

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Kašpárek

Bis- (α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
10 (1969), No. 1, 347--356

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119916>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1969

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

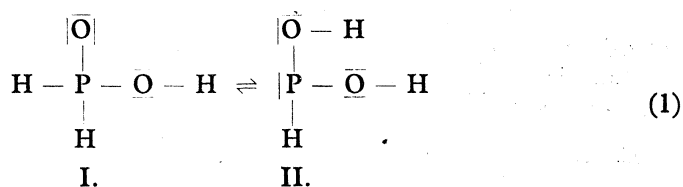
Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal

BIS-(α -HYDROXYALKAN)-PHOSPHINSÄUREN

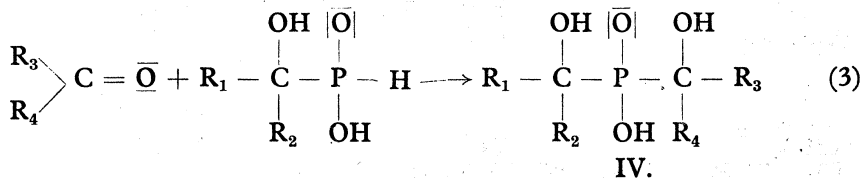
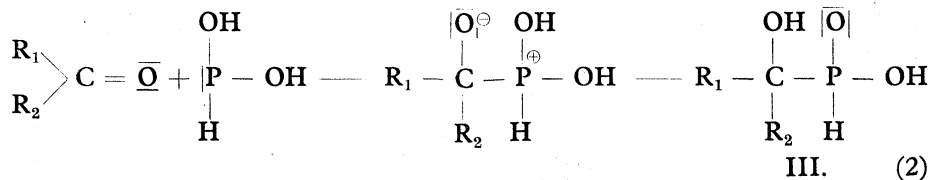
FRANTIŠEK KAŠPÁREK

(Eingelangt am 15. Juni 1968)

Eine von bequemen Präparationsmethoden der Verbindungen mit P—C Bindung stellen Additionsreaktionen von Carbonylverbindungen (Aldehyden, Ketonen, Halogeniden oder Anhydriden der Karbonsäuren) mit Verbindungen des dreibindigen Phosphor dar. Die unterphosphorige Säure ist einer tautomeren Umlagerung fähig, wie folgt:



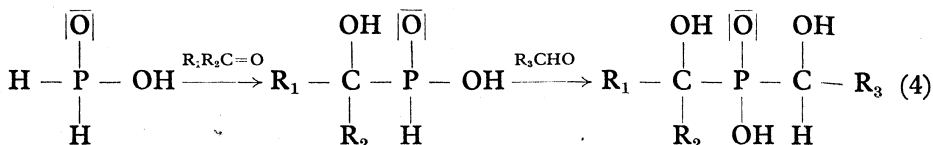
Die ein nichtgebundenes Elektronenpaar enthaltende Form II. reagiert mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von α -hydroxyalkanphosphonigen Säuren (III.), oder von Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren (IV.):



$\text{R}_{1,2,3,4} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

Die Reaktion mit Aldehyden kann zum ersten (Gleichung 2) und auch zum zweiten (Gleichung 3) Reaktionsgrad¹⁻¹⁹ vor sich gehen. Die Ketone — mit Ausnahme von Aceton^{1,2,12}—reagieren bloss zum ersten Reaktionsgrad — also

auf α -hydroxyalkanphosphonige Säuren. Diese Säuren können aber mit Aldehyden auf asymmetrische Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren^{8, 11, 12} weiterreagieren:



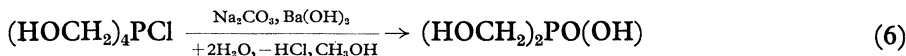
Die Kinetik von diesen Reaktionen wurde schon ausführlicher geforscht¹⁹.

Auch mit α -Oxo-carbonsäuren liefert unterphosphorige Säure nach dem gleichen Reaktionsprinzip Bis-(1-hydroxy-1-carboxy-alkyl)-phosphinsäuren^{20, 21}.

Von den weiteren Methoden der Zubereitung von Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren kann die Oxidation von Bis- α -hydroxyalkylphosphinen²²



als auch Hydrolyse vom Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumchlorid^{23, 24}



angeführt werden.

Von den Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren (symmetrischen als auch asymmetrischen) wurden bis jetzt nachstehende Säuren beschrieben:

Säure	Hinweis
$(\text{HOCH}_2)_2\text{PO}(\text{OH})$	23, 24
$(\text{CHCl}_2\text{CHOH})_2\text{PO}(\text{OH})$	22
$(\text{CCl}_3\text{CHOH})_2\text{PO}(\text{OH})$	18
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})(\text{OH})]_2\text{PO}(\text{OH})$	20, 21
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})]_2\text{PO}(\text{OH})$	1, 2, 12
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})_2\text{PO}(\text{OH})$	12, 13, 17
$(2\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHOH})_2\text{PO}(\text{OH})$	17
$(4\text{-isoC}_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH})_2\text{PO}(\text{OH})$	15, 17
$(\text{HOCH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{CH}_3\text{CHOH})(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{COH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	8, 12
$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	12, 14, 17
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHOH})_2\text{PO}(\text{OH})$	17
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}(\text{CH}_3\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHOH})\text{PO}(\text{OH})$	11, 12

Einige von den oberwähnten Substanzen wurden bloss in der Form von Salzen gewonnen. Freie Säuren wurden gewöhnlich durch analytische Daten und durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert.

Dieser Beitrag hat sich zur Aufgabe die Zubereitung von einigen weiteren Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren und ihr näheres Charakterisieren gewählt.

Experimenteller Teil

Benutzte Chemikalien und Apparatur

Die unterphosphorige Säure war eine 50%ige wässrige Lösung der Firma Merck — analysenrein.

Der Azetaldehyd, sowie Chloralhydrat und Benzaldehyd waren kommerzielle Präparate der Firma Lachema — durchwegs analysenrein, p-Chlorbenzaldehyd (Laba—Chemie, Wien) — ohne Angabe der Reinheitsstufe.

Die übrigen Aldehyde wurden mit Hilfe von üblichen Oxidationsmethoden hergestellt und vor ihrer Anwendung durch Fraktionierung gereinigt.

Alle übrigen benutzten Chemikalien waren durchwegs Präparate der Firma Lachema — analysenrein.

Die Schmelzpunkte wurden am Boëtius Mikro-Schmelzpunktapparat der Firma Küstner (Dresden) bestimmt.

pH-Messungen wurden auf einem PHK — 1 pH-Meter (Mikrotechna Prag) unter Benutzung einer Glas- und Kalomelektrode unternommen.

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 in der Literatur beschriebene Methode benutzt²⁶. Beim aufsteigenden Verfahren (Whatman 4) wurde einerseits ein saueres Lösungsmittel (10 ml Wasser, 70 ml Isopropylalkohol, 20 ml 20%iger Trichloressigsäure und 0,3 ml 25% NH₃), andererseits ein ammoniakal. Lösungsmittel²⁷ (90 ml Methylalkohol, 40 ml Dioxan, 60 ml Wasser und 10 ml 25% NH₃) benutzt. Die Detektion wurde nach Hanes-Ischerwood-Methode durchgeführt²⁸.

Der Kaliumgehalt wurde gravimetrisch nach Raff und Brotz²⁹, Phosphor nach Oxidation durch Schmelzen mit einem Gemisch von NaOH mit Na₂O₂ als Ammoniumphosphomolybdat bestimmt.

Herstellung von reinen Substanzen.

Sämtliche unterangeführte Substanzen wurden auf eine ähnliche Weise zubereitet:

Eine 50%ige wässrige Lösung von H₃PO₂ vermischt man mit Aldehyd im Molarverhältnis 1 : 2 und lässt sie in verschlossenem Gefäß entweder 4 Wochen unter Zimmertemperatur oder bei 70—90 °C zwei Tage lang stehen (aromatische Aldehyde).

Die ausgeschiedenen Kriställchen werden dann abgesaugt und von heissem Wasser umkristallisiert.

Im Falle einer grösseren Wasserlöslichkeit der Säure (Bis-/ α -hydroxyäthyl und Bis-/ α -hydroxy- β , β , β -trichloräthyl)-phosphinsäure) ist es mehr vorteilhaft ein Kaliumsalz herzustellen und dieses dann aus heissem Alkohol umkristallisieren.

Unter Benutzung der obangeführten Methode wurden folgende Substanzen zubereitet:

- Bis-/α-hydroxyäthyl/-phosphinsäure
- Bis-/α-hydroxy-β, β, β-trichloräthyl/-phosphinsäure nach¹⁸
- Bis-/1-hydroxy-2-methyl-propyl/-phosphinsäure
- Bis-/1-hydroxy-3-methyl-butyl/-phosphinsäure nach^{12, 14, 17}
- Bis-/α-hydroxybenzyl/-phosphinsäure nach^{12, 13, 17}
- Bis-/α-hydroxycinamyl/-phosphinsäure
- Bis-/α-hydroxyanisyl/-phosphinsäure
- Bis-/α-hydroxy(4-chlor)-benzyl/-phosphinsäure

Von allen diesen Säuren wurden auch ihre Kaliumsalze zubereitet. Sämtliche Substanzen wurden durch analytische Daten, durch Pulverdiagramme, als auch durch Chromatographie charakterisiert. Die Analysenwerte sowie Schmelzpunkte von freien Säuren sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Werte von Diffraktionslinien der kristallinen Substanzen sind in der Tab. 2 und 3 und an den Abb. 1 und 2 abgebildet. Isomorphie wurde bloss bei Kaliumsalzen der Bis-/1-hydroxy-3-methyl-butyl- und Bis-/1-hydroxy-2-methyl-propyl/-phosphinsäure gefunden. Die Reinheitskontrolle der Substanzen wurde auch chromatographisch durchgeführt. In der Tab. 4 sind R_f -Werte der angeführten

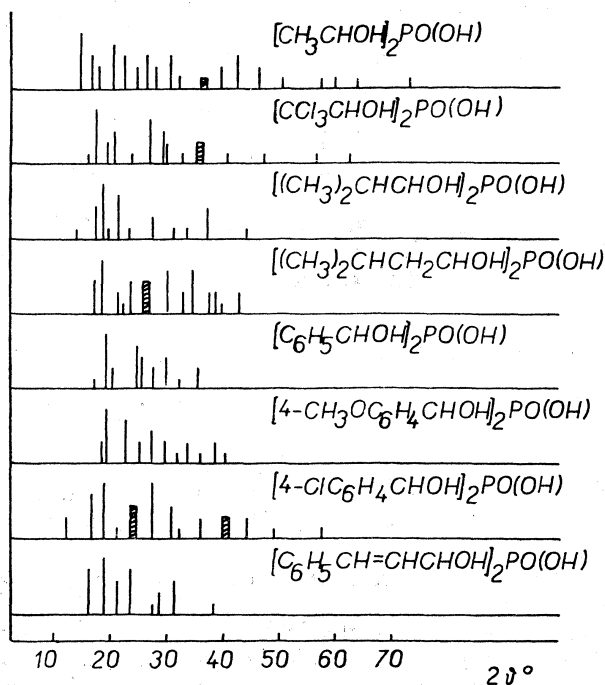


Abb. 1 Strichdiagramme der Debye-Sherrer-Aufnahmen von Bis-(α-hydroxyalkan)-phosphinsäuren (Cu-Kα-Strahlung)

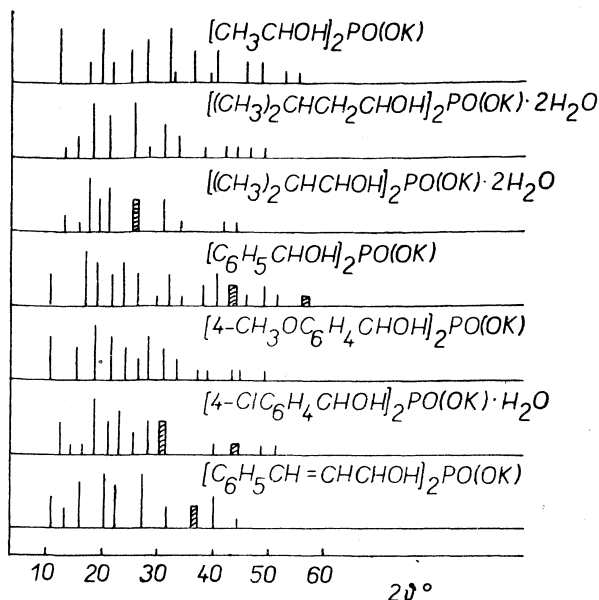


Abb. 2 Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen von Kalium(-bis- α -hydroxyalkan)-phosphinaten (Cu-K α -Strahlung)

Substanzen abgebildet. Diese Werte nehmen mit heranwachsendem Anteil der organischen Moleküllkomponente zu.

Mit Hilfe einer potentiometrischen Methode sowie unter Benutzung von Löslichkeitsmessungen wurden Dissoziationskonstanten von freien Säuren bestimmt²⁵. Die pK-Werte sind in der Tab. 5 zusammengefasst. Abgesehen von Bis- α -hydroxy- β, β, β -trichloräthyl/-phosphinsäure sind alle Säuren um mehr als eine Ordnungszahl schwächer im Vergleich mit der unterphosphorigen Säure. Dieser Umstand lässt sich leicht durch den Anstieg des organischen Moleküllanteils (durch den Vergleich mit Ameisensäure — einer höheren Carbonsäure) erklären. Einen zu hohen Wert der Dissoziationskonstante der Bis- α -hydroxy- β, β, β -trichloräthyl/-phosphinsäure kann man durch den Polarisierungseffekt der Chloratome an einer Seitenkette begründen.

Tabelle 1 Schmelzpunkte und Analysen von Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinaten

Verbindung	Schmp. (°C)	Mol.- Gew.	Analysen	
			ber.	gef.
$[\text{CH}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	131	154,10	31,18% C 7,19% H 20,10% P	31,12% C 7,26% H 19,95% P
$[\text{CH}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OK})$		192,19	16,12% P 20,35% K	15,94% P 20,01% K
$[\text{CCl}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	192	360,80	13,31% C 1,40% H 8,59% P	13,11% C 1,62% H 8,68% P
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	183	210,21	45,71% C 9,11% H 14,73% P	45,42% C 9,42% H 14,80% P
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OK}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		284,35	10,89% P 13,75% K 12,67% H_2O	10,83% P 13,39% K 12,35% H_2O
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	189	238,26	50,41% C 9,73% H 13,00% P	50,04% C 9,87% H 13,00% P
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OK}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		312,39	9,91% P 12,52% K 11,53% H_2O	9,75% P 12,30% K 11,94% H_2O
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	195	278,25	60,43% C 5,43% H 11,11% P	60,19% C 5,71% H 11,05% P
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OK})$		316,34	9,79% P 12,36% K	9,89% P 12,68% K
$[4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	196	338,30	56,81% C 5,66% H 9,16% P	56,03% C 5,82% H 9,11% P
$[4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OK})$		376,39	8,23% P 10,39% K	8,10% P 10,24% K
$[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	187	347,13	48,44% C 3,77% H 8,92% P	48,26% C 3,91% H 8,79% P
$[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OK}) \cdot \text{H}_2\text{O}$		403,25	7,68% P 9,70% K 4,47% H_2O	7,71% P 9,62% K 4,83% H_2O
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	185	330,32	65,42% C 5,80% H 9,38% P	65,13% C 6,12% H 9,28% P
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OK})$		368,41	8,41% P 10,61% K	8,43% P 10,54% K

Tabelle 2 Debycogramme von Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren

[CH ₃ CHOH] ₂ PO(OH)							
2 θ °	I	2 θ °	I	2 θ °	I	2 θ °	I
15,1	5	24,8	2	36,6	1 dif.	57,5	1
17,0	3	26,7	3	40,0	2	60,0	1
18,4	2	28,4	2	42,8	3	64,0	1
20,6	4	30,8	3	46,6	2	73,2	1
22,8	3	32,5	1	50,7	1		
(CCl ₃ CHOH) ₂ PO(OH)							
16,3	1	24,2	1	32,9	1	56,6	1
17,7	5	27,2	4	36,0	2 dif.	62,6	1
19,3	2	29,6	3	40,8	1		
21,0	3	30,0	2	47,4	1		
[(CH ₃) ₂ CHCHOH] ₂ PO(OH)							
17,4	3	23,8	3	34,7	4	42,9	2
18,7	5	26,4	3 dif.	37,5	2		
21,5	2	30,3	4	38,5	2		
22,4	1	32,9	2	39,9	1		
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHOH] ₂ PO(OH)							
14,1	1	19,8	1	27,7	2	37,5	1
17,6	3	21,4	4	31,3	1	44,4	1
18,8	5	23,4	1	33,6	1		
[C ₆ H ₅ CHOH] ₂ PO(OH)							
17,4	1	24,8	4	30,1	3		
19,2	5	25,6	3	32,3	1		
20,6	2	27,7	2	35,6	2		
[4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHOH] ₂ PO(OH)							
18,4	2	25,1	2	31,8	1	38,7	2
19,5	5	27,3	3	33,7	2	40,5	1
23,0	4	29,2	2	35,9	1		
[4-ClC ₆ H ₄ CHOH] ₂ PO(OH)							
12,4	2	24,4	3 dif.	36,1	2	57,5	1
16,9	4	27,5	5	40,5	2 dif.		
19,0	5	30,9	3	44,5	2		
21,3	1	32,3	1	48,9	1		
[C ₆ H ₅ CH=CHCHOH] ₂ PO(OH)							
16,3	4	23,7	4	28,7	2	38,1	2
19,1	5	27,6	1	31,2	3		
21,3	3						

Tabelle 3 Debyeogramme von Kalium-bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinaten

[CH ₃ CHOH] ₂ PO(OK)							
2 θ°	I	2 θ°	I	2 θ°	I	2 θ°	I
12,2	5	25,1	3	36,3	3	48,8	2
17,6	2	27,9	4	39,2	1	53,0	1
19,8	5	32,1	5	40,9	3	55,3	1
21,6	2	32,9	1	45,9	2		
[(CH ₃) ₂ CHCHOH] ₂ PO(OK) · 2H ₂ O							
13,1	2	19,3	3	31,0	3	44,0	2
15,7	1	21,1	4	34,2	1		
17,5	5	25,8	3 dif.	41,8	1		
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHOH] ₂ PO(OK) · 2H ₂ O							
13,1	1	25,7	5	38,4	1	49,3	1
15,3	2	28,2	1	42,1	1		
18,3	5	31,2	3	44,1	1		
21,2	4	33,8	2	46,7	1		
[C ₆ H ₅ CHOH] ₂ PO(OK)							
10,6	3	23,7	4	34,4	1	46,1	1
16,9	5	26,4	3	37,8	2	48,5	2
19,1	4	29,8	1	40,6	3	51,6	1
21,6	3	32,0	3	43,4	2 dif.	56,8	1 dif.
[4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHOH] ₂ PO(OK)							
10,6	4	24,2	3	33,6	2	44,8	1
15,4	3	26,5	2	37,2	1	49,5	1
18,5	5	28,1	4	39,0	1		
21,5	4	31,2	3	43,3	1		
[4-ClC ₆ H ₄ CHOH] ₂ PO(OK) · H ₂ O							
12,5	3	21,2	3	31,1	3 dif.	51,3	1
14,3	1	23,0	4	40,1	1		
16,5	1	25,8	2	44,3	1 dif.		
18,8	5	28,2	3	48,7	1		
[C ₆ H ₅ CH=CHCHOH] ₂ PO(OK)							
11,3	3	20,4	5	31,6	2	44,3	1
13,4	2	22,4	4	36,9	2 dif.		
16,1	4	27,4	5	40,2	3		

Tabelle 4 Die R_f -Werte von Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren

Säure	Lösungsmittel	
	sauer	ammoniakalisch
$[\text{CH}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,68	0,67
$[\text{CCl}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,72	0,48
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,85	0,80
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,94	0,79
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,94	0,80
$[4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,91	0,76
$[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,94	0,78
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	0,89	0,78

Tabelle 5 Die pK -Werte von Bis-(α -hydroxyalkan)-phosphinsäuren

Säure	pK	Methode
$[\text{CH}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	$1,89 \pm 0,02$	Potentiometrie
$[\text{CCl}_3\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	<1	Potentiometrie
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	$2,99 \pm 0,01$	Potentiometrie
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	$2,77 \pm 0,03$	Potentiometrie
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	$2,65 \pm 0,01$	Löslichkeit
$[4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	$2,81 \pm 0,03$	Löslichkeit
$[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOH}]_2\text{PO}(\text{OH})$	$2,28 \pm 0,02$	Potentiometrie

LITERATURA

- [1] Marie C.: Compt. rend. 133, 219 (1901).
- [2] Marie C.: Compt. rend. 133, 818 (1901).
- [3] Marie C.: Compt. rend. 134, 286 (1902).
- [4] Marie C.: Compt. rend. 134, 847 (1902).
- [5] Marie C.: Compt. rend. 135, 106 (1902).
- [6] Marie C.: Compt. rend. 135, 1118 (1902).
- [7] Marie C.: Compt. rend. 136, 48 (1903).
- [8] Marie C.: Compt. rend. 136, 234 (1903).
- [9] Marie C.: Compt. rend. 136, 508 (1903).
- [10] Marie C.: Compt. rend. 137, 124 (1903).
- [11] Marie C.: Compt. rend. 138, 1707 (1904).
- [12] Marie C.: Ann. chim. et phys. (8) 3, 335 (1904).

- [13] *Ville J.*: Compt. rend. 107, 659 (1888).
 [14] *Ville J.*: Compt. rend. 109, 71 (1889).
 [15] *Ville J.*: Bull. soc. chim. France (3) 2, 206 (1889).
 [16] *Ville J.*: Compt. rend. 110, 348 (1890).
 [17] *Ville J.*: Ann. chim. et phys. (6) 23, 289 (1891).
 [18] *Ettel V., Horák J.*: Collection Czechoslov. Chem. Commun. 26, 2087 (1961).
 [19] *Horák J., Ettel V.*: Collection Czechoslov. Chem. Commun. 26, 2410 (1961).
 [20] *Buckler S. A., Wystrach V. P.* (American Cyanamid Co.): DAS 1,059.908 cit. C. A. 1959, 12056.
 [21] *Buckler S. A.*: J. Am. Chem. Soc. 82, 4215 (1960).
 [22] *Sheldon A., Buckler S. A., Wystrach V. P.*: J. Am. Chem. Soc. 83, 168 (1962).
 [23] *Hoffmann A. S.*: J. Am. Chem. Soc. 52, 2995 (1930).
 [24] *Kuzněcov E. V., Valetinov A. K., Rojtburt C. J., Zacharova L. B.*: Trudy Kazansk. Chim.-Technol. Inst. 29, 20 (1960).
 [25] *Adrien A., Serjeant E. P.*: Ionization Constants of Acids and Bases, Methuen & Co Ltd., London 1962.
 [26] *Grunze H., Thilo E.*: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.
 [27] *Baudler M., Stuhlmann F.*: Z. anal. Chem. 195, 186 (1963).
 [28] *Hanes C. S., Isherwood F. A.*: Nature 164, 1107 (1949).
 [29] *Raff P., Brotz V.*: Z. anal. Chem. 133 241 (1951).

SHRNUTÍ

BIS- $[\alpha$ -HYDROXYALKYL]-FOSFINOVÉ KYSELINY

FRANTIŠEK KAŠPÁREK

Byly připraveny některé dosud nepopsané bis- $[\alpha$ -hydroxyalkyl]-fosfinové kyseliny a jejich draselné soli. Získané látky byly charakterisovány analyticky, rentgenograficky a chromatograficky. Byly též určeny disociační konstanty volných kyselin.

РЕЗЮМЕ

ДИ- $[\alpha$ -ГИДРОКСО-АЛКИЛ] ФОСФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ФРАНТИШЕК КАШПАРЕК

Были подготовлены некоторые до сих пор неисследованные ди- $[\alpha$ -гидроксиалкил]-фосфиновые кислоты и их калиевые соли. Приобретенные вещества были характеризованы аналитическим, рентгенографическим и хромотографическими методами. Одновременно были определены константы диссоциации этих кислот.