

Hellmuth Schindlbauer

## Die Bestimmung von Substituentenkonstanten einiger phosphorhaltiger Gruppen aus $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren 4-fluor-phenylsubstituierter Organo-Phosphorverbindungen

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 31. März 1967)

Dreizehn neue Verbindungen des Typs  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ , mit  $\text{X} = \text{PH}_2$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ,  $\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$ ,  $\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$ ,  $\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$  und  $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{J}$  wurden dargestellt. Von den genügend löslichen Substanzen sowie von  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-PCl}_2$  und  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{O})\text{Cl}_2$  wurden die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen, die chemischen Verschiebungen, bezogen auf Fluorbenzol, bestimmt und daraus die Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten der phosphorhaltigen Substituenten berechnet. Damit war zum ersten Mal ein quantitativer Vergleich der  $\text{PH}_2$ - mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe möglich. Alle diese Substituenten sind Elektronenakzeptoren, der stärkste gemessene Akzeptor ist die  $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ - und der schwächste die  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe.

Es gibt bisher nur einige Untersuchungen über die Tendenz phosphororganischer Gruppen, die Elektronen eines aromatischen Kerns anzuziehen oder abzustößen. In mehreren Arbeitskreisen beschäftigt man sich mit der Bestimmung Hammettscher Substituentenkonstanten von phosphorhaltigen Gruppen auf chemischem Wege<sup>1)</sup>. Seitdem Gutowsky<sup>2)</sup> gezeigt hat, daß die intramolekulare NMR-Abschirmung eines Fluoratoms in 4-substituierten Fluorbenzolen wenigstens näherungsweise mit der  $\pi$ -Elektronenladungsdichte am Fluoratom in Beziehung gesetzt werden kann, wurden die chemischen Verschiebungen vieler substituierter Fluorbenzole (bezogen auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ) gemessen und mit den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten in Beziehung gesetzt<sup>3)</sup>. Da solche Werte für phosphorhaltige Substanzen fehlen, diese Zahlen aber für die theoretische Untermauerung der Organophosphorchemie wesentlich sind, haben wir eine Reihe noch nicht beschriebener, in 4-Stellung mit phosphorhaltigen Gruppen substituierter Fluorbenzole hergestellt und ihre  $^{19}\text{F}$ -Spektren aufgenommen.

Die Darstellung solcher Verbindungen war möglich, seitdem wir zeigen konnten, daß Fluorbenzol mit  $\text{PCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  mit guten Ausbeuten zum Dichlorfluorphenyl-phosphin umgesetzt werden kann und rund 93% davon als *p*-Isomeres

1) Z. B. 1a) H. H. Jaffé, L. D. Freedman und G. O. Doak, J. Amer. chem. Soc. 75, 2209 (1953); 1b) R. W. Bott, B. F. Dowden und C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 1965, 4934.

2) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey und L. H. Mayer, J. chem. Physics 19, 1328 (1951); J. Amer. chem. Soc. 74, 4809 (1952).

3) R. W. Taft jr., J. Amer. chem. Soc. 79, 1045 (1957).

vorliegen<sup>4)</sup>. Davon ausgehend konnten mit bekannten Umsetzungen die meisten der in Tab. 1 angeführten Verbindungen dargestellt werden. Durch die Umsetzung der Grignard-Verbindungen von 4-Fluor-brombenzol mit  $\text{PCl}_3$  wurden Tris-[4-fluor-phenyl]-phosphin und dessen Derivate aufgebaut. Die dargestellten Substanzen sind mit ihren Kennzahlen in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Dargestellte Phosphorverbindungen  $4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ 

X	% Ausb.	Sdp./Torr	Kennzahlen der Substanzen Schmp.	$n_D^{20}$
$-\text{PCl}_2$	65	85–87°/11		1.5690
$-\text{PH}_2$	45	154–155°/760		1.5338
$-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	71	72–72.3°/12		1.5369
$-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	70	207–208°/9	37–39°	
$-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	64		133–135°	
$-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	67		104–108°	
$-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	60	124–125°/17		1.5386
$-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	76	136–137°/8		1.4788
$-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	66	121.5–123°/10		1.5999
$-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	82		121–122.5°	
$-\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{J}$	80		317–320°	
$-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$	62		77–80°	
$-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$	78		121–123°	
$-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$	60		139–141°	
$-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{J}$	30		318–320°	

Von allen Verbindungen dieser Reihe, sofern genügend löslich, wurden in  $\text{CCl}_3\text{F}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  im Verhältnis 1:1 bis 1:2 die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Das Lösungsmittel diente gleichzeitig als innerer Standard. 4-Fluor-phenyl-phosphin reagiert bei Raumtemperatur ziemlich rasch mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  unter Abscheidung eines farblosen Niederschlages. Diese Substanz konnte daher nur in Fluorbenzol aufgenommen werden. Auf die Anwendung stark verdünnter Lösungen mußte allerdings in vielen Fällen verzichtet werden.  $4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  und  $4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  wurden sowohl in Fluorbenzol als auch in Trichlorfluormethan aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebung gegenüber Fluorbenzol differierten dabei um 0.17 bzw. 0.09 ppm. Der Einfluß des Lösungsmittels wurde vor allem am Dimethyl-[4-fluor-phenyl]-phosphin und dessen Oxid untersucht. Die Werte der Tab. 2 wurden dabei auf die Konzentration  $c = 0$  extrapoliert.

Die chemische Verschiebung von 4-Fluor-phenylphosphonsäuredichlorid gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  war kürzlich<sup>5)</sup> in 1,2-Dichlor-äthan mit 101.8 ppm bestimmt worden, übereinstimmend mit unseren Messungen in reinem  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Die chemischen Verschiebungen der Substanzen (bezogen auf Fluorbenzol) und die daraus berechneten Hammettschen Substituentenkonstanten  $\sigma_p$  sind in Tab. 3 zusammengestellt.

<sup>4)</sup> H. Schindlbauer, Mh. Chem. 96, 1936 (1965).

<sup>5)</sup> V. Gutmann, E. Wychera und F. Meyringer, Mh. Chem. 97, 1265 (1966).

Tab. 2. Lösungsmittelinfluß auf die Abschirmungskonstanten einiger 4-substituierter Fluorbenzole (in ppm) gegen Fluorbenzol als internen Standard

Substituent	Cyclohexan	Methanol	75proz. wäßr. Methanol
-P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+1.08	+0.62	a)
-P(O)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	b)	-6.25	-6.82
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	+15.90	+15.05	+13.75

a) Es erfolgt Schichtentrennung.

b) Unlöslich.

c) Lit.: R. W. Taft, E. Price, J. R. Fox, J. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, J. Amer. chem. Soc. 85, 3146 (1963).

Tab. 3. <sup>19</sup>F-NMR-Abschirmungskonstanten und Substituentenkonstanten von 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X

X	δ <sub>p</sub> <sup>a)</sup>	σ <sub>p</sub> <sup>b)</sup>
-P(O)Cl <sub>2</sub>	-11.4	+0.909
-P(S)Cl <sub>2</sub>	-9.9	+0.825
-PCl <sub>2</sub>	-8.0	+0.719
-P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>2</sub>	-6.5	+0.635
-P(O)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-6.2 <sup>c)</sup>	+0.618
-P(O)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-5.95	+0.604
-P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-5.5	+0.579
-P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>2</sub>	-4.8	+0.540
-P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>2</sub>	-1.2	+0.338
-P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.7	+0.310
-PH <sub>2</sub>	-0.6	+0.305
-P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+0.9	+0.233

a) In ppm, bez. auf Fluorbenzol (aufgenommen als 30proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>F).b) Berechnet nach  $\sigma_p = -0.056 \delta_p + 0.271^{6)}$ .

c) In Methanol gemessen.

Bei einer Substanz, dem 4-Fluor-phenylphosphonsäure-diäthylester, war ein Vergleich der auf diese Weise erhaltenen Substituentenkonstanten (+0.604) mit einem chemisch bestimmten Wert (+0.60)<sup>7)</sup> möglich. Die Übereinstimmung ist außerordentlich gut. Während unserer Messungen war eine Arbeit erschienen, in der die Substituentenkonstanten phosphorhaltiger Gruppen aus <sup>13</sup>C-NMR-Messungen bestimmt wurden<sup>8)</sup>. Da einige Verbindungen sowohl von mir, wie auch von Retcofsky und Griffin gemessen wurden, war ein Vergleich möglich.

Während in der zitierten Arbeit Substituenten mit stark elektronegativen Atomen, wie in der -P(O)Cl<sub>2</sub>- oder -P(S)Cl<sub>2</sub>-Gruppe, nur relativ geringe Abschirmungen bewirken, zeigt die -P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe die größte Verschiebung des Fluoratoms

6) J. W. Emsley, J. Feeney und C. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Bd. 2, S. 899, Pergamon Press, Oxford 1966.

7) L. D. Freedman und H. H. Jaffé, J. Amer. chem. Soc. 77, 920 (1955).

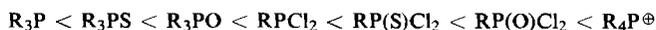
8) H. L. Retcofsky und C. E. Griffin, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1975.

gegenüber Fluorbenzol. Diese Reihenfolge erscheint uns sehr unwahrscheinlich und führt auch zu wenig plausiblen  $\sigma_p$ -Werten. Auch die Übereinstimmung mit dem chemisch bestimmten Wert der  $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe ist schlechter. Die in Tab. 3 angeführte Reihenfolge stimmt mit den qualitativ bekannten Eigenschaften der Substituenten überein. Kürzlich hat *Schiemenz*<sup>9)</sup>  $\sigma$ -Konstanten von einigen phosphorhaltigen Substituenten aus  $pK_a$ -Messungen und der IR-Frequenz der Amid I-Bande angegeben. Auch hier zeigt sich, daß  $-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  stärker Elektronen anzieht als die Diphenylphosphinogruppe und nicht umgekehrt. Damit konnte aber zum ersten Mal der Einfluß der  $\text{PH}_2$ -Gruppe als Substituent „quantitativ“ bestimmt und mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe verglichen werden:

	$\delta^*$	$\sigma_p$		$\delta^*$	$\sigma_p$
$-\text{NH}_2$	+14.6	-0.66	$-\text{PH}_2$	+0.6	+0.30
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+16.8	-0.72	$-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	+0.8	+0.23

\*<sup>9)</sup> In ppm, bezogen auf Fluorbenzol.

Somit handelt es sich bei der  $-\text{PH}_2$ - und  $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe um mäßige bis schwache Elektronenakzeptoren, während die entsprechenden stickstoffhaltigen Substituenten starke Donatoren darstellen. Den stärksten Akzeptor unter den gemessenen Phosphorderivaten bildet die  $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -Gruppe. Die gemessenen 4-substituierten Phosphorverbindungen bilden hinsichtlich ihrer Akzeptorstärke folgende Reihe:



Dies entspricht der Vorstellung, daß die Elektronegativität der Liganden die Akzeptorstärke des Substituenten bestimmt; je elektronegativer die an den Phosphor gebundenen Atome sind, umso größer ist die Akzeptorstärke der gesamten Substituentengruppe.

Wir sind nun bemüht, die entsprechenden 3-Fluor-phenylverbindungen herzustellen, um dann nach Aufnahme der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren gemeinsam mit den vorliegenden Werten eine Aufgliederung in Taftsche  $\sigma_I$ - und  $\sigma_R$ -Konstanten vornehmen zu können.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *H. Zorn*, sei für die Förderung der Arbeit bestens gedankt. Herr Dr. *J. Feeney* von der Fa. Varian associates limited hat mir freundlicherweise  $4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  und  $4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in Fluorbenzol auf einem Varian-Gerät aufgenommen. Für die Aufnahme der übrigen Spektren danke ich dem Vorstand des Institutes für Anorg. und Allgem. Chemie, Herrn Prof. Dr. mult. *V. Gutmann*, und den Herren Dr. *F. Meyringer* und Dipl. Ing. *Delago*.

<sup>9)</sup> *G. P. Schiemenz*, *Angew. Chem.* **78**, 605 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 595 (1966).

## Beschreibung der Versuche

*4-Fluor-phenylphosphin*: 5.7 g  $\text{LiAlH}_4$  wurden in 100 ccm mit  $\text{LiAlH}_4$  getrocknetem Äther unter Stickstoff vorgelegt und bei  $-10^\circ$  50 g *Dichlor-[4-fluor-phenyl]-phosphin*<sup>4)</sup> in 80 ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft. Nach 30 Min. Kochen wurde das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 200 ccm  $\text{HCl}$  (1:1) zersetzt, der gebildete Feststoff abgetrennt, die organische Phase getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert: 14.5 g *4-Fluor-phenylphosphin*.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{FP}$  (128.1) Ber. C 56.26 H 4.72 P 24.18 Gef. C 56.20 H 4.68 P 24.14

Der abgeschiedene Feststoff, Schmp.  $167-169^\circ$  (aus THF/Wasser), bzw.  $196-197^\circ$  (Benzol/Äthylacetat) konnte durch IR-Spektrum und P-Analyse als  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{P})_x$  identifiziert werden. Der Wert von  $x$  soll durch weitere Untersuchungen bestimmt werden.

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{FP})_x$  (126.1)<sub>x</sub> Ber. C 57.15 H 3.20 P 24.56 Gef. C 57.03 H 3.14 P 24.44

*Dimethyl-[4-fluor-phenyl]-phosphin*: 94.5 g (0.48 Mole)  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$  in 250 ccm absol. Äther wurden bei  $0^\circ$  unter  $\text{N}_2$  langsam zu einer aus 35 g Mg-Spänen und 205 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in 450 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung unter sehr starkem Rühren zugetropft, das Gemisch dann 30 Min. zum Sieden erhitzt und anschließend bei  $+10^\circ$  mit 250 ccm kalt gesättigter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, vom Äther befreit, i. Vak. über eine Kolonne fraktioniert und ergab 53 g (71%)  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp.<sub>12</sub>  $72-72.3^\circ$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FP}$  (156.1) Ber. C 61.55 H 6.45 P 19.84 Gef. C 61.48 H 6.41 P 19.73

*Diphenyl-[4-fluor-phenyl]-phosphin*: Das aus 95 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (0.6 Mol) und 14.5 g Mg-Spänen in 200 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Reagens wurde wie oben mit 49 g (0.25 Mol)  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$  umgesetzt und das Gemisch anschließend mit 100 ccm  $\text{HCl}$  (1:1) zersetzt. Vakuumdestillation ergab 49.2 g  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (70%) vom Sdp.<sub>9</sub>  $207-208^\circ$ , das als bald erstarrte, Schmp.  $37-39^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FP}$  (280.3) Ber. C 77.13 H 5.03 P 11.05 Gef. C 77.03 H 4.97 P 10.96

*Diphenyl-[4-fluor-phenyl]-phosphinoxid*: Durch Oxydation des *Phosphins* mit 30proz. *Wasserstoffperoxid* in Aceton wurde das Oxid in 64proz. Ausb. erhalten. Schmp.  $133-135^\circ$  (aus Petroläther,  $100-120^\circ$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FOP}$  (296.3) Ber. C 72.97 H 4.76 P 10.45 Gef. C 72.86 H 4.82 P 10.46

*Dimethyl-[4-fluor-phenyl]-phosphinoxid*: 16.1 g  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$  wurden in 250 ccm  $\text{CHCl}_3$  mit 80 ccm 4proz. *Wasserstoffperoxid* oxydiert. Das Zutropfen erfolgte in dem Maße, daß  $50^\circ$  nicht überschritten wurden. Anschließend wurde mit 20proz. Kalilauge neutralisiert, die Chloroformschicht aufgearbeitet und so 11.8 g  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$  gewonnen. Schmp.  $104-108^\circ$  (aus Benzol/Petroläther). Wie wir auch bei der Oxydation von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$  und ähnlichen Methylphosphinen feststellen konnten, ist die Ausbeute an Phosphinoxid umso höher, je verdünnter das Wasserstoffperoxid angewendet wird.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FOP}$  (172.1) Ber. C 55.83 H 5.86 P 17.99 Gef. C 55.65 H 5.81 P 18.02

*4-Fluor-phenylphosphonsäuredichlorid* wurde ähnlich dem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  durch Reaktion von  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-PCl}_2$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Cl}_2$  mit 60proz. Ausb. hergestellt. Sdp.<sub>17</sub>  $124-125^\circ$ .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{FOP}$  (213.0) Ber. C 33.83 H 1.89 Cl 33.29 P 14.54

Gef. C 33.91 H 1.97 Cl 33.17 P 14.50

*4-Fluor-phenylphosphonsäure-diäthylester*: Die Veresterung des *Dichlorids* mit absol. *Äthanol* in Gegenwart von Pyridin in benzolischer Lösung ergab nach Entfernung des Pyridinhydro-

chlorids, Waschen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Fraktionierung i. Vak. 76% an Ester, Sdp.<sub>8</sub> 136–137°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FO}_3\text{P}$  (232.2) Ber. C 51.72 H 6.07 P 13.33 Gef. C 51.64 H 6.04 P 13.36

*4-Fluor-phenylthiophosphonsäuredichlorid*: 29 g Fluorbenzol, 124 g  $\text{PCl}_3$  und 40 g wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  wurden 3 Stdn. unter Rühren gekocht, bei 30° dann mit 10 g Schwefel umgesetzt und nach Abklingen der exothermen Reaktion 3 Min. auf 80° erhitzt, überschüss.  $\text{PCl}_3$  unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegossen und 2mal mit Petroläther extrahiert. Nach dem Waschen und Trocknen der Extrakte ergab die Vakuumdestillation 46.3 g *4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P(S)Cl<sub>2</sub>* (66%), Sdp.<sub>10</sub> 121.5–123°.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{FPS}$  (229.1) Ber. C 31.46 H 1.75 Cl 30.94 P 13.51  
Gef. C 31.47 H 1.72 Cl 30.73 P 13.59

*Diphenyl-[4-fluor-phenyl]-phosphinsulfid*: Die Umsetzung von *4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>* in  $\text{CS}_2$  mit Schwefel in der üblichen Weise ergab 82% des *Phosphinsulfids*, Schmp. 121–122.5° (aus Äthanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FPS}$  (312.3) Ber. C 69.22 H 4.51 P 9.91 Gef. C 69.13 H 4.53 P 10.03

*Trimethyl-[4-fluor-phenyl]-phosphoniumjodid*: Die Reaktion von *4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* in Äther mit *Methyljodid* ergab 80% an Phosphoniumjodid, Schmp. 317–320° (aus Äthanol). Pikrat-Schmp. 146–148°.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FPJ}$  (298.1) Ber. C 36.29 H 4.39 P 10.38 Gef. C 36.37 H 4.32 P 10.32

*Tris-[4-fluor-phenyl]-phosphin*: Das aus 140 g (0.8 Mol) *4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br* und 19 g Mg-Spänen in 250 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Reagens wurde mit 34.4 g  $\text{PCl}_3$  umgesetzt, mit 100 ccm  $\text{HCl}$  (1 : 1) zersetzt und wie üblich aufgearbeitet: 49 g *(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P* (62%). Schmp. 76–80° (aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{P}$  (316.3) Ber. C 68.35 H 3.83 P 9.79 Gef. C 68.29 H 3.74 P 9.71

*Tris-[4-fluor-phenyl]-phosphinoxid*:  $(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$  mit 30proz. *Wasserstoffperoxid* in Aceton oxydiert, ergab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein flüssiges Produkt, das über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator bald kristallisierte. Aus Methanol und dann aus Benzol kamen 78% des *Phosphinoxids* mit Schmp. 121–123°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{OP}$  (332.3) Ber. C 65.06 H 3.64 P 9.32 Gef. C 65.12 H 3.68 P 9.30

*Tris-[4-fluor-phenyl]-phosphinsulfid*:  $(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$  wurde mit Schwefel in  $\text{CS}_2$  umgesetzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man erhielt 60% des *Phosphinsulfids*, Schmp. 139–141°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{PS}$  (348.3) Ber. C 62.07 H 3.47 P 8.89 Gef. C 62.07 H 3.41 P 8.95

*Methyl-tris-[4-fluor-phenyl]-phosphoniumjodid*: Äquimolare Mengen *(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P* und  $\text{CH}_3\text{J}$  wurden in Äther 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, das ausgeschiedene Phosphoniumsalz abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 30%, Schmp. 318–320°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{PJ}$  (458.2) Ber. C 49.81 H 3.29 P 6.76 Gef. C 49.63 H 3.25 P 6.62

Sämtliche Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem  $\text{N}_2$ . Die dargestellten Substanzen wurden weiterhin durch IR-Spektroskopie analysiert. Die F–C-Schwingung findet sich im Bereich von 1237–1248/cm. Über die Spektren dieser Verbindungen wird noch eingehender berichtet werden. Die chemischen Verschiebungen wurden gegen den internen Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  nach der Seitenbandmethode bestimmt. Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt, die Werte stellen meistens Mittelwerte aus 3 Messungen dar; die meisten von ihnen wurden auf einem Gerät der Type RS 2 der Firma A. E. J. bei 60 MHz ermittelt.