

Hellmut Hoffmann und Peter Schellenbeck

## Darstellung und Eigenschaften einiger Phosphorverbindungen mit tert.-Butylgruppen

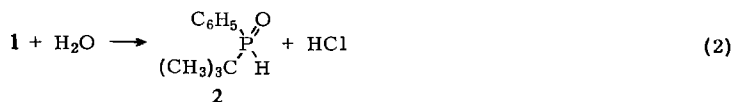
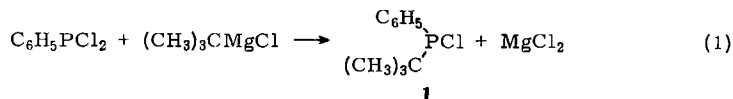
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 23. September 1965)

Einfache Verfahren zur Darstellung von Di-tert.-butylphosphin, tert.-Butyl-phenyl-phosphin und tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxyd werden beschrieben. Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen sowie der aus den sekundären Phosphinen durch Alkylierung erhaltenen tertiären Phosphine mit einer oder zwei tert.-Butylgruppen wird untersucht. Bei der Umsetzung von Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin oder Triphenylphosphin mit Tritylchlorid erhält man *p*-Benzhydrylphenyl-phosphoniumsalze.

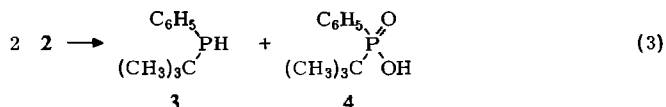
Bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Alkyl- oder Aryl-magnesiumhalogeniden werden in der Regel alle Halogenatome gegen Alkyl- oder Arylgruppen ausgetauscht. Es entstehen tertiäre Phosphine. Die intermediär auftretenden Halogenphosphine können dabei nicht gefaßt werden. Durch Umsetzung von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit Phosphortrichlorid im Molverhältnis 1:1 konnten jedoch Metzger und Isbell<sup>1)</sup> Dichlor-tert.-butyl-phosphin darstellen. Crofts und Kosolapoff<sup>2)</sup> erhielten aus Phosphortrichlorid mit überschüssigem tert.-Butylmagnesiumchlorid in geringer Ausbeute Di-tert.-butylphosphinsäure. Ziel unserer Untersuchungen war es, diesen nur teilweisen Austausch zur Darstellung sekundärer Phosphine auszunutzen sowie aus diesen weitere Phosphorverbindungen mit tert.-Butylgruppen herzustellen, die wir für stereochemische Untersuchungen benötigen.

Setzt man Dichlor-phenyl-phosphin mit überschüssigem tert.-Butylmagnesiumchlorid um, so erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung ein Gemisch von 25% tert.-Butyl-phenyl-phosphin (3), 40–50% tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxyd (2) und 20–25% tert.-Butyl-phenyl-phosphinsäure (4). Dieses Ergebnis zeigt, daß nur ein Halogenatom gegen die tert.-Butylgruppe ausgetauscht wird. Als Primärprodukt muß dabei Chlor-tert.-butyl-phenyl-phosphin (1) entstehen, das bei der Aufarbeitung zum sekundären Phosphinoxyd 2 hydrolysiert (Gl. 2).



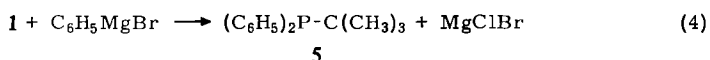
1) S. H. Metzger und A. F. Isbell, J. org. Chemistry **29**, 623, 627 (1964).

2) P. C. Crofts und G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1559 (1933).



**3** und **4** könnten durch Disproportionierung von **2** entstehen (Gl. 3). Allerdings ist das isolierte reine sekundäre Phosphinoxyd **2** recht beständig. Es disproportioniert nicht beim mehrfachen Destillieren oder beim Behandeln mit Alkali in der Kälte. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das beobachtete sekundäre Phosphin **3** auf einem anderen Wege entsteht. (Denkbar ist z. B. ein Halogen-Metall-Austausch zwischen **1** und Grignard-Verbindung, der zu einem Metallphosphid führen würde, das mit überschüssigem **1** ein Diphosphin bilden könnte. Bei der Hydrolyse des Diphosphins entstünden dann ebenfalls **2** und **3**.)

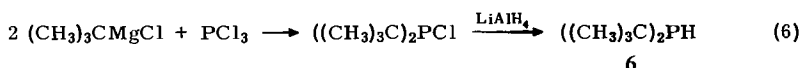
Daß in den Reaktionslösungen vor der hydrolytischen Aufarbeitung wenigstens zum Teil **1** vorliegt, zeigt ein Versuch, bei dem Dichlor-phenyl-phosphin zunächst mit tert.-Butylmagnesiumchlorid und anschließend mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt wurde. Es entstand zu 37% tert.-Butyl-diphenyl-phosphin (**5**) neben 33% tert.-Butyl-phenyl-phosphin.



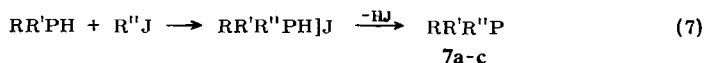
In guter Ausbeute gelangt man zu dem sekundären Phosphin **3**, wenn man die aus Dichlor-phenyl-phosphin und tert.-Butylmagnesiumchlorid erhaltene Reaktionslösung mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert.



Setzt man in analoger Weise Phosphortrichlorid zuerst mit tert.-Butylmagnesiumchlorid und dann mit Lithiumaluminiumhydrid um, so erhält man in 60-proz. Ausbeute das Di-tert.-butylphosphin (**6**). (Dieses dürfte somit das am bequemsten zugängliche sekundäre aliphatische Phosphin sein.)



Aus den beiden sekundären Phosphinen **3** und **6** können leicht tertiäre Phosphine, darunter auch solche mit drei verschiedenen Resten, erhalten werden: Man läßt hierzu die berechnete Menge Methyl- oder Äthyljodid bei Raumtemperatur in Äther einwirken und zerlegt anschließend die ausgeschiedenen Hydrojodide mit Alkali.



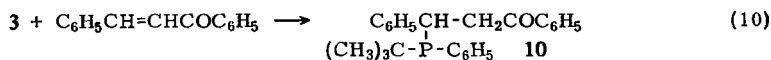
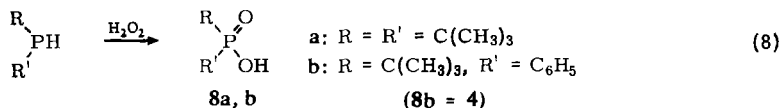
	R	R'	R''
a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
b	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
c	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Der Verlauf der Umsetzung von Phosphortrichlorid und von Dichlor-phenyl-phosphin mit tert.-Butylmagnesiumchlorid zeigte, daß die Bildung tert. Phosphine

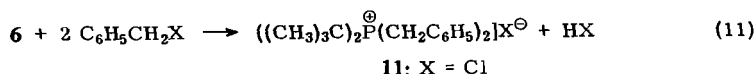
aus offenbar sterischen Gründen unterbleibt. Um festzustellen, ob evtl. auch in anderen Fällen sterische Reaktionshinderungen auftreten, wurden mit den dargestellten tert.-Butylverbindungen einige gruppenspezifische Reaktionen vorgenommen.

### Reaktionen der sekundären Phosphine 3 und 6

Die sekundären Phosphine 3 und 6 sind sehr autoxydabel. Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entstehen Phosphinsäuren, durch Umsetzung mit elementarem Schwefel Dithiophosphinsäuren. Bei der Anlagerung von 3 an Benzalacetophenon bildet sich das tertiäre Phosphin 10.

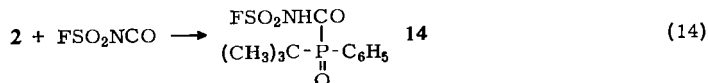
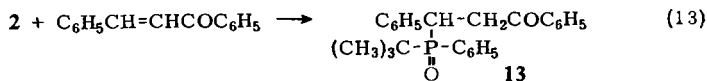


Bei der Umsetzung der sekundären Phosphine mit überschüssigem Alkylierungsmittel können direkt quartäre Phosphoniumsalze erhalten werden:

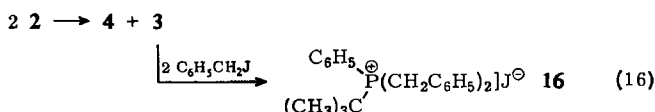
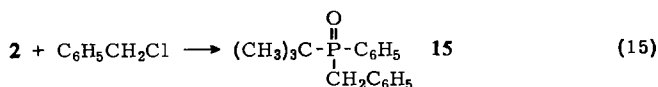


### Reaktionen des tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxyds (2)

Wie erwähnt, ist 2 thermisch recht beständig; es läßt sich, ohne zu disproportionieren, i. Vak. destillieren. Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd erhält man aus 2 die Phosphinsäure 4. Mit Schwefel entsteht die Monothiophosphinsäure 12. Die Anlagerung an Benzalacetophenon führt zu dem Phosphinoxyd 13, die Anlagerung an Fluorsulfonylisocyanat zu 14.



Bei der Alkylierung von **2** mit Benzylchlorid entsteht tert.-Butyl-phenyl-benzylphosphinoxyd (**15**). Mit Benzyljodid hingegen wird überraschenderweise ein Gemisch aus tert.-Butyl-phenyl-dibenzyl-phosphoniumjodid (**16**) und tert.-Butyl-phenyl-phosphinsäure (**4**) gebildet. Es muß daher angenommen werden, daß unter den Reaktionsbedingungen durch einen noch unbekanntem Faktor eine Disproportionierung von **2** entsprechend Gl. (3) ausgelöst ist. Das dabei entstehende sekundäre Phosphin **3** wird dann mit 2 Mol Benzyljodid zum Phosphoniumsalz **16** alkyliert:

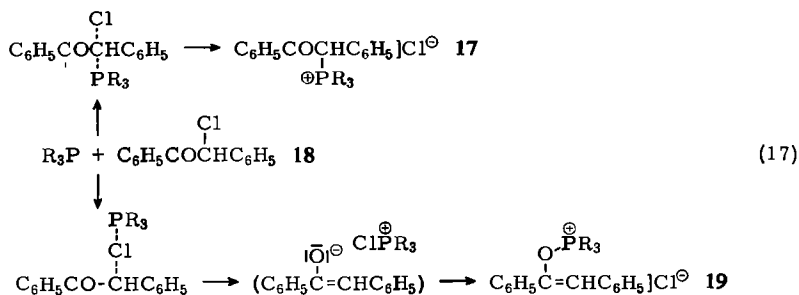


(Um alternative Erklärungen auszuschließen, wurde sichergestellt, daß das Hydrojodid von **15** mit Benzyljodid nicht zu **16** reagiert.)

### Alkylierung der tertiären Phosphine

Die tert. Phosphine **5**, **7a**, **b** und **c** reagieren mit Methyljodid glatt zu den entsprechenden quartären Phosphoniumsalzen. Eine kinetische Untersuchung<sup>3)</sup> zeigte jedoch, daß Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin (**7b**) mit Äthyljodid merklich langsamer reagiert als auf Grund der Taftschen Gleichung<sup>4)</sup> zu erwarten wäre.

Eine deutliche Beeinflussung des Reaktionsergebnisses durch sterische Faktoren zeigt sich bei der Umsetzung von Methyl-di-tert.-butyl-phosphin (**7a**) mit Desylchlorid (**18**). Desylchlorid bildet mit tertiären Phosphinen Gemische von Keto- und Enolphosphoniumsalzen. Die Enolphosphoniumsalze (**19**) werden unter Primärangriff am Halogen gebildet, die Ketophosphoniumsalze (**17**) durch S<sub>N</sub>2-Substitution am Kohlenstoff<sup>5)</sup>.



Wie an anderer Stelle berichtet werden soll, ist das Verhältnis der beiden Konkurrenzreaktionen für eine Reihe von Phosphinen annähernd konstant. Triäthyl-

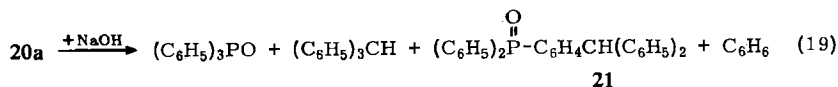
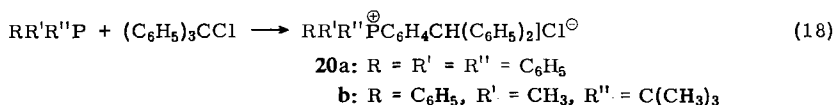
<sup>3)</sup> Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>4)</sup> Vgl. *W. A. Henderson* und *S. A. Buckler*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5794 (1960).

<sup>5)</sup> *H. Hoffmann* und *H. J. Diehr*, *Angew. Chem.* **76**, 944 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 737 (1964).

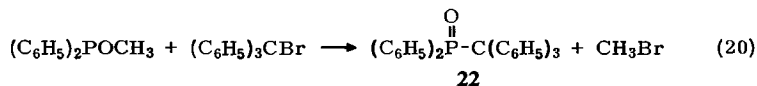
phosphin, Diäthyl-phenyl-phosphin und Methyl-diphenyl-phosphin z. B. bilden mit Desylchlorid in Acetonitril rund 90% Ketophosphoniumsalz neben 10% Enolphosphoniumsalz. Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin (**7b**), Triphenylphosphin und Methyl-di-tert.-butyl-phosphin (**7a**) bilden 72, 45 bzw. 15% Ketophosphoniumsalz und 23, 43 bzw. 71% Enolphosphoniumsalz. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der zum Enolphosphoniumsalz führende Angriff am Halogen sterisch weniger gehindert ist als der Angriff am Kohlenstoff. Bei sperrigen Substituenten am Phosphin werden daher steigende Mengen an Enolphosphoniumsalz gebildet.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Spaltungsverlauf quartärer Phosphoniumhydroxyde mit großvolumigen Substituenten interessierte uns die Darstellung von Phosphoniumsalzen mit Trityl- und tert.-Butylresten. Bei der Umsetzung von Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin mit Tritylchlorid wurde ein Phosphoniumsalz erhalten, dessen PMR-Spektrum außer den erwarteten Signalen ein Einprotonen-Signal bei  $\tau = 4.1$  (s) aufweist. Dieser Befund spricht dafür, daß an Stelle des erwarteten Trityl-phosphoniumsalzes ein [*p*-Benzhydryl-phenyl]-phosphoniumsalz **20b** gebildet wurde.



Eine analoge Struktur **20a** besitzt offensichtlich auch das Umsetzungsprodukt von Triphenylphosphin mit Tritylchlorid; das PMR-Spektrum von **20a** weist ebenfalls ein Einprotonen-Signal bei  $\tau = 4.2$  auf. Entsprechend dieser Struktur bildet **20a** mit starken Basen eine rote ylidähnliche Verbindung, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind. Für die Struktur **20a** spricht ferner der Verlauf der alkalischen Spaltung. Triphenyl-trityl-phosphoniumhydroxyd sollte ausschließlich in Triphenylmethan und Triphenylphosphinoxyd zerfallen. Bei der alkalischen Spaltung von **20a** entstehen aber Benzol, Triphenylmethan, Triphenylphosphinoxyd und **21**. Auch das PMR-Spektrum von **21** zeigt ein Einprotonen-Signal bei  $\tau = 4.3$ .

Es sei darauf hingewiesen, daß *H. Wieland*<sup>6)</sup> bereits 1919 festgestellt hat, daß Tritylchlorid mit Dimethylanilin Dimethyl-phenyl-[*p*-benzhydryl-phenyl]-ammoniumchlorid bildet. Andererseits entsteht bei der Umsetzung von Tritylbromid mit Diphenylphosphinigsäure-methylester nach *Arbuzow*<sup>7)</sup> Diphenyl-trityl-phosphinoxyd (**22**) und auch aus Tritylfluorborat und Triäthylphosphit wird eine Tritylverbindung gebildet<sup>8)</sup>.



<sup>6)</sup> *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 893 (1919).

<sup>7)</sup> *A. E. Arbuzow* und *K. V. Nikonorow*, J. allg. Chem. **18**, 2008 (1948), C. A. **43**, 3801 (1949).

<sup>8)</sup> *J. G. V. Verkade*, *T. J. Huttemann*, *M. K. Fung* und *R. W. King*, Inorg. Chem. **4**, 83 (1965).

Die Ursachen dieser unterschiedlichen Reaktionsverläufe sollen weiter untersucht werden.

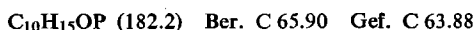
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. J. Eichhoff danken wir für die Aufnahme der PMR-Spektren.

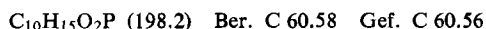
## Beschreibung der Versuche

Alle Versuche mit **2**, **3**, **5**, **7a**, **7b** und **7c** werden unter Luftausschluß vorgenommen.

*Umsetzung von Dichlor-phenyl-phosphin mit tert.-Butylmagnesiumchlorid:* Eine Grignard-Lösung aus 37 g (0.40 Mol) *tert.-Butylchlorid* und 9.7 g (0.40 g-Atom) *Magnesium* in 200 ccm Äther wird mit 17.8 g (0.10 Mol) *Dichlor-phenyl-phosphin* in 50 ccm Äther tropfenweise unter Rühren versetzt. Anschließend wird 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und 15 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Sodann wird mit konz. Ammoniumchloridlösung zersetzt, die Ätherphase abgetrennt und destilliert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels gehen 4.2 g (25%) *tert.-Butyl-phenyl-phosphin* (**3**) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 53–58° (nach Redestillation Sdp.<sub>0.05</sub> 40–41°) und 8.4–9.7 g (46–52%) *tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxyd* (**2**) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 104–109° über. Das sekundäre Phosphinoxyd erstarrt in der Vorlage. Es ist sehr hygroskopisch und autoxydabel; der C-Wert liegt daher etwas zu niedrig.



Aus dem Destillationsrückstand (4.5 g) gewinnt man durch Umkristallisieren aus Wasser oder Petroläther *tert.-Butyl-phenyl-phosphinsäure* (**4**) (Schmp. 156–157°).

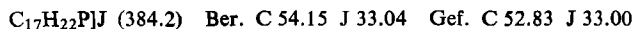


*tert.-Butyl-phenyl-phosphin* (**3**): 0.3 Mol *tert.-Butylmagnesiumchlorid* und 0.1 Mol *Dichlor-phenyl-phosphin* werden, wie oben beschrieben, in ätherischer Lösung umgesetzt. Anschließend wird eine Lösung von 3.80 g (0.10 Mol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 100 ccm Äther zutropft und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nun setzt man vorsichtig Methanol und dann konz. Ammoniumchloridlösung zu, säuert mit 2*n* HCl bis pH 4 an, trennt die Ätherphase ab und destilliert. Nach Abziehen des Lösungsmittels gehen 11.6 g (70%) *tert.-Butyl-phenyl-phosphin* (**3**) vom Sdp.<sub>0.05</sub> 40–41° über.

*Di-tert.-butylphosphin* (**6**): Analog der vorstehenden Vorschrift werden 0.40 Mol *tert.-Butylmagnesiumchlorid*, 0.10 Mol *Phosphortrichlorid* und 0.10 Mol *Lithiumaluminiumhydrid* umgesetzt. Man erhält 8.7 g (60%) **6** vom Sdp.<sub>13</sub> 38–40°.

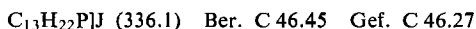
*tert.-Butyl-diphenyl-phosphin* (**5**): 0.30 Mol *tert.-Butylmagnesiumchlorid* und 0.10 Mol *Dichlor-phenyl-phosphin* werden, wie eingangs beschrieben, umgesetzt. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemperatur werden 0.30 Mol *Phenylmagnesiumbromid* in 150 ccm Äther zutropft. Dann erhitzt man 8 Stdn. unter Rückfluß und läßt 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird mit konz. Ammoniumchloridlösung zersetzt, die Ätherphase abgetrennt und destilliert. Man erhält 5.4 g (33%) *tert.-Butyl-phenyl-phosphin* (**3**) (Sdp.<sub>0.05</sub> 40–41° nach Redestillation) und 9.2 g (37%) *tert.-Butyl-diphenyl-phosphin* (**5**), Sdp.<sub>0.2</sub> 118–122°.

Eine Probe hiervon liefert, mit *Methyljodid* in Äther umgesetzt, 70% *Methyl-tert.-butyl-diphenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 185–187° (aus Methanol/Äther).

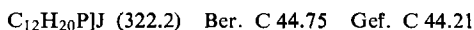


*Tertiäre Phosphine 7a, b und c durch Alkylierung der sekundären Phosphine 3 und 6:* Gleichmolare Mengen *sek. Phosphin* und *Methyl- oder Äthyljodid* werden in wenig Äther bis zur vollständigen Abscheidung des tert. Phosphinhydrojodids bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend trennt man das ausgeschiedene Hydrojodid ab, löst in Wasser und scheidet durch Zusatz von Natronlauge das *tertiäre Phosphin* ab. Auf diese Weise werden die folgenden sehr autoxydablen Phosphine dargestellt:

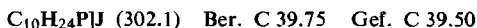
*Äthyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin (7c)*, Ausb. 71%, Sdp.<sub>13</sub> 108–110°. Es liefert bei der Umsetzung mit *Methyljodid* in Äther in 90-proz. Ausb. *Methyl-äthyl-tert.-butyl-phenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 206–208° (aus Methanol/Äther).



*Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin (7b)*, Ausb. 83%, Sdp.<sub>13</sub> 108–112°. Es liefert bei der Umsetzung mit *Methyljodid* in Äther *Dimethyl-tert.-butyl-phenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 160–161° (aus Methanol/Äther).



*Methyl-di-tert.-butyl-phosphin (7a)*, Ausb. 77%, Sdp.<sub>760</sub> 170–172°. Es liefert bei der Umsetzung mit *Methyljodid* in Äther 88% *Dimethyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid*, Schmp. über 365°.

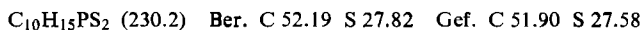


*Di-tert.-butyl-phosphinsäure (8a) aus Di-tert.-butylphosphin (6):* 1.0 g (6.8 mMol) **6** werden in 2 ccm Eisessig mit 1 ccm *Perhydrol* versetzt und 10 Min. gekocht. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Natronlauge/Salzsäure umgefällt. 0.9 g (74%) **8a**, Schmp. 207–208° (aus hochsiedendem Petroläther) (Lit.<sup>2</sup>): Schmp. 208–210°.



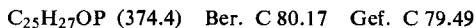
*tert.-Butyl-phenyl-phosphinsäure (4 = 8b) aus tert.-Butyl-phenyl-phosphin (3):* Analog erhält man **4** in 77-proz. Ausb., Schmp. und Misch-Schmp. 156° (aus Wasser).

*tert.-Butyl-phenyl-dithiophosphinsäure (9b) aus tert.-Butyl-phenyl-phosphin (3):* 0.6 g (3.6 mMol) **3** werden in 2 ccm Benzol mit 0.23 g (7.2 mg-Atom) *Schwefel* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert, 0.5 g (60%) **9b**, Schmp. 72–73°.

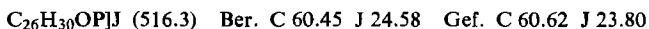


(Die analog dargestellte Di-tert.-butyl-dithiophosphinsäure (**9a**) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.)

*β-[tert.-Butyl-phenyl-phosphino]-β-phenyl-propiophenon (10):* 4.5 g (27 mMol) **3** werden in 20 ccm Methanol und 5 ccm Eisessig mit 5.7 g (27 mMol) *Benzalacetophenon* bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 2 Stdn. werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, 7.0 g (69%) **10** vom Schmp. 149–150°.



**10** bildet mit *Methyljodid* ein *Methojodid* vom Schmp. 180–182° (aus Methanol/Äther).



*Di-tert.-butyl-dibenzyl-phosphoniumchlorid (11):* 1.2 g (8.2 mMol) **6** werden mit 4.1 g (33 mMol) *Benzylchlorid* 12 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Anschließend werden mit Äther 2.0 g (67%) **11** gefällt. Schmp. 264–265° (aus Methanol/Äther).



*tert.-Butyl-phenyl-phosphinsäure* (**4** = **8b**) aus *tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxid* (**2**): 1.0 g (5.4 mMol) **2** in wenig Eisessig werden tropfenweise mit 1 ccm *Perhydrol* versetzt und 10 Min. gekocht. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle liefern aus Wasser 0.95 g (89%) **4**, Schmp. und Misch-Schmp. 156°.

*tert.-Butyl-phenyl-monothiophosphinsäure* (**12**): 0.5 g (2.7 mMol) **2** werden in Benzol mit 0.09 g (2.7 mg-Atom) *Schwefel* 10 Min. erhitzt. Danach wird eingedampft und der Rückstand aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, 0.5 g **12** (85%), Schmp. 126–127°.

$C_{10}H_{15}OPS$  (214.3) Ber. C 56.04 S 14.95 Gef. C 55.24 S 14.48

*Umsetzung von tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxid* (**2**) mit *Benzalacetophenon*: 0.6 g (4.1 mMol) **2** und 0.8 g (4.1 mMol) *Benzalacetophenon* werden in 3 ccm Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält *tert.-Butyl-phenyl-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-phosphinoxid* (**13**) vom Schmp. 144–145°.

$C_{25}H_{27}O_2P$  (390.4) Ber. C 76.92 Gef. C 76.78

*tert.-Butyl-phenyl-fluorsulfonylcarbonyl-phosphinoxid* (**14**): 1.0 g (5.5 mMol) **2** in 5 ccm Äther werden mit 0.68 g (5.5 mMol) *Fluorsulfonylisocyanat* versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird aus Acetonitril umkristallisiert, 1.5 g (83%) **14**, Schmp. (u. Zers.) 128°.

$C_{11}H_{15}FNO_4PS$  (307.2) Ber. C 42.98 Gef. C 42.85

*tert.-Butyl-phenyl-benzyl-phosphinoxid* (**15**): 0.9 g (5 mMol) **2** werden mit 1.3 g (10 mMol) *Benzylchlorid* 4 Tage auf 110–120° erhitzt. Danach wird das überschüss. *Benzylchlorid* i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, 0.9 g (66%) **15**, Schmp. 187–189°.

$C_{17}H_{21}OP$  (272.3) Ber. C 74.97 Gef. C 74.98

*Umsetzung von tert.-Butyl-phenyl-phosphinoxid* (**2**) mit *Benzyljodid*: 2.9 g (16 mMol) **2** werden mit 7.0 g (32 mMol) *Benzyljodid* 62 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend wird mit wenig Aceton aufgenommen, zur Reduktion der Perhalogenide etwas Diäthyl-phenyl-phosphin zugesetzt und mit Äther ein Gemisch von Phosphoniumsalz und *tert.-Butyl-phenyl-phosphinsäure* ausgefällt. Die Fällung wird mit 2*n* NaOH gewaschen und die Ätherphase mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Durch Ansäuern der Extrakte erhält man 2.3 g (11.5 mMol) **4**, Schmp. und Misch-Schmp. 156–157°. Die Phosphoniumsalzfraction wird aus Wasser umkristallisiert, 2.5 g (4.8 mMol) *tert.-Butyl-phenyl-dibenzyl-phosphoniumjodid* (**16**), Schmp. 214–215°.

$C_{24}H_{28}PJJ$  (474.3) Ber. C 60.75 Gef. C 60.25

(*tert.-Butyl-phenyl-benzyl-phosphinoxid-hydrojodid* setzt sich unter analogen Bedingungen mit *Benzyljodid* nicht um.)

*Umsetzung von Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin* (**7b**) und *Methyl-di-tert.-butyl-phosphin* (**7a**) mit *Desylchlorid*: 10 mMol *tert. Phosphin* und 10 mMol *Desylchlorid* werden in 10 ccm Acetonitril 100 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Benzol versetzt. Aus der wäßr. Schicht wird mit Natriumjodid das *Ketophosphoniumsalz* gefällt. In der Benzolschicht befindet sich das durch Hydrolyse des *Enolphosphoniumsalzes* entstehende *Desoxybenzoin*; es wird als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt. Mit **7b** wurden erhalten: 23% *Desoxybenzoin* (als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon) und 72% *Ketophosphoniumjodid*, Schmp. 175–178° (aus Wasser).

$C_{25}H_{28}OPJJ$  (502.2) Ber. C 59.77 J 25.27 Gef. C 59.92 J 25.19

Mit **7a** wurden erhalten: 71% *Desoxybenzoin* (als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon) und 15% *Ketophosphoniumjodid*, welches bisher nicht analysenrein dargestellt werden konnte. Bei einem analogen Versuch in Äthanol erhält man 90% *Desoxybenzoin* (Schmp. und Misch-Schmp. 55–56°) und sehr wenig *Phosphoniumsalz*.



*Methyl-tert.-butyl-phenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumjodid* (entspr. **20b**): 1.0 g (5 mMol) *Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin* werden mit 1.5 g *Tritylchlorid* 22 Stdn. auf 110° erhitzt. Anschließend wird in wenig Methanol gelöst, mit Äther ausgefällt, die Fällung in Wasser gelöst und mit *Natriumjodid* versetzt. Man erhält 1.9 g (64%) des *Jodids* entspr. **20b**, Schmp. 122–125°.

$C_{30}H_{32}PJJ$  (550.3) Ber. C 65.47 Gef. C 65.20

PMR-Spektrum<sup>9)</sup> (in Deuteriochloroform, TMS als innerer Standard):  $\tau = 8.6$  [9] (d) ( $J = 17$  Hz),  $\tau = 7.2$  [3] (d) ( $J = 13$  Hz),  $\tau = 4.1$  [1] (s),  $\tau = 1.9$ –3.1 [19] (m).

*Triphenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumchlorid* (**20a**): 2.6 g (10 mMol) *Triphenylcarbinol* und 2.6 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* werden in 5 ccm konz. *Salzsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Extrakt eingengt und mit Äther gefällt. Nach Umfällen aus Methanol/Äther erhält man 5.0 g (92%) **20a**, Schmp. 240–242°. Der Misch-Schmp. mit einer aus *Tritylchlorid* und *Triphenylphosphin* hergestellten Probe zeigt keine Depression.

PMR-Spektrum von **20a** (in Deuteriochloroform, TMS als innerer Standard):  $\tau = 4.2$  [1] (s),  $\tau = 1.8$ –3.0 [29] (m).

<sup>9)</sup> Die PMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 aufgenommen.