

## 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinsäuren

Von

**František Kašpárek**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. April 1969)

Im Wege der Acylierung von Kaliumhypophosphit mit Carbonsäureanhydriden ist es möglich, 1-Oxoalkan-phosphinate zu gewinnen. Bei erhöhter Temperatur kommt es im alkalischen Medium zur weiteren Umsetzung dieser Substanzen zu den entsprechenden 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten. Es wurden einige Salze der 1-Hydroxy-äthyl-, -propyl- und -butyl-1,1-bis-phosphinsäuren isoliert. Die Substanzen wurden analytisch, chromatographisch, röntgenographisch und IR-spektroskopisch charakterisiert. Durch Oxidation von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten können 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonate hergestellt werden.

### *1-Hydroxyalkane-1,1-bisphosphinic Acids*

1-Oxoalkanephosphinates can be prepared by acylation of potassium hypophosphite with carboxylic acid anhydrides. At elevated temperatures and in alkaline solution a second reaction step takes place leading to 1-hydroxyalkane-1,1-bisphosphinates. Various salts of the 1-hydroxy-ethyl-, -propyl- and -butyl-1,1-bisphosphinic acids were isolated and characterized by elemental analysis, X-ray diffraction and IR spectra. Oxidation of the phosphinates gives the phosphonates.

Während die 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren schon von einer ganzen Autorenreihe<sup>1, 2</sup> untersucht worden sind, wurde ihr Phosphin-

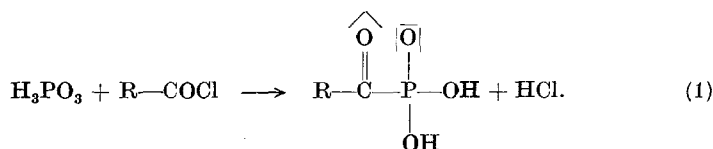
<sup>1</sup> *H. Baeyer* und *K. A. Hofmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1973 (1897); *Albright & Wilson (Mfg.) Ltd.*, Belg. Pat. 672 168 (1965); *Procter & Gamble Co.*, Holl. Anmeldung 6 604 176 (1966), 6 604 219, 6 604 221, 6 606 548 (1967); *Henkel & Cie. G.m.b.H.*, Französ. Pat. 1 412 865; *M. I. Kabatschnik, R. P. Lastowski, T. Ya. Medwed, W. W. Medyntzew, I. D. Kolpakowa* und *N. M. Dyatlowa*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **177**, 582 (1967).

<sup>2</sup> *F. Kašpárek*, Mh. Chem. **99**, 2016 (1968).

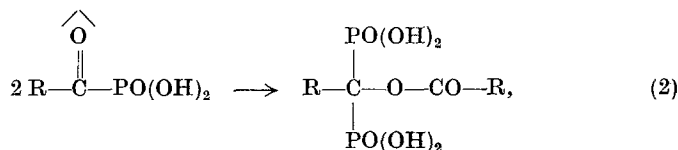
analoges bis jetzt noch nicht beschrieben. Von allen bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden der 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren kann zu analoger Herstellung von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten nur die Acylierung der unterphosphorigen Säure verwendet werden.

### Ergebnisse und Diskussion

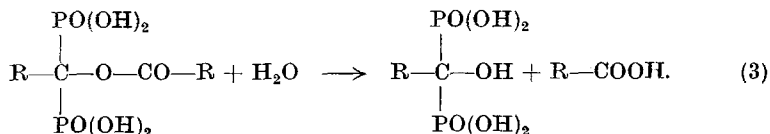
Bei der phosphorigen Säure hat der Acylierungsvorgang folgenden Verlauf:



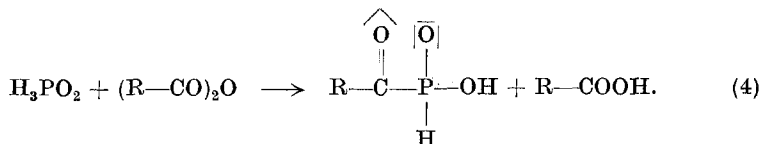
Die sich bildende 1-Oxo-alkan-phosphonsäure läßt sich aber weiter in eine O-acylierte 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäure überführen



durch deren Hydrolyse dann direkt eine nicht mehr O-acylierte 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäure gebildet wird wie folgt:



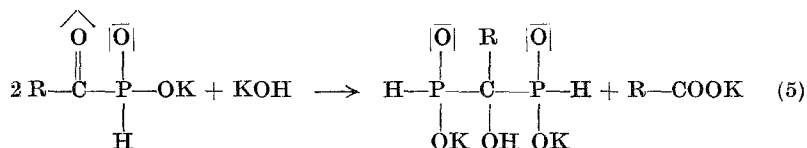
Bei der unterphosphorigen Säure nimmt die Acylierung einen ähnlichen Verlauf:



Zum Unterschied von 1-Oxo-alkan-phosphinaten werden aber 1-Oxo-alkan-phosphinate nicht weiter umgesetzt<sup>3</sup>. 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinate werden beim Acylierungsvorgang — wie auch Chromatographie gezeigt hat — bloß in Spurenmengen gebildet. Im alkalischen Medium aber sind 1-Oxo-alkan-phosphinate nicht stabil. Beim Kochen

<sup>3</sup> F. Kašpárek, Mh. Chem. **94**, 809 (1963); Z. anorg. allgem. Chem. **362**, 205 (1968).

mit wäßrigen Alkalihydroxiden kommt es zur Umwandlung in 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinate wie folgt:

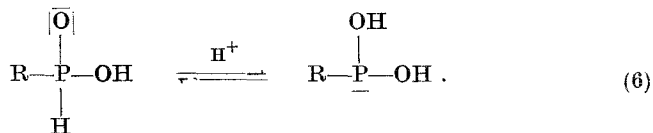


Die Ausbeuten sind dabei praktisch quantitativ. An Hand der angeführten Methode wurden einige Salze der 1-Hydroxyäthyl-, -propyl- und -butyl-1,1-bis-phosphinsäure hergestellt.

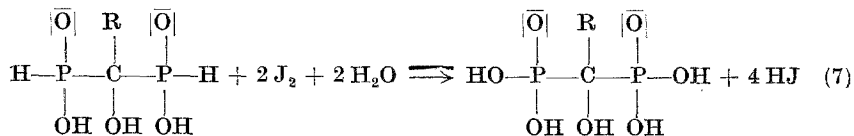
Die Struktur der erwähnten 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinate kann einerseits aus ihren chemischen Eigenschaften, andererseits auf Grund der IR-Spektren abgeleitet werden.

Die Gegenwart von einer P—C-Bindung folgt aus der außerordentlichen Stabilität der neuen Substanzen gegenüber alkalischer Hydrolyse. Zum Unterschied vom Verhalten von Verbindungen, die P—O—C-Bindungen besitzen, läßt sich die P—C-Bindung im alkalischen Medium nicht aufspalten. Zu ihrer Spaltung (Oxydation) kommt es erst unter Einwirkung von gepulvertem  $\text{KMnO}_4$  in konz. Salpetersäure.

Die Phosphoroxosäuren mit P—H-Bindung geben eine tautomere Umlagerung im sauren Gebiet<sup>4</sup>:



Das nichtgebundene Elektronenpaar am Phosphoratom ist die Ursache der Reduktionseigenschaften der vorliegenden Substanzen. Im sauren Gebiet ist es also möglich, 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinsäuren mit starken Oxydationsmitteln ( $\text{J}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) zu den entsprechenden 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren im Sinne der Gleichung



zu oxydieren.

Daß die Oxydation der 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinate zu den nach<sup>2</sup> bereiteten 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonaten führt, was auf analytische, chromatographische und röntgenographische Weise gesichert

<sup>4</sup> P. Nylén, Z. anorg. allgem. Chem. **230**, 385 (1937).

Tabelle 1. Infrarotspektren von Kalium-1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten

$K_2(H_2P_2O_4CH_3COH)$	$K_2(H_2P_2O_4C_2H_5COH)$	$K_2(H_2P_2O_4C_3H_7COH)$	Zuordnung
495 s	475 m	500 s	$\delta_s PO_2$
580 s	590 s		$\delta_{as} PO_2$
		745 ssch	$\nu_s PCP$
	785 s		
810			$\nu_{as} PCP$
	872 m		
900 ssch	908 ssch	935 ssch	$\rho CH_3$
967 m	982 m	990 s	
1045 st	1040 m	1050 m	$\nu_s PO_2$
1060 st	1085 st	1095 st	
1120 m			
1140 m	1145 m	1130 m	$\nu_{as} PO_2$
1205 sst	1195 sst	1205 sst	
1390 m	1380 s	1420 s	$\delta CH_2$
1465 ssch	1460 ssch	1470 ssch	$\delta_{as} CH_3$
1650 s	1640 ssch	1655 s	$\delta OH \dots O$
2300 m	2290 m	2320 m	$\nu PH$
2955 s	2950 s	2950 s	$\nu_s CH_2$
2990 s	2985 s	2975 s	$\nu_{as} CH_2$

Tabelle 2. Analysen von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinaten (Analysenmethoden vgl.<sup>3)</sup>)

$Li_2C_2H_6O_5P_2 \cdot H_2O$	ber. P 30,38, $H_2O$ 8,83 gef. P 30,34, $H_2O$ 7,10
$Na_2C_2H_6O_5P_2 \cdot 2 H_2O$	ber. P 24,39, $H_2O$ 14,18 gef. P 24,12, $H_2O$ 14,45
$K_2C_2H_6O_5P_2$	ber. C 9,60, H 2,42, P 24,76, K 31,25 gef. C 9,57, H 2,95, P 24,40, K 31,17
$BaC_2H_6O_5P_2 \cdot 4 H_2O$	ber. P 16,24, Ba 36,01, $H_2O$ 18,89 gef. P 16,45, Ba 36,06, $H_2O$ 18,90
$Li_2C_3H_8O_5P_2 \cdot H_2O$	ber. P 28,42, $H_2O$ 8,27 gef. P 28,50, $H_2O$ 7,62
$Na_2C_3H_8O_5P_2 \cdot 2 H_2O$	ber. P 22,58, $H_2O$ 13,44 gef. P 22,07, $H_2O$ 12,68
$K_2C_3H_8O_5P_2$	ber. C 13,64, H 3,05, P 23,44, K 29,60 gef. C 13,31, H 3,46, P 23,35, K 29,40
$BaC_3H_8O_5P_2 \cdot 4 H_2O$	ber. P 15,67, Ba 34,73, $H_2O$ 18,22 gef. P 15,40, Ba 34,61, $H_2O$ 18,70
$K_2C_4H_{10}O_5P_2 \cdot H_2O$	ber. C 16,22, H 4,08, P 20,91, K 26,39, $H_2O$ 6,08 gef. C 15,62, H 4,19, P 20,87, K 26,18, $H_2O$ 5,43
$BaC_4H_{10}O_5P_2 \cdot 4 H_2O$	ber. P 15,13, Ba 33,54, $H_2O$ 17,60 gef. P 14,67, Ba 33,45, $H_2O$ 17,77

wurde, ist ein chemisches Kriterium für die angenommene Struktur der 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinate.

Die IR-Spektren dieser Substanzen sind recht kompliziert. Trotzdem ist es im allgemeinen möglich, darin ganz verlässlich die Valenzschwingungen von  $\nu$  P—C—P ( $790\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu$  P—H ( $2300\text{ cm}^{-1}$ ) zuzuordnen; weitere Absorptionsfrequenzen und deren Zuordnungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

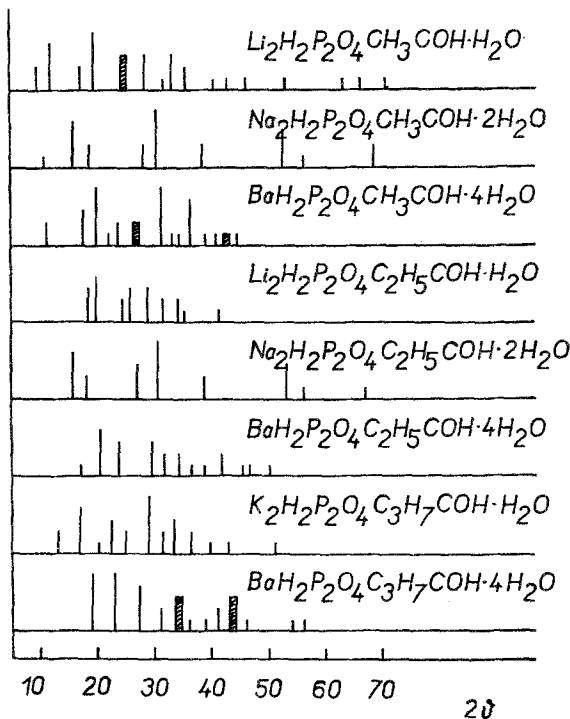


Abb. 1. Strichdiagramme der Debye—Scherrer-Aufnahmen (Cu-K $\alpha$ -Strahlung)

1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinsäuren sind starke zweibasische Säuren; die Dissoziation der alkoholischen C—OH-Gruppe ist wahrscheinlich sehr gering. Die Dissoziationskonstanten wurden nicht bestimmt; geschätzt wurde für  $pK_1 < 1$ , für  $pK_2 < 2$ .

Zusammensetzung und Analysenwerte von Salzen der 1-Hydroxy-äthyl-, -propyl- und -n-butyl-1,1-bis-phosphinsäure sind in Tab. 2 zusammengefaßt; die gewonnenen Salze sind leicht löslich, die Kaliumsalze sogar zerfließlich. Die Debyeogramme kristalliner Salze sind in der Abb. 1 wiedergegeben.

Das chromatographische Verhalten der 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinsäuren ähnelt dem der 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuren. Mit wachsender aliphatischer Kette steigt auch die Löslichkeit der Alkali-

salze in Alkoholen, ebenso wachsen die  $R_f$ -Werte. Für je ein saures und ein ammoniakalisches Lösungsmittelsystem sind die  $R_f$ -Werte in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Die  $R_f$ -Werte von 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphinsäuren

Säure	Lösungsmittel	
	sauer	ammoniakal.
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_3\text{COH}$	0,50	0,61
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}$	0,55	0,46
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}$	0,67	0,59

### Experimenteller Teil

#### *Herstellung von 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphinsäure (Kaliumsalz)*

2,94 g (0,02 Mol)  $\text{K}(\text{HPO}_2\text{COCH}_3)$  werden in 50 ml Wasser gelöst, 0,56 g (0,01 Mol) KOH hinzugegeben und ungefähr 15 Min. gekocht. Dann wird die Lösung auf einem Wasserbad zur Trockene abgedampft, der Rückstand 3—4mal mit heißem Alkohol (zwecks Entfernung von Kaliumacetat) extrahiert. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 70—80%.

Kalium-1-hydroxy-propyl- und -butyl-1,1-bis-phosphinat wurden auf analoge Weise hergestellt; wegen ihrer größeren Löslichkeit in Alkohol kann man sie durch Umkristallisieren aus heißem Äthanol reinigen.

Die übrigen Salze wurden durch Neutralisation der freien Säuren, die man mittels Dowex 50 W (in  $\text{H}^+$ -Form) aus den Kaliumsalzen bereitet hatte, dargestellt.

#### *Oxydation von 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphinsäure*

2,5 g (0,01 Mol)  $\text{K}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_3\text{COH})$  werden in 100 ml Wasser gelöst, mit 5 ml 0,1*n*-HJ angesäuert und unter Umrühren 5,2 g (0,04 Mol)  $\text{J}_2$  zugefügt. Die so entstandene braune Lösung entfärbt sich anfangs sehr rasch. Nach Auflösen der gesamten Jodmenge wird noch ungefähr 30 Min. weitergerührt. Dann wird die Lösung mit KOH bis zum pH 5 sorgfältig neutralisiert, am Wasserbad auf 50 ml eingengt und mit Methanol gefällt. Das so erhaltene Kaliumsalz der 1-Hydroxy-äthyl-1,1-bis-phosphonsäure wird aus Wasser umkristallisiert; Ausbeute ungefähr 65%.

Sämtliche benutzte Chemikalien waren analysenrein (VEB Lachema); die 1-Oxo-alkan-phosphinsäuresalze wurden nach<sup>3</sup>, die 1-Hydroxy-alkan-1,1-bis-phosphonsäuresalze nach<sup>2</sup> hergestellt.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach *Debye—Scherrer* mit Cu- $\text{K}\alpha$ -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 benützt<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> H. Grunze und E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.