

1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren

Von

František Kašpárek

Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität, Olmütz
(Olomouc, ČSSR)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Mai 1968)

Durch Oxydation von 1-Oxo-alkan-phosphinsäuren wurden Salze von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren gewonnen. Die Substanzen wurden analytisch, chromatographisch und röntgenographisch charakterisiert. Die Dissoziationskonstanten der freien 1-Hydroxy-äthyl-, -propyl- und -butyl-1,1-bis-phosphonsäuren wurden bestimmt.

Salts of 1-hydroxy-alkane 1,1-bis phosphonic acids have been prepared by oxidation of 1-oxo-alkane phosphinic acids. The compounds were characterized by analysis, X-ray diffraction, and chromatography. In addition, dissociation constants of the free 1-hydroxy ethyl-, propyl-, and butyl-1,1-bis phosphonic acids were determined.

Den 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren wurde bis jetzt in der Literatur nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. *Baeyer* und *Hofmann*¹ sowie später auch andere Autoren² haben die 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphonsäure durch Acetylierung der phosphorigen Säure (in Essigsäure) erhalten und eine Reihe von Salzen dieser Säure hergestellt. Durch Reaktion von PCl_3 mit Wasser—Carbonsäure-³ oder Tributylamin—Carbonsäure⁴-Gemischen wurden einige von der Essig-, Capron-, Caprin-, Palmitin-,

¹ *H. Baeyer* und *K. A. Hofmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1973 (1897).

² *Albright & Wilson (Mfg.) Ltd.*, Belg. Pat. 672 168 (1965); *Procter & Gamble Co.*, Holl. Anmeldg. 6 604 221 (1966).

³ *Henkel & Cie. G. m. b. H.*, Französ. Pat. 1 412 865.

⁴ *Procter & Gamble Co.*, Holl. Anmeldg. 6 604 176.

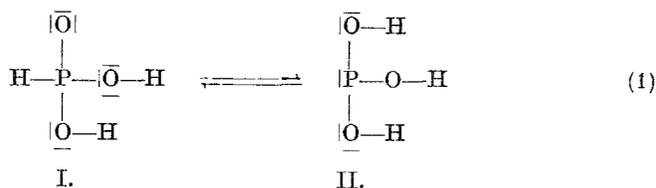
Stearin- und Benzoesäure abgeleitete Derivate gewonnen. Die 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphonsäure wurde auch durch die Reaktion von Phosphor(III)-oxid mit Essigsäure dargestellt⁵.

Wir haben 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren nicht nur durch die schon bekannte Acylierung der phosphorigen Säure, sondern auch durch die noch nicht beschriebene Oxydation von 1-Oxo-alkan-phosphinsäuren synthetisiert.

Ergebnisse und Diskussion

a) *Acylierung der phosphorigen Säure*

Bei der phosphorigen Säure kann die Acylierung entweder am Sauerstoffatom oder am Phosphor verlaufen, und zwar an einem freien Elektronenpaar des zu acylierenden Atoms. Daher wird kaum die Acylierung an einem Phosphoratom nur an einer der beiden tautomeren Formen von H_3PO_3 (Formel II) stattfinden.

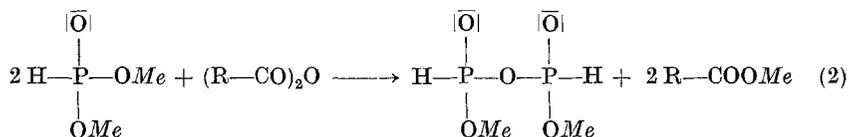


In wäßrigem Medium liegt die phosphorige Säure fast ausschließlich in der Form I vor, so daß wir die Acylierung in diesem Medium nicht durchführen können (außerdem könnte die Reaktion mit Wasser konkurrieren). Von den polaren Lösungsmitteln ist für die Acylierung das wasserfreie Carbonsäuremedium sehr gut geeignet. Von der Anwesenheit der tautomeren Form II können wir uns leicht überzeugen durch die Oxydationsreaktion mit Jod. Dieser Reaktion unterliegen nämlich nur tautomere Formen von Oxophosphorsäuren, die ein freies Elektronenpaar haben⁶. In Eisessig kann man mit Jod nur phosphorige Säure, nicht aber ihr Natrium- oder Kaliumsalz oxydieren. Deswegen verläuft auch die Reaktion von Carbonsäureanhydrid mit der phosphorigen Säure oder mit ihrem Salz unterschiedlich.

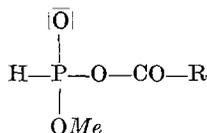
Das Kaliumphosphit bzw. Phosphitanion liegt in Eisessig in der tautomeren Form I vor (die nicht mit Jod reagiert). Deswegen reagiert auch das Carbonsäureanhydrid mit diesem Anion als ein Kondensationsmittel im Sinne der Gleichung

⁵ Procter & Gamble Co., Holl. Anmelddg. 6 604 219.

⁶ P. Nylen, Z. anorg. allgem. Chem. **230**, 385 (1937).



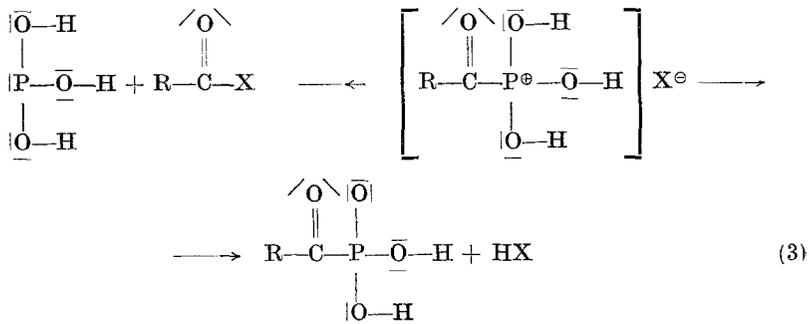
In den Reaktionsprodukten kann man nur Pyrophosphit identifizieren⁷. Analog zu einer zwischen Essigsäureanhydrid und Salzen der Phosphorsäure⁸ stattfindenden Kondensationsreaktion kann man hier als Reaktionszwischenprodukte O-acylierte Phosphite erwarten:



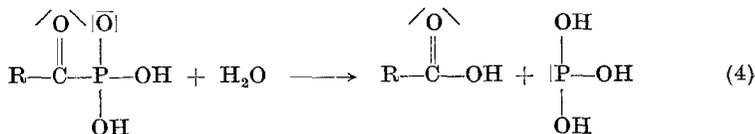
III.

Solche Verbindungen wurden aber nicht isoliert.

Die phosphorige Säure reagiert daher mit den Carbonsäurehalogeniden oder Anhydriden folgendermaßen:



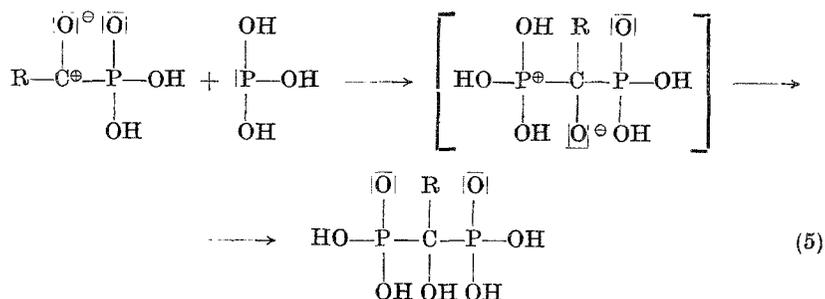
Diese Reaktion ist formal eine Analogie zu der bekannten *Michaelis—Arbuzov*-Reaktion. Weder freie acylphosphorige Säure noch ihre Ester erweisen sich als einigermaßen stabil. Im wäßrigen Medium kommt es leicht zur Hydrolyse.



⁷ B. Blaser und K. H. Worms, Z. anorg. allgem. Chem. **311**, 313 (1961).

⁸ I. Grunze, E. Thilo und H. Grunze, Chem. Ber. **93**, 2631 (1960); F. Kašpárek, Mh. Chem. **93**, 822 (1962); J. M. Verdier, Cl. Dorémieux-Morin und A. Boullé, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **259**, 3773 (1964).

Acyolphosphonsäuren können aber leicht mit einem weiteren Molekül phosphoriger Säure reagieren:

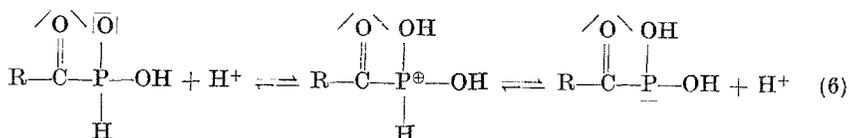


Bekannt ist eine ähnliche Reaktion der Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) mit phosphoriger (oder unterphosphoriger) Säure.

Bei der Acylierung einer phosphorigen Säure entstehen also als Endprodukte die 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren.

b) Oxydation von 1-Oxo-alkan-phosphinsäuren

Die 1-Oxo-alkan-phosphinsäuren, die erst kürzlich hergestellt wurden⁹, stellen eine niedrigere Oxydationsstufe von 1-Oxo-alkan-phosphonsäuren (Acyolphosphonsäuren) dar. Unter Benutzung von verschiedenen Oxydationsmitteln (J_2 , Br_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Hg^{2+} -Salzen) kann man sie in saurem Medium oxydieren. In diesem kommt es nämlich leicht zur Umlagerung in eine Form mit freiem Elektronenpaar, die sehr leicht einer Oxydation unterliegt:

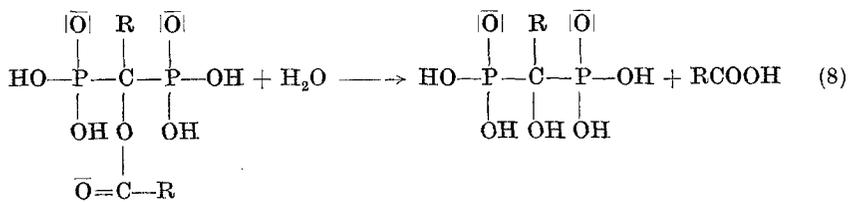
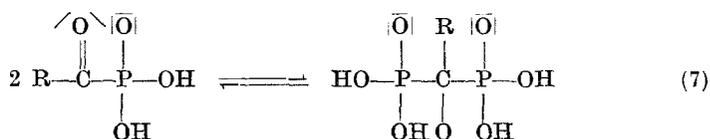


Die Kinetik der Oxydation wurde schon ausführlicher untersucht¹⁰.

Durch die Oxydation von 1-Oxo-alkan-phosphinsäuren kommt es also zur Bildung von Acyolphosphonsäuren; der Übergang zu 1-Hydroxy-alkan-1,1-bisphosphonsäuren kann durch anschließende Hydrolyse zu einer Carbonsäure (und H_3PO_3) sowie durch weitere Addition von H_3PO_3 zu einer Acyolphosphonsäure, wie schon oben beschrieben wurde, vor sich gehen, oder im Wege einer Dimerisation einer 1-Oxo-alkan-phosphonsäure verlaufen:

⁹ F. Kašpárek, Mh. Chem. **94**, 809 (1963).

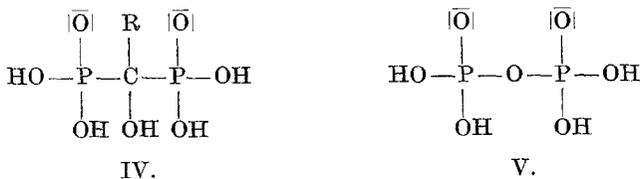
¹⁰ F. Kašpárek, Acta Univ. Palackianae Olomucensis, im Druck.



Eine solche Dimerisation wurde schon bei den Acylphosphonsäureestern beschrieben¹¹. Mit Sicherheit kann man nicht sagen, auf welche Weise die Kondensation von Acylphosphonsäuren vor sich geht.

Unter Benutzung von beiden obenerwähnten Methoden wurden die 1-Hydroxy-äthyl-, -propyl- und -butyl-1,1-bis-phosphonsäuren hergestellt.

Die 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren stellen — was ihre Struktur betrifft — Pyrophosphorsäuren dar, bei denen aber die PO(OH)₂-Gruppen mit einem Sauerstoffatom verbunden sind:



Deswegen stehen auch die chemischen Eigenschaften dieser Substanzen einander sehr nahe.

Die 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphorsäuren sind vierbasige Säuren. Wir konnten Salze nur mit vier substituierten Wasserstoffatomen ge-

Tabelle 1. pK-Werte von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
H ₄ P ₂ O ₇	0,82	1,81	6,13	8,93
H ₄ P ₂ O ₆ CH ₃ COH	1,35 ± 0,08	2,87 ± 0,01	7,03 ± 0,01	11,3
H ₄ P ₂ O ₆ C ₂ H ₅ COH	1,50 ± 0,07	3,09 ± 0,04	7,10 ± 0,03	12,0
H ₄ P ₂ O ₆ C ₃ H ₇ COH	1,58 ± 0,06	3,17 ± 0,04	7,40 ± 0,02	12

¹¹ L. A. R. Hall und C. W. Stephens, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2565 (1956).

winnen. (Das unter¹ beschriebene Pentanatriumsalz konnten wir nicht reproduzieren.) Die Acidität einer alkoholischen OH-Gruppe wird offensichtlich sehr klein sein.

Mit Hilfe einer potentiometrischen Methode wurden Dissoziationskonstanten der freien Säuren bestimmt. Zum Vergleich führen wir auch die pK -Werte von Pyrophosphorsäure¹² an.

Auch das chromatographische Verhalten der Anionen dieser Säuren ist dem der Pyrophosphorsäure sehr ähnlich. Die R_f -Werte sind folgende:

Tabelle 2. R_f -Werte von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren

Säure	Lösungsmittel	
	sauer	ammonikal.
$H_4P_2O_7$	0,41	0,27
$H_4P_2O_6CH_3COH$	0,46	0,20
$H_4P_2O_6C_2H_5COH$	0,56	0,22
$H_4P_2O_6C_3H_7COH$	0,70	0,28

Tabelle 3. Analysen von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonaten (Analysemethoden vgl. ⁹)

$Li_2C_2H_6O_7P_2 \cdot 2 H_2O$	Ber. P 24,40, H ₂ O 14,19. Gef. P 24,16, H ₂ O 14,06
$Li_4C_2H_4O_7P_2 \cdot H_2O$	Ber. P 25,00, H ₂ O 7,27. Gef. P 24,82, H ₂ O 7,09
$Na_2C_2H_6O_7P_2 \cdot 2 H_2O$	Ber. P 21,64, H ₂ O 12,60. Gef. P 21,32, H ₂ O 11,55
$Na_4C_2H_4O_7P_2 \cdot 5 H_2O$	Ber. P 16,13, H ₂ O 23,46. Gef. P 15,97, H ₂ O 23,50
$K_2C_2H_6O_7P_2 \cdot H_2O$	Ber. C 8,00, H 2,69, P 20,63, K 26,05, H ₂ O 6,00 Gef. C 8,44, H 2,73, P 20,80, K 25,86, H ₂ O 5,25
$Ba_2C_2H_4O_7P_2 \cdot 4 H_2O$	Ber. C 4,39, H 2,20, P 11,29, Ba 50,06, H ₂ O 13,13 Gef. C 4,65, H 2,84, P 11,36, Ba 50,10, H ₂ O 13,48
$Ag_3C_2H_5O_7P_2$	Ber. P 11,76, Ag 61,45. Gef. P 11,85, Ag 60,95
$K_2C_3H_8O_7P_2 \cdot H_2O$	Ber. C 11,47, H 3,21, P 19,71, K 24,88, H ₂ O 5,73 Gef. C 11,85, H 3,27, P 19,18, K 24,80, H ₂ O 5,16
$Ba_2C_3H_6O_7P_2 \cdot 4 H_2O$	Ber. P 11,27, Ba 49,95, H ₂ O 13,10 Gef. P 11,40, Ba 49,03, H ₂ O 13,02
$Ag_3C_3H_7O_7P_2$	Ber. P 11,46, Ag 59,89. Gef. P 11,40, Ag 58,88
$K_2C_4H_{10}O_7P_2 \cdot H_2O$	Ber. C 14,63, H 3,68, P 18,87, K 23,82, H ₂ O 5,49 Gef. C 14,41, H 3,38, P 19,18, K 24,02, H ₂ O 5,19
$Ba_2C_4H_8O_7P_2 \cdot 4 H_2O$	Ber. P 10,74, Ba 47,62, H ₂ O 12,49 Gef. P 10,70, Ba 46,81, H ₂ O 12,06

¹² R. Hofstetter und A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4461 (1959).

Mit zunehmender Länge der aliphatischen Kette nehmen auch die R_f -Werte zu, wie auch die Löslichkeit der Alkalisalze in Alkoholen zunimmt.

Von den untersuchten Säuren wurden mehrere Salze hergestellt. Die Alkalisalze sind meistens gut löslich (manche sogar zerfließlich), die

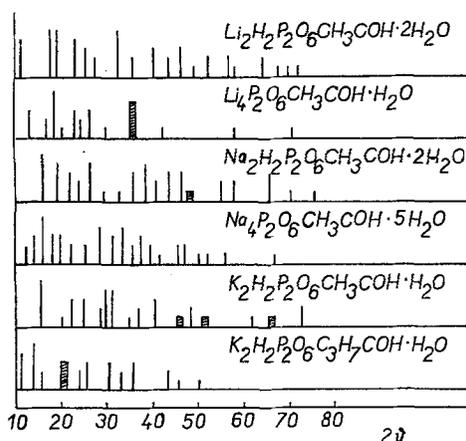


Abb. 1. Strichdiagramme der Debye—Scherrer-Aufnahmen (Cu-K α -Strahlung)

Erdalkalimetallsalze sowie Schwermetallsalze sind unlöslich und man kann sie leicht durch Fällung gewinnen. Die Analysenwerte sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Die Debyeogramme kristalliner Salzen sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Experimenteller Teil

Herstellung von 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphonsäure (Kaliumsalz).

a) Acylierung der phosphorigen Säure

Man fügt zu 8 g (0,1 Mol) kristall. H_3PO_3 in 100 ml siedendem Eisessig in Portionen 21 ml (0,2 Mol) Ac_2O hinzu. Nach 2stdg. Kochen wird das Gemisch abgekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle der 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphonsäure aus Eisessig umkristallisiert. Durch Neutralisation einer wäßrigen Lösung der Säure mit KOH (gegen Methylorange) sowie durch Ausfällen mit Methanol gewinnt man das Kaliumsalz; Ausb. $\sim 40\%$.

b) Oxydation von Acylphosphinsäure

1,47 g (0,01 Mol) $K(HPO_2COCH_3)$ löst man in 50 ml Wasser und gibt eine wäßrige Lösung von 6,37 g (0,02 Mol) $Hg(CH_3COO)_2$ zu und erwärmt 2 Stdn. auf $60^\circ C$; dabei wird ein weißer Niederschlag, $Hg_2(CH_3COO)_2$, ausgeschieden. Darauf wird ein starker Strom von H_2S eingeleitet, das HgS abfiltriert, und die Lösung am Wasserbad bis zur Trockne abgedampft. Der Abdampfrück-

stand wird in 10 ml Wasser gelöst und mit Methanol ausgefällt; Ausb. fast quantitativ.

Die übrigen Salze wurden durch Neutralisation der freien Säure (die aus dem Kaliumsalz mit Hilfe von Dowex 50 W in H⁺-Form gewonnen wurde) oder durch Fällung der Kaliumsalzlösung mit AgNO₃ (Silbersalz) bzw. durch Fällung von stark ammoniakal. Kaliumsalzlösung durch BaCl₂ gewonnen.

Sämtliche benutzte Chemikalien waren analysenrein (VEB Lachema), Acylphosphinsäuresalze wurden nach⁹ hergestellt.

Die pH-Messungen wurden mit einem PHK-1-Meter (Mikrotechna Prag) unter Benutzung einer Glas- und Kalomelektrode durchgeführt.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach *Debye—Scherrer* mit Cu-K α -Strahlung (Ni-gefiltert, 30 kV, 20 mA) durchgeführt. Kameradurchmesser 57,28 mm. Intensitäten in Stufen 1—5 visuell geschätzt.

Bei der Chromatographie wurde die übliche in der Literatur beschriebene Methode benützt¹³.

¹³ *H. Grunze* und *E. Thilo*, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.