

Oxidation von Aroyl(diphenyl)phosphanen – Darstellung und Eigenschaften von Aroyl(diphenyl)phosphanoxiden

Ekkehard Lindner* und Gottfried Vordermaier

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 30. August 1978

Bei der Oxidation von PhC(O)PPh_2 (**1a**) mit molekularem Sauerstoff werden das Carbonyl-C-Atom und der Phosphor angegriffen. Intermediär gebildetes Benzoyl-diphenylphosphinat lagert sich in die Anhydride $(\text{PhCO})_2\text{O}$ und $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{O}$ um. Dieser Mechanismus ist nicht auf sterische, sondern auf elektronische Effekte zurückzuführen, denn die sterisch anspruchsvollen Acylphosphane RC(O)PPh_2 (**1b, c**) mit $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**b**) bzw. $3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**c**) reagieren mit Sauerstoff zu den Oxiden RC(O)P(O)Ph_2 (**2b, c**). Das Phosphanoxid PhC(O)P(O)Ph_2 (**2a**), welches zum Phosphinat $\text{PhC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{C(O)Ph}$ (**5a**) dimerisiert, erhält man jedoch durch Arbusov-Reaktion aus $\text{Ph}_2\text{P-OCH}_3$ und PhC(O)Cl . Die Hydrolyse der Phosphanoxide **2a–c** zu den Alkoholen $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{OH}$ (**3a–c**) und deren Umlagerung zu den Phosphinaten $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{H}$ (**4a, c**) werden beschrieben.

Oxidation of Aroyl(diphenyl)phosphanes – Preparation and Properties of Aroyl(diphenyl)phosphane Oxides

When PhC(O)PPh_2 (**1a**) is oxidized with molecular oxygen the carbonyl C atom and phosphorus are attacked. Intermediary formed benzoyl diphenylphosphinate is transformed into the anhydrides $(\text{PhCO})_2\text{O}$ and $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{O}$. Because the sterically bulky acylphosphanes RC(O)PPh_2 (**1b, c**) [$\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**b**), $3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**c**)] react with oxygen to give the oxides RC(O)P(O)Ph_2 (**2b, c**), this mechanism cannot be traced back to steric but electronic effects. The phosphane oxide PhC(O)P(O)Ph_2 (**2a**), which dimerizes to the phosphinate $\text{PhC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{C(O)Ph}$ (**5a**), however is obtained by Arbusov reaction from $\text{Ph}_2\text{P-OCH}_3$ and PhC(O)Cl . The hydrolysis of the phosphane oxides **2a–c** to the alcohols $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{OH}$ (**3a–c**) and their isomerization to the phosphinates $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{H}$ (**4a, c**) are described.

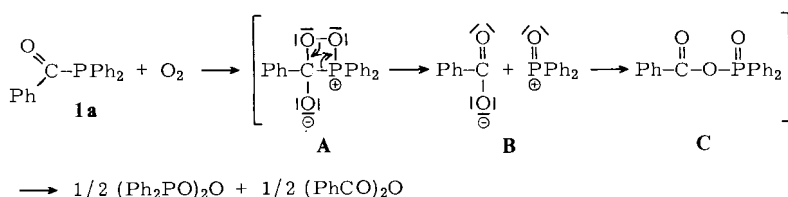
Die ambivalenten aliphatischen Acyl(diorganyl)phosphane bieten mit dem dreibindigen Phosphoratom und der Carbonylgruppe molekularem Sauerstoff zwei reaktive Zentren an. Bei niedriger lokaler Sauerstoffkonzentration bilden sich ausschließlich die gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyl(diorganyl)phosphanoxide^{1–4)}. Bei hoher Konzentration wird in einem radikalischen Prozeß selektiv die α -Carbonylgruppe unter Abspaltung von CO_2 oxidiert^{1, 2)}. Alle bisherigen Versuche auch Benzoyl(diphenyl)phosphan (**1a**) mit molekularem Sauerstoff zu oxidieren^{5–8)} oder Aroyl(diphenyl)phosphanoxide auf anderem Weg zu erhalten^{7, 9–12)}, führten nicht zum Ziel. Lediglich Pudovik et al.^{13, 14)} berichteten über Dipolmoment-Messungen an einer „vaselineartigen Substanz“, der trotz Fehlens wichtiger spektroskopischer und analytischer Daten die Formel PhC(O)P(O)Ph_2

zugeschrieben wurde. Aus diesem Grunde lag es nahe, das Verhalten von Aroyl(diphenyl)phosphanen gegenüber Sauerstoff, insbesondere unter Berücksichtigung sterisch anspruchsvoller Acylgruppen, noch einmal zu untersuchen.

Resultate und Diskussion

Benzoyl(diphenyl)phosphan (**1a**) verhält sich bei 20°C gegenüber molekularem Sauerstoff indifferent. Oxidiert man **1a** unter rigorosem Wasserausschluß jedoch in siedendem Benzol, so bilden sich nach einigen Stunden nahezu quantitativ die Anhydride der Diphenylphosphin- und Benzoesäure. Ohne Lösungsmittel reagiert **1a** mit Sauerstoff selbst bei 100°C nur teilweise zu den genannten Anhydriden. Die entsprechenden Säuren erhält man bei Verzicht auf Trocknung des Lösungsmittels⁶⁾ oder durch gezielte Zugabe von Wasser in das Reaktionsgemisch [Gl. (1)].

Vermutlich wird Sauerstoff in Anlehnung an die Oxidation von Alkyldenphosphoranen^{15, 16)} an die P-C_{Acyl}-Gruppe von **1a** addiert (**A**); über das Ionenpaar **B** erfolgt dann Umlagerung zum thermisch labilen gemischten Anhydrid **C**¹⁷⁾. Um diesen Reaktionsweg zu beweisen, wurde

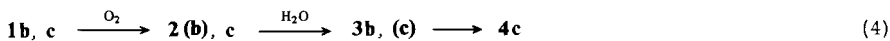
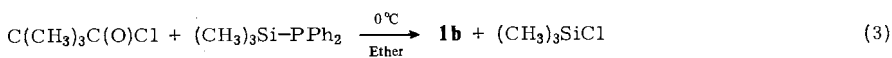
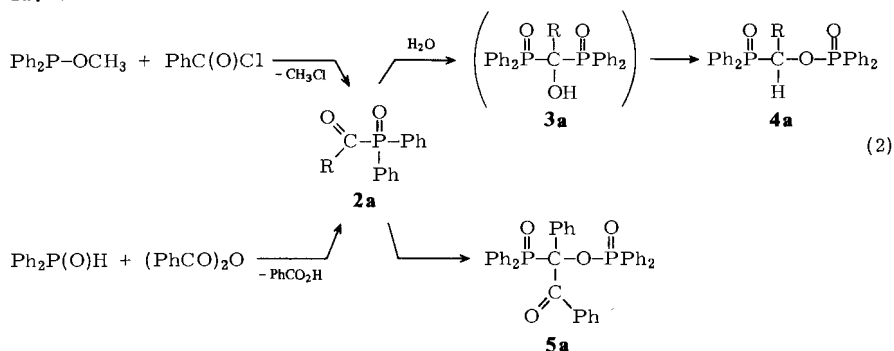
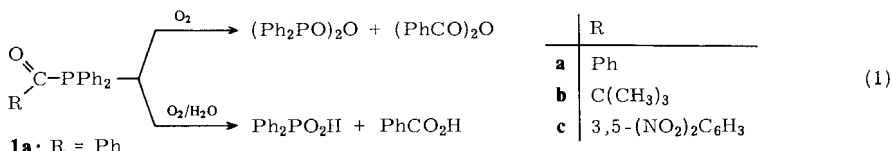


Chlor(diphenyl)phosphanoxid mit Natriumbenzoat umgesetzt. Tatsächlich läßt sich bei Raumtemperatur **C** isolieren, welches in siedendem Benzol in die homogenen Anhydride (Ph₂PO)₂O und (PhCO)₂O „disproportioniert“^{18, 19)}.

Die Darstellung des im frisch bereiteten Zustand monomeren Benzoyl(diphenyl)phosphanoxids (**2a**) gelingt jedoch durch Arbusov-Reaktion aus Ph₂P-OCH₃ und PhC(O)Cl oder durch Schmelzen eines Gemisches von Ph₂P(O)H mit (PhCO)₂O, wenn man im Gegensatz zu anderen Autoren^{7, 11, 12)} unter striktem Wasserausschluß arbeitet [Gl. (2)]. **2a** fällt als orangegelbes Öl an, welches sich nur in aprotischen polaren Solventien gut und ohne Zersetzung löst und innerhalb weniger Stunden zu **5a**⁷⁾ dimerisiert. In dieser Hinsicht verhält es sich wie Acetyl(diphenyl)- und Diphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid^{4, 20)}. Mit stöchiometrischen Mengen Wasser setzt sich **2a** über den infolge seiner Instabilität nicht isolierbaren Alkohol **3a** zum isomeren Phosphinat **4a**⁷⁾ um [Gl. (2)].

Die Schmelzreaktion mit Ph₂P(O)H und (PhCO)₂O hat den Nachteil, daß bei der erforderlichen Temperatur von 85°C **2a** teilweise zu **5a** dimerisiert und gebildeter, nicht rasch genug wegsublimierender Benzoesäure Wasser entzieht, wobei **4a** als weiteres Nebenprodukt entsteht. In Übereinstimmung damit wird trotz stöchiometrischer Verwendung der Ausgangsprodukte stets (PhCO)₂O gefunden. Erhitzt man aus der Arbusov-Reaktion erhaltenes **2a** mit wasserfreier Benzoesäure, so erhält man ebenfalls **4a**, **5a** und Benzoesäureanhydrid.

Neben **1a** lassen sich bekanntlich auch andere Aroyl(diphenyl)phosphane mit molekularem Sauerstoff nicht zu den entsprechenden Phosphanoxiden oxidieren⁵⁻⁸⁾. Dies ist



jedoch nicht auf sterische Gründe als Folge der räumlich anspruchsvollen Aroylgruppen zurückzuführen. Denn andere Phosphane wie **1b, c**, welche die besonders voluminöse Pivaloyl- bzw. 3,5-Dinitrobenzoylgruppe enthalten, reagieren mit Sauerstoff in Ether problemlos zu den Phosphanoxiden **2b, c** [Gl. (4)].

Das noch unbekannte Diphenyl(pivaloyl)phosphan (**1b**) entsteht aus $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PPh}_2$ bei 0°C in Ether [Gl. (3)]. Im Gegensatz zu den kristallisierten Aroyl(diphenyl)phosphanen⁵⁻⁸⁾ fällt **1b** als hellgelbes Öl an und zersetzt sich wie $\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{C}(\text{O})\text{PPh}$ ²¹⁾ oberhalb von 80°C , im Hochvakuum bereits bei 20°C . Im $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1b** ist das Signal des Carbonyl-C-Atoms, welches durch Kopplung mit ^{31}P zu einem Dublett aufgespalten ist, wie bei **1a, c** und $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ gegenüber Säureamiden²²⁾ nach tiefem Feld verschoben. Die Kopplungskonstante $J_{\text{C}(\text{O})\text{P}}$ und die Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ im IR-Spektrum von **1b** sind vergleichbar mit anderen Pivaloylphosphanen^{21, 23)} (vgl. Tab. 1).

2b ist jedoch thermisch noch labiler als **1b** und kann nicht mehr unzersetzt isoliert, wohl aber mit Wasser der sterisch stark gehinderte Alkohol **3b** abgefangen werden. Dieser läßt sich auch oberhalb von 200°C nicht in das Phosphinat **4b** umlagern. **3b** verhält sich damit wie die entsprechenden C-alkylierten Alkohole⁴⁾.

2c erhält man als ockergelbes Öl, welches sich nur in aprotischen polaren organischen Solventien gut und unzersetzt löst und mit stöchiometrischen Mengen Wasser sofort über den labilen Alkohol **3c** zum Phosphinat **4c**⁸⁾ weiterreagiert. Die elektronenziehende 3,5-Dinitrophenylgruppe begünstigt die Isomerisierung $\mathbf{3c} \rightarrow \mathbf{4c}$. **3c** verhält sich damit wie die entsprechenden C-perfluoralkylierten Alkohole^{4, 24)}.

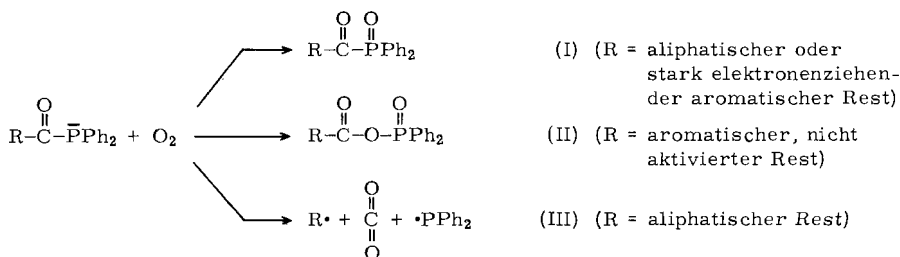
Das von Benzoyl(diphenyl)phosphan (**1a**) abweichende Verhalten von **1c** gegenüber molekularem Sauerstoff ist unzweifelhaft auf die stark elektronenziehende Wirkung der

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Phosphane $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ und **1a–c**, der Phosphanoxide $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ und **2a–c** und der Folgeprodukte **3b**, **4a**, **c** und **5a**, sowie deren ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ - (in CHCl_3), ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - (in CDCl_3) und ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3)

	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2^{4)}$	1a	1b	1c
$\nu(\text{>C=O})$	1675 sst ^{a)}	1645 sst ^{b)}	1673 sst ^{a)}	1652 st ^{b)}
$\delta^{31}\text{P}$ (s)	17.5	13.4	5.8	16.7
$\delta^{13}\text{C}$ (d)	220.5	212.6	225.4	209.9
$J_{\text{C}(\text{O})\text{P}}$ (Hz)	38.5	37.5	52.5	39.5
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2^{4)}$	2a	2b	2c
$\nu(\text{>C=O})^{a)}$	1720 st	1715 sst	1725 st	1730 st
$\nu(\text{P=O})^{a)}$	1200 sst	1260 st	1200 st	
$\delta^{31}\text{P}$ (s)	18.5	22.8		18.4
	3b	4a	4c	5a
$\nu(\text{OH})^{b)}$	3160 sst			
$\nu(\text{CH})^{b)}$		2940 ss	2938 s	
$\nu(\text{>C=O})^{b)}$				1682 sst
$\nu(\text{P=O})^{b)}$	1178 sst 1155 sst	1220 sst 1208 sst	1225 sch 1212 sst	1245 sst
$\delta^{31}\text{P}$	24.6 (s)	32.3 (d, POCP) 30.2 (d, PCOP)	36.8 (d, POCP) 29.1 (d, PCOP)	32.4 (d, POCP) 30.4 (d, PCOP)
J_{PP} (Hz)		6.0	23.0	6.5
$\delta^1\text{H}$	2.35 (m, COH) 1.37 (m, CH ₃)	6.35 (dd, CH)	6.45 (m, CH)	
J_{HP} (Hz)		10.5; 2.5		

a) Film. – b) In KBr.

beiden *m*-ständigen Nitrogruppen zurückzuführen⁸⁾. Auch die Eigenschaften des erst kürzlich synthetisierten Pentafluorbenzoyl(diphenyl)phosphans²⁾ sprechen dafür, daß sterische Effekte die Reaktivität kaum beeinflussen. Durch stark elektronenziehende Substituenten am Aroylrest kann sie jedoch soweit erhöht werden, daß die sonst nur bei aliphatischen Acyl(diphenyl)phosphanen bekannte Oxidation **1** → **2** auch bei Aroyl(diphenyl)phosphanen möglich wird. Ein radikalischer Zerfall¹⁾ wird jedoch nicht festgestellt.



Bei der Oxidation von aliphatischen Acyl(diphenyl)phosphanen mit molekularem Sauerstoff in Lösung wird unter Bildung der entsprechenden Phosphanoxide („langsame Oxidation“) nur der Phosphor angegriffen (I). Ohne Solvens („schnelle Oxidation“) werden solche Acylphosphane radikalisch abgebaut (III)¹⁾. Neben diesen bereits bekannten Mechanismen wurde jetzt noch ein dritter Reaktionsablauf gefunden. Zwischen (I) und (III) stehen die bei Raumtemperatur luftstabilen Aroyl(diphenyl)phosphane, welche sich erst bei höherer Temperatur mit Sauerstoff umsetzen, wobei dieser unter Bildung von Aroyl-diphenylphosphinaten das Carbonyl-C-Atom und den Phosphor angreift (II).

In den IR-Spektren von **2a–c** (vgl. Tab. 1) sind die >C=O -Valenzschwingungen gegenüber **1a–c** um $50\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ kurzweilig verschoben und liegen im Erwartungsbereich anderer Acylphosphanoxide^{2–4)}. Die P=O -Schwingungen absorbieren oberhalb von 1200 cm^{-1} . Zwischen 1735 und 1770 cm^{-1} beobachtet man eine weitere $\nu(\text{>C=O})$ von nur schwacher bis mittlerer Intensität, welche vermutlich auf das Vorliegen der zu **2a–c** isomeren Acyloxy(diphenyl)phosphane RC(O)-O-PPh_2 ^{2, 3, 25)} zurückzuführen ist. Im $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Phosphanoxide **2a, c** erscheint das Signal bei tieferem Feld im Vergleich zu den Phosphanen **1a, c**. Für den phosphorylierten Alkohol **3b** findet man nur ein Signal entsprechend den beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratomen. Die OH-Schwingung von **3b** absorbiert im IR-Spektrum bei 3160 cm^{-1} . Die bereits früher vorgeschlagene „Phosphinat-Struktur“ von **4a**⁷⁾, **4c**⁸⁾ und **5a**⁷⁾ wurde nun auch NMR-spektroskopisch abgesichert. Die beiden verschieden gebundenen, miteinander koppelnden Phosphoratome führen jeweils zu zwei in Dubletts aufgespaltenen ^{31}P -Signalen⁴⁾. Da sich die Molekülstrukturen von **4a** und **5a** lediglich durch einen Substituenten am chiralen²⁶⁾ Kohlenstoffatom unterscheiden, sind die entsprechenden Dubletts nahezu lagekonstant, auch die Kopplungskonstanten J_{PP} liegen in der gleichen Größenordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet. Außerdem danken wir der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von Triphenylphosphan.

Experimenteller Teil

Bei den Oxidationen wurde sorgfältig getrockneter (mehrere U-Rohre mit P_4O_{10} und Molekularsieb) Sauerstoff verwendet. Alle anderen Umsetzungen erfolgten unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH_4 , Molekularsieb) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. Zur Hydrophobierung der Oberfläche wurden sämtliche Reaktionsgefäße mit Chlor(trimethyl)silan behandelt. Das zur Hydrolyse verwendete Wasser wurde mehrfach destilliert und mit Stickstoff gesättigt. – Massenspektren: MS9 AEI Scientific Apparatus und Varian MAT 711 A. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60 A, Bruker WP 60 und WP 80 (int. Standard TMS). – ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HFX 90 (Meßfrequenz 36.431 bzw. 22.628 MHz ; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure bzw. int. Standard TMS).

I. Oxidation von Benzoyl(diphenyl)phosphan (**1a**) mit molekularem Sauerstoff

1. In Lösung: 4.6 g (16 mmol) **1a** werden in 100 ml Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die Lösung leitet man bis zum Entfärben ($4\text{--}6\text{ h}$) getrockneten Sauerstoff. Ausgefallenes Di-

phenylphosphinsäureanhydrid wird abfiltriert (D3) und Benzoesäureanhydrid aus dem eingengen Filtrat isoliert. In einem weiteren Versuch fügt man im Verlauf der Oxidation 1 ml H₂O hinzu und isoliert in gleicher Weise Diphenylphosphin- und Benzoesäure.

a) *Diphenylphosphinsäureanhydrid*: Ausb. 3.1 g (93%). Schmp. 145°C (aus CHCl₃) (Lit.²⁷) 143°C).

b) *Benzoesäureanhydrid*: Ausb. 1.6 g (93%). Schmp. 44°C (aus Ether) (Lit.²⁸) 43°C).

c) *Diphenylphosphinsäure*: Ausb. 3.2 g (91%). Schmp. 190°C (aus CCl₄) (Lit.⁴) 190°C).

d) *Benzoesäure*: Ausb. 1.6 g (87%). Schmp. 121°C (aus Aceton) (Lit.²⁹) 122–123°C).

2. *Ohne Lösungsmittel*: 1.0 g (3.5 mmol) **1a** wird im Einschlußrohr (100 ml Inhalt) mit Sauerstoff (2–3 bar/25°C) 24 h auf 100°C erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich 330 mg (45%) Diphenylphosphinsäureanhydrid, 170 mg (43%) Benzoesäureanhydrid und 470 mg (47%) unumgesetztes **1a** isolieren und durch Vergleich mit authentischem Material identifizieren.

II. Darstellung von Benzoyl-diphenylphosphinat (C)

Jeweils 21 mmol Chlor(diphenyl)phosphanoxid (5.0 g) und Natriumbenzoat (3.0 g) werden bei Raumtemp. 3 h in 500 ml Benzol gerührt. Anschließend wird ausgefallenes NaCl abfiltriert (D3) und das Lösungsmittel des Filtrats i. Hochvak. entfernt. Das zurückbleibende Anhydrid **C**, welches sich allmählich in die homogenen Anhydride (Ph₂PO)₂O und (PhCO)₂O umlagert, wird mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.2 g (77%). Schmp. 126°C (Lit.¹⁷) 123–124°C). – IR (fest/KBr): 1745 cm⁻¹ sst (>C=O) (Lit.¹⁷) 1740 cm⁻¹).

In einem weiteren Versuch wird die benzolische Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; dabei fallen sofort die homogenen Anhydride an, welche durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden.

III. Darstellung von Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid (2a)

a) *Durch Arbusov-Reaktion*: Äquimolare Mengen (16 mmol) von Ph₂P–OCH₃ (3.5 g) und PhC(O)Cl (2.3 g) werden bei –196°C vereinigt. Bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion muß das Gemisch i. Vak. unter Rühren vorsichtig erwärmt werden. Während der Reaktion wird gekühlt. Unter Abspaltung von CH₃Cl färbt sich das Gemisch tiefrot. Nach Beendigung der Gasentwicklung bleibt **2a** als orangegelbes Öl in quantitativer Ausbeute zurück. Zers.-P. 145°C. – MS (70 eV): *m/e* = 306 (8%, M⁺), 305 (11%, M–H), 290 (24%, M–O), 201 (100%, M–PhCO).

C₁₉H₁₅O₂P (306.3) Ber. C 74.51 H 4.94 P 10.11

a) Gef. C 74.54 H 4.80 P 10.32

b) Gef. C 74.81 H 5.00 P 9.89 Molmasse 317 (osmometr. in CH₂Cl₂)

b) *Durch Schmelzreaktion*: Äquimolare Mengen (16 mmol) Ph₂P(O)H (3.2 g) und (PhCO)₂O (3.6 g) werden i. Hochvak. 2 h auf 85°C erwärmt, wobei die entstehende Benzoesäure an einen Kühlfinger sublimiert und **2a** als orangegelbe Flüssigkeit zurückbleibt, welche von **4a** und **5a** filtriert wird (D3) und noch etwas Benzoesäure enthält. Ausb. 4.0 g (81%).

IV. Darstellung von 2,2-Dimethylpropionyl(diphenyl)phosphan (1b)

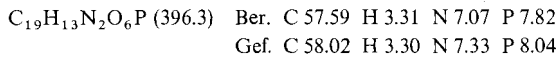
Eine Lösung von 25.8 g (100 ml) (CH₃)₃SiPPh₂ in 250 ml Ether wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge (CH₃)₃C(O)Cl (7.9 g) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend werden bei 0°C der Ether und (CH₃)₃SiCl vorsichtig i. Vak. abgezogen, bis **1b** quantitativ zurückbleibt. Zers.-P. 80°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (s, C(CH₃)₃). – MS (70 eV): *m/e* = 270 (43%, M⁺), 185 (100%, M–C(CH₃)₃CO).

C₁₇H₁₉OP (270.3) Ber. C 75.54 H 7.09 P 11.46 Gef. C 75.18 H 7.23 P 11.79

V. Allgemeine Darstellung der Acyl(diphenyl)phosphanoxide **2b, c** durch Oxidation

Man löst 16 mmol **1b, c** (4.3 bzw. 6.1 g) in 100 ml Ether und leitet unter Rühren 15 min getrockneten Sauerstoff ein. Während **2b** thermisch so labil ist, daß es nicht unzersetzt isoliert, wohl aber spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Tab. 1) oder **3b** durch gezielte Zugabe von Wasser während der Oxidation abgefangen werden kann, bleibt **2c** nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. in quantitativer Ausbeute zurück.

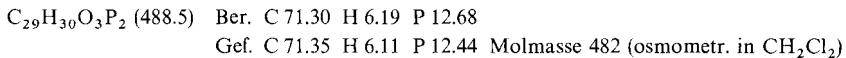
3,5-Dinitrobenzoyl(diphenyl)phosphanoxid (**2c**): Zers.-P. 165°C. MS (70 eV): $m/e = 396$ (5%, M^+), 380 (7%, $M-O$), 201 (100%, $M-C_6H_3(NO_2)_2$).



VI. Reaktionen der Phosphanoxide **2a–c**

1. Verhalten von **2a–c** gegenüber Wasser: Eine Lösung von **2a–c** in 100 ml Ether versetzt man bei 20°C unter Rühren mit 144 mg (8 mmol) H_2O in 150 ml Ether. Nach 3–7 min fällt **3b** kristallin an, während sich **3a, c** bei dieser Temperatur sofort in die Phosphinate **4a, c** umlagern.

a) 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2-dimethylpropanol (**3b**): Einwaage 4.6 g (16 mmol) **2b**. Ausb. 2.8 g (72%). Schmp. 168–169°C (aus Ethanol). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 431$ (11%, $M-C(CH_3)_3$), 402 (5%, $M-C(CH_3)_3COH$), 202 (100%, Ph_2POH).



b) [α -(Diphenylphosphoryl)benzyl]-diphenylphosphinat (**4a**): Einwaage 4.9 g (16 mmol) **2a**. Ausb. 3.5 g (86%). Schmp. 190°C (aus CCl_4) (Lit.⁷⁾ 190–191°C).

c) [α -(Diphenylphosphoryl)-3,5-dinitrobenzyl]-diphenylphosphinat (**4c**): Einwaage 6.3 g (16 mmol) **2c**. Ausb. 4.0 g (84%). Schmp. 248°C (aus CCl_4) (Lit.⁸⁾ 249–251°C). – MS (70 eV): $m/e = 598$ (23%, M^+).

2. [α -Benzoyl- α -(diphenylphosphoryl)benzyl]-diphenylphosphinat (**5a**): Die ohne Lösungsmittel ausgeführte Dimerisierung von 4.9 g (16 mmol) **2a** in festes, farbloses **5a** beginnt bereits nach 30–40 min und ist nach 6 h beendet. Ausb. 4.5 g (92%). Schmp. 210°C (aus Ethylacetat) (Lit.⁷⁾ 208–210°C).

3. Umsetzung von **2a** mit Benzoesäure: 4.9 g **2a** (16 mmol) werden mit 1.0 g (8 mmol) wasserfreier Benzoesäure 2 h auf 85°C erhitzt und anschließend nicht umgesetztes $PhCO_2H$ i. Hochvak. absublimiert. Es lassen sich 0.5 g (28%) $(PhCO)_2O$ (etherlöslich), 3.1 g (63%) **5a** (ethylacetatlöslich) und 1.1 g (27%) **4a** (aus dem Rückstand) isolieren und durch Vergleich mit authentischem Material identifizieren.

Literatur

- ¹⁾ H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- ²⁾ E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).
- ³⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- ⁴⁾ G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- ⁵⁾ K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- ⁶⁾ A. G. Brook, R. Kivisikk und G. E. LeGrow, Can. J. Chem. **43**, 1175 (1965).
- ⁷⁾ R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1967**, 1547.
- ⁸⁾ H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- ⁹⁾ S. T. McNeilly und J. A. Miller, Chem. Commun. **1969**, 620.
- ¹⁰⁾ S. T. McNeilly und J. A. Miller, J. Chem. Soc. C **1971**, 3007.
- ¹¹⁾ P. F. Cann, S. Warren und M. R. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2377.
- ¹²⁾ N. J. Death, S. T. McNeilly und J. A. Miller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 741.

- ¹³⁾ E. A. Ishmaeva, M. G. Zimin, R. M. Galeeva und A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 538 [Chem. Abstr. **75**, 76 925z (1971)].
- ¹⁴⁾ E. A. Ishmaeva und A. N. Pudovik, *Vop. Stereokhim.* **1971**, 41 [Chem. Abstr. **77**, 113 723z (1972)].
- ¹⁵⁾ H. J. Bestmann, H. Häberlein und O. Kratzer, *Angew. Chem.* **76**, 266 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 226 (1964).
- ¹⁶⁾ H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963).
- ¹⁷⁾ G. Sosnovsky und D. J. Rawlinson, *J. Org. Chem.* **33**, 2325 (1968).
- ¹⁸⁾ G. Sosnovsky und D. J. Rawlinson, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 120.
- ¹⁹⁾ F. Cramer und K.-H. Gärtner, *Chem. Ber.* **91**, 704 (1958).
- ²⁰⁾ E. Lindner und H. Lesiecki, *Chem. Ber.* **112**, 773 (1979).
- ²¹⁾ G. Becker, M. Rösler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 121 (1978).
- ²²⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4897 (1972).
- ²³⁾ G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- ²⁴⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und H. Lesiecki, *Angew. Chem.* **88**, 25 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 41 (1976).
- ²⁵⁾ J. A. Miller und D. Stewart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1898.
- ²⁶⁾ S. Hoehne, H. Lesiecki, H.-D. Ebert, E. Lindner und J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 707 (1977).
- ²⁷⁾ K. Moedritzer, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4381 (1961).
- ²⁸⁾ H. Adkins und Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2242 (1949).
- ²⁹⁾ W. H. Shearon, H. E. Hall und J. E. Stevens, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1812 (1949).

[322/78]