Kohlensäureesterphosphide – Synthese und Reaktionsverhalten

Carbonic Ester Phosphides – Synthesis and Chemical Behaviour

Rüdiger Thamm und Ekkehard Fluck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **36b**, 910–916 (1981); eingegangen am 11. Mai 1981

Carbonic Ester Phosphides, Mass Spectra, IR Spectra, NMR Spectra

Primary phosphanes, RPH_2 , react with carbonic ester chlorides, ClCOOR' , in the presence of K_2CO_3 to yield the title compounds $\text{RPHCOOR}'$ and $\text{RP}(\text{COOR}')_2$. The NMR data of the novel compounds are presented and discussed. Other physical and some chemical properties are described.

Einleitung

Verbindungen des Phosphors mit dem Strukturelement P-COOR sind erst in den beiden letzten Jahrzehnten beschrieben worden. Zu den wenigen bekannten Vertretern dieser Substanzklasse zählen Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{PCOOC}_2\text{H}_5$ [1], $\text{RP}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ [2] und $\text{P}(\text{COOR})_3$ [3].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese von Kohlensäureesterphosphiden, die eine PH-COOR -Gruppierung aufweisen und unseres Wissens bisher nicht bekannt sind, sowie über weitere Verbindungen mit der Struktur $\text{RP}(\text{COOR}')_2$. Im folgenden sind die Kohlensäureesterphosphide als Monoalk(phen)oxicarbonyl- bzw. Dialk(phen)oxicarbonylphosphane ($\text{RPHCOOR}'$ bzw. $\text{RP}(\text{COOR}')_2$) bezeichnet.

Synthese und IR-, NMR- und Massenspektren

Monoalk(phen)oxicarbonylphosphane

Die Monoalk(phen)oxicarbonylphosphane bilden sich in glatter Reaktion aus äquimolaren Mengen primärer Phosphane und Chlorkohlensäureestern (Chlorameisensäureester) in Anwesenheit von wasserfreiem Kaliumcarbonat als HCl -Akzeptor gemäß Gl. (1). Als Reaktionsmedium ist trockenes Benzol geeignet. Wegen der leichteren Zugänglichkeit wurden zunächst als primäre Phosphane Cyclohexyl- und Phenylphosphan mit Chlorkohlensäureestern umgesetzt.

1	a	b	c	d	e	f	g
R	C_6H_5	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	C_6H_5	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	C_6H_5	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	C_6H_5
R'	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_4H_9	C_4H_9	C_6H_5

Die Monoalkoxycarbonylphosphane **1a-f** entstehen in etwa 50–70-proz. Ausbeute und stellen farblose, destillierbare Flüssigkeiten von esterartigem Geruch dar. Dagegen führte die versuchte Destillation von **1g** stets zur Zersetzung unter Phenolabspaltung. Das Destillat kristallisierte und erwies sich entsprechend der massenspektrometrischen Fragmentierung als reines Phenol [4]. **1a-g** sind sehr luftempfindliche Substanzen und besitzen gute Löslichkeitseigenschaften in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser sind die Verbindungen unlöslich.

Die angegebene Struktur von **1a-g** steht im Einklang mit den Daten der IR- und ^{31}P -Kernresonanzspektren. In den IR-Spektren ist im Bereich von 2300 cm^{-1} die PH -Absorption nachweisbar, während das Erscheinen starker Banden bei 1700 cm^{-1} für die Estercarbonylgruppe und im Bereich von etwa 1150 cm^{-1} für die C-O-C -Valenzschwingung charakteristisch ist. Im ^{31}P -Kernresonanzspektrum erscheinen die Resonanzsignale von **1a-g** als Dubletts, wie es für sekundäre Phosphane wegen der P-H -Kopplung zu erwarten ist. Weitere Aufspaltungen, hervorgerufen durch PCH - und PCCH -Kopplungen sind bei den Monoalk(phen)oxicarbonylphenylphosphanen **1a, c, e** und **1g** im hochaufgelösten Spektrum zu beobachten (Einzeldata s. Tab. I). Die

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck.

Tab. I. Monoalk(phen)oxycarbonyl-cyclohexyl(phenyl)phosphane (1a-g).

Verb.	Ausgangssubstanzen		Sdp. °C/Torr	Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%] Ber./Gef.			³¹ P-NMR δ [ppm] J(P-H); J(P-C-H); J(P-C-C-H) [Hz]
	Phosphan [g]	Chlor- kohlen- säureester [g]				C	H	P	
1a	C ₆ H ₅ PH ₂ 15,5	ClCOOCH ₃ 13,3	68–69/0,4	14,0 (59,1)	C ₈ H ₉ O ₂ P (168,13)	57,15 56,91	5,40 5,31	18,42 18,14	–52,3 (d) 235,0 7,7 1,65
1b	c-C ₆ H ₁₁ PH ₂ 14,0	ClCOOCH ₃ 11,4	57–58/0,4	14,4 (68,6)	C ₈ H ₁₅ O ₂ P (174,18)	55,17 55,00	8,68 8,74	17,78 17,67	–45,0 (d) 217,0
1c	C ₆ H ₅ PH ₂ 14,2	ClCOOC ₂ H ₅ 14,0	119–122/10	13,9 (59,2)	C ₉ H ₁₁ O ₂ P (182,16)	59,34 58,99	6,09 6,14	17,00 16,98	–52,1 (d) 235,0 7,7 1,65
1d	c-C ₆ H ₁₁ PH ₂ 15,1	ClCOOC ₂ H ₅ 14,1	109–112/10	13,2 (54,1)	C ₉ H ₁₇ O ₂ P (188,21)	57,44 57,13	9,10 8,98	16,46 16,15	–44,8 (d) 217,0
1e	C ₆ H ₅ PH ₂ 12,4	ClCOOC ₄ H ₉ 15,4	92–95/0,3	13,1 (55,5)	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ P (210,21)	62,85 62,65	7,19 7,30	14,74 14,40	–52,0 (d) 235,0 7,7 1,65
1f	c-C ₆ H ₁₁ PH ₂ 11,4	ClCOOC ₄ H ₉ 13,4	89–91/0,4	13,1 (61,7)	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ P (216,26)	61,09 61,23	9,79 9,97	14,32 14,07	–44,7 (d) 217,0
1g	C ₆ H ₅ PH ₂ 15,0	ClCOOC ₆ H ₅ 21,4	– (Zers.)	29,5 (87,4)	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ P (230,20)	67,83 67,15	4,82 5,01	13,45 14,10	–50,6 (d) 236,0 7,8

Abb. 1. ³¹P-NMR-Spektrum von 1e (Dublett von Triplets 3) und 2e (Triplet 2). Das Singulett 1 rührt von Orthophosphorsäure her. Abb. 3. ³¹P-NMR-Spektrum von 1a. Abb. 2. ³¹P-NMR-Spektrum von 1d (Dublett 3) und 2d (Singulett 2). Das Singulett 1 rührt von Orthophosphorsäure her.

Abbn. 1 und 2 zeigen das ³¹P-NMR-Spektrum von Monoethoxycarbonylphenylphosphan (1c) bzw. Monoethoxycarbonylcyclohexylphosphan (1d), die Abb. 3 das hochaufgelöste Spektrum von Monomethoxycarbonylphenylphosphan (1a).

Das Massenspektrum der Verbindung C₆H₅PHCOOC₂H₅ (1c) zeigt deutlich das Signal des Molekülions bei *m/e* 182 (M⁺, 37,2% bezogen auf den Basispeak). Charakteristische Fragmente sind: C₆H₅PH₂⁺ (*m/e* 110, 98,7%), C₆H₅PH⁺ (109, 100%), C₆H₅P⁺ (108, 82,9%), C₆H₄P⁺ (107, 41,1%), C₆H₆⁺

Tab. II. Dialk(phen)oxicarbonyl-cyclohexyl(phenyl)phosphane (**2a-g**).

Verb.	Ausgangssubstanzen		Sdp. [°C/Torr]	Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%] Ber./Gef.			³¹ P-NMR δ [ppm] <i>J</i> (P-C-H); <i>J</i> (P-C-C-H) [Hz]
	Phosphan [g]	Chlor- kohlen- säureester [g]				C	H	P	
2a	C ₆ H ₅ PH ₂ 15,1	ClCOOCH ₃ 26,0	112–115/0,6	5,5 (17,7)	C ₁₀ H ₁₁ O ₄ P (226,17)	53,11 53,09	4,90 4,87	13,69 13,92	—5,1 (s) 9,0 1,75
1a				14,2 (61,5)					
2b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ PH ₂ 14,0	ClCOOCH ₃ 22,8	94–96/0,3	5,4 (19,1)	C ₁₀ H ₁₇ O ₄ P (232,22)	51,72 51,72	7,38 7,40	13,34 13,61	4,4 (s)
1b				15,5 (73,9)					
2c[2]	C ₆ H ₅ PH ₂ 18,8	ClCOOC ₂ H ₅ 37,1	126–130/0,4	5,0 (11,5)	C ₁₂ H ₁₅ O ₄ P (254,22)	56,70 56,41	5,95 5,94	12,18 12,48	—4,9 (s) 9,0 1,75
1c				17,3 (55,5)					
2d[2]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ PH ₂ 13,5	ClCOOC ₂ H ₅ 25,2	111–114/0,2	7,2 (23,8)	C ₁₂ H ₂₁ O ₄ P (260,27)	55,38 55,16	8,13 8,16	11,90 11,98	3,6 (s)
1d				11,4 (52,1)					
2e	C ₆ H ₅ PH ₂ 10,0	ClCOOC ₄ H ₉ 24,8	149–153/0,4	7,9 (27,9)	C ₁₆ H ₂₃ O ₄ P (310,33)	61,93 61,46	7,47 7,29	9,98 10,12	—5,2 (s) 9,0 1,75
1e				11,4 (59,5)					
2f	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ PH ₂ 11,9	ClCOOC ₄ H ₉ 28,0	145–147/0,6	8,8 (27,1)	C ₁₆ H ₂₉ O ₄ P (316,38)	60,74 60,69	9,24 9,36	9,79 9,74	3,4 (s)
1f				14,3 (64,6)					
2g	C ₆ H ₅ PH ₂ 4,5	ClCOOC ₆ H ₅ 12,9	— (Zers.)	12,6 (87,7)	C ₂₀ H ₁₅ O ₄ P (350,31)	68,57 69,55	4,32 4,50	8,84 8,61	—4,0 (s) 8,9

(78, 20,2%), C₆H₅⁺ (77, 6,3%), C₂H₅O⁺ (45, 17,1%), C₂H₅⁺ (29, 53,3%), C₂H₄⁺ (28, 5,4%). Das Bruchstück bei *m/e* 137 (M⁺-C₂H₅O⁺, 6,6%) resultiert aus der Abspaltung der Ethoxigruppe aus dem Molekülion, ein Charakteristikum für Estergruppierungen. Der Zerfall des aromatischen Benzolkerns bis zum Ethin ist ebenfalls gut zu erkennen. Die Fragmentierung der Substanz **1c** läßt vermuten, daß die P-COOR'-Bindung die instabilste im Molekül ist.

Dialk(phen)oxicarbonylphosphane

Werden die Umsetzungen von Cyclohexyl- bzw. Phenylphosphan und Chlorkohlensäureester nicht äquimolar, sondern im Molverhältnis 1:2 vorgenommen, so entstehen neben den Monoalk(phen)oxicarbonylphosphanen nach Gl. (2) die entsprechenden Dialk(phen)oxicarbonylphosphane **2a-g**.

	2 a	b	c	d	e	f	g
R	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅
R'	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅
			[2]	[2]			

Die Dialkoxycarbonylphosphane **2a-f** werden nach destillativer Reinigung in etwa 10–30-proz. Ausbeute erhalten und stellen farblose, ölige, luftempfindliche Flüssigkeiten von esterartigem Geruch dar. Die Löslichkeitseigenschaften entsprechen denen der Verbindungen **1a-g**. Wie Phenoxycarbonylphenylphosphan (**1g**) ist auch Diphenoxycarbonylphenylphosphan (**2g**) ein nicht destillierbares Öl (Zers.). Neben **2a-f** werden **1a-f** gebildet (Ausbeuten von **2a-g** und **1a-g** s. Tab. II).

In den IR-Spektren von **2a–g** fehlt eine Absorptionsbande im Bereich von 2300 cm^{-1} , während die übrigen in den Spektren von **1a–g** auftretenden Banden vorhanden sind. Das ^{31}P -Kernresonanzspektrum zeigt die Resonanzsignale als Singulets, die im Falle der Phenylphosphanderivate durch PCH- und PCCH-Kopplungen zusätzlich aufgespalten sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Diethoxycarbonylphenylphosphan (**2c**) und Diethoxycarbonylcyclohexylphosphan (**2d**) zeigen die Abb. 1 und 2, Abb. 4 stellt das hochaufgelöste Spektrum von Dimethoxycarbonylphenylphosphan (**2a**) dar.

Abb. 4. ^{31}P -NMR-Spektrum von **2a**.

Reaktionen der Kohlensäureesterphosphide

Während sekundäre Phosphane im allgemeinen zwei Mol-Äquivalente Schwefel addieren, wobei der Phosphor der Oxidationsstufe III in Phosphor der Oxidationsstufe V überführt wird und Dithiophosphansäuren entstehen, ist trotz längerem Erhitzen von Monoethoxycarbonylphenyl- oder cyclohexylphosphan (**1c, d**) in Benzol mit Schwefel im Molverhältnis 1 : 2 keine Reaktion feststellbar. **1c, d** und Schwefel werden nahezu quantitativ zurückgewonnen (vgl. [3]).

Analog verhalten sich Diethoxycarbonylphenyl- bzw. cyclohexylphosphan (**2c, d**). Schwefel oxidiert nicht zu den entsprechenden Phosphansulfiden (vgl. [1, 3]).

Versuche, die Verbindungen **1b** und **1d** mit H_2O_2 in Aceton zu Phosphansäurederivaten zu oxidieren, ergaben in stark exothermen Reaktionen Substanzgemische, aus denen sich definierte Verbindungen bislang nicht isolieren ließen. Auch die Verbindungen **2b** und **2d** reagieren stark exotherm mit H_2O_2 in Aceton, ohne daß jedoch die entsprechenden Phosphanoxide erhalten wurden (vgl. [3]).

Beim Einleiten von Sauerstoff in benzolische Lösungen von **1c** und **2d** ist Wärmetönung zu beobachten. Die nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden viskosen Flüssigkeiten bestehen ausweislich der ^{31}P -NMR-Spektren aus mehreren Produkten, die sich weder durch Kristallisation noch durch Destillation (Zers.) trennen ließen.

Im Vergleich zu sekundären bzw. tertiären Phosphanen ist die Nucleophilie des Phosphors in den Monoalkoxycarbonyl- bzw. Dialkoxycarbonylphosphanen abgeschwächt, was eine erschwerte Quartärsalzbildung zur Folge hat (vgl. [1, 3]). Mit Methyljodid erhält man aus **1c, d** in Benzol die farblosen kristallinen Methiodide **3a, b** erst nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß (Gl. (3)). Wird als Reaktionsmedium Ether verwandt, werden **3a, b** nach 3-monatigem Stehen bei Raumtemperatur in geringer Ausbeute erhalten.

3	a	b
R	C_6H_5	$n\text{-C}_6\text{H}_{11}$
R'	C_2H_5	C_2H_5

Analoges Verhalten zeigen **2e, f**. Die Phosphoniumsalze **4a, b** werden nach 20-stdg. Erhitzen in Benzol mit überschüssigem Methyljodid gewonnen (Gl. (4)).

4	a	b
R	C_6H_5	$n\text{-C}_6\text{H}_{11}$
R'	C_4H_9	C_4H_9

Gegenüber Wasser sind die Verbindungen $\text{RPHCOOR}'$ und $\text{RP}(\text{COOR}')_2$ beständig.

Die alkalische Hydrolyse mit methanolischer oder ethanolischer KOH verläuft quantitativ in stark exothermer Reaktion. Es entstehen die zugrundeliegenden Phosphane (vgl. [1, 3]) gemäß Gl. (5) und (6).

Werden **2c, d, e, f** jeweils nur mit der halben Menge der berechneten KOH behandelt, so bleibt die Hydrolyse auf der Stufe der Monoalkoxycarbonylphosphane **1c, d, e, f** stehen.

Erhitzt man **1a, c, d** mit einem Überschuß an konz. Salzsäure mehrere Stunden zum Sieden, resultieren nach Aufarbeitung die primären Phosphane nur in etwa 30–50-proz. Ausbeute neben nicht umgesetztem Monoalkoxycarbonylphosphan (vgl. [3], Gl. (7)).

Mit konz. Salzsäure werden auch **2b, c, d** entsprechend ^{31}P -NMR-Untersuchungen zu etwa 30–40% in die primären Phosphane zerlegt, Gl. (8).

Experimentelles

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit Fourier-NMR-Spektrometern WP 80 und WP 60 (Meßfrequenzen: 32,3 MHz bzw. 24,3 MHz, Meßfehler: $\delta \leq \pm 0,1$ ppm, $J \leq \pm 0,5$ Hz) der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen, wobei teilweise mit Protonenrauschentkopplung gemessen wurde.

Die angegebenen chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ in ppm beziehen sich auf 85-proz. wäßrige

Orthophosphorsäure als externen Standard. Positive ppm-Werte bedeuten Verschiebungen des Resonanzsignals nach niederen Feldstärken, negative ppm-Werte Verschiebungen nach höherem Feld gegenüber der Referenzsubstanz.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Massenspektrometer 711 der Fa. Varian-MAT, Bremen, bei 70 eV und Auflösung 1000 (Massenspektrum von **1c**: Direkteinlaß-Temperatur: 27 °C, Quelltemperatur: 142 °C).

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektrometer 283 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen/Bodensee, kapillar zwischen NaCl-Scheiben aufgenommen.

Die nachstehend beschriebenen Operationen wurden in Inertgasatmosphäre (Argon) und unter Verwendung absoluter Lösungsmittel ausgeführt.

Phenylphosphan und Cyclohexylphosphan wurden der Literaturvorschrift [5, 6] entsprechend hergestellt.

Darstellung der Monoalk(phen)oxycarbonylcyclohexyl(phenyl)phosphane **1a–g**

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden im Überschuß wasserfreies K_2CO_3 und etwa 0,1 bis 0,2 mol primäres Phosphan vorgelegt. Nach Zusatz von 100 ml absolutem Benzol wird das Gemisch zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wird langsam die in 50 ml Benzol gelöste äquimolare Menge Chlorkohlensäureester zugetropft. Danach wird 6 h unter Rückfluß erwärmt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird über eine G-4-Glasfritte und Kieselgel filtriert, der Rückstand mehrmals mit Benzol gewaschen und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert, wobei neben **1a–f** nicht umgesetztes Phosphan erhalten wird (**1g** wird im Vakuum unter leichter Erwärmung – Wasserbad, 45 °C – von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit und als hellgelbes Öl isoliert). Siedepunkte, Ausbeuten, Analysen und chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ sowie Kopplungskonstanten s. Tab. I.

Darstellung der Dialk(phen)oxycarbonylcyclohexyl(phenyl)phosphane **2a–g**

Wie für **1a–g** beschrieben, werden 0,1 bis 0,2 mol Phosphan in Gegenwart überschüssigen Kaliumcarbonats in Benzol im Molverhältnis 1:2 mit Chlorkohlensäureester umgesetzt. Die Fraktionierung im Vakuum liefert nicht umgesetztes Phosphan, **1a–f** und **2a–f** (**2g** resultiert nach Entfernung flüchtiger Anteile im Vakuum unter gelindem Erwärmen als hellgelbes Öl). Siedepunkte, Ausbeuten, Analysen und chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ sowie Kopplungskonstanten s. Tab. II.

Darstellung des Monoethoxycarbonylphenylphosphanmethiodids (**3a**)

A: 4,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCOOC}_2\text{H}_5$ (**1c**) werden mit einem Überschuß an CH_3I in 50 ml abs. Benzol 8 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die nach Abkühlung

der Lösung erhaltenen farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit abs. Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 6,1 g (73% d. Th.). Zum Umkristallisieren eignet sich abs. Ethanol. Schmp. 92–95 °C.

B: 5,6 g **1c** in 100 ml Ether liefern mit der äquimolaren Menge (4,4 g) CH_3I nach 3 Monaten farblose Kristalle. Ausbeute: 0,6 g (6% d. Th.). Schmp. 93–96 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{IO}_2\text{P}$ (324,10)

Ber.	C 37,06	H 4,35	I 39,16	P 9,56,
Gef.	C 37,54	H 4,48	I 40,04	P 9,47.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -4,2$ ppm (d),
 $J(\text{P-H}) = 522$ Hz.

Darstellung des Monoethoxycarbonylcyclohexylphosphan-methiodids (**3b**)

A: 2,4 g $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PHCOOC}_2\text{H}_5$ (**1d**) in 50 ml Benzol werden mit überschüssigem CH_3I 8 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Filtration, Waschen mit Ether und Trocknen erhält man 2,6 g (62% d. Th.) farblose Kristalle. Umkristallisiert wird aus abs. Ethanol. Schmp. 88–92 °C.

B: Aus 3,4 g **1d** in 100 ml Ether und 2,6 g CH_3I gewinnt man nach dreimonatigem Stehen 2,3 g (40% d. Th.) farblose Kristalle. Schmp. 89–91 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{IO}_2\text{P}$ (330,15)

Ber.	C 36,38	H 6,11	I 38,44	P 9,38,
Gef.	C 35,84	H 6,46	I 37,68	P 9,87.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 5,9$ ppm (d),
 $J(\text{P-H}) = 492$ Hz.

3a, b sind stark hygroskopisch, lösen sich in Wasser, Alkoholen, Aceton und sind unlöslich in Ether, Benzol und Petrolether.

Darstellung des Dibutoxycarbonylphenylphosphan-methiodids (**4a**)

3,3 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$ (**2e**) in 50 ml Benzol werden mit überschüssigem CH_3I 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen des Reaktionsgemisches im Vakuum wird der ölige Rückstand mit Ether aufgenommen. Die dabei entstehenden Kristalle werden durch Filtration isoliert, mit Ether mehrmals gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,6 g (33% d. Th.). Umkristallisation aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ liefert farblose Nadeln, Schmp. 197 bis 203 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{IO}_4\text{P}$ (452,27)

Ber.	C 45,15	H 5,79	I 28,06	P 6,85,
Gef.	C 44,70	H 5,38	I 29,36	P 7,01.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 21,2$ ppm (s).

Darstellung des Dibutoxycarbonylcyclohexylphosphan-methiodids (**4b**)

2,1 g $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{P}(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$ (**2f**) werden wie für **4a** beschrieben mit einem Überschuß Methyliodid um-

gesetzt. Nach Aufarbeitung gewinnt man 0,6 g (20% d. Th.) farblose Nadeln, oberhalb 187 °C Zers.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{IO}_4\text{P}$ (458,31)

Ber.	C 44,55	H 7,04	I 27,69	P 6,76,
Gef.	C 43,98	H 7,06	I 28,18	P 6,60.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 29,3$ ppm (s).

4a, b sind nicht hygroskopisch, lösen sich in Wasser, Alkoholen, Aceton, nicht hingegen in Ether, Benzol und Petrolether.

Basische Hydrolyse der Monoethoxycarbonylphosphane (**1c, d**)

6,8 g **1c** werden in 50 ml Ethanol gelöst und mit 2,1 g KOH in 50 ml Ethanol versetzt. In stark exothermer Reaktion entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach 1-stdg. Sieden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung eingeeengt, mit Ether aufgenommen und filtriert. Die Destillation des Filtrats liefert 2,2 g Phenylphosphan. Ausbeute: 55% d. Th., Sdp.₁₀ 45 °C.

^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ 1:1): $\delta = -123,8$ ppm (t),
 $J(\text{P-H}) = 197$ Hz, vgl. [7, 8].

Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Ether gewaschen und getrocknet. Man erhält 4,5 g K_2CO_3 (87% d. Th.).

In gleicher Weise wie für **1c** beschrieben, werden 5,9 g **1d** mit 1,75 g KOH behandelt. Man gewinnt 1,9 g Cyclohexylphosphan. Ausbeute: 52% d. Th., Sdp. 146 °C.

^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ 1:1): $\delta = -111,7$ ppm (t), vgl. [9], $J(\text{P-H}) = 186$ Hz.

Die Ausbeute an K_2CO_3 beträgt 3,4 g (84% d. Th.).

Saure Hydrolyse der Monoethoxycarbonylphosphane (**1c, d**)

Mit einem Überschuß konz. Salzsäure werden 8,2 g **1c** unter Rückfluß 4 h erhitzt. Danach wird die organische Phase mit Ether aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und destilliert. Es resultieren 2,0 g Phenylphosphan. Ausbeute: 41% d. Th. und 3,1 g unverändertes Monoethoxycarbonylphenylphosphan (**1c**), vgl. Tab. I.

Analog der obigen Vorschrift werden 8,6 g **1d** mit Salzsäure umgesetzt. Man isoliert 1,8 g Cyclohexylphosphan. Ausbeute: 33% d. Th. und 3,6 g unverändertes **1d**, vgl. Tab. I.

Für alle weiteren beschriebenen Hydrolyseversuche wurde die prozentuale Zusammensetzung der Komponenten der Reaktionsgemische aus den Signalintensitäten der ^{31}P -NMR-Spektren berechnet.

Herrn Dr. W. Rozdzinski, Inst. f. org. Chem. d. Univ. Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

- [1] K. Issleib u. H. Anhöck, *Z. Naturforsch.* **16b**, 837 (1961).
- [2] K. Issleib u. H. Weichmann, *Chem. Ber.* **97**, 721 (1964).
- [3] A. W. Frank u. G. L. Drake (Jr.), *J. Org. Chem.* **36**, 3461 (1971).
- [4] E. Stenhagen, S. Abrahamsson u. F. W. McLafferty (Editors), *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York–London–Sydney–Toronto, Vol. 1, S. 67 (1974).
- [5] F. Pass u. H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **90**, 148 (1959).
- [6] R. C. Taylor, R. Kolodny u. D. B. Walters, *Synth. Inorg. Met.-org. Chem.* **3**, 175 (1973).
- [7] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience, New York–London–Sydney, Vol. 5, S. 243 (1967).
- [8] J. W. Akitt, R. H. Cragg u. N. N. Greenwood, *Chem. Commun.* **5**, 135 (1966).
- [9] M. D. Gordon u. L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 15 (1976).