

Hellmuth Schindlbauer und Walter Prikoszovich

## Die Bestimmung von Substituentenkonstanten phosphorhaltiger Gruppen aus $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren 3-fluor-phenylsubstituierter Organophosphorverbindungen

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

(Eingegangen am 14. März 1969)

36 Organophosphorverbindungen, die eine oder mehrere 3-Fluor-phenylgruppen an Phosphor gebunden enthalten, wurden synthetisiert, ihre chemischen Verschiebungen gegen Fluorbenzol bestimmt und daraus die  $\sigma_m$ -Werte berechnet. Wie bei den *p*-Verbindungen sind die stärksten Akzeptoren die  $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ - und die  $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ -, die schwächsten die  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ - und die  $\text{PH}_2$ -Gruppe. Die chemische Verschiebung zeigt eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit; diese wird diskutiert.

Die Bestimmung des elektronischen Verhaltens phosphorhaltiger Substituenten am aromatischen Ring gelingt in sehr einfacher Weise mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. So konnte Gutowsky<sup>1)</sup> zeigen, daß zwischen der intramolekularen NMR-Abschirmung eines Fluoratoms in *m*- und *p*-substituierten Fluorbenzolen und der  $\pi$ -Elektronenladungsdichte am Fluoratom eine annähernd lineare Beziehung besteht. Taft<sup>2)</sup> hat die Beziehung für *m*-Substituenten auf Grund eingehender Untersuchungen verbessert:

$$\sigma_m = -0.182 \delta_m + 0.07 \quad (1)$$

Daraufhin wurden die chemischen Verschiebungen vieler substituierter Fluorbenzole gegenüber Fluorbenzol gemessen und mit den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten in Beziehung gesetzt. Auf diese Weise konnten die Hammett-Konstanten vieler Substituenten am aromatischen Ring bestimmt bzw. verbessert werden.

Wir haben dieses Verfahren erstmalig auf phosphorhaltige *p*-Substituenten angewendet<sup>3)</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeit stellten wir nun die entsprechenden *m*-Fluor-derivate her und bestimmten die chemischen Verschiebungen der  $^{19}\text{F}$ -Kerne gegenüber Fluorbenzol, um daraus die  $\sigma_m$ -Konstanten der phosphorhaltigen Substituenten zu ermitteln und Rückschlüsse auf deren elektronischen Effekt in *m*-Stellung zum Fluor am aromatischen Ring zu ziehen.

<sup>1)</sup> 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).

<sup>2)</sup> R. W. Taft, jr. in M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1956.

<sup>3)</sup> H. Schindlbauer, Chem. Ber. **100**, 3432 (1967).

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen (s. Versuchsteil) wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan, 95proz. wäbr. Äthanol, Dioxan, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid) bei  $20^\circ$  aufgenommen. Als innere Standards fanden Trichlorfluormethan und Hexafluorbenzol Verwendung. Fluorbenzol war dazu wenig geeignet, da es infolge einer elektronengekoppelten Spin-Spin-Wechselwirkung des Fluorkernes mit den Wasserstoffkernen zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals kommt. Da sich nun die Resonanzfrequenzen des Fluorkernes im Fluorbenzol und in den untersuchten Fluor-Phosphorverbindungen nur sehr wenig unterscheiden, waren die bei Verwendung von Fluorbenzol als innerem Standard erhaltenen Fehler bei der Auswertung zu groß. Die chemischen Verschiebungen wurden jedoch letztlich auf Fluorbenzol bezogen, weil dieses das Grundmodell aller untersuchten Verbindungen darstellt. Die chemische Verschiebung des Trichlorfluormethans gegenüber Fluorbenzol wurde zu  $-113.1$  ppm, die des Hexafluorbenzols gegenüber Fluorbenzol zu  $-50.6$  ppm bestimmt. Die chemischen Verschiebungen wurden bei zwei Konzentrationen gemessen (10 und 30 Gew.-%), wobei keine Konzentrationsabhängigkeit auftrat. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung erübrigte sich daher. Jedes Spektrum wurde zweimal nach der Seitenbandtechnik aufgenommen, die erhaltenen Meßwerte wurden gemittelt.

## Meßergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die Abschirmungsparameter  $\delta_m$  und die daraus nach Gleichung (1) erhaltenen  $\sigma_m$ -Werte der phosphorhaltigen Substituenten angegeben. Alle  $\sigma_m$ -Konstanten sind positiv, die Substituenten üben in *m*-Stellung zum Fluor am aromatischen Kern eine elektronenanziehende Wirkung aus. Die stärksten Akzeptoren sind die chlorhaltigen Substituenten, die schwächsten die  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ - und die  $\text{PH}_2$ -Gruppe.

Wie man der Tab. 2 entnehmen kann, besteht ein Einfluß des Lösungsmittels auf die chemische Verschiebung, deren Werte in den polaren Lösungsmitteln Dioxan und Dimethylsulfoxid durchweg positiver sind, d. h. die Abschirmung des  $^{19}\text{F}$ -Kernes ist in diesen Lösungsmitteln stärker. Auch in Dimethylformamid werden nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen erhalten wie in Dimethylsulfoxid. Dies erklärt sich aus den annähernd gleichen Donorstärken dieser drei Lösungsmittel<sup>4)</sup>. Sie weisen alle einen Lewis-Basencharakter am Sauerstoff auf. Es wäre nun möglich, daß es zur Bildung eines Komplexes zwischen Sauerstoffatom und phosphorhaltiger Gruppe kommt; diese sättigt ihre elektronenanziehende Wirkung auf intermolekularem Wege teilweise ab, so daß die intramolekulare Anziehung von Elektronen aus der Umgebung des Fluoratoms vermindert wird. Dies zeigt sich dann in einer verstärkten Abschirmung des Fluorkernes<sup>5)</sup>. Daraus erklärt sich nun auch die Tatsache, daß die  $^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe in der Reihe der phosphorhaltigen *m*-Substituenten nicht der stärkste Akzeptor ist. Die Ausbildung einer positiven Ladung am Phosphor erhöht

<sup>4)</sup> V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag, Wien 1968.

<sup>5)</sup> R. W. Taft, jr., E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 709 (1963).

ja dessen Elektronegativität und sollte damit die elektronenziehende Wirkung der gesamten Substituentengruppe verstärken. So besitzt ja auch die  ${}^+N(CH_3)_3$ -Gruppe die positivste aller bisher ermittelten Substituentenkonstanten ( $\sigma_m = +0.866$ ). Nun wurde die  ${}^{19}F$ -NMR-Untersuchung der Verbindung  $(3-F-C_6H_4)P(CH_3)_3J$  infolge der Unlöslichkeit dieser Substanz in anderen Lösungsmitteln in Dimethylformamid ausgeführt. Dieses ist ein stark basisches Lösungsmittel, dessen Donorstärke ausreichen dürfte, um eine schwache Solvatisierung des  $P(CH_3)_3$ -Kations zu erreichen. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor und zu einer Verringerung der Akzeptorstärke gegenüber dem fluorsubstituierten Phenylkern.

Tab. 1. Abschirmungsparameter  $\delta_m$  und Substituentenkonstanten  $\sigma_m$  phosphorhaltiger Gruppen in  $3-F-C_6H_4-X$  (innerer Standard Trichlorfluormethan, 30 gew.-proz. Lösungen in Benzol,  $\delta$  bez. auf Fluorbenzol)

Nr.	X	$\delta_m$ (ppm)	$\sigma_m$
1	$P(CH_3)_2$	+0.2 <sup>a)</sup>	+0.03
2	$PH_2$	+0.1 <sup>a)</sup>	+0.05
3	$P(3-F-C_6H_4)H$	-0.1 <sup>a)</sup>	+0.09
4	$P(3-F-C_6H_4)CH_3$	-0.7	+0.20
5	$P(3-F-C_6H_4)N(n-C_3H_7)_2$	-0.7	+0.20
6	$P(3-F-C_6H_4)N(C_2H_5)_2$	-0.8	+0.22
7	$P(C_6H_5)_2$	-0.9	+0.23
8	$P(O)(OC_2H_5)_2$	-0.9	+0.23
9	$P(3-F-C_6H_4)C_6H_5$	-1.0	+0.25
10	$P(O)(OCH_3)_2$	-1.1	+0.27
11	$P(3-F-C_6H_4)_2$	-1.3	+0.31
12	$P(3-F-C_6H_4)OCH_3$	-1.4	+0.33
13	$P(3-F-C_6H_4)SC_6H_5$	-1.5	+0.34
14	$P(O)(3-F-C_6H_4)CH_3$	-1.8	+0.40
15	$P(3-F-C_6H_4)Cl$	-1.9	+0.42
16	$P(O)(CH_3)_2$	-1.9 <sup>c)</sup>	+0.42
17	$P(O)(C_6H_5)_2$	-2.0 <sup>c)</sup>	+0.43
18	$P(S)(C_6H_5)_2$	-2.2	+0.47
19	$P(S)(3-F-C_6H_4)CH_3$	-2.2	+0.47
20	${}^+P(CH_3)_3$	-2.2 <sup>a, b)</sup>	+0.47
21	$PCl_2$	-2.5	+0.53
22	$P(O)(3-F-C_6H_4)_2$	-2.6	+0.54
23	$P(S)(3-F-C_6H_4)Cl$	-2.7	+0.56
24	$P(O)(3-F-C_6H_4)Cl$	-3.2	+0.65
25	$P(S)Cl_2$	-3.6	+0.73
26	$P(O)Cl_2$	-4.0	+0.80

<sup>a)</sup> Innerer Standard Hexafluorbenzol.

<sup>b)</sup> Lösungsmittel Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid.

<sup>c)</sup> Lösungsmittel 95proz. wäfr. Äthanol.

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung von  $3-F-C_6H_4-X$  (innerer Standard Hexafluorbenzol, 30 gew.-proz. Lösung, in ppm, bez. auf Fluorbenzol)

X	Benzol	Cyclohexan	Dioxan	Dimethylsulfoxid
$P(C_6H_5)_2$	-0.9	-0.9	+0.1	+0.1
$P(O)(OC_2H_5)_2$	-0.9	-0.9	-0.5	-0.5
$PCl_2$	-2.5	-2.5	-2.3	-2.2
$P(O)Cl_2$	-4.0	-4.1	-2.8	-2.9

<sup>6)</sup> H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 584, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie, Herrn Prof. Dr. mult. *V. Gutmann* danken wir für die Erlaubnis zur Benützung des NMR-Spektrometers sowie den Herren Dr. *K. Utvary*, Dipl.-Ing. *J. Inhof* und Ing. *E. Delago* für die Durchführung der Messungen.

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen der sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff. Die dargestellten Substanzen wurden weiterhin durch IR-Spektroskopie analysiert. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Messungen wurden mit einem Gerät RS 2 der Firma AEI bei 60 MHz durchgeführt.

*Diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphin* (Tab. 1, Nr. 7)<sup>7)</sup>: Zu einer Grignard-Lösung aus 35 g (0.2 Mol) *3-Fluor-1-brom-benzol* und 4.9 g (0.2 g-Atom) *Magnesium* in 200 ccm trockenem Tetrahydrofuran wurde bei  $-15^{\circ}$  langsam eine Lösung von 22 g (0.1 Mol) *Diphenylphosphinigsäurechlorid* in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran getropft, dann 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, mit 100 ccm Schwefelsäure (1 : 10) hydrolysiert, die organische Phase neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Aus Methanol Ausb. 22.4 g (80%), Schmp.  $57^{\circ}$  (Lit.<sup>7a)</sup>:  $56-58^{\circ}$ .

$C_{18}H_{14}FP$  (280.3) Ber. C 77.13 H 5.03 P 11.05 Gef. C 77.01 H 5.01 P 10.81

*Diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphinoxid* (Tab. 1, Nr. 17): Zu einer Lösung von 2.1 g (7.5 mMol) *Diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphin* in 50 ccm Chloroform wurden bei Raumtemp. 20 ccm 3proz. *Wasserstoffperoxid* getropft, dann wurde noch 2 Stdn. gerührt, mit 20proz. Natronlauge neutralisiert und die wäbr. Schicht mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $CaCl_2$  getrocknet und dann eingengt. Aus Benzol/Petroläther Ausb. 1.8 g (81%), Schmp.  $135^{\circ}$  (Lit.<sup>7a)</sup>:  $133-136^{\circ}$ .

$C_{18}H_{14}FOP$  (296.3) Ber. C 72.97 H 4.76 P 10.45 Gef. C 72.93 H 4.71 P 10.22

*Diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphinsulfid* (Tab. 1, Nr. 18): 5.6 g (0.02 Mol) *Diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphin* wurden in 50 ccm  $CS_2$  mit einer Lösung von 0.7 g (0.02 g-Atom) *Schwefel* in 30 ccm  $CS_2$  versetzt. Nach 6stdg. Rückflußkochen wurde vom Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.7 g (75%), Schmp.  $94^{\circ}$ .

$C_{18}H_{14}FPS$  (312.4) Ber. C 69.22 H 4.51 P 9.91 S 10.28  
Gef. C 69.11 H 4.59 P 10.03 S 10.51

*3-Fluor-benzolphosphonigsäure-bis-diäthylamid*: Eine Grignard-Lösung aus 27.7 g (1.14 g-Atom) *Magnesium* und 183.6 g (1.05 Mol) *3-Fluor-1-brom-benzol* in Diäthyläther wurde bei  $0^{\circ}$  zu einer äther. Lösung von 100 g (0.48 Mol) *Phosphorigsäure-bis-diäthylamid-chlorid* getropft. Nach 2stdg. Rückflußkochen wurde der Äther abdestilliert, während gleichzeitig trockener Petroläther ( $90-110^{\circ}$ ) zutropft wurde. Nach neuerlichem Rückflußkochen (1 Stde.) wurde filtriert und die Lösung destilliert. Ausb. 90 g (71%), Sdp.<sub>10</sub>  $147^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.5199.

$C_{14}H_{24}FN_2P$  (270.3) Ber. C 62.20 H 8.95 N 10.37 P 11.46  
Gef. C 62.25 H 8.99 N 10.44 P 11.33

<sup>7)</sup> Nach Abschluß des präparativen Teils und der Messungen erschienen zwei Arbeiten, in denen einige der nachfolgenden Verbindungen beschrieben sind. Die Kennzahlen stimmen sehr gut mit diesen Werten überein. <sup>7a)</sup> *J. W. Rakshys, R. W. Taft* und *W. A. Sheppard*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5236 (1968); <sup>7b)</sup> *A. W. Johnson* und *H. L. Jones*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5232 (1968).

*3-Fluor-benzolphosphonigsäure-bis-dibutylamid*: Aus 0.25 Mol Grignard-Reagens (43.8 g *3-Fluor-1-brom-benzol* und 6 g *Magnesium* in 150 ccm Äther) und 74.3 g (0.23 Mol) *Phosphorigsäure-bis-dibutylamid-chlorid* wie vorher. Ausb. 60.5 g (69%), Sdp.<sub>0.45</sub> 200°,  $n_D^{20}$  1.5223.

$C_{22}H_{40}FN_2P$  (382.6) Ber. C 69.10 H 10.53 N 7.32 P 8.10  
Gef. C 68.68 H 10.54 N 7.43 P 8.14

*Methyl-diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphoniumjodid*: Zu einer Lösung von 1.4 g (5 mMol) *Diphenyl-[3-fluor-phenyl]-phosphin* in 100 ccm Chloroform wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 1.1 g (7.8 mMol) *Methyljodid* in 50 ccm Chloroform getropft. Dann wurde noch 3 Stdn. zum Rückfluß erhitzt und das *Phosphoniumsalz* mit Äther ausgefällt. Ausb. 2.0 g (95%), Schmp. 154° (aus absol. Äthanol) (Lit.<sup>7a</sup>): 142–143°).

$C_{19}H_{17}FPJ$  (422.2) Ber. C 54.04 H 4.06 P 7.34 Gef. C 54.16 H 4.03 P 7.10

*3-Fluor-benzolphosphonigsäure*: Durch vorsichtige Hydrolyse von *3-Fluor-benzolphosphonigsäure-dichlorid*. Schmp. 60° (aus Äthanol/Benzol).

$C_6H_6FO_2P$  (160.1) Ber. C 45.00 H 3.79 P 19.35 Gef. C 44.87 H 3.88 P 19.10

*3-Fluor-benzolphosphonigsäure-dichlorid* (Tab. 1, Nr. 21): In die Lösung von 53.9 g (0.2 Mol) *3-Fluor-benzolphosphonigsäure-bis-diäthylamid* in 700 ccm trockenem Petroläther (90–110°) wurde unter Rühren bei –20° trockener *Chlorwasserstoff* geleitet, bis überschüss. Chlorwasserstoff bei der Gasableitung durchkam. Dann wurde noch 1 Stde. bei tiefer Temp. gerührt, anschließend filtriert, der Petroläther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 29 g (74%), Sdp.<sub>20</sub> 99–101°, Sdp.<sub>37</sub> 114°,  $n_D^{20}$  1.5733 (Lit.<sup>7a</sup>): Sdp.<sub>1.3</sub> 68–70°,  $n_D^{25}$  1.5721).

$C_6H_4Cl_2FP$  (197.0) Ber. C 36.61 H 2.05 Cl 36.02 P 15.73  
Gef. C 36.72 H 2.11 Cl 35.80 P 15.43

*3-Fluor-benzolphosphonsäure-dichlorid* (Tab. 1, Nr. 26): In die Mischung von 35 g (0.178 Mol) *3-Fluor-benzolphosphonigsäure-dichlorid* mit 13 g (19.6 mMol)  $P_2O_5$  wurde unter Rühren *Chlor* geleitet, wobei die Temp. auf 135° anstieg. Nach 25 Min. fiel die Temp. auf 75°. Es wurde dann auf dem Ölbad 1 weitere Stde. auf 135° erhitzt und nach dem Abkühlen destilliert. Ausb. 31.1 g (82%), Sdp.<sub>18</sub> 126–130°,  $n_D^{20}$  1.5384.

$C_6H_4Cl_2FOP$  (213.0) Ber. C 33.84 H 1.89 Cl 33.30 P 14.54  
Gef. C 33.80 H 1.91 Cl 32.98 P 14.95

*Dimethyl-[3-fluor-phenyl]-phosphin* (Tab. 1, Nr. 1): Zu einer Grignard-Lösung aus 56.8 g (0.4 Mol) *Methyljodid* und 10.6 g (0.44 g-Atom) *Magnesium* in 150 ccm Äther wurde bei 0° langsam eine Lösung von 19.7 g (0.1 Mol) *3-Fluor-benzolphosphonigsäure-dichlorid* in 50 ccm Äther getropft. Nach 2stdg. Erhitzen zum Rückfluß wurde mit einer gesätt. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die äther. Schicht abgetrennt und über Ätzkali getrocknet. Die Destillation ergab 5.0 g (32%) Produkt, Sdp.<sub>9</sub> 67–69°,  $n_D^{20}$  1.5394 (Lit.<sup>7a</sup>): Sdp.<sub>1.5</sub> 48–50°).

$C_8H_{10}FP$  (156.1) Ber. C 61.60 H 6.52 P 19.84 Gef. C 61.51 H 6.57 P 19.30

*Dimethyl-[3-fluor-phenyl]-phosphinoxid* (Tab. 1, Nr. 16): Durch Oxydation des *Phosphins* mit 3proz. *Wasserstoffperoxid* in Chloroform, Ausb. 29%, Schmp. 83° (aus Benzol/Petroläther).

$C_8H_{10}FOP$  (172.1) Ber. C 55.79 H 5.86 P 18.00 Gef. C 55.74 H 5.79 P 18.68

*3-Fluor-benzolthiophosphonsäure-dichlorid* (Tab. 1, Nr. 25): 8.5 g (0.05 Mol)  $PSCl_3$  wurden bei 115° unter Rühren zu 9.9 g (0.05 Mol) *3-Fluor-benzolphosphonigsäure-dichlorid* gegeben. Nach 1stdg. Erhitzen auf 140° wurde fraktioniert. Ausb. 8.0 g (70%), Sdp.<sub>14</sub> 123–126°,  $n_D^{20}$  1.5980.

$C_6H_4Cl_2FPS$  (229.1) Ber. C 31.46 H 1.76 Cl 30.93 P 13.51 S 14.01  
Gef. C 31.47 H 1.74 Cl 31.33 P 13.10 S 14.56

*3-Fluor-benzolphosphonsäure-dimethylester* (Tab. 1, Nr. 10): Die Veresterung des *Dichlorids* mit absol. *Methanol* in Benzol. Lösung in Gegenwart von *Pyridin* ergab 55% *Ester*, Sdp.<sub>13</sub> 136—138°,  $n_D^{20}$  1.4776.

$C_8H_{10}FO_3P$  (204.1) Ber. C 47.10 H 4.96 P 15.18 Gef. C 47.11 H 5.01 P 14.88

*3-Fluor-benzolphosphonsäure-diäthylester* (Tab. 1, Nr. 8): Aus 4.6 g (0.1 Mol) *Äthanol*, 7.9 g (0.1 Mol) *Pyridin* und 10.7 g (0.05 Mol) *Dichlorid* in Benzol. Ausb. 7.3 g (63%), Sdp.<sub>10</sub> 137—138°,  $n_D^{20}$  1.4770.

$C_{10}H_{14}FO_3P$  (232.2) Ber. C 51.76 H 6.08 P 13.34 Gef. C 51.63 H 6.05 P 13.13

*3-Fluor-phenyldithiophosphonsäure-S,S-diphenylester*: Die Veresterung des *Dichlorids* mit *Thiophenol* in Gegenwart von *Pyridin* in Benzol. Lösung ergab ein zähflüssiges Produkt, das nach längerer Zeit im Exsiccator über konz. Schwefelsäure erstarrte. Ausb. 33%, Schmp. 45—50° (aus n-Heptan).

$C_{18}H_{14}FOPS_2$  (360.4) Ber. C 60.01 H 3.92 P 8.59 S 17.79

Gef. C 60.13 H 3.85 P 8.14 S 17.96

*3-Fluor-phenylphosphin* (Tab. 1, Nr. 2): Zu einer Aufschlämmung von 8.3 g (0.22 Mol)  $LiAlH_4$  in trockenem Äther wurde bei  $-15^\circ$  langsam eine Lösung von 19.7 g (0.1 Mol) *3-Fluor-benzolphosphonigsäure-dichlorid* in Äther getropft und 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt. Dann wurden 18 ccm Wasser zugefügt, 2 weitere Stdn. gekocht, filtriert und destilliert. Ausb. 4.8 g (38%), Sdp.<sub>21</sub> 52—53°,  $n_D^{20}$  1.5366.

$C_6H_6FP$  (128.1) Ber. C 56.24 H 4.72 P 24.19 Gef. C 56.31 H 4.75 P 23.91

*Trimethyl-[3-fluor-phenyl]-phosphoniumjodid* (Tab. 1, Nr. 20): Aus der bei der Darstellung von Dimethyl-[3-fluor-phenyl]-phosphin anfallenden wäbr. Phase wurde ein fester Rückstand gewonnen, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 252°.

$C_9H_{13}FPJ$  (298.1) Ber. C 36.27 H 4.39 P 10.38 Gef. C 36.16 H 4.37 P 10.01

*Tris-[3-fluor-phenyl]-phosphin* (Tab. 1, Nr. 11): Das aus 35 g (0.2 Mol) *3-Fluor-1-brombenzol* und 4.9 g (0.2 g-Atom) *Magnesium* in 100 ccm trockenem Tetrahydrofuran bereitete Grignard-Reagens wurde mit 6.9 g (0.05 Mol)  $PCl_3$  umgesetzt. Nach Hydrolyse mit 50 ccm Schwefelsäure (1 : 10) und üblicher Aufarbeitung Ausb. 11.6 g (56%), Schmp. 64° (aus Methanol) (Lit.<sup>7b</sup>): 63—64°.

$C_{18}H_{12}F_3P$  (316.3) Ber. C 68.31 H 3.82 P 9.78 Gef. C 68.23 H 3.81 P 10.03

*Tris-[3-fluor-phenyl]-phosphinoxid* (Tab. 1, Nr. 22): Die Oxydation des *Phosphins* mit 3proz. *Wasserstoffperoxid* in Chloroform ergab 60% *Phosphinoxid*. Schmp. 104° (aus Benzol/Petroläther) (Lit.<sup>7b</sup>): 101.5—103°.

$C_{18}H_{12}F_3OP$  (332.3) Ber. C 65.08 H 3.64 P 9.32 Gef. C 65.10 H 3.69 P 9.26

*Methyl-tris-[3-fluor-phenyl]-phosphoniumjodid*: Äquimolare Mengen *Phosphin* und *Methyljodid* wurden in Chloroform umgesetzt. Das *Phosphoniumsalz* wurde mit Äther ausgefällt. Ausb. 44%, Schmp. 216° (aus Äthanol) (Lit.<sup>7b</sup>): 212—213°.

$C_{19}H_{15}F_3PJ$  (458.2) Ber. C 49.81 H 3.29 P 6.74 Gef. C 49.66 H 3.21 P 6.44

*Phenyl-bis-[3-fluor-phenyl]-phosphin* (Tab. 1, Nr. 9): Aus 0.2 Mol Grignard-Reagens (aus *3-Fluor-1-brombenzol* und *Magnesium*) und 10.8 g (0.06 Mol) *Benzolphosphonigsäure-dichlorid* in trockenem Tetrahydrofuran. Ausb. 13 g (73%), Schmp. 51° (aus Methanol).

$C_{18}H_{13}F_2P$  (298.3) Ber. C 72.50 H 4.39 P 10.35 Gef. C 72.53 H 4.28 P 10.11

*Phenyl-bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinoxid*: Durch Oxydation des *Phosphins* mit 3proz. *Wasserstoffperoxid* in Chloroform. Ausb. 71%, Schmp. 112° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{18}H_{13}F_2OP$  (314.3) Ber. C 68.79 H 4.17 P 9.85 Gef. C 68.75 H 4.15 P 9.64

*Methyl-phenyl-bis-[3-fluor-phenyl]-phosphoniumjodid*: Aus äquimolaren Mengen *Phosphin* und *Methyljodid* in Chloroform. Ausb. 91%, Schmp. 201° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{16}F_2P$ ]J (440.3) Ber. C 51.83 H 3.67 P 7.02 Gef. C 51.77 H 3.58 P 6.89

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinsäure*: Zu einer schwach siedenden Grignard-Lösung aus 148.8 g (0.85 Mol) *3-Fluor-1-brom-benzol* und 21.9 g (0.9 g-Atom) *Magnesium* in 300 ccm Äther wurde langsam eine Lösung von 76 g (0.4 Mol) *Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid* gegeben, nach 3stdg. Kochen mit einer gesätt. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase eingengt und mit 200 ccm konz. *Salzsäure* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 47 g (47%), Schmp. 171°.

$C_{12}H_9F_2O_2P$  (254.2) Ber. C 56.69 H 3.57 P 12.18 Gef. C 56.60 H 3.53 P 11.88

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinsäure-chlorid* (Tab. 1, Nr. 24): 40 g (0.157 Mol) *Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinsäure* wurden mit 75 ccm *Thionylchlorid* versetzt (endotherme Reaktion). Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß wurde i. Wasserstrahlvak. 3 Stdn. auf 120° erhitzt und dann destilliert. Ausb. 27 g (61%), Sdp.<sub>0.02</sub> 130–131°,  $n_D^{20}$  1.5768.

$C_{12}H_8ClF_2OP$  (272.6) Ber. C 52.85 H 2.96 Cl 13.01 P 11.36  
Gef. C 52.89 H 2.94 Cl 13.33 P 10.98

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-diäthylamid* (Tab. 1, Nr. 6): Ein Grignard-Reagens aus 91.8 g (0.524 Mol) *3-Fluor-1-brom-benzol* und 13.8 g (0.57 g-Atom) *Magnesium* in Äther wurde bei 0° langsam zu einer äther. Lösung von 40.8 g (0.234 Mol) *Phosphorigsäure-diäthylamid-dichlorid* getropft. Nach 2stdg. Rückflußkochen wurde der Äther abdestilliert und dabei gleichzeitig durch zutropfenden Petroläther (90–110°) ersetzt. Dann wurde noch 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, filtriert und destilliert. Ausb. 47.4 g (70%), Sdp.<sub>12</sub> 183°,  $n_D^{20}$  1.5679.

$C_{16}H_{18}F_2NP$  (293.3) Ber. C 65.52 H 6.18 N 4.78 P 10.56  
Gef. C 65.14 H 6.14 N 4.79 P 11.03

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-dipropylamid* (Tab. 1, Nr. 5): Aus 0.25 Mol Grignard-Reagens (aus *3-Fluor-1-brom-benzol* und *Magnesium*) und 25.3 g (0.125 Mol) *Phosphorigsäure-dipropylamid-dichlorid* wie vorher beschrieben. Ausb. 25 g (62%), Sdp.<sub>31</sub> 217°,  $n_D^{20}$  1.5511.

$C_{18}H_{22}F_2NP$  (321.4) Ber. C 67.25 H 6.95 N 4.37 P 9.65  
Gef. C 67.21 H 6.93 N 4.35 P 9.33

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid* (Tab. 1, Nr. 15): Zu 25 g (85 mMol) *Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-diäthylamid* in 200 ccm trockenem Petroläther wurden bei 0° unter kräftigem Rühren langsam 12.8 g (93.3 mMol)  $PCl_3$  in 100 ccm trockenem Petroläther (90 bis 110°) getropft. Anschließend wurde 3 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, dann die Lösung eingengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 16.1 g (74%), Sdp.<sub>22</sub> 174°, Sdp.<sub>14</sub> 162°,  $n_D^{20}$  1.5934.

$C_{12}H_8ClF_2P$  (256.6) Ber. C 56.16 H 3.14 Cl 13.83 P 12.06  
Gef. C 56.08 H 3.11 Cl 14.13 P 11.83

*Methyl-bis-[3-fluor-phenyl]-phosphin* (Tab. 1, Nr. 4): Zu einer Grignard-Lösung aus 24.9 g (175 mMol) *Methyljodid* und 4.6 g (0.19 g-Atom) *Magnesium* in 100 ccm Äther wurde unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 21.1 g (82 mMol) *Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid* getropft. Nach 2stdg. Rückflußkochen wurde mit einer gesätt. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die äther. Phase mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Ausb. 14.6 g (75%), Sdp.<sub>10</sub> 152–154°,  $n_D^{20}$  1.5856.

$C_{13}H_{11}F_2P$  (236.2) Ber. C 66.10 H 4.69 P 13.15 Gef. C 66.18 H 4.71 P 13.80

*Methyl-bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinoxid* (Tab. 1, Nr. 14): Durch Oxydation des *Phosphins* mit 3proz. *Wasserstoffperoxid* in Chloroform. Ausb. 20%, Schmp. 70° (aus Petroläther).

$C_{13}H_{11}F_2OP$  (252.2) Ber. C 61.90 H 4.40 P 12.27 Gef. C 61.88 H 4.36 P 11.88

*Methyl-bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinsulfid* (Tab. 1, Nr. 19): Das *Phosphin* wurde mit *Schwefel* in  $\text{CS}_2$  umgesetzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 30%, Schmp. 60–62°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{PS}$  (268.3) Ber. C 58.17 H 4.13 P 11.52 S 11.95  
Gef. C 58.14 H 4.10 P 11.43 S 12.15

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-methylester* (Tab. 1, Nr. 12): Durch Veresterung des *Chlorids* mit absol. *Methanol* in Gegenwart von *Pyridin* in äther. Lösung. Aufarbeitung wie üblich. Ausb. 31%, Sdp.<sub>9</sub> 150°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.5650.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{OP}$  (252.2) Ber. C 61.90 H 4.39 P 12.27 Gef. C 61.75 H 4.31 P 11.78

*Bis-[3-fluor-phenyl]-thiophosphinigsäure-phenylester* (Tab. 1, Nr. 13): Durch Veresterung des *Chlorids* mit *Thiophenol* in Gegenwart von *Pyridin* in äther. Lösung bei tiefer Temp.; Ausb. 54%, Schmp. unter  $-10^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{PS}$  (330.3) Ber. C 65.48 H 3.97 P 9.38 S 9.71  
Gef. C 65.42 H 3.95 P 9.45 S 10.03

*Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphin* (Tab. 1, Nr. 3): Zu einer Aufschlammung von 15 g (0.395 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ccm Äther wurde bei  $-10^\circ$  eine äther. Lösung von 12 g (0.05 Mol) *Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid* gegeben. Nach 2 stdg. Rühren unter Rückfluß wurde mit 35 ccm Wasser hydrolysiert, erneut 2 Stdn. gekocht, filtriert und destilliert. Ausb. 6.2 g (56%), Sdp.<sub>13</sub> 144°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.5355.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_2\text{P}$  (222.2) Ber. C 64.90 H 4.08 P 13.93 Gef. C 64.81 H 4.14 P 13.74

*Bis-[3-fluor-phenyl]-thiophosphinsäure-chlorid* (Tab. 1, Nr. 23): 13.6 g (0.05 Mol) *Bis-[3-fluor-phenyl]-phosphinsäure-chlorid* und 2.8 g (12.6 mMol)  $\text{P}_2\text{S}_5$  wurden unter Rühren auf  $140^\circ$  erhitzt. Die Mischung wurde 5 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Dann wurde mit 50 ccm trockenem Benzol versetzt, 15 Min. gekocht und nach Behandeln mit Eiswasser die organische Phase aufgearbeitet. Ausb. 5.0 g (35%), Sdp.<sub>0.05</sub> 135°. Beim Stehenlassen über Nacht wurde die Substanz fest, Schmp. 53–55°.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_2\text{PS}$  (288.7) Ber. C 49.92 H 2.79 Cl 12.28 P 10.74 S 11.11  
Gef. C 49.83 H 2.75 Cl 12.59 P 10.88 S 11.56

*Bis-[3-fluor-phenyl]-thiophosphinsäure*: Durch vorsichtige Hydrolyse von *Bis-[3-fluor-phenyl]-thiophosphinsäure-chlorid*. Schmp.  $107^\circ$  (aus Toluol).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_2\text{OPS}$  (270.3) Ber. C 53.35 H 3.36 P 11.47 S 11.87  
Gef. C 53.31 H 3.31 P 11.33 S 12.03