

230. Organische Phosphorverbindungen 42

Einige Reaktionen von
Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-O-alkylphosphinaten und
Tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinoxiden [1]¹⁾

von **Ludwig Maier**

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

(14. VIII. 70)

Summary. The metallation of alkyl bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinates (I) and tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphine oxides (II) proceeds quantitatively with Na, K, or NaH in inert organic solvents. Alkylation of these metallated derivatives is effected with alkyl halides. In addition to the mono-alkylated products, the di-alkylated and the non-alkylated products are formed also.

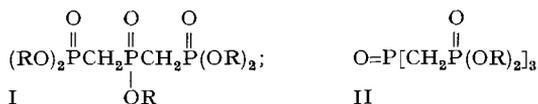
The ester groups of II can be replaced by aryl groups by reaction with *Grignard* reagents to produce the corresponding tetratertiary phosphine oxides.

Reduction of II with LiAlH_4 results in complete rupture of the molecule and produces only the cleavage products PH_3 and CH_3PH_2 . Chlorination of the ester groups of I and II does not lead to uniform products. Concomitant with the chlorination of the ester groups, a cleavage reaction has been observed which produces as the main product $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$.

The anhydride of the hexa-acid of II is readily obtained either by reaction of this acid with $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ or by reaction of II with $(\text{PhCO})_2\text{O}$. The titration behaviour and the high m. p. indicate an adamantane-like structure for the anhydride.

Halogenation of the bridging PCH_2P groups of I and II is achieved by reaction with aqueous alkaline hypochlorite at ambient temperature. This halogenation is accompanied by partial cleavage, and analytically pure samples could not be isolated.

Vor kurzem berichteten wir über eine einfache Methode zur Herstellung von Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-O-alkylphosphinaten (I) [2] und Tris-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-phosphinoxiden (II) [3], sowie der entsprechenden Säuren. Da diese

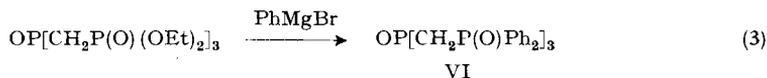


Säuren ausgezeichnete Eigenschaften als «Builders» und «Sequestering Agentien» zeigten, war es von Interesse, weitere Derivate dieser Säuren herzustellen.

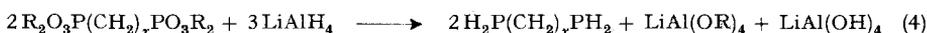
A) *Metallierung.* Über die Metallierung von Verbindungen, die eine P–C–P-Gruppierung enthalten, wurde zuerst von *Kosolapoff* berichtet [4]. In den letzten Jahren untersuchten mehrere Gruppen [5] [6] die Eigenschaften von Alkalimetallsalzen von Methylendiphosphonaten ausführlich. Hohe Ausbeuten (~90%) an metallierten Methylendiphosphonaten wurden erhalten, wenn Natrium, Kalium oder Natriumhydrid als Metallierungsagentien eingesetzt wurden, wogegen die Verwendung von Butyllithium in nur 70% Ausbeute zur Lithiumverbindung, $\text{LiCH}(\text{PO}_3\text{R}_2)_2$, führte.

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

Die Umsetzung von II mit Phenylmagnesiumbromid gab nach (3) Tris-(oxo-di-phenylphosphoranyl-methyl)-phosphinoxid in 24% Ausbeute. Das Produkt war identisch mit einer Probe, hergestellt aus $OP(CH_2Cl)_3$ und Ph_2POBu [3].

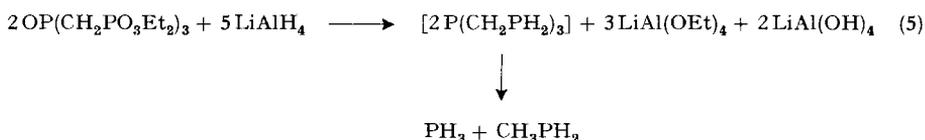


D) *Reduktion*. In einer früheren Untersuchung über die Reduktion von Alkylendi-phosphonaten mit $LiAlH_4$ beobachteten wir [13], dass die Ausbeute an diprimären Phosphinen um so geringer war, je kürzer die Kette zwischen den beiden Phosphor- atomen war. Offensichtlich werden die Produkte mit kurzer Brückenkette instabil. So

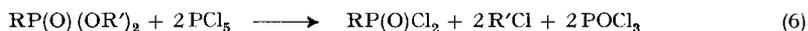


Ausbeuten: $x = 1$ (17%); $x = 2$ (52,7%); $x = 3$ (56,5%); $x = 4$ (89,2%); $x = 5$ (73%) [14]

beobachteten wir, dass sich $H_2PCH_2PH_2$ leicht in $[PH]_x$ und CH_3PH_2 zersetzt. Des- halb bestand wenig Aussicht, durch Reduktion von II mit $LiAlH_4$ das triprimäre Tetraphosphin, Tris-phosphinomethyl-phosphin, zu erhalten. Tatsächlich konnten bei einem Versuch nur die Zersetzungsprodukte PH_3 und CH_3PH_2 beobachtet werden.



E) *Chlorierung der Estergruppen*. Die Bildung von Phosphonsäuredichloriden durch Umsetzung von Phosphonaten mit PCl_5 oder $SOCl_2$ ist eine häufig benützte Methode und kann durch Gl.6 wiedergegeben werden:



Diese Methode versagte jedoch bei der Herstellung von Alkylen-bis-phosphon- säuredichloriden. Um diese Chloride zu erhalten musste man zuerst eine 1:1-Mischung aus Säure und Ester bis zur Homogenität erhitzen und dann erst mit PCl_5 chlorieren ([15] und darin zitierte Lit.). Ohne Säurezusatz konnte Äthylendiphosphonat mit PCl_5 nur bis zum Halbester chloriert werden [16].

Die Chlorierung von I und II und der entsprechenden Säuren ($R = H$) verlief noch komplizierter. So wurde bei der Behandlung der Hexasäure $OP(CH_2PO_3H)_3$ mit $SOCl_2$ unter Rückfluss ein teilweise kristallines chlorfreies Produkt erhalten. Offen- sichtlich wurde hierbei das Anhydrid gebildet (s. unten). PCl_5 reagierte mit der Hexa- säure bis $80^\circ C$ nicht.

Erhitzen einer 1:1-Mischung von Hexasäure (II, $R = H$) und Hexaester (II, $R = Et$) bis zur Homogenität und dann Behandlung mit PCl_5 löste eine exotherme Reak- tion aus unter sofortiger Bildung von HCl und $POCl_3$. Daneben wurde eine grosse Zahl anderer Produkte gebildet. Das 1H -NMR.-Spektrum zeigte die Anwesenheit von we- nig C_2H_5OP -Gruppen an. Die fraktionierte Destillation gab eine Fraktion vom Sdp. $45-50^\circ/0,1$ Torr, welche im 1H -NMR.-Spektrum ein scharfes Dublett bei 6,2 ppm ($J_{PCH} = 7,6$ Hz) zeigte und im ^{31}P -NMR.-Spektrum nur ein Signal bei $-34,8$ ppm

gab. Aus folgenden Gründen wurde dieser Verbindung die Struktur des Dichlor-methylphosphonsäuredichlorids, $\text{Cl}_2\text{HP}(\text{O})\text{Cl}_2$, zugewiesen: Bei dem Ersatz eines Wasserstoff- durch ein Chloratom wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum allgemein eine Verschiebung von 2 ppm nach niedrigerer Feldstärke beobachtet [«*Shoolery's Regel*»]. Genau das wird in der Reihe $\text{CH}_3\text{P-}$, $\text{ClCH}_2\text{P-}$, $\text{Cl}_2\text{CHP-}$ beobachtet (s. Tabelle 1). Ausserdem ist die Abschirmung des Phosphoratoms um so grösser, je mehr Chloratome das α -Kohlenstoffatom trägt. Auch das wird beobachtet (s. Tabelle 1). Und schliesslich gibt die Verbindung bei der Titration mit AgNO_3 ein Äquivalentgewicht von 111,5 (ber. für $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$: 100,4).

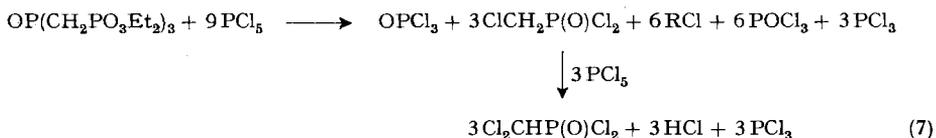
Tabelle 1. *Physikalische Eigenschaften von $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$*

	Sdp. °C/Torr	$^1\text{H-NMR}$. in ppm	J_{PCH} in Hz	$^{31}\text{P-chem.}$ Versch.
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	163	2,28	16,4	– 44,5
$\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	86–89/10	4,22	6,0	– 38,0
$\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$	45–50/0,1	6,2	7,6	– 34,8

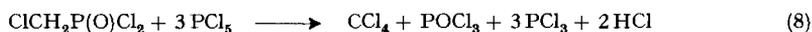
Der etwas zu hohe Wert wird durch kleine Verunreinigungen verursacht, die im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei – 32,7, – 31,0 und – 6,4 ppm erscheinen. Eine unabhängige Synthese von $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ nach *Kinnear-Perren* [17] bestätigte die Struktur endgültig. Diese Verbindung zeigte die gleichen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften wie das von uns bei der Chlorierung von II erhaltene Produkt. Die früher für $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ berichtete $^{31}\text{P-chemische}$ Verschiebung von – 10,3 ppm [18] ist falsch. Es konnte jetzt von uns gezeigt werden, dass diese Verschiebung der Säure, $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})(\text{OH})_2$, zugehört.

Bei der Destillation wurden noch zwei weitere Fraktionen vom Sdp. 100–130°/0,2 Torr und Sdp. 130–142°/0,1 Torr erhalten, die im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum mindestens 13 Signale im Bereich von – 28,2 bis – 43,8 ppm aufwiesen, was die Anwesenheit von zahlreichen Produkten anzeigt.

Die Hauptfraktion, die aus $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ bestand, stellte etwa 50% der gesamten isolierten Menge dar. Die Bildung dieses Produktes bedeutet, dass Chlorierung und Spaltung gleichzeitig in diesem System eintreten. Ausserdem werden nicht nur die P–OEt- und P–OH-Bindungen, sondern auch die Brücken- CH_2 -Gruppen partiell



chloriert. Wahrscheinlich verläuft die Chlorierung jedoch nicht so einfach wie in Gl. 7 wiedergegeben, denn es ist bekannt, dass die Chlorierung von $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit PCl_5 neben anderen Produkten Tetrachlorkohlenstoff nach Gl. 8 gibt [19]. Schliesslich sei



darauf hingewiesen, dass auch $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ durch PCl_5 gespalten wird [20] und neben anderen Produkten $\text{ClCH}_2\text{CCl}_3$ gibt [21].

Die Chlorierung des Pentaesters (I, R = Et) mit SOCl_2 scheint hauptsächlich zwei Äthoxygruppen zu entfernen (gef. 19,5% Cl; ber. für Dichlorid 21% Cl). Gleichzeitig scheint aber auch eine Spaltreaktion einzutreten. Behandlung von I mit PCl_5 gibt ein Produkt, das 33% Chlor enthält (ber. für das Trichlorid $\text{Cl}(\text{O})\text{P}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}(\text{OEt})]_2$, 29%). Das ^{31}P -NMR.-Spektrum des Hydrolysates zeigt Signale bei $-35,8$, $-25,8$, $-17,7$, $-8,83$ und $\pm 0,0$ ppm. Die Signale bei $-35,8$ ppm (P_α) und $-17,7$ ppm (P_β) werden der Trisäure $\text{HO}_2\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_2\text{H}(\text{OEt})]_2$ zugeordnet, die anderen Signale werden durch Spaltprodukte verursacht. Das Trinatriumsalz, $\text{NaO}_2\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_2\text{Na}(\text{OEt})]_2$, hergestellt aus I und 3 NaOH, zeigt Signale für P_α bei $-27,5$ ppm und P_β bei $-18,2$ ppm, während die reine freie Säure Signale für P_α bei $-34,4$ ppm und P_β bei $-17,8$ ppm zeigt.

F) *Anhydridisierung*. Intramolekulare Dehydratisierung von Nitrilo-tri-methylenphosphonsäure, $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$, mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gab das tricyclische Anhydrid [22]. Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch das Anhydrid der Hexasäure $\text{OP}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ erhalten. Das Produkt war jedoch schwierig zu reinigen



und es war nicht möglich, die letzten Spuren Essigsäureanhydrid zu entfernen. Das ^1H -NMR.-Spektrum in D_2O gibt ein komplexes Signal (8 Pike), das bei 3,41 ppm zentriert ist ($J_{\text{P}\alpha\text{H}}$ 14, $J_{\text{P}\beta\text{H}}$ 20 Hz); ausserdem zeigt es die Anwesenheit kleiner Mengen Essigsäure bei 2,56 ppm an.

Ein reineres Produkt wurde durch 20-stdg. Erhitzen des Hexaesters (II, R = Et) mit Benzoesäureanhydrid im Ölbad auf 180° in 83% Ausbeute erhalten. Das Produkt schmolz bis 260° nicht.

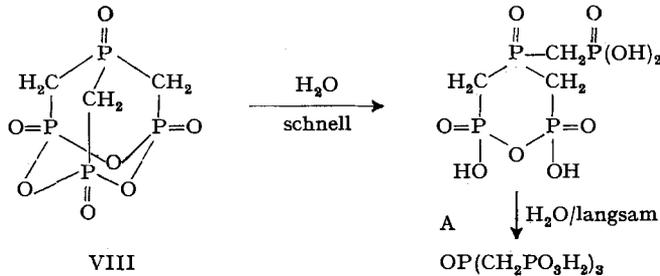
Die Titrationen zeigen, dass das Anhydrid im Wasser schrittweise zur Hexasäure hydrolysiert wird (s. Tabelle 2). Der hohe Schmelzpunkt wie auch die Titrationsergeb-

Tabelle 2. *Hydrolyse des Anhydrids* $\text{OP}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3$

Bedingungen	1. Sprung pH 4		2. Sprung pH 9	
	Äq.-Gew. gef.	ber. f. 3 Äq.	Äq.-Gew. gef.	ber. f. 3 Äq.
a) gelöst in H_2O und sofort titriert	101	92,6	344 ^{a)}	92,6
b) gelöst in H_2O und 1 Std. auf 80° erwärmt	97,8	92,6	120	92,6
c) gelöst in H_2O und 8 Std. auf 80° erwärmt	91,6	92,6	87,0	92,6

^{a)} Ber. für ein Äquivalent: 277,98.

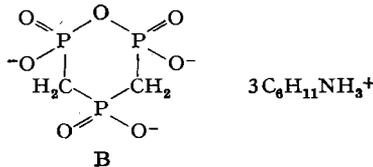
nisse machen eine Adamantan-ähnliche Struktur für das Anhydrid wahrscheinlich (VIII), das schnell zum monocyclischen Zwischenprodukt A hydrolysiert wird. Hydrolyse zur Hexasäure ist ein sehr viel langsamerer Prozess und kann durch Erhitzen des Anhydrids VIII in H_2O auf 80° für 8 Std. erreicht werden.



Das Anhydrid VIII gibt beim Rückflusskochen mit abs. Äthanol den Halbesther IX als hochviskose Masse, die beim Titrieren ein Äquivalentgewicht von 138,5 gibt (ber. 138,7).



Durch Behandeln des Tricyclohexylammonium-Salzes der Säure I (R = H) mit Dicyclohexyl-carbodiimid in Pyridin wurde die cyclische Säure B erhalten [23], die nach Umsetzung mit 2',3'-Isopropylidenadenosin Adenosin-5'-bis-(dihydroxyphosphonyl-methyl)-phosphinsäure gab [23].



G) *Halogenierung der Brückenmethylengruppen.* Die mono- und di-halogenierten Derivate der Methylendiphosphonate werden leicht entweder durch Halogenierung der Metallderivate oder durch direkte Halogenierung der Methylendiphosphonate mit wässriger Alkalihypohalogenit-Lösung bei Raumtemperatur erhalten [6] [8]. Die Halogenierung der Brückenmethylengruppen von I und II ist dagegen nicht so leicht zu bewirken. In keinem Fall konnte eine analytisch reine Probe erhalten werden. Die



Halogenierung war in allen von uns untersuchten Fällen von einer Spaltungsreaktion begleitet, die zur Bildung von $\text{EtOP}(\text{O})(\text{OH})_2$ und H_3PO_4 führte. Ein Vergleich der ^{31}P -chem. Versch. deutet jedoch darauf hin (s. Tabelle 3), dass auch die halogenierten Produkte gebildet werden.

Bei der Hydrolyse der halogenierten Ester scheint jedoch vollständige Spaltung einzutreten, da nun das ^{31}P -NMR.-Spektrum sehr viele Signale zeigte, die nicht zugeordnet werden konnten. So zeigten die Hydrolyseprodukte von $\text{EtO}_2\text{P}(\text{CBr}_2\text{PO}_3\text{Et}_2)_2$ für den in Isopropanol löslichen Teil Signale bei +9,1, ±0,0, -16,2, -17,2, -18,2 und -18,8 ppm, und für den in Isopropanol unlöslichen Teil Signale bei ±0,0, -11,3, -15,0, -17,5 und -20,5 ppm. In gleicher Weise gab auch die Hydrolyse von $\text{OP}(\text{CCl}_2\text{PO}_3\text{Et}_2)_3$ eine in Alkohol unlösliche Fraktion mit Signalen bei -34,5 und -15,1 ppm, und eine in Alkohol lösliche Fraktion mit Signalen bei -8,5 und +0,34 ppm.

Tabelle 3. ³¹P-Chemische Verschiebung von halogenierten Methylendiphosphonaten und halogenierten Derivaten von I und II

Ester	δ (ppm)	Säuren	δ (ppm)
CH ₂ (PO ₃ Et ₂) ₂	-19,0	CH ₂ (PO ₃ H ₂) ₂	-16,7
CH ₂ (PO ₃ Pr ₂ -iso) ₂	-17,5		
Cl ₂ C(PO ₃ Et ₂) ₂	-8,5	Cl ₂ C(PO ₃ H ₂) ₂	-7,9
Cl ₂ C(PO ₃ Pr ₂ -iso) ₂	-6,5		
Br ₂ C(PO ₃ Et ₂) ₂	-8,5		
Br ₂ C(PO ₃ Pr ₂ -iso) ₂	-6,5		
ClHC(PO ₃ Pr ₂ -iso) ₂	-11,5		
BrHC(PO ₃ Pr ₂ -iso) ₂	-12,0	BrHC(PO ₃ H ₂) ₂ ·PhNH ₂	-12,9
EtO ₂ P _α (CH ₂ P _β O ₃ Et ₂) ₂	P _α -37,3 P _β -20,0	HO ₂ P _α (CH ₂ P _β O ₃ H ₂) ₂	P _α -37,3 P _β -17,5
EtO ₂ P _α (CBr ₂ P _β O ₃ Et ₂) ₂ ^{a)}	P _α -15,2 P _β -9,7		
O=P _α (CH ₂ P _β O ₃ Et ₂) ₃	P _α -34,0 P _β -21,0	O=P _α (CH ₂ P _β O ₃ H ₂) ₃	P _α -40,7 P _β -16,0
O=P _α (CH _x Br _y P _β O ₃ Et ₂) ₃ ^{b)}	P _α -26,5 P _β -17,9		
O=P _α (CH _x Cl _y P _β O ₃ Et ₂) ₃ ^{c)}	P _α -26,5 P _β -18,9		

a) Verunreinigung bei ± 0,0 ppm (EtOPO₃H₂ oder H₃PO₄).

b) Verunreinigung bei ± 0,0 ppm (H₃PO₄) und -15,7 ppm (CHBr₂PO₃Et₂?).

c) Verunreinigung bei ± 0,0 ppm (H₃PO₄) und -7,5 ppm (CHCl₂PO₃Et₂?, Lit. [24]: -9,3 ppm).

Experimenteller Teil

(mitbearbeitet von A. Hauser und R. Gredig)

A. Metallierung. – Die ³¹P-NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz mit 85-proz. H₃PO₄ als externer Referenz aufgenommen. Die ¹H-NMR.-Spektren wurden bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als Referenz aufgenommen.

1. (EtO) (O) P[CHK P(O) (OEt)₂]₂ (Ia): Zu einer Suspension von 1,9 g (0,0482 g-Atom) Kalium in 80 ml Toluol gibt man 9,5 g (0,0241 Mol) EtO₂P(CH₂PO₃Et)₂. Unter Wasserstoffentwicklung setzt sofort eine exotherme Reaktion ein. Nach 1½ Std. bei 100° ist die theoretische Menge Wasserstoff entwickelt.

2. OP[CHNaP(O) (OEt)₂]₃ (IIa): Analog 1 aus 1,4 g (0,06 g-Atom) Na als Suspension in 50 ml Toluol und 10 g (0,02 Mol) OP(CH₂PO₃Et)₃. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man noch 1 Std. auf 100°. Es werden 700 ml (94% d. Th.) Wasserstoff entwickelt. Beim Abkühlen erhält man ein Gel. IIa wird in H₂O oder Alkohol unter Rückbildung von II und NaOH oder NaOR hydrolysiert bzw. alkoholysiert. – Das Kaliumderivat wird in gleicher Weise erhalten.

B. Alkylierung. – 3. (EtO) (O) P[CHP(O) (OEt)₂]₂ (III): Zum K-Salz Ia gibt man innerhalb

von 0,75 Std. 8 g (0,057 Mol) CH₃J in 10 ml Toluol, erhitzt die Mischung 2 Std. auf 60°, filtriert das ausgefallene KJ (8 g entspr. 100%) ab und destilliert vom Filtrat alles Flüchtige im Hochvakuum ab. Es hinterbleiben 6,0 g (58%) III als Öl. III zeigt im ¹H-NMR.-Spektrum Signale für: a) CH₃CH₂ bei 1,3 ppm (J_{HH} 7 Hz); b) CH·CH₃ bei 0,96 bis 3,2 ppm (sehr breit, a+b 23,2H, ber. 23H); c) POCH₂ bei 4,12 ppm (2 qu, J_{HH} 7, J_{POCH} 8, 10H, ber. 10H).

C₁₄H₃₃P₃O₈ (422,3) Ber. C 39,82 H 7,88 P 21,98% Gef. C 41,04 H 8,07 P 18,07%

4. OP[CH(CH₃)P(O) (OEt)₂]₃ (IV): Eine Mischung aus IIa und CH₃J erhitzt man im Bombenrohr 4 Std. auf 80° und dann 2 Std. auf 120°. Nach dem Abkühlen destilliert man das Toluol ab, nimmt den Rückstand in H₂O auf und extrahiert mit Benzol. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleiben 2 g (18,5%) IV als Öl. Es zeigt im ¹H-NMR.-Spektrum Signale für: a) CH₃CH₂ bei 1,3 ppm (t, J_{HH} 7 Hz); b) CH₃CH bei 0,83 bis 2,5 ppm (m, a+b 30H, ber. 30H); c) POCH₂ bei 4,16 ppm (qu, J_{HH} 7, J_{POCH} 8 Hz, 9,3H, ber. 12H).

Analog IV erhält man aus IIa und C₈H₁₇Br nach 3 Std. Rückfluss das Octylderivat V, OP_α[CH(C₈H₁₇)P_βO₃Et₂]₃, in 12,5% Ausbeute als Öl. Daneben erhält man noch Hexadecan, 0,1 g,

Smp. 46–51°. V zeigt im ^{31}P -NMR.-Spektrum Signale für P_α bei –39,7 ppm und für P_β bei –25,1 ppm. Ein kleines Signal bei –21,9 zeigt die Anwesenheit von wenig Ausgangsester II an.

C. Grignardierung. – 5. $\text{OP}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3$ (VI): Zu 32,7 g (0,18 Mol) PhMgBr in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) gibt man bei 60° 9,0 g (0,018 Mol) II in 250 ml THF. Nach 12 Std. Rückfluss wird mit 10 ml H_2O hydrolysiert, eingedampft und dann mit Aceton extrahiert. Dann dampft man das Aceton ab, löst den Rückstand in CHCl_3 , filtriert vom Unlöslichen (3 g Hexaester II) ab und dampft das Filtrat ein. Man erhält 3,0 g (24%) VI, Smp. 230–235° (Lit. [3]: Smp. 223–234°). Das ^1H -NMR.-Spektrum stimmt mit dem einer authentischen Probe überein [3].

E. Chlorierung der Estergruppen. – 6. *Chlorierung von II*: Eine Mischung aus je 0,03 Mol Hexaester II ($\text{R} = \text{Et}$) und Hexasäure II ($\text{R} = \text{H}$) wird auf 170° erhitzt bis eine Schmelze erhalten wird. Unter Rühren gibt man dann 75 g (0,36 Mol) PCl_5 langsam zu. Reaktion ist stark exotherm. HCl wird sofort entwickelt und das gebildete POCl_3 kommt zum Rückfluss. Nach 2 Std. Rückfluss werden bei Raumtemperatur nochmals 15 g PCl_5 zugegeben. Dann wird POCl_3 abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml C_6H_6 bei 80° versetzt. Der unlösliche Teil wird abfiltriert und das Filtrat auf 100 ml konzentriert. Beim Zufügen von Petroläther scheidet sich ein schwarzes Öl ab, das bei der Destillation 3 Fraktionen gibt: 1. Sdp. 45–50°/0,1 Torr, 4,5 g $\text{Cl}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$, Äquiv.-Gew. gef. 111,5 (durch Titration mit AgNO_3), ber. 100,4; 2. Sdp. 100–130°/0,2 Torr, (Äquiv.-Gew. gef. 113,5); 3. Sdp. 130–142°/0,1 Torr (Äquiv.-Gew. 123,0).

Fraktion 1 wurde spektroskopisch (s. allgem. Teil) und durch unabhängige Synthese eindeutig als $\text{CCl}_2\text{HP}(\text{O})\text{Cl}_2$ identifiziert.

Die Chlorierung von I wurde analog durchgeführt.

7. $\text{CCl}_2\text{HP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (VII): Aus 59,7 g (0,5 Mol) CHCl_3 , 34,3 g (0,25 Mol) PCl_3 und 66,7 g (0,5 Mol) AlCl_3 nach [17], aber nur 2,5 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann gibt man 500 ml CH_2Cl_2 zu und hydrolysiert mit 54 g H_2O bei –20°. Anschliessend zentrifugiert man den Niederschlag ab und fraktioniert die überstehende Lösung. Man erhält 7,8 g VII, Sdp. 81°/9 Torr (Lit. [17]: 79°/9 Torr). ^1H -NMR.: 6,2 ppm (*d*, J_{PCH} 7,6 Hz); ^{31}P -chem. Versch. –34,8 ppm.

CHCl_2OP (201,81) Ber. C 5,95 H 0,49 Cl 70,28% Gef. C 6,01 H 0,59 Cl 70,19%

Hydrolyse des Dichlorides VII mit H_2O gibt sofort die *Säure*, $\text{CCl}_2\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$; ^{31}P -chem. Versch. (in H_2O) –10,0 ppm; ^1H -NMR.: CCl_2H 6,41 ppm (J_{PCH} 1 Hz), OH 5,75 ppm (*s*).

F. Anhydridisierung. – 8. $\text{OP}_\alpha(\text{CH}_2\text{P}_\beta\text{O}_2)_3$ (VIII): Eine Mischung aus 6,6 g (0,02 Mol) II ($\text{R} = \text{H}$) und 12,3 g (0,12 Mol) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ wird 10 Std. unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. II löst sich nicht, wird aber beige. Es wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 6 g. ^1H -NMR. (in D_2O): komplexes Signal bei 3,41 ppm; ausserdem sind noch Spuren CH_3COOH bei 2,56 ppm zu sehen.

VIII erhält man auch aus 5 g II ($\text{R} = \text{Et}$) durch 20-stdg. Erhitzen mit 20 g $(\text{PhCO})_2\text{O}$ im Ölbad bei 180°. Destillation gibt 7,45 g (83%) PhCO_2Et , Sdp. 90–94°/10 Torr, und 8,3 g $(\text{PhCO})_2\text{O}$, Sdp. 110–126°/0,02 Torr. Als Rückstand verbleiben 2,3 g (83%) VIII, Smp. > 260°. Die Titrationsversuche (s. Tab. 2) zeigen an, dass das Anhydrid wahrscheinlich eine Adamantan-ähnliche Struktur besitzt und durch Hydrolyse nur langsam und schrittweise in die Säure II ($\text{R} = \text{H}$) übergeht.

Das Anhydrid löst sich in Dimethylsulfoxid, kann jedoch nicht darin umkristallisiert werden. Durch Konzentrieren oder Zusatz anderer Lösungsmittel wird immer nur ein Öl erhalten. Offensichtlich bildet das Anhydrid mit Dimethylsulfoxid ein Solvat.

9. $\text{OP}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OEt})\text{OH}]_3$ (IX): Eine Mischung von 0,5 g VIII und 20 ml EtOH abs. wird 5 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann wird der überschüssige Alkohol abdestilliert. Der hochviskose Rückstand ist, entsprechend der Titration, reines IX; Äquiv.-Gew. gef. 138,5 (Sprung bei pH 4,7), ber. 138,72.

Eine authentische Probe von IX wird folgendermassen hergestellt: Eine Mischung aus 4,5 g II ($\text{R} = \text{Et}$), 1,08 g NaOH und 15 ml H_2O wird 3 Std. zum Rückfluss erhitzt und dann eingedampft. Man erhält das kristalline Trinatriumsalz, $\text{OP}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{ONa})(\text{OEt})]_3$, aus dem man über einen sauren Ionenaustauscher die Säure IX als hochviskose, farblose Masse erhält. Sie zeigt im ^{31}P -NMR.-Spektrum Signale bei –36,5 ppm (P_α) und –16,4 ppm (P_β), $\text{P}_\alpha:\text{P}_\beta = 1:3$.

10. $\text{HO}(\text{O})\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OEt})\text{OH}]_2$ (X): Zu 6 g NaOH in 15 ml H_2O gibt man 20 g I und erhitzt zum Rückfluss. Da alles fest wird, wird soviel H_2O zugegeben bis alles gelöst ist, und dann noch 1 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann dampft man ab. Es verbleiben 20,3 g kristallines *Na-Salz*

$\text{NaO(O)P}_\alpha[\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OEt})\text{ONa}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ^{31}P -chem. Versch. (in H_2O): $-27,5$ ppm (P_α) und $-18,2$ ppm (P_β). ^1H -NMR.: CH_3 bei $1,7$ ppm (6,2H, ber. 6H); PCH_2P bei $2,67$ ppm ($J_{\text{P}\alpha\text{H}}$ 16,5 Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}}$ 19 Hz, 4,0H, ber. 4,0H); POCH_2 bei $4,37$ ppm (J_{POCH} 7 Hz, 4,06H, ber. 4H), und $2\text{H}_2\text{O}$ bei $6,2$ ppm (4,5H, ber. 4H).

Über einen sauren Ionenaustauscher erhält man aus dem Na-Salz die Säure *X* als viskoses, farbloses Öl. ^1H -NMR.: CH_3 bei $1,8$ ppm (*t*, 6H, ber. 6H); PCH_2P bei $3,18$ ppm ($J_{\text{P}\alpha\text{H}}$ 17,5 Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}}$ 20 Hz, 4H, ber. 4H); POCH_2 bei $4,6$ ppm (J_{POCH} 8,5 Hz, 4,25H, ber. 4,0H), und $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ bei $5,6$ ppm (*s*, 5,6H, ber. 3H). Die Säure liegt also wahrscheinlich als Monohydrat vor, Äquiv.-Gew. gef. 107,3; ber. 109,3 (als Monohydrat). ^{31}P -chem. Versch. $-34,4$ ppm (P_α) und $-17,85$ ppm (P_β); Verhältnis $\text{P}_\alpha : \text{P}_\beta = 1 : 2$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 41.Mitt.: *L. Maier*, *Helv.* 53, 1944 (1970).
- [2] *L. Maier*, *Helv.* 52, 827 (1969).
- [3] *L. Maier*, *Helv.* 52, 858 (1969).
- [4] *G. M. Kosolapoff*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1500 (1953).
- [5] *J. P. Baldeschwieler*, *F. A. Cotton*, *B. D. N. Rao* & *R. A. Schunn*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4454 (1962); *F. A. Cotton* & *R. A. Schunn*, *ibid.* 85, 2394 (1963).
- [6] *O. T. Quimby*, *J. D. Curry*, *D. A. Nicholson*, *J. B. Prentice* & *C. H. Roy*, *J. organometal. Chemistry* 13, 199 (1968).
- [7] *V. E. Bel'skii*, *T. A. Zyablikova*, *A. R. Panteleeva* & *I. M. Shermergorn*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 177, 340 (1967) [*Chem. Abstr.* 68, 95891g (1968)].
- [8] *The Procter & Gamble Co.*, *Brit. Pat.* 1026366 (1966).
- [9] *S. J. Fritsch* & *R. R. Ivani*, *U.S. Pat.* 3299123 (1967); *H. R. Hays* & *T. J. Logan*, *J. org. Chemistry*, 31, 3391 (1966).
- [10] *G. M. Kosolapoff*, «Organophosphorus Compounds», *John Wiley & Sons*, New York 1950; *K. Sasse*, in *Houben-Weyl*, Vol. XII/1 (1963).
- [11] *K. D. Berlin* & *R. V. Pagilogan*, *J. org. Chemistry*, 32, 129, 125 (1967).
- [12] *H. R. Hays*, *J. org. Chemistry*, 33, 4201 (1968).
- [13] *L. Maier*, *Helv.* 49, 842 (1966).
- [14] *L. Maier*, *Helv.* 53, 1940 (1970).
- [15] *L. Maier*, *Helv.* 48, 133 (1965).
- [16] *G. M. Kosolapoff* & *A. D. Brown*, *J. chem. Soc. (C)* 1967, 1789.
- [17] *A. M. Kinnear* & *E. A. Perren*, *J. chem. Soc.* 1952, 3437.
- [18] *K. Moedritzer*, *L. Maier* & *L. C. D. Groenweghe*, *J. chem. Engng. Data* 7, 307 (1962).
- [19] *A. W. Frank*, *Canad. J. Chemistry* 46, 3573 (1968).
- [20] *L. Maier*, *Helv.* 52, 1337 (1969).
- [21] *L. Maier*, unveröffentlicht.
- [22] *R. S. Mitchell* & *R. R. Ivani*, *Abstract of Papers*, 155. ACS Meeting 1968, p.M-99.
- [23] *D. B. Trowbridge* & *G. L. Kenyon*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 2181 (1970).
- [24] *V. Mark*, *C. H. Dungan*, *M. M. Crutchfield* & *J. R. van Wazer*, in «Topics in Phosphorus Chemistry», Vol. 5, S. 296.