

- [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⁾

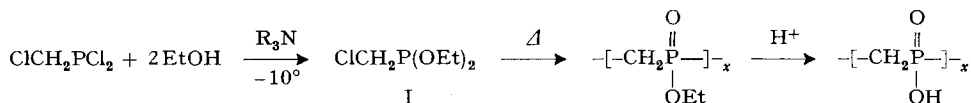
von Ludwig Maier

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.

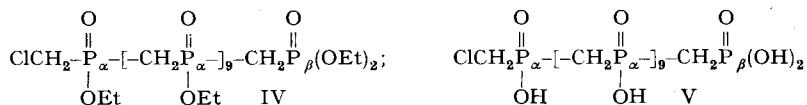
In früheren Arbeiten zeigten wir, dass Polyphosphonsäuren des Typs $\text{HO}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ [2] und $\text{OP}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ [3] ausgezeichnete Eigenschaften als Komplexagentien für Ca- und Mg-Ionen besitzen [4]. Da zu erwarten war, dass eine Polyphosphinsäure 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⁾.

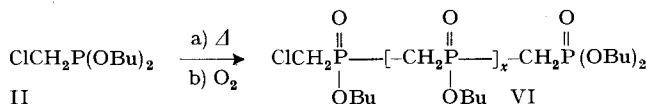
Beim Erhitzen des Chlormethylphosphonites I auf 170° spaltet sich Äthylchlorid ab und nach 7 Std. erhält man einen wachsartigen Rückstand, der nach dem Umfällen aus Äthanol-Äther in Gegenwart von Luft (um die Endgruppen zu oxydieren) einen Festkörper vom Smp. 70–90° gibt. Das Protonenresonanzspektrum zeigt unter Verwendung der ClCH₂P-Endgruppe als Standard an, dass der polymere Phosphinsäureester Struktur IV besitzt:



Das ³¹P-NMR.-Spektrum gibt Signale für P_α bei –37,7 ppm und für P_β bei –17,0 ppm im Verhältnis α:β ~ 10:1, und bestätigt somit die Struktur.

Hydrolyse des Polyphosphinsäureesters IV mit konz. HCl unter Rückfluss für 40 Std. gibt die Säure V als weissen Festkörper vom Smp. 295–320°. Sie lässt sich als dodecabasische Säure titrieren und gibt ein Äquiv.-Gew. von 80,8 (ber. 76,3). Das ¹H- und das ³¹P-NMR.-Spektrum stehen mit dem Strukturvorschlag in Übereinstimmung (³¹P-chem. Versch.: P_α – 29,1 ppm, P_β – 16,5 ppm, α:β ~ 10:1).

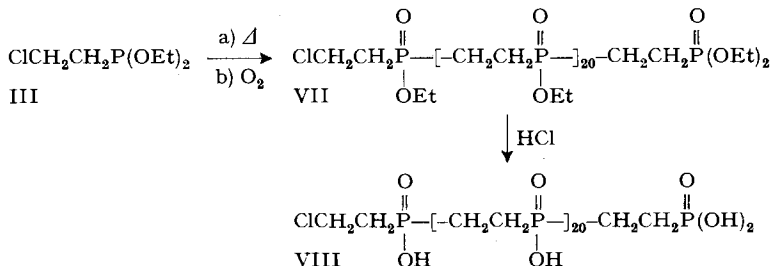
Die Kettenlänge des Polyphosphinsäureesters lässt sich zu einem gewissen Grad durch Variation der Erhitzungsdauer kontrollieren. So resultiert beim 4-std. Erhitzen von O,O'-Dibutylchlormethylphosphonit (II) auf 170° ein Polyphosphinat VI, mit x = 3 (Kettenlänge bestimmt aus dem ¹H-NMR.-Spektrum unter Verwendung der



ClCH₂P-Gruppe als Standard). Weiteres Erhitzen einer Probe für 2 Std. auf 170° gab den Polyester VI mit x = 4. Und schliesslich wurde bei weiterem Erhitzen einer Probe für 7 Std. auf 170° ein Polyphosphinat erhalten, das im ¹H-NMR.-Spektrum kein Signal für die ClCH₂P-Endgruppe zeigte. Der letztere Ester ist daher entweder cyclisch oder hochpolymer.

Erhitzen von O,O'-Dimethylchlormethylphosphonit scheint ebenfalls ein hochpolymeres Polyphosphinat zu geben [7].

Die *Michaelis-Arbusow*-Reaktion scheint allgemein zur Herstellung von Polyphosphinsäureestern anwendbar zu sein. So erhält man beim Erhitzen von O,O'-Diäthylchloräthylphosphonit (III) für 6 Std. auf 170° ein hochviskoses Polyphosphinat, das nach dem ¹H-NMR.-Spektrum Struktur VII besitzt. Die Hydrolyse mit konz. HCl liefert die entsprechende Säure VIII.



Wenn die Nucleophilie des Phosphors durch elektronegative Substituenten stark herabgesetzt wird, kann die *Arbusow*-Reaktion allerdings versagen. So geht *O,O'*-Diäthyl-trichlormethylphosphonit, $\text{CCl}_3\text{P}(\text{OEt})_2$, keine *Arbusow*-Umlagerung mehr ein [6].

Dissoziationskonstanten der Calciumkomplexe einiger polymerer phosphor-enthaltender Liganden beim pH 11, Ionenstärke 0,1 M, Temperatur 25°

Ligand			$-\log \beta_{\text{CaL}}$	Mol Phosphor gebunden pro Ca-Ion	Ref.
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{POPO}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n^{-2}$	Na^+	$n = 3$	6,80		[8]
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{PCH}_2\text{P}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n^{-2}$	Na^+	$n \sim 5$	7,21	3,9	[9]
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{PCH}_2\text{PCH}_2- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n^{-2}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$n \sim 5$	7,38	4,2	[9]
$\text{OP}[\text{CH}_2\text{PO}_3]_3^{-6}$			6,83		[9]
$\text{O}_2\text{P}[\text{CH}_2\text{PO}_3]_2^{-5}$			6,87		[9]

Stabilitätskonstante des Ca-Komplexes der Polyphosphinsäure V. Die Daten in der Tabelle zeigen, dass die Polyphosphinsäure V tatsächlich die besten Eigenschaften als «Sequestering»-Agens für Calcium-Ionen besitzt.

Experimentelles ²⁾ (mitbearbeitet von **R. Gredig**, **A. Hauser** und **A. Zoller**. – Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

1. $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ (I): Zu 79,4 g (0,525 Mol) $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ [2] [5] in 400 ml trockenem Äther gibt man langsam eine Mischung von 48,4 g (1,05 Mol) EtOH abs. und 106,2 g (1,05 Mol) Et_3N bei 0 bis -10° (Temperatur in der Reaktionsmischung). Anschliessend wird 1 Std. gerührt, das $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ abfiltriert und das Filtrat fraktioniert. Man erhält 24,7 g (27,6%) I als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $73-77^\circ/20$ Torr. I ist extrem empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. In Kontakt mit Luft wird es heiss und beginnt zu rauchen. – $^1\text{H-NMR}$.: a) CH_3 bei 1,35 ppm (*t*, J_{HH} 7, 6H); b) ClCH_2 bei 3,33 ppm (*d*, J_{PCH} 8 Hz); c) OCH_2 bei 3,9 ppm (*m*), $b+c = 6\text{H}$.

2. $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ (II): Aus 15,9 g (0,105 Mol) $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$, 80 ml Et_2O , 15 g (0,211 Mol) BuOH und 21,2 g (0,211 Mol) Et_3N wie in 1. Fraktionierte Destillation gibt 1,5 g (6,3%) II, farblose Flüssigkeit, Sdp. $85-90^\circ/5$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$. (in CDCl_3): a) C_3H_7 bei 0,72 bis 2,0 ppm (*m*, 14H); b) ClCH_2 bei 3,33 ppm (*d*, J_{PCH} 8,2 Hz, 1,94 H); c) OCH_2 bei 3,9 ppm (*m*, 4,1 H).

3. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ (III): Aus 10 g (0,0605 Mol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ [10], 100 ml Et_2O abs., 5,45 g (0,121 Mol) EtOH abs. und 12,2 g (0,121 Mol) Et_3N wie in 1. 9 g (80,5%) rohes III geben bei der Fraktionierung 4,7 g (42,2%) reines III, eine farblose, sauerstoffempfindliche Flüssigkeit, Sdp.

²⁾ Mikroanalysen wurden von *A. Manser*, ETH Zürich, durchgeführt. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen. Als Referenz diente 85-proz. H_3PO_4 . Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Als Referenz diente Tetramethylsilan.

49–51°/5 Torr. ^{31}P -chem. Versch. (in Subst.) –176,0 ppm; ^1H -NMR.: a) CH_3 bei 1,25 ppm (*t*, J_{HH} 7 Hz, 6H), b) CH_2P bei 2,1 ppm (2,2H), c) ClCH_2 und POCH_2 bei 3,86 ppm (*m*, 6,14H).

4. *Polyphosphinat IV*: 20 g I werden 7 Std. auf 170° erhitzt und EtCl laufend abdestilliert. Beim Abkühlen wird der Rückstand fest. Umfällen aus $\text{EtOH/Et}_2\text{O}$ bei –20° in Gegenwart von Luft (um die Endphosphonit-Gruppe zu oxydieren) gibt ein Öl, das beim Trocknen im Vakuum fest wird; Smp. 70–90°, 12,1 g (91,5%). Das ^1H -NMR.-Spektrum zeigt Struktur IV an: a) CH_3 bei 1,33 ppm (J_{HH} 7 Hz, 37H, ber. 36H); b) PCH_2P bei 2,17–3,58 ppm (*m*, 23H, ber. 20H); c) ClCH_2 bei 3,67 ppm (*d*, J_{PCH} 6,5 Hz, 2H, ber. 2H), und OCH_2 bei 4,2 ppm (breit, 24,5H, ber. 24H). ^{31}P -chem. Versch. (in CHCl_3): P_α –37,7 ppm; P_β –17,0 ppm; $\alpha:\beta \sim 10:1$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{82}\text{ClO}_{25}\text{P}_{11}$ (1247,2) Ber. C 33,71 H 6,62% Gef. C 32,15 H 6,54%

5. *Polyphosphinsäure V*: 10 g des Esters IV werden mit 20 ml konz. Salzsäure 40 Std. zum Rückfluss erhitzt. Die zuerst klare Lösung wird nach 2 Std. milchig. Anschliessend wird zur Trockene eingedampft und, um Spuren HCl zu entfernen, Isopropanol zugefügt und wieder eingedampft. Hierbei erhält man quantitativ die Säure V, Smp. 295–320°. V ist in Wasser unlöslich, das Natriumsalz löst sich jedoch auf. V wird als dodecabasische Säure (Äquiv.-Gew. gef. 80,8, ber. 76,3) titriert. ^1H -NMR. des Na-Salzes von $\text{ClCH}_2\text{P}_\alpha(\text{O}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{P}_\alpha(\text{O}_2\text{H})]_9\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_3\text{H}_2$: a) bei 1,7 ppm (Dublette eines Dubletts, $J_{\text{P}\beta\text{H}}$ 19,5, $J_{\text{P}\alpha\text{H}}$ 16 Hz, 2H, ber. 2H); b) bei 2,78 ppm (breites *t*, J_{PCH} 15,5 Hz, 17,7 H, ber. 18H); c) bei 4,11 ppm (*d*, J_{PCH} 6 Hz, 1,6H, ber. 2H). ^{31}P -chem. Versch. (des Na-Salzes in H_2O) P_α –29,1 ppm; P_β –16,5 ppm; $\alpha:\beta = \sim 10:1$.

6. *O-Butylpolyphosphinat mit verschiedenen Polymerisationsgraden (VI)*: Beim Erhitzen von 1,5 g II für 4 Std. auf 170° erhält man ein Polyphosphinat VI, mit $x = 3$, entsprechend der ^1H -NMR.-Analyse: C_3H_7 bei 0,7–2,0 ppm (*m*, 40,8H, ber. 42H); PCH_2P bei 2,93 ppm (breites *t*, J_{PCH} 17,5 Hz, 9,4H, ber. 8H); ClCH_2 bei 3,7 ppm (*d*, J_{PCH} 8,5 Hz, 2H, ber. 2H) und POCH_2 bei 4,13 ppm (*m*, 12,4H, ber. 12H).

Weiteres Erhitzen einer Probe für 2 Std. auf 170° gibt VI, mit $x = 4$. ^1H -NMR.-Analyse: C_3H_7 bei 0,72–2,0 ppm (*m*, 46,3H, ber. 49H); PCH_2P bei 2,95 ppm (breites *t*, J_{PCH} 18 Hz, 11,3H, ber. 10H); ClCH_2 bei 3,7 ppm (*d*, J_{PCH} 8,5 Hz, 2H, ber. 2H) und POCH_2 bei 4,13 ppm (breit, 13H, ber. 14H).

Weiteres Erhitzen einer Probe für 7 Std. auf 170° liefert ein weisses Produkt, das im ^1H -NMR.-Spektrum kein Signal für eine ClCH_2P -Gruppe zeigt.

7. *Polyphosphinat VII*: Erhitzen von 4,6 g III für 6 Std. auf 170° gibt Äthylchlorid und einen hochviskosen Rückstand, der nach der ^1H -NMR.-Analyse Struktur VII besitzt: a) CH_3 bei 1,35 ppm (drei versch. CH_3 -Gruppen, 68,7H, ber. 69H); b) $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ und CH_2P bei 2,1 ppm (*m*, 86H, ber. 86H); c) POCH_2 und CH_2Cl bei 4,1 ppm (breites *m*, 43H, ber. 48H).

8. *Polyphosphinsäure VIII*: Erhitzen von 7,5 g Ester VII mit konz. HCl unter Rückfluss für 40 Std. gibt nach dem Eindampfen eine quantitative Ausbeute an VIII, ein weisses Pulver, das sich ab 120° zersetzt. Es zeigt im ^1H -NMR.-Spektrum nur Signale für $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ bei 2,15 bis 2,9 ppm (breit) und für OH bei 5,3 ppm (*s*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 40. Mitt.: *L. Maier*, *Helv. 53*, 1940 (1970).
- [2] *L. Maier*, *Helv. 52*, 827 (1969).
- [3] *L. Maier*, *Helv. 52*, 858 (1969).
- [4] *L. Maier*, *Chimia 23*, 323 (1969).
- [5] *K. Moedritzer*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4381 (1961).
- [6] *R. E. Atkinson*, *J. I. G. Cadogan & J. Dyson*, *J. chem. Soc. (C)* **1967**, 2542.
- [7] *A. Y. Garner*, *U.S. Pat.* 3161607 (1954).
- [8] *R. R. Irani & C. F. Callis*, *J. phys. Chem.* **64**, 1398 (1960).
- [9] *C. F. Callis, A. F. Kerst & J. W. Lyons*, *Coordination Chemistry (Plenum Press)* **1969**, 223.
- [10] *L. Maier*, *Helv. 52*, 1337 (1969).