

Eugen Müller und Hans Gerd Padeken

Über Phosphorverbindungen, IV*)

Photophosphonylierung von Cyclohexan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 7. April 1966)

Mit Chlor als Radikalbildner kann Cyclohexan photochemisch mit vierbindigen Phosphorderivaten, die eine P–H-Bindung enthalten, unter Ausbildung einer neuen C–P-Bindung umgesetzt werden. Die entsprechenden Phosphonsäure- und Phosphinsäure-Derivate bzw. Phosphinoxide werden in 75–85-proz. Ausbeute, bez. auf umgesetzte Ausgangsphosphorverbindung, erhalten. Ebenso gehen vierbindige Chlor-Phosphorderivate, deren P–Cl-Bindung photolytisch mit Licht der Wellenlänge $< 220 \text{ m}\mu$ gespalten wird, diese Reaktion ein**).

A. Photochemische Umsetzung von vierbindigen Phosphorderivaten mit einer P–H-Bindung und Cyclohexan in Gegenwart von Chlor als Radikalbildner

Phosphorigsäure-diester (1), Phosphonigsäure-monoester (3) und Phosphinigsäuren (5) setzen sich in Abwesenheit von Lösungsmitteln bzw. in Tetrachlormethan bei Temperaturen um 0° mit Chlor in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Phosphorsäure-diester-chloriden¹⁾ (2), Phosphonsäure-ester-chloriden²⁾ (4) und Phosphinsäure-chloriden³⁾ (6) um. Der dabei entstehende Chlorwasserstoff wirkt zersetzend auf die entsprechenden Säure-chloride ein und wird daher am besten durch Einleiten eines Inertgases entfernt¹⁾.

Setzt man die Substanzen 1, 3, 5 in Cyclohexan als Lösungsmittel und in Gegenwart photolytisch erzeugter Chloratome um, so gehen die Ausbeuten an den Produkten 2, 4, 6 erheblich zurück. Dafür werden die neuen Phosphorverbindungen 8, 10 und 12

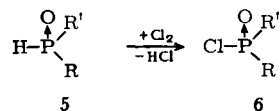
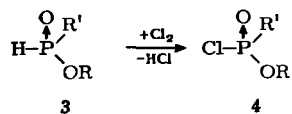
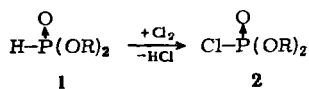
*) III. Mittel.: E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier und K. Scheffler, Z. Naturforsch. **18b**, 984 (1963).

***) Diese Photoreaktion läßt sich auf andere Cyclane und ähnliche Systeme übertragen, s. eine spätere Arbeit.

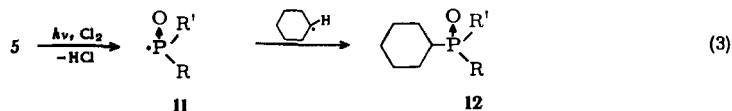
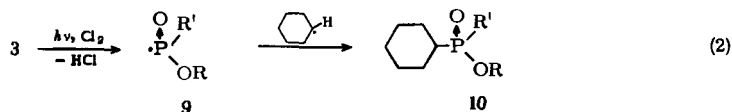
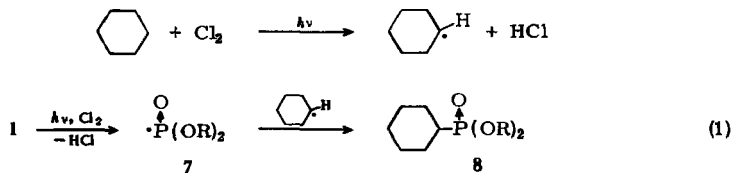
1) H. McCombie, B. C. Saunders und G. J. Stacey, J. chem. Soc. [London] **1945**, 380; Ministry of Supply (Erf.: H. McCombie, B. C. Saunders und C. L. Wheeler), Engl. Pat. 601 210 (1943), C. A. **42**, 7786^a (1948); Monsanto Chemical Co. (Erf.: E. E. Hardy und G. M. Kosolapoff), Amer. Pat. 2409039 (1944), C. A. **41**, 1233^b (1947); Monsanto Chemical Co. (Erf.: R. L. Jenkins), Amer. Pat. 2426691 (1944), C. A. **42**, 586^b (1948); s. a. J. E. Malowan, Inorg. Syntheses **4**, 78 (1953); R. Ruty und L. Engelbrecht, J. anorg. Chem. **272**, 326 (1953); F. R. Atherton, H. T. Openshaw und A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] **1945**, 382; F. R. Atherton, Biochem. Preparat **5**, 1 (1957); Hofmann La Roche Inc. (Erf.: F. R. Atherton, F. Bergel, A. Cohen, J. W. Haworth, H. T. Openshaw und A. R. Todd, Amer. Pat. 2490573 (1947), C. A. **44**, 3525^a (1950).

2) A. I. Rajumov, E. A. Markovich und H. P. Reshetnikova, J. allg. Chem. **27**, 2394 (1957), C. A. **52**, 7194 (1958); s. a. H. Amand und A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1867.

3) R. H. Williams und L. A. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5418 (1952).



erhalten, die man durch Umsetzung der gebildeten Phosphor-Radikale **7**, **9** und **11** mit Cyclohexyl-Radikalen entstanden denken kann:

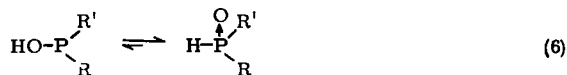
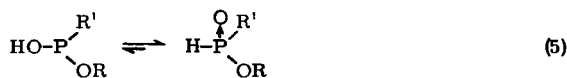
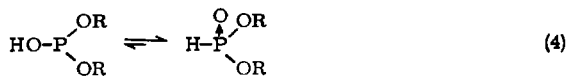


Das heißt, aus den Phosphorigsäure-diestern entstehen Cyclohexan-phosphonsäure-diester (**8**), aus Phosphonigsäure-monoestern Phosphinsäure-ester (**10**) und aus Phosphinigsäuren Phosphinoxide (**12**).

Wie die Tab. 1 zeigt, werden die cyclohexylsubstituierten Phosphorverbindungen z. T. in sehr guten Ausbeuten, bezogen auf umgesetzte Ausgangsphosphorverbindung, erhalten.

Phosphorigsäure-diester, Phosphonigsäure-monoester und Phosphinigsäuren enthalten koordinativ drei- bzw. vierbindigen Phosphor. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Tautomeren liegt mehr oder weniger auf der rechten Seite⁴⁾.

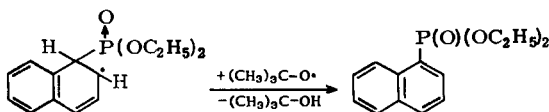
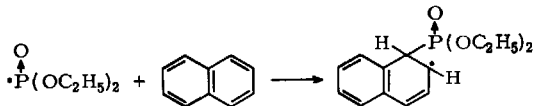
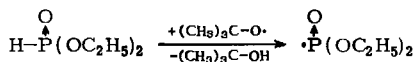
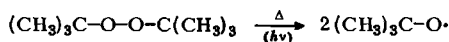
⁴⁾ F. Oehme, H. Herrmann und H. Venner, Chem. Ber. 90, 770 (1957); Q. Quesnel und G. Marel, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 248, 695 (1959); J. O. Doak und L. D. Freedman, Chem. Reviews 61, 31 (1961).



Tab. 1. Photochemische Umsetzung vierbindiger Phosphorderivate, die eine P—H-Bindung enthalten, mit Chlor in Cyclohexan (Ausbeute bezogen auf umgesetzte Ausgangsphosphor-Verbindung)

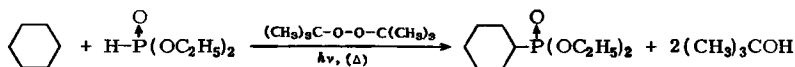
Phosphorderivat	Reaktion	%	Umsetzung pro Mol Phosphor-Verbindung Zeit
	unter Ausbildung einer Cyclohexyl-C—P-Bindung		
	Formel		
Phosphorigsäure-diester (1)	Phosphonsäure-diester		
HP(O)(OC ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₂ H ₅) ₂ (8a)	75	1 Tag
HP(O)(OC ₆ H ₅) ₂	C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₆ H ₅) ₂ (8b)	80	1 Tag
Phosphinigsäure-monoester (3)	Phosphinsäure-ester		
C ₂ H ₅ —P(O)(OC ₂ H ₅)H	(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₁₁)P(O)(OC ₂ H ₅) (10a)	72	1 Tag
C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₂ H ₅)H	(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)(OC ₂ H ₅) (10b)	76	1 Tag
C ₆ H ₅ —P(O)(OC ₂ H ₅)H	(C ₆ H ₁₁)(C ₆ H ₅)P(O)(OC ₂ H ₅) (10c)	32	1 Tag
Phosphinigsäuren (5)	Phosphinoxide		
(C ₂ H ₅) ₂ P(O)H	(C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₁₁)PO (12a)	84	14 Stdn.
(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)H	(C ₆ H ₁₁) ₃ PO (12b)	80	14 Stdn.
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)H	(C ₆ H ₁₁)(C ₆ H ₅) ₂ PO (12c)	30	14 Stdn.

Jason und Fields⁵⁾ setzten Phosphorigsäure-diäthylester mit Aromaten um. Als Startreaktion wird hierbei mit Hilfe eines tert.-Butyloxy-Radikals dem Phosphor das Wasserstoffatom entzissen:



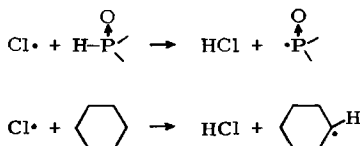
⁵⁾ E. F. Jason und E. K. Fields, J. org. Chemistry 27, 1402 (1962).

Diese Radikalreaktion kann auf alle Olefine bzw. Acetylene übertragen werden⁶⁾. Wird statt der Aromaten bzw. Alkene bzw. Alkine Cyclohexan als Reaktionspartner eingesetzt, so sollte das gebildete Phosphor-Radikal nur dann mit einem Cyclohexan reagieren können, wenn dieses ebenfalls als Radikal vorliegt. Entsprechende eigene Versuche zeigten, daß sich auch in diesem Fall neue P—C-Bindungen ausbilden.



Die Ausbeuten an den Derivaten **8**, **10** und **12** entsprechen in etwa denen, die mit Chlor als Radikalbildner erhalten werden. Damit ist ein radikalischer Mechanismus unserer neuen Photoreaktion ebenfalls sehr wahrscheinlich.

Das durch Photolyse gebildete Chloratom kann sowohl dem Cyclohexan als auch dem Phosphor den Wasserstoff entreißen.



Da das Chloratom keine große Selektivität zeigt, zum anderen die Trennungsenergien einer Cyclohexyl-C—H⁷⁾ und einer P—H-Bindung⁸⁾ sich nicht erheblich voneinander unterscheiden, könnten zunächst etwa gleiche Anteile Cyclohexyl- und Phosphor-Radikale gebildet werden. Das Phosphor-Radikal sollte sich anschließend bevorzugt mit einem Cyclohexyl-Radikal unter Ausbildung einer P—C-Bindung umsetzen, da hierbei 140 kcal/Mol frei werden, gegenüber 77 kcal/Mol bei der Bildung einer P—Cl-Bindung⁹⁾. (P—H-Bindungen sind allgemein fester als P—Cl-Bindungen.)

Das bei der Reaktion in erheblichen Mengen auftretende Chlorcyclohexan (s. Seite 528) kann entweder durch die geringen Radikalabbrucheigenschaften des Phosphor-Radikals oder durch die zu langsame Nachlieferung des aus dem Gleichgewicht (Gl. 4—6) herausgenommenen vierbindigen Phosphorderivats erklärt werden. Bei der Dunkelreaktion steht die Oxydation des Phosphorderivats im Vordergrund, die durch Anlagerung von Chlor an das im Gleichgewicht vorliegende dreibindige Phosphorderivat (Gl. 4—6) gedeutet werden kann. Sie tritt hier nur als Nebenreaktion auf.

⁶⁾ L. Z. Soborovski, J. M. Zinovjev und M. A. Englin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **67**, 293 (1949), C. A. **44**, 1401 (1950); J. M. Zinovjev, L. I. Muler und L. Z. Soborovski, J. allg. Chem. (russ.) **24**, 380 (1954), C. A. **49**, 4503 (1955); J. M. Zinovjev und L. Z. Soborovski, ebenda **29**, 615 (1959), C. A. **54**, 340 (1960); Farbwerke Hoechst AG (Erf.: H. Vilesek und F. Rochlitz), DAS 1 103922, 1 108687 (1959), C. A. **56**, 1482^a (1962); W. L. Jensen und C. R. Noller, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2384 (1949); S. R. Rufikov und M. E. Ergebekov, J. allg. Chem. (russ.) **34**, 2230 (1964), C. A. **61**, 10705^a (1964).

⁷⁾ J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4864 (1964).

⁸⁾ Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. I, Teil 2, Molekel I, S. 24, Springer-Verlag, Göttingen-Heidelberg 1951.

⁹⁾ l. c.⁸⁾, S. 28.

Alkoxy-O—P- bzw. Alkyl-C—P-Verbindungen reagieren nur am Phosphor. Der über den Sauerstoff mit dem Phosphor-Radikal verbundene Phenylkern hat keinen oder nur geringen Einfluß auf diese Reaktion. Steht der Phenylkern dagegen durch eine direkte P—C-Bindung mit dem Phosphor-Radikal in Verbindung, gehen die Ausbeuten an z. B. Cyclohexyl-phenyl-phosphinsäure-estern zurück. Der Benzolkern nimmt dann offensichtlich an der Reaktion mit teil (s. Tab. 1).

B. Photochemische Umsetzung von vierbindigen Phosphorderivaten, die mindestens eine P—Cl-Bindung enthalten, mit Cyclohexan

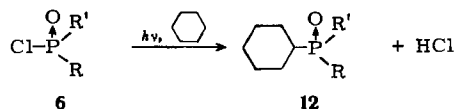
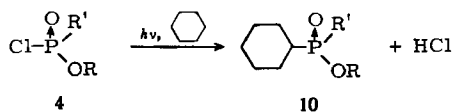
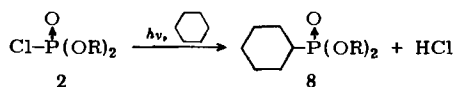
Da die Trennungsenergie einer P—Cl-Bindung etwa 77 kcal beträgt, vermag nur Licht unterhalb 220 m μ diese Bindung zu spalten. Wir haben zu diesem Zweck eine Deuteriumlampe mit Suprasilfenster (vgl. Abbild. 1) der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau, eingesetzt. Da die Strahlungsintensität dieser Lampen gering ist, benötigt die Reaktion längere Bestrahlungszeiten.

Die Bestrahlung von Derivaten des dreibindigen Phosphors mit P—Cl-Bindungen wie Phosphor(III)-chlorid, Phosphorigsäure-diester-chlorid usw. in Cyclohexan führt nur zu polymeren Produkten. Offensichtlich wird durch die kurzweilige Strahlung das Molekül mehr oder weniger zerstört.

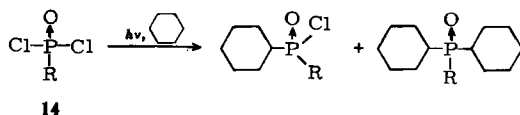
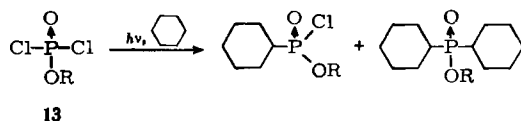
Dagegen verlaufen die Umsetzungen mit vierbindigen Phosphorderivaten mit mindestens einer P—Cl-Bindung sehr gut. Bei Einsatz von Phosphorsäure-diester-chloriden (2), Phosphonsäure-ester-chloriden (4) und Phosphinsäure-chloriden (6) werden bis zu 84% Cyclohexan-phosphonsäure-diester (8), Phosphinsäure-ester (10) und Phosphinoxide (12) erhalten (s. Tab. 2).

Tab. 2. Photolytische Spaltung einer P—Cl-Bindung in vierbindigen Phosphorderivaten mit dem Licht einer Deuteriumlampe in Cyclohexan (Ausbeute bezogen auf eingesetztes Phosphorderivat)

Phosphorderivat	Reaktionen unter Ausbildung				Belichtungszeit [Tage]
	einer neuen P—C-Bindung	zwei neuer P—C-Bindungen			
	Formel	%	Formel	%	
Phosphorsäure-diester-chloride (2)	Phosphorsäure-diester				
P(O)(OC ₂ H ₅) ₂ Cl	C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₂ H ₅) ₂ (8 a)	65	—	—	16
P(O)(OC ₆ H ₅) ₂ Cl	C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₆ H ₅) ₂ (8 b)	50	—	—	36
Phosphorsäure-ester-dichloride (13)	Phosphonsäure-ester-chloride				
P(O)(OC ₂ H ₅)Cl ₂	C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₂ H ₅)Cl (4 a)	14	(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)(OC ₂ H ₅) (10 b)	62	21
P(O)(OC ₆ H ₅)Cl ₂	C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₆ H ₅)Cl (4 b)	8	(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)(OC ₆ H ₅) (10 d)	48	42
Phosphonsäure-ester-chloride (4)	Phosphinsäure-ester				
C ₂ H ₅ —P(O)(OC ₂ H ₅)Cl	(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₁₁)P(O)(OC ₂ H ₅) (10 a)	69	—	—	16
C ₆ H ₁₁ —P(O)(OC ₆ H ₅)Cl	(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)(OC ₆ H ₅) (10 d)	72	—	—	30
Phosphonsäure-dichloride (14)	Phosphinoxide				
C ₂ H ₅ —P(O)Cl ₂	(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₁₁)P(O)Cl (6 a)	5	(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₁₁) ₂ PO (12 d)	70	21
C ₆ H ₁₁ —P(O)Cl ₂	(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)Cl (6 b)	4	(C ₆ H ₁₁) ₃ PO (12 b)	71	21
Phosphinsäure-chloride (6)	Phosphinoxide				
(C ₂ H ₅) ₂ P(O)Cl	(C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₁₁)PO (12 a)	80	—	—	10
(C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)Cl	(C ₆ H ₁₁) ₃ PO (12 b)	84	—	—	10



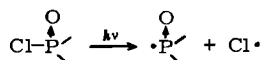
Bei vierbindigen Phosphorderivaten mit zwei P—Cl-Bindungen entstehen neben obigen Verbindungen solche mit zweifachem Ersatz einer P—Cl- durch eine P—C-Bindung:



Das zweite Chlor wird dabei etwa gleich rasch (s. Tab. 2) abgespalten wie das erste Chloratom.

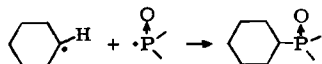
Ausgangsverbindungen mit einer Phenylestergруппierung setzen sich langsamer um. Bei Ausgangsverbindungen mit einer Aryl-C—P-Bindung werden keine definierten Produkte mehr erhalten.

Durch das Licht der Deuteriumlampe wird offenbar zunächst die P—Cl-Bindung gespalten, z. B.:



Das entstandene Chloratom entreißt einem Cyclohexanmolekül ein Wasserstoffatom unter Ausbildung eines Cyclohexyl-Radikals.

Daß das Phosphor-Radikal einem Cyclohexanmolekül ein Wasserstoffatom entzieht, ist unwahrscheinlich, da die entstehende P—H-Bindung unter den Belichtungsbedingungen wieder photolytisch gespalten wird. Das Cyclohexyl-Radikal könnte sodann mit einem Phosphor-Radikal unter Ausbildung einer P—C-Bindung reagieren:

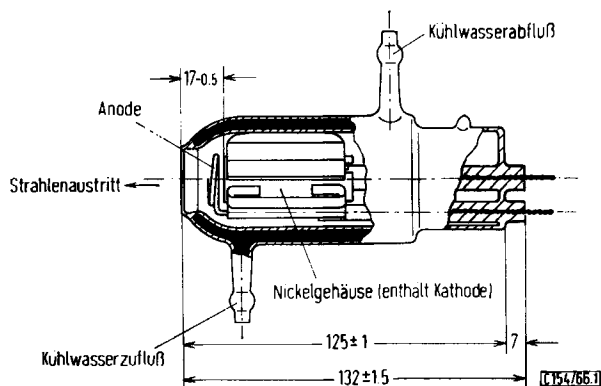


Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den Direktionen der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, und der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

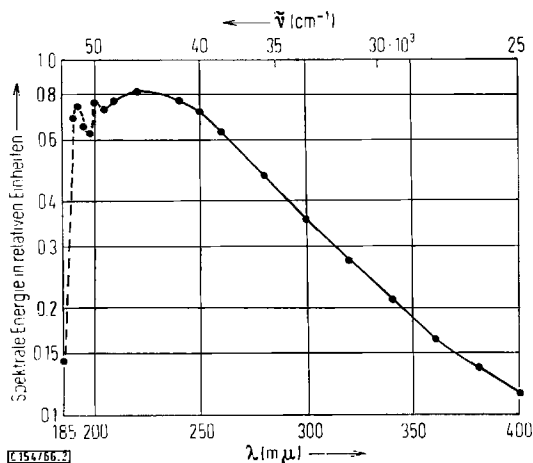
Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Als Lichtquelle für die photochemischen Umsetzungen von vierbindigen Phosphorderivaten mit einer P—H-Bindung und Chlor in Cyclohexan dient die Quecksilber-Hochdrucktauchlampe TQ 81 mit Glaskühler der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau. Die Photoreaktion wird in dem bereits früher beschriebenen¹⁰⁾ Photooximierungsgefäß durchgeführt. Zur Spaltung von P—Cl-Bindungen dient das Licht der Deuteriumlampe der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau, s. Abbild. 1, deren relative Strahlungsverteilung der Abbild. 2 zu entnehmen ist.



Abbild. 1. Deuteriumlampe D 105 RW, wassergekühlt (s. Seite 531)



Abbild. 2. Relative spektrale Energieverteilung der Deuteriumlampe (ohne Suprasilfenster) (s. Seite 531)

¹⁰⁾ E. Müller, H. G. Pudeken, M. Salamon und G. Fiedler, Chem. Ber. **98**, 1893 (1965).

Da die Deuteriumlampe nur waagrecht angeordnet werden kann, wird in diesem Fall als Belichtungsgefäß ein Quarzkolben mit planem Seitenfenster aus Suprasil verwandt.

Alle erhaltenen Phosphorverbindungen sind u. a. durch Vergleichssubstanzen identifiziert worden.

Phosphor wurde nach *Messinger*¹¹⁾, Chlor titrimetrisch nach Volhard bestimmt.

2. Photochemische Umsetzungen von vierbindigen Phosphorderivaten mit einer P—H-Bindung und Cyclohexan mit Chlor als Radikalbildner

a) Allgemeines

In die Lösung von 0.1 Mol *Phosphorderivat* in 330 ccm *Cyclohexan* werden 0.05 Nl/Stde. Chlor und 0.4 Nl/Stde. Stickstoff eingeleitet. Bei einer Belichtungsdauer von 24 Stdn. für die Phosphorigsäure-diester und Phosphonigsäure-monoester werden demnach insgesamt 0.6 Mol Chlor zugeführt. Durch das überschüss. Chlor entstehen im allgemeinen 25–35 g (0.2–0.3 Mol) Chlorcyclohexan. Bei der 14stdg. Belichtung der Phosphinigsäuren, entsprechend 0.3 Mol Chlor, findet man 7–10 g (0.06–0.09 Mol) Chlorcyclohexan als Nebenprodukt.

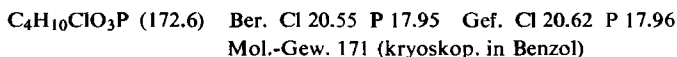
Das Chlorcyclohexan wird jeweils vor der eigentlichen fraktionierenden Destillation mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Höher chlorierte Cyclohexane und kohlenstoffchlorierte Phosphorderivate entstehen in kaum nachweisbaren Mengen.

Die Ausbeuten werden auf die jeweiligen umgesetzten Phosphorderivate bezogen.

b) *Phosphorigsäure-diester (1) mit Cyclohexan und Chlor*

Cyclohexan-phosphonsäure-diäthylester (8a): 13.8 g *Phosphorigsäure-diäthylester*¹²⁾ in 330 ccm *Cyclohexan* werden 24 Stdn. belichtet. Während der Belichtung wird ein Chlorstrom von etwa 0.05 Nl/Stde. und ein Stickstoffstrom von 0.4 Nl/Stde. eingeleitet. Nach 24 Stdn. wird der Chlorstrom unterbrochen, mit Stickstoff der noch in Lösung befindliche Chlorwasserstoff ausgetrieben und die Lösung fraktionierend destilliert:

Sdp._{3,5} 51–53°, 2.8 g *Phosphorigsäure-diäthylester* (das entspricht einem Gesamtumsatz von 80%); Sdp._{3,5} 60–61°, 1.6 g (12%) *Phosphorsäure-diäthylester-chlorid*, P(O)(OC₂H₅)₂Cl, n_D^{20} 1.4165 (Lit.¹³⁾: 1.4180).



Nach Verseifung zur *Säure: Bleisalz*: Schmp. 178° (aus Äthanol; Lit.¹⁴⁾: 180°, Misch-Schmp. 179°).

Sdp._{3,5} 125–127°, 13.2 g (75%) **8a**, n_D^{25} 1.4530 (Lit.¹⁵⁾: 1.4538).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (220.3) Ber. P 14.09 Gef. P 14.06 Mol.-Gew. 220 (kryoskop. in Benzol)

Cyclohexan-phosphonsäure-diphenylester (8b): Der analoge Versuch mit 23.5 g *Phosphorigsäure-diphenylester*¹⁶⁾ ergibt einen Gesamtumsatz von 80%. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls durch fraktionierende Destillation:

¹¹⁾ *J. Messinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2916 (1888); Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 243 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

¹²⁾ Herstellung: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/2, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

¹³⁾ *A. N. Pudovik und R. N. Platonova*, Z. allg. Chem. (russ.) **29**, 507 (1959), C. A. **54**, 254 (1960).

¹⁴⁾ *K. Dimroth und B. Lerch*, Angew. Chem. **72**, 751 (1960).

¹⁵⁾ *F. W. Hoffmann, T. C. Simmons und L. Z. Glunz*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3570 (1957).

¹⁶⁾ Herstellung: l. c.¹²⁾, S. 30.

Sdp.₂ 135–138°, 4.7 g Phosphorigsäure-diphenylester; Sdp.₂ 145–148°, 1.7 g (8%) *Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid*, $P(O)(OC_6H_5)_2Cl$, n_D^{20} 1.5498 (Lit.¹⁷⁾: 1.5505).

$C_{12}H_{10}ClO_3P$ (268.6) Ber. Cl 13.20 P 11.53 Gef. Cl 13.34 P 11.64
Mol.-Gew. 269 (kryoskop. in Benzol)

Der verbleibende Rückstand gibt aus Dioxan 20.2 g (80%) **8b**, Schmp. 62° (Lit.¹⁸): 62°, Misch-Schmp. 61.5°).

$C_{18}H_{21}O_3P$ (316.3) Ber. P 9.79 Gef. P 9.74 Mol.-Gew. 317 (nach Rast in Campher)

c) *Phosphonigsäure-monoester (3) mit Chlor und Cyclohexan*

Äthyl-cyclohexyl-phosphinsäure-äthylester (10a): 12.2 g *Äthan-phosphonigsäure-monoäthylester*¹⁹, $C_2H_5-P(O)(OC_2H_5)H$, werden in 330 ccm *Cyclohexan* nach a) belichtet und nachbehandelt. Anschließend wird fraktionierend destilliert: Sdp.₁₁ 69–71°, 0.6 g *Äthan-phosphonigsäure-monoäthylester* (entspr. 95% Gesamtumsatz); Sdp.₁₁ 78–80°, 2.1 g (14%) *Äthan-phosphonigsäure-äthylester-chlorid*, $C_2H_5-P(O)(OC_2H_5)Cl$, n_D^{20} 1.4338 (Lit.²⁰): 1.4338).

$C_4H_{10}ClO_2P$ (156.6) Ber. Cl 22.65 P 19.8 Gef. Cl 22.64 P 19.9
Mol.-Gew. 157 (kryoskop. in Benzol)

Sdp.₁₁ 142–143°, 13.9 g (72%) **10a**, n_D^{20} 1.4705 (Lit.²¹): 1.4705).

$C_{10}H_{21}O_2P$ (204.3) Ber. P 15.17 Gef. P 15.25 Mol.-Gew. 203 (nach Rast in Campher)

Dicyclohexyl-phosphinsäure-äthylester (10b): Der analog durchgeführte Versuch mit 17.6 g *Cyclohexan-phosphonigsäure-äthylester*¹⁹, $C_6H_{11}-P(O)(OC_2H_5)H$, ergibt einen Gesamtumsatz von 95%. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls durch fraktionierende Destillation: Sdp.₁ 101–104°, 3.4 g (17%) *Cyclohexan-phosphonigsäure-äthylester-chlorid (4a)*, $C_6H_{11}-P(O)(OC_2H_5)Cl$, n_D^{20} 1.2578 (Lit.²²): 1.2578).

$C_8H_{16}ClO_2P$ (210.7) Ber. Cl 16.83 P 14.70 Gef. Cl 16.91 P 14.78
Mol.-Gew. 212 (kryoskop. in Benzol)

Nach Verseifung mit *Salzsäure* in der Wärme: *Cyclohexan-phosphonigsäure*, Schmp. 167° (aus Benzol; Lit.²³): 168°, Misch-Schmp. 167°).

Sdp.₁₁ 110–112°, 0.9 g *Cyclohexan-phosphonigsäure-äthylester*; Sdp.₁₁ 162–164°, 18.6 g (76%) **10b**, n_D^{20} 1.4402 (Lit.²⁴): 1.4405).

$C_{14}H_{27}O_2P$ (258.4) Ber. P 11.99 Gef. P 11.95 Mol.-Gew. 259 (kryoskop. in Morpholin)

Cyclohexyl-phenyl-phosphinsäure-äthylester (10c): Der analoge Versuch mit 17 g *Benzol-phosphonigsäure-äthylester*¹², $C_6H_5-P(O)(OC_2H_5)H$, weist einen 100-proz. Gesamtumsatz

¹⁷⁾ A. B. Foster, W. J. Overend und M. Stacey, J. chem. Soc. [London] 1951, 980.

¹⁸⁾ R. Graf, Chem. Ber. 85, 9 (1952).

¹⁹⁾ Herstellung: A. E. Arbusov und N. I. Rispoloshevski, Izv. Akad. S.S.S.R. 1952, 956, C. A. 47, 9904 (1953).

²⁰⁾ A. I. Razumov, E. A. Markovich und A. D. Reshetnikova, Z. allg. Chem. (russ.) 27, 2394 (1957), C. A. 52, 7194 (1958).

²¹⁾ A. N. Pudovik und I. V. Konovalova, Z. allg. Chem. (russ.) 30, 2348 (1960), C. A. 55, 8327c (1961).

²²⁾ Ju. M. Zinovjev, V. N. Kulakova und L. Z. Soborovskij, Z. allg. Chem. (russ.) 28, 1551 (1958), C. A. 53, 1117 (1959).

²³⁾ L. D. Freedman, G. O. Doak und E. L. Petit, J. Amer. chem. Soc. 77, 4262 (1955).

²⁴⁾ Ju. M. Zinovjev und L. Z. Soborovskij, Z. allg. Chem. (russ.) 34, 429 (1964), C. A. 60, 15404 (1964).

auf. Nach Destillation: Sdp.₂ 119–121°, 1 g (5%) *Benzol-phosphonsäure-äthylester-chlorid*, $C_6H_5-P(O)(OC_2H_5)Cl$, n_D^{20} 1.5372 (Lit.²⁵): 1.5372).

$C_8H_{10}ClO_2P$ (204.6) Ber. Cl 17.34 P 15.15 Gef. Cl 17.47 P 15.20
Mol.-Gew. 207 (kryoskop. in Benzol)

Nach Hydrolyse: *Benzol-phosphonsäure*, Schmp. 161.5° (aus Benzol; Lit.²⁶): 162°, Misch-Schmp. 161.5°).

Sdp.₂ 131–133°, 8.1 g (32%) **10c**, n_D^{20} 1.4705 (Lit.²¹): 1.4707).

$C_{14}H_{21}O_2P$ (252.3) Ber. P 12.28 Gef. P 12.3 Mol.-Gew. 254 (kryoskop. in Morpholin)

d) *Phosphinigsäuren (5) mit Chlor und Cyclohexan*

Diäthyl-cyclohexyl-phosphinoxid (12a): 10.6 g *Diäthyl-phosphinigsäure*²⁷, $(C_2H_5)_2P(O)H$, werden in 330 ccm *Cyclohexan* nach a) belichtet (in diesem Fall nur 14 Stdn.) und nachbehandelt.

Sdp.₁₆ 108–110°, 0.3 g (2%) *Diäthyl-phosphinsäure-chlorid*, $(C_2H_5)_2P(O)Cl$, n_D^{20} 1.4645 (Lit.²⁸): 1.4647).

$C_4H_{10}ClOP$ (144.8) Ber. Cl 25.23 P 22.04 Gef. Cl 24.92 P 22.06
Mol.-Gew. 142 (kryoskop. in Benzol)

Nach Hydrolyse: *Diäthyl-phosphinsäure*, Schmp. 19.5° (aus Wasser; Lit.²⁹): 19°, Misch-Schmp. 19°; Sdp.₂₁ 194–195°.

Sdp.₁₆ 168–170°, 0.5 g *Diäthyl-phosphinigsäure*, entspr. 95% Gesamtumsatz.

Der verbleibende Rückstand liefert aus Äthanol 15 g (84%) **12a**, Schmp. 70° (aus Benzol; Lit.³⁰): 70°, Misch-Schmp. 70°).

$C_{10}H_{21}OP$ (188.3) Ber. P 16.39 Gef. P 16.42 Mol.-Gew. 189 (kryoskop. in Benzol)

Tricyclohexyl-phosphinoxid (12b): Der analoge Versuch mit 21.4 g *Dicyclohexyl-phosphinigsäure*³¹, $(C_6H_{11})_2P(O)H$, liefert einen Gesamtumsatz von 100%. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und von Chlorcyclohexan wird der Rückstand aus Benzol fraktioniert kristallisiert:

0.5 g (2%) *Dicyclohexyl-phosphinsäure-chlorid*, $(C_6H_{11})_2P(O)Cl$, Schmp. 108.5° (aus Benzol; Lit.³²): 109°, Misch-Schmp. 108.5°).

$C_{12}H_{22}ClOP$ (248.7) Ber. Cl 14.25 P 12.45 Gef. Cl 14.20 P 12.41
Mol.-Gew. 250 (kryoskop. in Morpholin)

Nach Hydrolyse: *Dicyclohexyl-phosphinsäure*, Schmp. 143° (aus Äthanol/Wasser; Lit.³²): 143°, Misch-Schmp. 143°).

23.6 g (80%) **12b**, Schmp. 156.5° (aus Aceton; Lit.³²): 157°, Misch-Schmp. 156.5°).

$C_{18}H_{33}OP$ (296.4) Ber. P 10.45 Gef. P 10.43 Mol.-Gew. 298 (kryoskop. in Morpholin)

Cyclohexyl-diphenyl-phosphinoxid (12c): Der analoge Versuch mit 20.2 g *Diphenyl-phosphinigsäure*³³, $(C_6H_5)_2P(O)H$, liefert einen Gesamtumsatz von 100%. Nach Abdestillieren von

²⁵ D. Ramaswani und E. R. Kirch, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1763 (1953).

²⁶ A. Burger und N. D. Dawson, J. org. Chemistry **16**, 1250 (1951).

²⁷ Herstellung: A. K. Hoffmann und H. G. Tesch, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5519 (1959); L. Horner und V. G. Toscano, Chem. Ber. **94**, 1317 (1961).

²⁸ A. I. Razumov, O. A. Mukhacheva und S. D. Khen, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **1952**, 894, C. A. **47**, 10966^h (1953).

²⁹ W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. **71**, 162 (1959).

³⁰ American Cyanamid Co, Engl. Pat. 966 824 (1964), C. A. **62**, 5054 (1965).

³¹ Herstellung: M. Sander, Chem. Ber. **93**, 1220 (1960); R. C. Miller, J. org. Chemistry **24**, 2013 (1960).

³² K. Issleib und A. Brack, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 258 (1954).

³³ Herstellung: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 193, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Lösungsmittel und Chlorcyclohexan wird der Rückstand mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Man erhält 8.5 g (30%) **12c**, Schmp. 165° (aus Benzol; Lit.³⁴): 165°, Misch-Schmp. 165°).

$C_{18}H_{21}OP$ (284.3) Ber. P 10.9 Gef. P 10.82 Mol.-Gew. 285 (kryoskop. in Morpholin)

3. Photochemische Umsetzung von vierbindigen Phosphorderivaten, die mindestens eine P—Cl-Bindung enthalten, mit Cyclohexan

a) Von Phosphorsäure-diester-chloriden (2)

Cyclohexan-phosphorsäure-diäthylester (8a): 3.4 g *Phosphorsäure-diäthylester-chlorid*³⁵ werden in 100 ccm *Cyclohexan* bei gleichzeitiger Stickstoffzufuhr 16 Tage belichtet. Anschließend wird bis zur völligen Austreibung des Chlorwasserstoffs Stickstoff durch die Lösung geleitet. Danach wird fraktionierend destilliert: Sdp._{0.1} 55—56°, 2.8 g (65%) **8a**.

Cyclohexan-phosphorsäure-diphenylester (8b): Der analoge, 36 tägige Belichtungsversuch mit 2.6 g *Phosphorsäure-diphenylester-chlorid*³⁶ liefert 1.6 g (50%) **8b**. Hierzu wird nach Entfernung des Chlorwasserstoffs aus der Lösung das Cyclohexan abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen und **8b** aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 62°.

b) Von Phosphorsäure-ester-dichloriden (13)

Dicyclohexyl-phosphinsäure-äthylester (10b): 1.6 g *Phosphorsäure-äthylester-dichlorid*³⁷ werden in 100 ccm *Cyclohexan* unter Durchleiten von Stickstoff 21 Tage belichtet. Nach der Bestrahlung wird bis zur Entfernung des Chlorwasserstoffs weiter Stickstoff durchgeleitet. Die fraktionierende Destillation liefert: Sdp.₂ 103—106°, 0.3 g (14%) *Cyclohexan-phosphorsäure-äthylester-chlorid (4a)*; Sdp.₂ 158—160°, 1.6 g (62%) **10b**.

Dicyclohexyl-phosphinsäure-phenylester (10d): Der analoge 42 tägige Belichtungsversuch mit 2.1 g *Phosphorsäure-phenylester-dichlorid*³⁸ liefert nach der fraktionierenden Destillation: Sdp._{0.7} 121—124°, 1.5 g (48%) **10d**, n_D^{20} 1.4438 (Lit.³⁹): 1.4432).

$C_{18}H_{27}O_2P$ (306.4) Ber. P 10.11 Gef. P 10.18 Mol.-Gew. 309 (kryoskop. in Benzol)
Sdp._{0.7} 156—158°, 0.2 g (8%) *Cyclohexan-phosphorsäure-phenylester-chlorid (4b)*, n_D^{20} 1.5563 (Lit.⁴⁰): 1.5560).

$C_{12}H_{16}ClO_2P$ (258.7) Ber. Cl 13.71 P 11.98 Gef. Cl 13.68 P 11.96
Mol.-Gew. 257 (kryoskop. in Morpholin)

Verseifung mit *Wasser*: *Cyclohexan-phosphorsäure-phenylester*, Schmp. 80—105° (fließend, wie in der Literatur beschrieben).

Verseifung mit *Salzsäure*: *Cyclohexan-phosphorsäure*, Schmp. 168°.

c) Von Phosphorsäure-ester-chloriden (4)

Äthyl-cyclohexyl-phosphinsäure-äthylester (10a): 1.5 g *Äthan-phosphorsäure-äthylester-chlorid*⁴¹, $C_2H_5-P(O)(OC_2H_5)Cl$, werden in 100 ccm *Cyclohexan* bei gleichzeitiger Stickstoffzufuhr 16 Tage belichtet. Nach Austreibung des Chlorwasserstoffs mit Stickstoff wird fraktionierend destilliert. Man erhält 1.4 g (69%) **10a**, Sdp._{0.8} 86—87°.

³⁴ L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 (1958).

³⁵ Herstellung: l. c.¹², S. 272, 288.

³⁶ Herstellung: l. c.¹², S. 280.

³⁷ Herstellung: l. c.¹², S. 213.

³⁸ Herstellung: l. c.¹², S. 216.

³⁹ A. I. Razumov und O. A. Mukhacheva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **41**, 271 (1953), C. A. **48**, 8725 (1954).

⁴⁰ R. Graf, Chem. Ber. **85**, 9 (1952); das nach dieser Methode hergestellte Derivat.

⁴¹ Herstellung: A. I. Razumov, E. A. Mukhacheva und E. A. Markovich, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 2389 (1957), C. A. **52**, 7193 (1958).

Dicyclohexyl-phosphinsäure-phenylester (10d): Der analoge 30tägige Belichtungsversuch mit 2.6 g *Cyclohexan-phosphonsäure-phenylester-chlorid*⁴²⁾, $C_6H_{11}-P(O)(OC_6H_5)Cl$, liefert beim Sdp.₂ 139–141° 2.2 g (72%) **10d**.

d) *Von Phosphonsäure-dichloriden (14)*

Äthyl-dicyclohexyl-phosphinoxid (12d): 1.5 g *Äthan-phosphonsäure-dichlorid*⁴³⁾, $C_2H_5-P(O)Cl_2$, werden in 100 ccm *Cyclohexan* 21 Tage bei gleichzeitiger Stickstoffzufuhr belichtet. Nach Austreibung des Chlorwasserstoffs mit Stickstoff wird fraktionierend destilliert: Sdp.₄ 120–122°, ca. 0.1 g (5%) *Äthyl-cyclohexyl-phosphinsäure-chlorid (6a)*, n_D^{20} 1.4999 (Lit.⁴⁴⁾: 1.5002).

$C_8H_{16}ClOP$ (194.7) Ber. Cl 18.21 P 15.91 Gef. Cl 18.36 P 15.82
Mol.-Gew. 196 (kryoskop. in Benzol)

Nach Hydrolyse: *Äthyl-cyclohexyl-phosphinsäure*, Schmp. 59.5° (aus Petroläther; Lit.²¹⁾: 60°, Misch-Schmp. 59.5°).

Sdp.₄ 170–173°, 1.7 g (70%) **12d**.

$C_{14}H_{27}OP$ (242.4) Ber. P 12.78 Gef. P 12.72 Mol.-Gew. 244 (kryoskop. in Morpholin)

Tricyclohexyl-phosphinoxid (12b): Der analoge 21tägige Belichtungsversuch mit 2 g *Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid*⁴⁵⁾, $C_6H_{11}-P(O)Cl_2$, liefert nach Abdestillation des Lösungsmittels und fraktionierender Kristallisation des Rückstandes aus Benzol 0.1 g (4%) *Dicyclohexyl-phosphinsäure-chlorid (6b)*, Schmp. 108–109°, und 2.1 g (71%) **12b**, Schmp. 157°.

e) *Von Phosphinsäure-chloriden (6)*

Diäthyl-cyclohexyl-phosphinoxid (12a): 1.4 g *Diäthyl-phosphinsäure-chlorid*⁴⁶⁾, $(C_2H_5)_2P(O)Cl$, werden in 100 ccm *Cyclohexan* 10 Tage belichtet. Nach Austreibung des Chlorwasserstoffs mit Stickstoff und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (80%) **12a**, Schmp. 70°.

Tricyclohexyl-phosphinoxid (12b): Der analoge Versuch mit 2.5 g *Dicyclohexyl-phosphinsäure-chlorid*⁴⁷⁾, $(C_6H_{11})_2P(O)Cl$, liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther 2.5 g (84%) **12b**, Schmp. 156.5°.

⁴²⁾ Herstellung: G. Graf, Chem. Ber. **85**, 9 (1952).

⁴³⁾ Herstellung: l. c.³³⁾, S. 397.

⁴⁴⁾ L. Z. Soborovskij und Ju. M. Zinovjev, Z. allg. Chem. (russ.) **24**, 516 (1954), C. A. **49**, 6086^b (1955).

⁴⁵⁾ l. c.³³⁾, S. 400.

⁴⁶⁾ Herstellung: P. J. Christen und L. M. von der Linde, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 543 (1959); s. a. G. M. Kosolapoff und R. M. Watson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5466 (1951).

⁴⁷⁾ Herstellung: l. c.³³⁾, S. 241.