

Walter Prikoszovich und Hellmuth Schindlbauer

Induktiver und mesomerer Effekt phosphorhaltiger Substituenten, bestimmt durch ^{19}F -NMR-Messungen

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

(Eingegangen am 14. März 1969)

14 weitere neue *p*-fluor-phenylsubstituierte Organophosphorverbindungen wurden dargestellt und aus ihren ^{19}F -NMR-Spektren die Hammettschen σ_p -Werte bestimmt. Von dem nun insgesamt vorliegenden Material wurden die Parameter σ_1 , $\sigma_{R_p}^0$, $\overline{\sigma_{R_p}}$ und σ_{R_m} berechnet und diskutiert, um damit die phosphorhaltigen Substituenten hinsichtlich ihres induktiven und mesomeren Verhaltens quantitativ festlegen zu können.

In früheren Arbeiten^{1, 2)} haben wir von 3- und 4-fluor-phenylsubstituierten Organophosphorverbindungen aus den chemischen Verschiebungen gegen Fluorbenzol die σ_m - und σ_p -Werte bestimmt und eine quantitative Einordnung der phosphorhaltigen Substituenten in die bekannte Hammettsche Substituentenreihe durchgeführt. Nunmehr sollte in gemeinsamer Betrachtung dieser Werte eine Aufteilung in den induktiven und mesomeren Anteil erfolgen. Dazu mußten in der Reihe der 4-Fluorphenylphosphorverbindungen einige weitere neue Substanzen hergestellt (s. Versuchs- teil) und ihre ^{19}F -NMR-Abschirmungskonstanten bestimmt werden.

Aus den ^{19}F -NMR-Parametern δ_p erhielten wir nach der Gleichung (1)³⁾ die Substituentenkonstanten σ_p . Tab. 1 zeigt die Daten aller von uns untersuchten *p*-Substituenten. Die σ_p -Werte sind durchwegs positiv, die Gruppen üben in *p*-Stellung zum Fluor am aromatischen Ring eine elektronenanziehende Wirkung aus. Wie ein

$$\sigma_p = -0.056 \delta_p + 0.271 \quad (1)$$

Vergleich der σ_p - mit den entsprechenden σ_m -Werten²⁾ zeigt, besitzen die Substituenten in *p*-Stellung durchwegs positivere Substituentenkonstanten als in *m*-Stellung. Die Reihenfolgen zunehmender σ -Werte entsprechen sich im wesentlichen. Auch in der Reihe der *p*-Substituenten ist die $^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe nicht der stärkste Akzeptor, was wieder auf Lösungsmiteleinflüsse zurückgeführt werden kann²⁾.

Die σ_m - und σ_p -Konstanten geben wohl einen Hinweis auf die elektronische Wirkung eines Substituenten, sagen jedoch nichts darüber aus, wie der induktive und der mesomere Anteil am Zustandekommen des Gesamteffektes beteiligt sind. Nach der

¹⁾ H. Schindlbauer, Chem. Ber. 100, 3432 (1967).

²⁾ H. Schindlbauer und W. Prikoszovich, Chem. Ber. 102, 2914 (1969), vorstehend.

³⁾ H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey und L. H. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 74, 4809 (1952).

Tab. 1. Abschirmungskonstanten δ_p und Substituentenkonstanten σ_p phosphorhaltiger Gruppen in 4-F-C₆H₄-X (innerer Standard Trichlorfluormethan, 30 gew.-proz. Lösung in Benzol, δ bez. auf Fluorbenzol)

Nr.	X	δ_p (ppm)	σ_p
1	P(CH ₃) ₂	+ 0.9	+0.23
2	PH ₂	+ 0.6 ^{a)}	+0.24
3	P(4-F-C ₆ H ₄)N(n-C ₃ H ₇) ₂	+ 0.6	+0.24
4	P(4-F-C ₆ H ₄)H	+ 0.4 ^{b)}	+0.25
5	P(4-F-C ₆ H ₄)N(C ₂ H ₅) ₂	+ 0.2	+0.26
6	P(4-F-C ₆ H ₄)CH ₃	- 0.1	+0.28
7	P(C ₆ H ₅) ₂	- 0.7	+0.31
8	P(4-F-C ₆ H ₄) ₂	- 1.2	+0.34
9	P(4-F-C ₆ H ₄)OCH ₃	- 1.8	+0.37
10	P(4-F-C ₆ H ₄)SC ₆ H ₅	- 2.3	+0.40
11	P(4-F-C ₆ H ₄)Cl	- 3.8	+0.49
12	P(S)(4-F-C ₆ H ₄)CH ₃	- 4.7	+0.54
13	P(O)(4-F-C ₆ H ₄)CH ₃	- 5.2	+0.56
14	P(S)(C ₆ H ₅) ₂	- 5.5	+0.58
15	P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	- 5.9	+0.60
16	P(O)(CH ₃) ₂	- 6.2 ^{c)}	+0.62
17	P(O)(C ₆ H ₅) ₂	- 6.2 ^{c)}	+0.62
18	P(O)(4-F-C ₆ H ₄) ₂	- 6.5	+0.64
19	P(O)(OCH ₃) ₂	- 6.8	+0.65
20	P(S)(4-F-C ₆ H ₄)Cl	- 6.9	+0.66
21	PCl ₂	- 7.4	+0.69
22	⁺ P(CH ₃) ₃	- 8.2 ^{b,d)}	+0.73
23	P(O)(4-F-C ₆ H ₄)Cl	- 8.4	+0.74
24	P(S)Cl ₂	- 9.9	+0.83
25	P(O)Cl ₂	- 11.4	+0.91

^{a)} Die chemische Verschiebung dieser Gruppe gegenüber Fluorbenzol wurde in der Tab. 3 der früheren Arbeit¹⁾ mit -0.6 angegeben; es muß jedoch richtig +0.6 heißen.

^{b)} Innerer Standard Hexafluorbenzol.

^{c)} Lösungsmittel 95proz. wäbr. Äthanol.

^{d)} Lösungsmittel Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid.

klassischen Theorie der Substituenteneffekte am aromatischen Ring kommen aus der *p*-Stellung auf das Reaktionszentrum sowohl der induktive als auch der mesomere Effekt des Substituenten zur Geltung, während ein *m*-Substituent die Elektronendichte am Reaktionsort im wesentlichen durch den induktiven Effekt beeinflusst. Price⁴⁾ hat daher vorgeschlagen, die Differenz $\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_m$ als Maßzahl für den mesomeren Effekt des Substituenten zu betrachten. Daß dies jedoch problematisch ist, ersieht man aus den $\Delta\sigma$ -Werten der einzelnen phosphorhaltigen Substituenten. Daraus folgt, daß der σ_m -Wert eines Substituenten nicht einfach dem induktiven Anteil an dem σ_p -Wert dieses Substituenten gleichgesetzt werden darf⁵⁾. Diese Schwierigkeiten versuchte Taft⁶⁾ zu beseitigen, indem er aus den Reaktivitäten aliphatischer Verbindungen Maßzahlen σ_I für den induktiven Effekt ableitete. Durch Bezug auf die

⁴⁾ C. C. Price, Chem. Reviews **29**, 37 (1941).

⁵⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 580, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

⁶⁾ R. W. Taft jr. in M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1956.

Skala der aromatischen σ -Werte wurden diese Maßzahlen auch für aromatische Verbindungen verwendbar gemacht. Der Resonanzanteil der Substituentenkonstante ist dann gleich der Differenz $\sigma - \sigma_I$.

Bei der Untersuchung der chemischen Verschiebung substituierter Fluorbenzole hat es sich gezeigt, daß bei den *m*-Fluorbenzolen nur der induktive, bei den *p*-Fluorbenzolen jedoch beide Effekte an der magnetischen Abschirmung des ^{19}F -Kernes beteiligt sind³⁾. Daher war es möglich, aus den Abschirmungsparametern für *m*-Substituenten eine lineare Beziehung zu den σ_I -Konstanten herzustellen⁷⁾:

$$\delta_m = -7.10 \sigma_I + 0.6 \quad (2)$$

Diese Beziehung ist an vielen Substituenten geprüft worden, sie gilt sowohl für Donor- als auch Akzeptorsubstituenten. Gleichung (2) wird nun angewendet, um die σ_I -Konstanten der phosphorhaltigen Substituenten zu ermitteln (Tab. 2). Alle σ_I -Werte sind positiv, die Substituenten üben einen $-I$ -Effekt aus. Wie ein Vergleich mit σ_I -Konstanten anderer Substituenten zeigt⁵⁾, besitzt beispielsweise die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe einen schwächeren $-I$ -Effekt als die Phenylgruppe, der der $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -Gruppe ist der der Nitrogruppe ähnlich. Die chlorhaltigen Gruppen besitzen die größte Akzeptorstärke. Daraus kann geschlossen werden, daß die Akzeptorstärke der gesamten Substituentengruppe hauptsächlich von der Elektronegativität der am Phosphor befindlichen Liganden abhängt. Durch die Beziehung

$$\overline{\sigma_{\text{RP}}} = \sigma_{\text{P}} - \sigma_I \quad (3)$$

erhielten wir dann die Resonanzparameter der *p*-Substituenten (Tab. 2). Dabei muß jedoch bei Verbindungen mit mehreren Fluorphenylresten berücksichtigt werden, daß der als Substituent einer Fluorphenylgruppe betrachtete Molekülteil in der *m*- und *p*-Reihe wegen der verschiedenen Stellung des Fluoratoms am aromatischen Ring nicht ganz identisch ist.

Definitionsgemäß besitzen alle Substituenten mit einem $+R$ -Effekt positive Resonanzparameter. Auch die phosphorhaltigen Substituenten zeigen durchwegs positive $\overline{\sigma_{\text{RP}}}$ -Werte, wirken also mit Hilfe des Resonanzeffektes elektronenanziehend. Dies wird durch den $-R$ -Effekt des Fluors in *p*-Stellung sicherlich verstärkt. Dadurch wären auch die hohen Resonanzparameter $\overline{\sigma_{\text{RP}}}$ zu erklären (der starke $+R$ -Substituent NO_2 besitzt beispielsweise einen Resonanzparameter von $+0.15^5)$). Die Hammett-Gleichung idealisiert ja insofern die Verhältnisse, als in einer Verbindung $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ die Wirkung des Substituenten X auf das Reaktionszentrum Y von letzterem nicht völlig unabhängig sein kann. Dies gilt besonders für solche Verbindungen, in denen X und Y Gruppen mit entgegengesetzten mesomeren Effekten sind und in *p*-Stellung zueinander stehen, weil in diesen Fällen durch Konjugation die mesomeren Effekte der beiden Substituenten erheblich vergrößert werden⁵⁾. Taft⁸⁾ hat daher zur Ermittlung von „wahren“ Resonanzparametern (σ_{RP}^0) versucht, den Resonanzeinfluß des Zweitsubstituenten auf die zu bestimmende Gruppe auszuschalten und hat dafür Gleichung (4) angegeben:

$$\sigma_{\text{RP}}^0 = - \frac{\delta_{\text{p}} - \delta_{\text{m}}}{29.5} \quad (4)$$

⁷⁾ 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).

⁸⁾ R. W. Taft jr., J. physic. Chem. **64**, 1805 (1960).

Tab. 2. Substituentenparameter phosphorhaltiger Gruppen

Nr.		σ_p	σ_m	σ_l	$\overline{\sigma_{RP}}$	σ_{RP}^0	σ_{RM}	f
1	P(CH ₃) ₂	+0.23	+0.03	+0.06	+0.16	-0.02	(-0.03)	-8.0
2	PH ₂	+0.24	+0.05	+0.07	+0.17	-0.02	(-0.02)	-8.5
3	P(F-C ₆ H ₄)H	+0.25	+0.09	+0.10	+0.15	-0.02	(-0.01)	-7.5
4	P(C ₆ H ₅) ₂	+0.31	+0.23	+0.21	+0.09	-0.01	+0.02	-9.0
5	P(F-C ₆ H ₄)CH ₃	+0.28	+0.20	+0.18	+0.10	-0.02	+0.02	-5.0
6	P(F-C ₆ H ₄)N(n-C ₃ H ₇) ₂	+0.24	+0.20	+0.18	+0.06	-0.04	+0.02	-1.5
7	P(F-C ₆ H ₄)N(C ₂ H ₅) ₂	+0.26	+0.22	+0.20	+0.06	-0.03	+0.02	-2.0
8	P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	+0.60	+0.23	+0.21	+0.39	+0.17	+0.02	+2.3
9	P(F-C ₆ H ₄)C ₆ H ₅	-	+0.25	+0.23	-	-	+0.02	-
10	P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	+0.65	+0.27	+0.24	+0.41	+0.19	+0.03	+2.2
11	P(F-C ₆ H ₄) ₂	+0.34	+0.31	+0.27	+0.07	-0.03	+0.04	-2.3
12	P(F-C ₆ H ₄)OCH ₃	+0.37	+0.33	+0.28	+0.09	+0.01	+0.05	+9.0
13	P(F-C ₆ H ₄)SC ₆ H ₅	+0.40	+0.34	+0.30	+0.10	+0.03	+0.04	+3.3
14	P(O)(F-C ₆ H ₄)CH ₃	+0.56	+0.40	+0.34	+0.22	+0.12	+0.06	+1.8
15	P(F-C ₆ H ₄)Cl	+0.49	+0.42	+0.35	+0.14	+0.06	+0.07	+2.3
16	P(O)(CH ₃) ₂	+0.62	+0.42	+0.35	+0.27	+0.15	+0.07	+1.8
17	P(O)(C ₆ H ₅) ₂	+0.62	+0.43	+0.37	+0.26	+0.14	+0.06	+1.8
18	P(S)(C ₆ H ₅) ₂	+0.58	+0.47	+0.40	+0.18	+0.11	+0.07	+1.6
19	P(S)(F-C ₆ H ₄)CH ₃	+0.54	+0.47	+0.40	+0.14	+0.08	+0.07	+1.8
20	*P(CH ₃) ₃	+0.73	+0.47	+0.40	+0.33	+0.20	+0.07	+1.7
21	PCl ₂	+0.69	+0.53	+0.44	+0.25	+0.17	+0.09	+1.5
22	P(O)(F-C ₆ H ₄) ₂	+0.64	+0.54	+0.45	+0.19	+0.13	+0.09	+1.5
23	P(S)(F-C ₆ H ₄)Cl	+0.66	+0.56	+0.46	+0.20	+0.14	+0.10	+1.4
24	P(O)(F-C ₆ H ₄)Cl	+0.74	+0.65	+0.54	+0.20	+0.18	+0.11	+1.1
25	P(S)Cl ₂	+0.83	+0.73	+0.59	+0.24	+0.21	+0.14	+1.1
26	P(O)Cl ₂	+0.91	+0.80	+0.65	+0.26	+0.25	+0.15	+1.0

Die mit dieser Gleichung erhaltenen σ_{RP}^0 -Werte (Tab. 2) sind durchwegs kleiner als die entsprechenden $\overline{\sigma_{RP}}$ -Werte. Während die letzteren für alle Substituenten positiv sind, weisen die σ_{RP}^0 -Werte für die meisten Gruppen mit dreibindigem Phosphor sehr kleine negative Werte auf. Dies bedeutet jedoch, daß diese Gruppen sich gegenüber dem unsubstituierten Phenylkern wie sehr schwache -R-Substituenten verhalten. Dagegen wirken Substituenten mit dreibindigem Phosphor und Chlor am Zentralatom sowie Substituenten mit vier- und fünfbindigem Phosphor als Akzeptoren. Ein Vergleich der σ_{RP}^0 - und $\overline{\sigma_{RP}}$ -Werte entsprechender Substituenten zeigt folgendes: Bei den Substituenten mit dreibindigem Phosphor unterscheiden sich diese beiden Parameter beträchtlich, während sie bei den Gruppen mit vier- und fünfbindigem Phosphor nur geringe Unterschiede aufweisen. Dies zeigt sich am besten, wenn man den Quotienten dieser beiden Parameter bildet (siehe Spalte 8 der Tab. 2):

$$\frac{\overline{\sigma_{RP}}}{\sigma_{RP}^0} = f \quad (5)$$

Bei denjenigen Gruppen, bei denen dieser Faktor klein ist, ist der Phosphor infolge von Wechselwirkungen mit seinen Liganden (Cl, O, S, N) in seiner Resonanzwirkung so sehr beeinträchtigt, daß über den Phenylkern zum Fluor nur noch eine schwache Resonanz wirksam wird. Dies bedeutet, daß der Phosphor in solchen Verbindungen in Bezug auf den Phenylkern als Resonanzsperr wirkt, während dies bei den Verbindungen mit Gruppen, die große f -Werte zeigen, nicht der Fall ist.

Eine hohe $\sigma_{R_p}^0$ -Konstante besitzt auch die *p*-Trimethylphosphoniumgruppe. Im Gegensatz dazu ist der entsprechende Wert der *p*-Trimethylammoniumgruppe Null⁵⁾. Dies bedeutet, daß der Oniumphosphor im Gegensatz zum Oniumstickstoff befähigt ist, mit Hilfe von Resonanzwechselwirkungen Elektronen an sich zu ziehen. Dies erklärt sich aus der Fähigkeit des Phosphors als Element der zweiten Periode, durch Auffüllung von d-Niveaus π -Bindungen eingehen zu können.

Versucht man, eine der Gleichung (2) entsprechende Beziehung zwischen den Abschirmungsparametern der *p*-Substituenten und den Resonanzanteilen der Substituentenkonstante aufzustellen,

$$\sigma_{R_p} = a \cdot \delta_p + b \quad (6)$$

so erhält man für den Zusammenhang der Abschirmungsparameter δ_p und der $\overline{\sigma_{R_p}}$ -Werte folgende Gleichung ($a = -0.018$, $r = 0.70$, $s = 0.07$ σ -Einheiten; r = Bezugskoeffizient, s = Standardabweichung):

$$\overline{\sigma_{R_p}} = -0.018 \delta_p + 0.114 \quad (7)$$

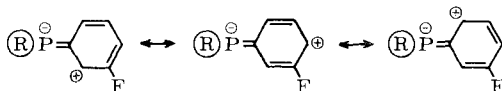
Nach der Jafféschen Definition⁹⁾ ist diese Hammett-Beziehung „schlechter“ als ausreichend. Für den Zusammenhang zwischen den δ_p -Werten und den „wahren“ Resonanzparametern ($\sigma_{R_p}^0$) ergibt sich aus den Koeffizienten $a = -0.025$, $r = 0.98$, $s = 0.018$ σ -Einheiten folgende Gleichung:

$$\sigma_{R_p}^0 = -0.025 \delta_p - 0.021 \quad (8)$$

Im Gegensatz zu Gleichung (7) ist Gleichung (8) eine sehr gute Hammett-Gleichung. Dies zeigt, daß die $\sigma_{R_p}^0$ -Werte mit den Abschirmungsparametern δ_p eine viel bessere Beziehung ergeben als die $\overline{\sigma_{R_p}}$ -Werte.

Wie ein Vergleich der σ_I - und der σ_m -Konstanten entsprechender Substituenten zeigt (Tab. 2), besitzt der Resonanzeffekt auch auf die *m*-Stellung einen, wenn auch geringen Einfluß. Wenn man die Differenz $\sigma_m - \sigma_I$ bildet und diese als σ_{R_m} -Parameter definiert, so erhält man ein annäherndes Bild vom Einfluß des Resonanzeffektes auf die *m*-Stellung (siehe Tab. 2, Spalte 7).

Durch den +R-Effekt des phosphorhaltigen Substituenten wird die Elektronendichte an den *o*- und der *p*-Stellung des aromatischen Ringes vermindert. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Elektronegativität dieser Ringkohlenstoffatome und infolgedessen zu einer induktiven Elektronenanziehung aus der Umgebung des Fluoratoms, was wiederum eine verminderte Abschirmung des ¹⁹F-Kernes bedingt.



Taft¹⁰⁾ nennt diesen Effekt „second order mesomeric action“, d. h., eine durch den mesomeren Effekt des Substituenten bewirkte Erhöhung oder Verminderung der Elektronendichten in den *o*- und der *p*-Stellung des aromatischen Ringes bleibt auf die dazwischenliegenden *m*-Stellungen nicht ohne Einfluß.

⁹⁾ H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

¹⁰⁾ R. W. Taft jr. und I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5343 (1959).

Wir danken dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie, Herrn Prof. Dr. mult. V. Gutmann für die Möglichkeit zur Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren sowie den Herren Dr. K. Utvary, Dipl.-Ing. J. Imhof 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 der Type RS 2 der Firma AEI bei 60 MHz durchgeführt.

Dimethyl-[4-fluor-phenyl]-phosphinsulfid: Zu 5.2 g (33 mMol) *Dimethyl-[4-fluor-phenyl]-phosphin* in 100 ccm absol. Äthanol wurde langsam eine Lösung von 2 g (62 mg-Atom) Schwefel in 50 ccm CS_2 getropft (schwach exotherme Reaktion) und die Temp. auf 25° gehalten. Die Lösung wurde zuerst rot und trüb, nach etwa einer Min. trat eine Aufhellung ein; schließlich wurde die Lösung farblos. Es wurde noch 15 Min. nachgerührt, das Lösungsmittel abdestilliert, vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert und das Äthanol i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der verbleibende gelbe sirupöse Rückstand wurde i. Feinvak. destilliert. Ausb. 2.1 g (34%), Sdp._{0.01} 119–120°, Schmp. 50–53°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FPS}$ (188.2) Ber. C 51.07 H 5.38 P 16.46 S 17.03
Gef. C 51.01 H 5.36 P 16.30 S 16.89

4-Fluor-benzolphosphonsäure-dimethylester (Tab. 1, Nr. 19): Die Veresterung des *Dichlorids* mit absol. *Methanol* in benzol. Lösung in Gegenwart von *Pyridin* ergab 44% Ester, Sdp.₁₄ 140–141°, n_D^{20} 1.4750.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FO}_3\text{P}$ (204.1) Ber. C 47.10 H 4.96 P 15.18 Gef. C 47.10 H 4.95 P 15.01

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-diäthylamid (Tab. 1, Nr. 5): Eine aus 118 g (0.68 Mol) *4-Fluor-1-brom-benzol* und 17.8 g (0.73 g-Atom) *Magnesium* gebildete äther. Grignard-Lösung wurde unter Eiskühlung und gutem Rühren zu einer Lösung von 59 g (0.34 Mol) *Phosphorigsäure-diäthylamid-dichlorid* in 200 ccm absol. Äther getropft. Nach 2stdg. Rühren unter Rückfluß wurde der Äther abdestilliert und gleichzeitig Petroläther (90–110°) in dem Maße zugetropft, daß keine Verklumpung des Reaktionsgemisches eintrat. Dann wurde filtriert, der Petroläther verjagt und der Rückstand i. Feinvak. destilliert. Sdp._{0.01} 110–113°, Ausb. 59.2 g (59%), n_D^{20} 1.5620, Sdp.₁₁ 172–175°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NP}$ (293.3) Ber. C 65.52 H 6.18 N 4.78 P 10.56
Gef. C 65.50 H 6.18 N 5.00 P 10.80

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-dipropylamid (Tab. 1, Nr. 3): Aus 36.8 g (0.21 Mol) *4-Fluor-1-brom-benzol*, 4.8 g (0.20 g-Atom) *Magnesium* und 20.2 g (0.10 Mol) *Phosphorigsäure-dipropylamid-dichlorid* wie vorstehend. Ausb. 20 g (66%), Sdp.₁₅ 198–199°, n_D^{20} 1.5486.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NP}$ (321.4) Ber. C 67.25 H 6.95 N 4.37 P 9.65
Gef. C 67.28 H 6.96 N 4.53 P 9.81

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid (Tab. 1, Nr. 11): Zu 48.1 g (164 mMol) *Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-diäthylamid* in 200 ccm trockenem Petroläther (90–110°) wurden langsam unter Eiskühlung 25.6 g (0.18 Mol) PCl_3 in 100 ccm trockenem Petroläther getropft. Nach 3stdg. Rückflußkochen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und anschließend i. Feinvak. destilliert. Sdp._{0.04} 108–110°, Sdp._{0.01} 98–105°, n_D^{20} 1.5890, Ausb. 34.5 g (82%).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_2\text{P}$ (256.6) Ber. C 56.16 H 3.14 Cl 13.83 P 12.06
Gef. C 56.08 H 3.13 Cl 13.90 P 12.16

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinsäure: 76 g (0.4 Mol) *Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid* wurden langsam zu einer schwach siedenden Grignard-Lösung aus 148.8 g (0.85 Mol) *4-Fluor-1-brom-benzol* und 21.9 g (0.9 g-Atom) *Magnesium* in 300 ccm Äther getropft. Dann wurde noch 4 Stdn. unter Rückfluß gerührt, bei -10° mit einer gesätt. Ammoniumchlorid-lösung hydrolysiert, die organische Phase 5 Stdn. mit 200 ccm konz. *Salzsäure* behandelt und abgekühlt. Der feste Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 37.3 g (37%), Schmp. $175-177^{\circ}$.

$C_{12}H_9F_2O_2P$ (254.2) Ber. C 56.69 H 3.57 P 12.18 Gef. C 56.51 H 3.54 P 11.99

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinsäure-chlorid (Tab. 1, Nr. 23): 73 g (0.29 Mol) trockene *Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinsäure* wurden mit 140 ccm $SOCl_2$ versetzt (endotherme Reaktion). Die Mischung wurde 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, dann 3 Stdn. i. Wasserstrahlvak. bei 120° gehalten und i. Feinvak. destilliert. Sdp._{0.08} $145-147^{\circ}$, n_D^{20} 1.5726, Ausb. 50 g (63%).

$C_{12}H_8ClF_2OP$ (272.6) Ber. C 52.85 H 2.96 Cl 13.01 P 11.36
Gef. C 52.84 H 2.95 Cl 13.03 P 11.30

Methyl-bis-[4-fluor-phenyl]-phosphin (Tab. 1, Nr. 6): Zu 0.16 Mol Grignard-Reagens aus *Magnesium* und CH_3J in Äther wurde unter Eiskühlung langsam eine äther. Lösung von 18 g (71 mMol) *Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid* getropft, noch 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, mit einer gesätt. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die äther. Phase abgetrennt, neutral gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Sdp.₁₁ $149-151^{\circ}$, Ausb. 10.2 g (61%), n_D^{20} 1.5812.

$C_{13}H_{11}F_2P$ (236.2) Ber. C 66.10 H 4.69 P 13.15 Gef. C 66.21 H 4.65 P 13.01

Methyl-bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinoxid (Tab. 1, Nr. 13): Durch Oxydation des *Phosphins* mit einer 3proz. *Wasserstoffperoxid*-Lösung in Chloroform. Ausb. 28%, Schmp. $113-114^{\circ}$ (aus Petroläther).

$C_{13}H_{11}F_2OP$ (252.2) Ber. C 61.90 H 4.40 P 12.27 Gef. C 61.79 H 4.38 P 12.10

Methyl-bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinsulfid (Tab. 1, Nr. 12): Das *Phosphin* wurde mit *Schwefel* in CS_2 umgesetzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 66%, Schmp. $77-78^{\circ}$.

$C_{13}H_{11}F_2PS$ (268.3) Ber. C 58.17 H 4.13 P 11.52 S 11.95
Gef. C 58.01 H 4.14 P 11.40 S 12.21

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphin (Tab. 1, Nr. 4): Zu einer Aufschlammung von 9 g (0.24 Mol) $LiAlH_4$ in 150 ccm Äther wurden bei -10° langsam 12 g (47 mMol) *Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid* in 50 ccm Äther getropft. Nach 2stdg. Rühren unter Rückfluß wurde mit 23 ccm Wasser hydrolysiert, dann weitere 2 Stdn. gekocht, filtriert und destilliert. Sdp.₁₂ $140-142^{\circ}$, Ausb. 6.2 g (60%), n_D^{20} 1.5318.

$C_{12}H_9F_2P$ (222.2) Ber. C 64.90 H 4.08 P 13.93 Gef. C 64.85 H 4.06 P 13.84

Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinigsäure-methylester (Tab. 1, Nr. 9): Durch Veresterung des *Chlorids* mit absol. *Methanol* in Gegenwart von *Pyridin* in äther. Lösung. Ausb. 19%, Sdp.₁₁ $145-148^{\circ}$, n_D^{20} 1.5617.

$C_{13}H_{11}F_2OP$ (252.2) Ber. C 61.90 H 4.39 P 12.27 Gef. C 61.78 H 4.38 P 11.99

Bis-[4-fluor-phenyl]-thiophosphinigsäure-phenylester (Tab. 1, Nr. 10): Durch Veresterung des *Chlorids* mit *Thiophenol* in Gegenwart von *Pyridin* in äther. Lösung bei tiefer Temp., Ausb. 54%, Schmp. unter -10° .

$C_{18}H_{13}F_2PS$ (330.3) Ber. C 65.48 H 3.97 P 9.38 S 9.71
Gef. C 65.40 H 3.96 P 9.20 S 9.65

Phenyl-bis-[4-fluor-phenyl]-phosphin (Tab. 2, Nr. 9): Zu 0.4 Mol Grignard-Reagens aus 4-Fluor-1-brom-benzol und Magnesium in Tetrahydrofuran wurde bei -5° eine Lösung von 21.5 g (0.12 Mol) Benzolphosphonigsäure-dichlorid in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft, 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, mit 150 ccm Schwefelsäure (1 : 10) hydrolysiert, die äther. Phase neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Aus Methanol Ausb. 25 g (69%), Schmp. 53° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{P}$ (298.3) Ber. C 72.50 H 4.39 P 10.35 Gef. C 72.31 H 4.38 P 10.29

Bis-[4-fluor-phenyl]-thiophosphinsäure-chlorid (Tab. 1, Nr. 20): 13.6 g (0.05 Mol) *Bis-[4-fluor-phenyl]-phosphinsäure-chlorid* wurden mit 2.8 g (12.6 mMol) P_2S_5 unter Rühren 5 Stdn. auf 140° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Benzol versetzt, $1/2$ Stde. gekocht, nach dem Behandeln mit Eiswasser die benzol. Phase mit Na_2CO_3 neutralisiert, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Sdp._{0.02} 140° , Ausb. 6.0 g (41%). Das Produkt wurde über Nacht fest, Schmp. $52-54^{\circ}$ (Lit.¹¹⁾: $51-52^{\circ}$).

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

Gef. C 49.88 H 2.78 Cl 12.56 P 10.64 S 11.23

¹¹⁾ L. Maier, Helv. chim. Acta 47, 120 (1964).