

- [17] R. West & M. Ishikawa, J. Amer. chem. Soc. 89, 5049 (1967); R. West, M. Ishikawa & S. Murai, *ibid.* 90, 727 (1968); L. H. Sommer, «Stereochemistry, Mechanism and Silicon», McGraw-Hill, New York 1965.
- [18] R. F. Hudson & M. Green, Angew. Chem. 75, 47 (1963).
- [19] J. Day & J. D. Cram, J. Amer. chem. Soc. 87, 4398 (1965); D. R. Rayner, D. M. von Schriltz, J. Day & D. J. Cram, *ibid.* 90, 2721 (1968); S. Oae, M. Yokoyama, M. Kise & N. Furukawa, Tetrahedron Letters 1968, 4131; B. W. Christensen & A. Kjaer, Chem. Comm. 1969, 934.

246. Darstellung und Eigenschaften von Tris-(β -chloräthyl)phosphinoxid und Bis-(β -chloräthyl)-(chlormethyl)-phosphinoxid

43. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen [1]

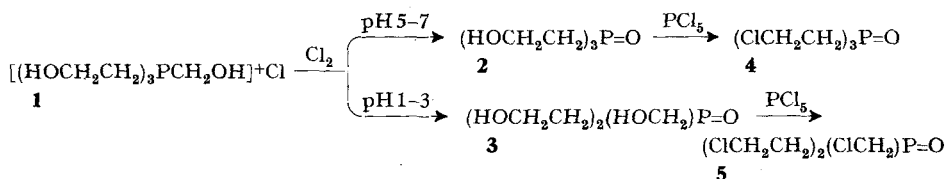
von Ludwig Maier

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

(6. X. 70)

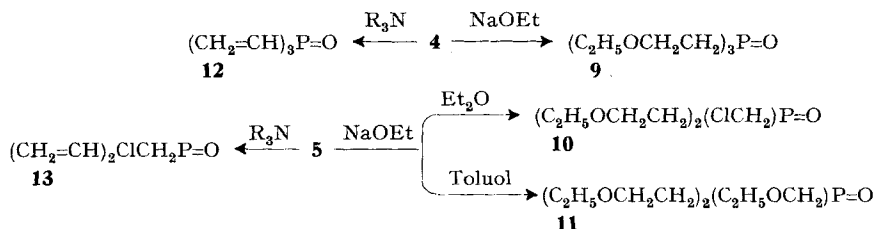
Summary. The oxidative degradation of $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{PCH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ (**1**) with Cl_2 yields, dependent on the pH used, either $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ (**2**) or $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{HOCH}_2)\text{P}=\text{O}$ (**3**). Chlorination of **2** and **3** with PCl_5 produces the corresponding chlorides $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ (**4**) and $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{ClCH}_2)\text{P}=\text{O}$ (**5**), respectively. Acetylation of **2** and **3** gives the corresponding esters $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ (**6**), and $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2)\text{P}=\text{O}$ (**7**), respectively. Reaction of **7** with HBr results in the formation of $(\text{BrCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{BrCH}_2)\text{P}=\text{O}$. Nucleophilic substitution of the chlorine atoms in **4** and **5** with alkoxide or mercaptide gives *e.g.*, **9**, **10**, **11** or **11a**, while treatment with tertiary amines yields the vinyl compounds $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{O}$ (**12**) and $(\text{CH}_2=\text{CH})_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{P}=\text{O}$ (**13**). **4** and **5** also undergo an *Arbuzov* type reaction with tertiary phosphites to give **14** and **15**, respectively, which on hydrolysis with conc. HCl give the corresponding acids **16** and **17**, respectively.

Der oxydative Abbau von Tris-(β -hydroxyäthyl)-hydroxymethyl-phosphonium-chlorid [2] (**1**), ^{31}P -NMR.: $-30,3$ ppm, mit Chlor liefert bei pH 5–7 Tris-(β -hydroxyäthyl)-phosphinoxid (**2**), ^{31}P -NMR.: $-52,0$ ppm, während bei pH 1–3 Bis-(β -hydroxyäthyl)-hydroxymethyl-phosphinoxid (**3**), ^{31}P -NMR.: $-52,1$ ppm, in über 90% Ausbeute erhalten wird. Alkalischer Abbau von **1** gibt ebenfalls **3**. Chlorierung von **2** und **3** mit PCl_5 oder SOCl_2 gibt die entsprechenden Chloride, Tris-(β -chloräthyl)-phosphinoxid (**4**), F. $89-90,3^\circ$; ^{31}P : $-41,1$ ppm (in CHCl_3), und Bis-(β -chloräthyl)-chlormethyl-phosphinoxid (**5**), F. $45-47^\circ$; ^{31}P : $-41,4$ ppm (in CHCl_3).



Acetylierung von **2** und **3** mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid liefert die entsprechenden Essigsäureester: $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ (**6**), Sdp. $155-6^\circ/0,005$ Torr, ^{31}P : $-55,2$ ppm, und $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2)\text{P}=\text{O}$ (**7**), Sdp. $155-60^\circ/0,01$ Torr,

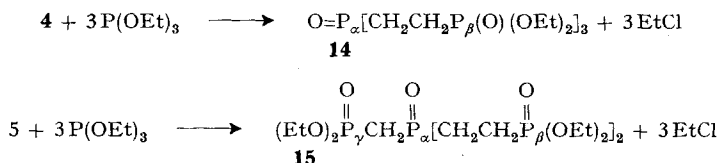
^{31}P : $-39,7$ ppm (in CHCl_3); die nach Spaltung mit Bromwasserstoff bromsubstituierte Phosphinoxide geben z. B. **8**: $(\text{BrCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{BrCH}_2)\text{P}=\text{O}$, F. $98-99^\circ$.



Die Chloratome in **4** und **5** sind nucleophil substituierbar. So liefert **4** mit NaOEt die Verbindung **9**, Sdp. $105-6^\circ/0,001$ Torr, ^{31}P : $-39,4$ ppm (in CHCl_3), und **5** mit NaOEt in Äther **10**, Sdp. $115-120^\circ/0,005$ Torr, ^{31}P : $-41,4$ ppm (in CHCl_3), während in Toluol unter Rückfluss **11**, Sdp. $86-90^\circ/0,3$ Torr, $n_D^{20} = 1,4555$, ^{31}P : $-39,5$ ppm (Subst.), erhalten wird. Mit Natriummercaptid werden ähnliche Produkte gebildet, z. B. **11a**: $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{ClCH}_2)\text{P}=\text{O}$, ein gelbes Öl, ^{31}P : -43 ppm (in CHCl_3).

Die Chlorwasserstoffabspaltung in **4** und **5** durch tertiäre Amine erfolgt quantitativ in rückflusskochendem Toluol und liefert **12**, F. $89-91^\circ$, (Lit. [3] F. $99-101^\circ$), ^{31}P : $-16,5$ ppm (in CHCl_3); bzw. **13**, F. $44-45^\circ$, ^{31}P : $-22,7$ ppm (in CHCl_3).

Wie Tris-(chlormethyl)-phosphinoxid [4] gehen auch **4** und **5** mit Phosphiten bei mehrstündigem Erhitzen auf $160-170^\circ$ eine *Michaelis-Arbusow*-Reaktion ein und liefern **14**, ein farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,4742$; ^{31}P : $-48,9$ und $-46,3$ ppm (P_α) und $-31,3$ und $-29,4$ ppm (P_β), bzw. **15**, ebenfalls ein Öl, ^{31}P : $-45,1$ ppm (P_α); $-32,2$ und $-29,0$ ppm (P_β) und $-21,2$ ppm (P_γ). Die teilweise Verdoppelung der Signale im ^{31}P -NMR.-Spektrum deutet auf Rotationskonformere hin.



Durch Hydrolyse von **14** und **15** mit konz. HCl unter Rückfluss erhält man die freien Säuren als farblose Öle: $\text{O}=\text{P}_\alpha[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}_\beta(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (**16**), ^{31}P : $-56,5$ ppm (P_α) und $-25,1$ ppm (P_β), bzw. $[(\text{HO})_2\text{P}_\beta\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{P}_\alpha\text{CH}_2\text{P}_\gamma(\text{OH})_2$ (**17**), ^{31}P : $-52,0$ ppm (P_α), $-28,9$ und $-25,8$ ppm (P_β) und $-15,7$ ppm (P_γ). Bei der Titration verhalten sich beide Säuren als hexabasisch mit Sprüngen bei etwa pH 4,5 (3 Äquivalente) und pH 9,5 (3 Äquivalente).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 42. Mitteilung: L. Maier, Helv. 53 1948 (1970).
- [2] W. J. Vullo, Ind. Eng. Chemistry, Prod. Res. Devel. 5, 346 (1966).
- [3] M. A. Weiner & G. Pasternach, J. org. Chemistry 32, 3707 (1967).
- [4] L. Maier, Angew. Chem. 80, 401 (1968); Helv. 52, 858 (1969).