickelt und die Destillation des Rückstandes liefert den Ester VII als farbloses Öl in 87,8% Ausbeute.

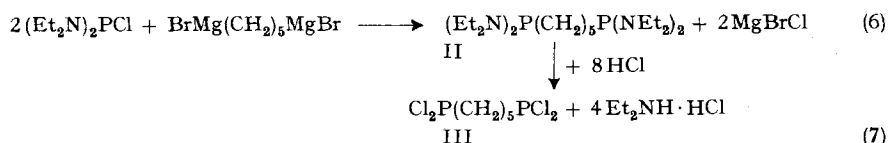
Die Herstellung von VII nach Gl. 2 erforderte Pentamethylen-bis-(O-äthyl-chlormethylphosphinat), das nach einer modifizierten *Michaelis-Arbusow*-Reaktion zugänglich sein sollte (Gl. 4):



Pentamethylen-bis-dichlorphosphin (III) war noch nicht in der Literatur beschrieben. Eine allgemeine Methode zur Herstellung von Alkyldichlorphosphinen besteht in der Umsetzung von primären Phosphinen mit Phosgen [7]. Pentamethyldiphosphin wurde nach einer von uns früher entwickelten Methode [8] durch Reduktion von Pentamethylen-bis-di-O-äthylphosphonat [9] mit LiAlH₄ hergestellt (Gl. 5).

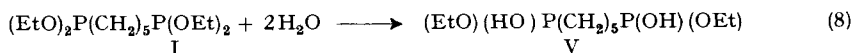


Behandlung des Diphosphins IV mit Phosgen gab einen unlöslichen Festkörper, und es konnte kein Bis-dichlorphosphin (III) isoliert werden. Offensichtlich reagieren die gebildeten PCl₂-Gruppen sofort mit den restlichen PH₂-Gruppen und geben polymere Verbindungen, die P-P-Bindungen enthalten [10]. Eine weitere Methode zur Herstellung von Dichlorphosphinen bedient sich der leichten Spaltung von P-N-Bindungen mit HCl [11]. Das benötigte Pentamethylen-bis-[(bis-diäthylamino)-(phosphin)] wurde in geringer Ausbeute nach der *Grignard*-Methode erhalten (Gl. 6). Da die Be-



handlung des Bis-aminophosphins II mit HCl das Bis-dichlorphosphin III ebenfalls in nur geringer Ausbeute gab, wurde diese Route zur Herstellung des Esters VII nach Gl. 2 nicht weiter verfolgt.

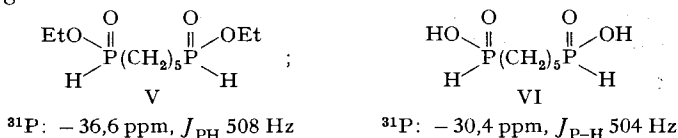
Die Herstellung von VII nach Gl. 3 schien durchführbar, da berichtet wurde, dass Hydrolyse von Pentamethylen-bis-di-O-äthylphosphonit (I) zum Halbester leicht



bewirkt werden kann [6] (Gl. 8). Bei genauer Einhaltung der Literaturangaben beobachteten wir jedoch, dass hierbei ein Gemisch von 80% Halbester V und 20% Pentamethylen-bis-(phosphoniger Säure) (VI) entsteht. Das bedeutet also, dass die Hydrolysegeschwindigkeit der beiden ersten Äthoxygruppen nicht sehr verschieden ist von der der beiden letzten Äthoxygruppen.

Das ^{31}P -NMR.-Spektrum beweist eindeutig, dass sowohl der Halbesther V wie auch

die Säure VI die $\text{>P}=\text{O}$ - und nicht die $\text{>P}-\text{OH}$ -Struktur besitzen. Da sich der Halbesther V auf diese Weise nicht rein herstellen liess, wurde die Reaktion nach Gl. 3 nicht weiter verfolgt.



Die physikalischen Daten der 1,5-diphosphor-substituierten Pentane sind in der Tabelle zusammengefasst.

Hydrolyse des Esters VII zur Säure VIII erreicht man durch 20-stdg. Rückflusskochen mit konz. HCl. Die Säure VIII lässt sich als hexabasische Säure titrieren und gibt ein Äquiv.-Gew. von 68,6, ber. 64,7. Das ^1H - und das ^{31}P -NMR.-Spektrum (s. exp. Teil) bestätigen die Struktur.

Physikalische Daten von 1,5-Di-phosphor-substituierten Pentanen

| Verbindung | Sdp. °C/ Torr | n_{D}^{20} | Aus- beute in % | ^{31}P -chem. Versch. H_3PO_4 als Ref. |
|--|-----------------------|---------------------|-----------------------|---|
| $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{OEt})_2$ (I) | 135–142/ 2 | 1,4596 | 30 | – 181,2 (Subst.) |
| $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{NET}_2)_2$ (II) | 80–93/2 | 1,4717 | 13,9 | – 88,1 (Subst.) |
| $\text{Cl}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}\text{Cl}_2$ (III) | 165–170/ 2 | | | – 193,8 (Subst.) |
| $\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PH}_2$ (IV) | 32–35/1 | | 73,0 | + 136,5 (Subst.) |
| $(\text{EtO})\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})$ (V) | Öl | | | $J_{\text{P-H}}$ 191 Hz – 36,6 (in H_2O) |
| $(\text{HO})\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$ (VI) | a) | | | $J_{\text{P-H}}$ 508 Hz – 30,4 (in H_2O) |
| $\text{Et}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{P}(\text{O}_2\text{Et})(\text{CH}_2)_5(\text{EtO}_2)\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{Et}_2$ (VII) | 220–230/ 10^{-3} | 1,4598 | 87,8 | $J_{\text{P-H}}$ 504 Hz |
| $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}_\alpha\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O}_2\text{H})(\text{CH}_2)_5(\text{HO}_2)\text{P}_\beta\text{CH}_2\text{P}_\alpha\text{O}_3\text{H}_2$ (VIII) b) | | | | P_α – 17,1 P_β – 48,9 $\alpha:\beta = 1:1$ |

a) Smp. 45–50°.

b) Weisses Festkörper.

Experimentelles²⁾ (mitbearbeitet von **R. Gredig**). – Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

²⁾ Die Mikroanalysen wurden von *A. Peisker-Ritter* und *R. Wolf, Brugg/AG*, durchgeführt. Die ^{31}P -NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen. Als Referenz diente 85-proz. H_3PO_4 . Die ^1H -NMR.-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Als Referenz diente Tetramethylsilan.

1. $(C_2H_5O)_2P(CH_2)_5P(OC_2H_5)_2$ (I): Aus 202 g (0,698 Mol) $BrMg(CH_2)_5MgBr$, 1400 ml Et_2O und 218,7 g (1,397 Mol) $(C_2H_5O)_2PCl$ nach [6]. Die fraktionierte Destillation gibt 66 g (30% d. Th.) I, farblose Flüssigkeit, Sdp. 135–142°/2 Torr, $n_D^{21} = 1,4596$ (Lit. [6]: Sdp. 154–163°/3 Torr, $n_D^{21} = 1,4568$). ^{31}P -chem. Versch. (in Subst.) – 181,2 ppm, $J_{POCH} 7,6$ Hz.

2. $[(C_2H_5)_2N]_2P(CH_2)_5P[N(C_2H_5)_2]_2$ (II): Zu 155,7 g (0,74 Mol) $[(C_2H_5)_2N]_2PCl$ in 1500 ml Et_2O tropft man langsam 103 g (0,37 Mol) $BrMg(CH_2)_5MgBr$. Nach 5 Std. Rückfluss filtriert man das ausgefallene $MgClBr$ ab und fraktioniert das Filtrat. Man erhält 22,6 g (13,9%) II, farblose Flüssigkeit, Sdp. 80–93°/2 Torr, $n_D^{20} = 1,4717$, und ziemlich viel Rückstand, der nicht destilliert werden konnte. II zeigt im 1H -NMR.-Spektrum Signale für: CH_3 bei 1,0 ppm ($J_{HH} 7$, $J_{PNCC} 0,5$ Hz, 24,4 H), $P(CH_2)_5P$ bei 1,2–1,61 ppm (m , 10H), und NCH_2 bei 2,90 ppm ($J_{HH} 7$, $J_{PNCH} 8,75$ Hz, 16 H). ^{31}P -chem. Versch. (in Subst.) – 88,1 ppm (Spur Verunreinigung bei – 119,2 und – 134,5 ppm). $C_{21}H_{50}N_4P_2$ (420,6) Ber. C 59,96 H 11,98 N 13,32% Gef. C 60,50 H 12,31 N 13,55%

3. $Cl_2P(CH_2)_5PCl_2$ (III): In eine Lösung von II in Petroläther wird trockenes HCl eingeleitet. Die Reaktion ist exotherm. Nach 3 Std. wird das ausgefallene $Et_2NH \cdot HCl$ abfiltriert und das Filtrat fraktioniert. Man erhält III als leicht gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 165–170°/2 Torr. ^{31}P -chem. Versch. (in Subst.) – 193,8 ppm (Verunreinigung bei – 148,8 ppm).

4. $H_2P(CH_2)_5PH_2$ (IV): Aus 50 g (0,145 Mol) $(C_2H_5O)_2(O)P(CH_2)_5P(O)(OC_2H_5)_2$ [9], 22,7 g (0,6 Mol) $LiAlH_4$ und 500 ml Et_2O nach Literaturangaben [8]. Destillation gibt 14,5 g (73%) IV, eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 32–35°/1 Torr. ^{31}P -chem. Versch. (in Subst.) + 136,5 ppm ($J_{P-H} 191,0$ Hz).

5. $(C_2H_5O)(H)P(CH_2)_5P(H)(OC_2H_5)$ (V) und $(HO)(H)P(CH_2)_5P(H)(OH)$ (VI): Nach [6] gibt man zu 19 g I 19 g H_2O und 3 Tropfen konz. Salzsäure. Beim Schütteln wird die Mischung warm und nach 2 Min. ist eine homogene Lösung vorhanden. Eindampfen zur Trockene im Hochvakuum gibt 15,4 g (98,5%) Öl, das nach dem ^{31}P -NMR.-Spektrum aus 80% V, ^{31}P -chem. Versch. (in H_2O) – 36,6 ppm ($J_{P-H} 508$, $J_{POCH} 7,5$ Hz), und 20% VI, ^{31}P -chem. Versch. (in H_2O) – 30,4 ppm ($J_{P-H} 504$ Hz), besteht.

6. $(HO)(H)P(CH_2)_5P(H)(OH)$ (VI): 4 g I werden 2 Std. mit 35 ml 5-proz. HCl unter Rückfluss gekocht, dann wird die Lösung abgedampft. Man erhält 2,4 g VI vom Smp. 45–50°. VI lässt sich als zweibasische Säure titrieren mit einem Sprung bei $pH = 6$ (2 Äquiv., gef. 106,8, ber. 100,5). ^{31}P -chem. Versch. (in H_2O) – 30,4 ppm ($J_{P-H} 504$ Hz).

7. $(C_2H_5O)_2PCH_2P(CH_2)_5PCH_2P(OC_2H_5)_2$ (VII): Eine Mischung aus 28,5 g (0,092 Mol) I und $34,1$ g (0,184 Mol) $ClCH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ wird in einem Ölbad 3 Std. auf 170° erhitzt. Dabei destillieren 10,1 g (85,5%) C_2H_5Cl ab. Nach dem Abdestillieren aller leicht flüchtigen Verbindungen (8,6 g, Sdp. 45–166°/1,5 Torr) erhält man als Rückstand 43,9 g (87,8%) VII als Öl, $n_D^{20} = 1,4598$, das unter geringer Zersetzung bei 220–230°/10⁻³ Torr destilliert.

8. $(HO)_2P_\alpha CH_2 P_\beta (CH_2)_5 P_\beta CH_2 P_\alpha (OH)_2$ (VIII): Eine Mischung von 5,56 g (0,01 Mol) VII und 40 ml konz. HCl wird 20 Std. zum Rückfluss erhitzt und dann abgedampft. Man erhält 3,88 g (100%) VIII als weissen Festkörper. Die Säure VIII lässt sich als hexabasische Säure titrieren, Äquiv.-Gew. gef. 68,6, ber. 64,7. ^{31}P -chem. Versch. (in H_2O): P_α – 17,1 ppm, P_β – 48,9 ppm, $\alpha:\beta = 1:1$ (Verunreinigung bei – 62,7 ppm). Das 1H -NMR.-Spektrum zeigt Signale für $P(CH_2)_5P$ bei 2,1 ppm (breit), PCH_2P bei 2,96 ppm (Dublette eines Dubletts, $J_{P_\alpha H} 20,5$, $J_{P_\beta H} 17,5$ Hz) und OH 5,51 ppm.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] 39. Mitt.: L. Maier, Helv. 52, 1337 (1969).
 [2] L. Maier, Helv. 52, 827 (1969).
 [3] L. Maier, Helv. 52, 858 (1969).
 [4] L. Maier, Chimia, 23, 323 (1969).

- [5] G. Schwarzenbach & J. Zurc, Mh. Chem. 81, 202 (1950).
 [6] M. Sander, Chem. Ber. 95, 473 (1962).
 [7] W. A. Henderson, S. A. Buckler, N. E. Day & M. Grayson, J. org. Chemistry 26, 4770 (1961).
 [8] L. Maier, Helv. 49, 842 (1966).
 [9] G. M. Kosolapoff, J. chem. Soc. 1955, 3092; K. Moedritzer & R. R. Irani, J. inorg. nucl. Chemistry 22, 297 (1961).
 [10] L. Maier, Fortschr. chem. Forschung 8, 1 (1967).
 [11] A. B. Burg & P. J. Slota, J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 (1958).

229. Organische Phosphorverbindungen 41

Synthese und Eigenschaften von Polyphosphinaten und Polyphosphinsäuren [1]¹⁾

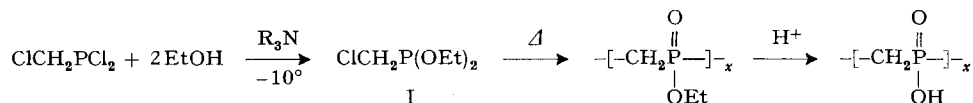
von Ludwig Maier

Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

(14. VIII. 70)

Summary. A process for the preparation of alkyl chloromethylphosphonites, $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Et, Bu}$), diethyl β -chloroethylphosphonite, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$, and their conversion to polyphosphinates with the back-bone structures $[-\text{CH}_2\text{PO}_2\text{R}-]_x$ and $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O}_2\text{R})-]_x$, respectively, by an *Arbusow* type reaction is described. Hydrolysis to the corresponding polyphosphinic acids is effected by refluxing the esters with conc. HCl for extended periods. The polyphosphinic acid with structure V is an excellent chelating agent for Ca ions.

In früheren Arbeiten zeigten wir, dass Polyphosphonsäuren des Typs $\text{HO}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ [2] und $\text{OP}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ [3] ausgezeichnete Eigenschaften als Komplexagentien für Ca- und Mg-Ionen besitzen [4]. Da zu erwarten war, dass eine Polyphosphinsäure mit der sich wiederholenden Struktureinheit $[-\text{CH}_2\text{PO}_2\text{H}-]_x$ noch bessere Eigenschaften als Komplexagens für Ca- und Mg-Ionen zeigen sollte, wurde die Synthese einer derartigen Säure nach folgendem Schema unternommen:



Das Ausgangsprodukt O,O'-Diäthyl-chlormethylphosphonit (I) war noch nicht beschrieben. Der Versuch, I durch Veresterung von $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ [1] [5] mit Äthanol in ätherischer Lösung in Gegenwart von Triäthylamin unter Normalbedingungen, d. h. bei Zimmertemperatur, herzustellen, misslang, trotzdem diese Methode bei der Herstellung von $\text{CCl}_3\text{P}(\text{OEt})_2$ [6] und $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ [7] erfolgreich gewesen war. Erst als wir die Veresterung von Chlormethyl-dichlorphosphin bei 0° bis -10° ausführten, konnten die Chlormethylphosphonite I und II in niedriger Ausbeute isoliert werden. Sie sind farblose Flüssigkeiten, die ausserordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind. So erfolgt bei Luftzutritt starke Erwärmung. Es ist deshalb verständlich, dass die *Michaelis-Arbusow*-Reaktion nur dann erfolgreich ist, wenn sie unter vollständigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wird.

¹⁾ Anmerkung der Redaktion: Zur verwendeten Nomenklatur vgl. [2] und [3], je Fussnote ¹⁾.