

## Untersuchungen über sterische und elektronische Einflüsse auf die Reaktivität von Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen und deren Oxide

Ekkehard Lindner\* und Gerhard Frey

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

Eingegangen am 11. Dezember 1979

Die gemischt aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen Diorganyl(trifluoracetyl)phosphane  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$  (**1a–e**) [ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Bzl}$  (**a**),  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$  (**b**),  $\text{t-Bu}$  (**c**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**d**), Mesityl (**e**)] erhält man für **a–c** aus  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$  und für **d, e** durch Einwirkung von  $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  auf die Phosphane  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  [Gl. (1)]. Im Gegensatz zu **1a–d** ist die Mesityl-Verbindung **1e** gegenüber molekularem Sauerstoff beständig. Mit 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefern **1d, e** die Phosphinsäure  $(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_2\text{H}$  bzw. das Addukt  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$  [Gl. (2)]. Die entsprechenden Phosphanoxide  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  (**2a–e**) entstehen durch Umsetzung von  $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  mit  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [Gl. (3)]. Während **2c, e** mit stöchiometrischen Mengen Wasser nur zu  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  hydrolysiert werden [Gl. (4)], reagieren **2a, b, d** mit den hydrolytisch gebildeten sekundären Phosphanoxiden  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  weiter zu den Alkoholen  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2]_2\text{OH}$  (**3a, b, d**). **3a, b** können isoliert werden, während **3d** sofort in das Phosphinat  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2][\text{OP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2]\text{H}$  (**4d**) übergeht. Die Umlagerung von **3a** in **4a** erfolgt erst  $> 200^\circ\text{C}$  [Gl. (5)]. Die elektronischen und sterischen Einflüsse der an den Phosphor gebundenen Organylreste auf die Reaktivität der neu dargestellten Verbindungen **1a–e**, **2a–e** und **3a, b, d** werden diskutiert.

### Investigations on Steric and Electronic Influences on the Reactivity of Diorganyl(trifluoroacetyl)phosphanes and their Oxides

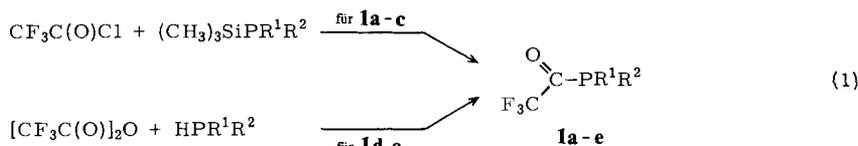
The mixed aliphatic-aromatic and pure aromatic diorganyl(trifluoroacetyl)phosphanes  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$  (**1a–e**) [ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Bzl}$  (**a**),  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$  (**b**),  $\text{t-Bu}$  (**c**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**d**), Mesityl (**e**)] are obtained for **a–c** from  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$ , and for **d, e** by the reaction of  $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  with the phosphanes  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  [eq. (1)]. In contrast to **1a–d**, the mesityl compound **1e** is stable towards molecular oxygen. **1d, e** react with 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  to give the phosphinic acid  $(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_2\text{H}$  and the adduct  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$ , resp. [eq. (2)]. The corresponding phosphane oxides  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  (**2a–e**) are formed by the reaction of  $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  with  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [eq. (3)]. While **2c, e** with stoichiometric amounts of water are only hydrolyzed to give  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  and  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [eq. (4)], **2a, b, d** react with the hydrolytically formed secondary phosphane oxides to the alcohols  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2]_2\text{OH}$  (**3a, b, d**). **3a, b** can be isolated, whereas **3d** is immediately transformed into the phosphinate  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2][\text{OP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2]\text{H}$  (**4d**). The change from **3a** to **4a** occurs only at  $> 200^\circ\text{C}$  [eq. (5)]. The electronic and steric influences of the organic residues linked to the phosphorus on the reactivity of the newly prepared compounds **1a–e**, **2a–e**, and **3a, b, d** are discussed.

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß sich Acyl(diphenyl)phosphane gegenüber molekularem Sauerstoff ambivalent verhalten<sup>1)</sup>. Bei niedriger lokaler Sauerstoff-Konzentration bilden sich ausschließlich die gegenüber Nucleophilen extrem reaktiven Acyl(diphenyl)phosphanoxide<sup>1–4)</sup>. Un-

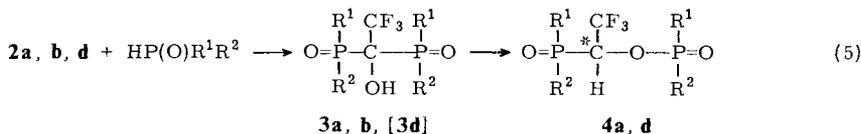
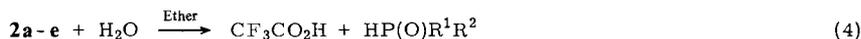
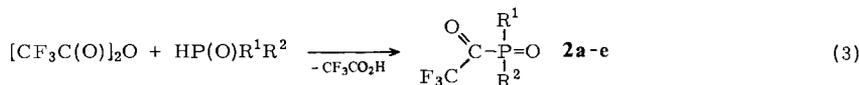
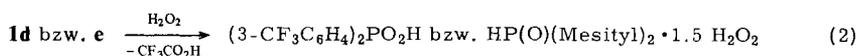
terschiedliche Acylgruppen bedingen im Rahmen der Oxidation hauptsächlich elektronische, weniger dagegen sterische Effekte<sup>5-7</sup>). Der Einfluß der Organoreste am Phosphor in Bezug auf die Empfindlichkeit der Acylphosphane und Acylphosphanoxide gegenüber Sauerstoff bzw. nucleophilen Verbindungen ist bisher nicht systematisch untersucht worden. Es ist lediglich bekannt, daß sich Acyl(diorganyl)phosphane prinzipiell oxidieren lassen und aliphatische Acylphosphanoxide<sup>8-10</sup>) wesentlich stabiler sind als die kürzlich erstmals isolierten Acyl(diphenyl)phosphanoxide. Um die Abhängigkeit der Reaktivität von den an den Phosphor gebundenen Substituenten zu prüfen, wurden in Weiterführung einer früheren Arbeit<sup>4</sup>) nunmehr auch gemischt aliphatisch-aromatische (Trifluoracetyl)phosphane und deren Oxide sowie solche mit elektronisch und sterisch interessanten Arylgruppen synthetisiert.

## Resultate und Diskussion

Gemischte Diorganyl(trifluoracetyl)phosphane des Typs  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$  (**1**) erhält man durch Aufkondensation von  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  auf eine etherische Lösung der entsprechenden Silylphosphane  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$ <sup>11,12</sup>) [**1a-c**] oder durch Einwirkung von  $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  auf sekundäre Phosphane  $\text{HPR}^1\text{R}^2$ <sup>13,14</sup>) [**1d,e**] [Gl. (1)]. Die gelben, in den üblichen organischen Solventien leicht löslichen Acylphosphane **1a-e** unterscheiden sich in charakteristischer Weise in ihren Eigenschaften. Während es sich bei **1a-d** um oxidationsempfindliche, im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten handelt, fällt **1e** kristallin an und verhält sich gegenüber molekularem Sauerstoff indifferent. Mit anderen Oxidationsmitteln, wie wäßriger 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , findet ein P-C-Bindungsbruch statt unter Abspaltung von Trifluoressigsäure und gleichzeitiger Oxidation des Phosphanrestes zu  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$ . Die langwellige Verschiebung von  $\nu(\text{P}=\text{O})$  um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2$ <sup>15</sup>) und das Auftreten von



	a	b	c	d	e
R <sup>1</sup>	Bzl	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	t-Bu	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Mesityl
R <sup>2</sup>	Ph	Ph	Ph	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Mesityl



$\nu(\text{OH})$  bei 3290 und 3220  $\text{cm}^{-1}$  lassen wie bei  $(\text{Ph}_3\text{PO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ <sup>16,17</sup> auf Adduktbildung mit Wasserstoffperoxid schließen, welches im Hochvakuum oberhalb 50°C reversibel abgespalten wird. **1d** reagiert unter den gleichen Bedingungen zur bislang unbekanntem Phosphinsäure  $(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_2\text{H}$  [Gl. (2)].

In den IR-Spektren von **1a–e** absorbieren die  $\text{>C=O}$ -Valenzschwingungen um 1700  $\text{cm}^{-1}$ , sie liegen damit im Bereich bereits bekannter Diorganyl(trifluoracetyl)phosphane<sup>18–23</sup>.

Nachdem die Acylphosphanoxide  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  (**2a–d**) durch gezielte Oxidation von **1a–d** mit molekularem Sauerstoff meist nicht analysenrein anfallen, empfiehlt sich die Umsetzung von Trifluoressigsäureanhydrid mit den entsprechenden sekundären Phosphanoxiden  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$ <sup>15,24–27</sup> [Gl. (3)]. Mit Ausnahme von **2d, e** handelt es sich bei den farblosen Oxiden **2a–c** um viskose, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die sich nur in polaren Solventien lösen. In den IR-Spektren von **2a–e** liegt  $\nu(\text{P=O})$  zwischen 1145 und 1224  $\text{cm}^{-1}$ . Die genaue Zuordnung wird allerdings dadurch erschwert, daß in diesen Bereich auch  $\nu(\text{CF}_3)$  fällt. Die  $\text{>C=O}$ -Valenzschwingungen sind im Vergleich zu denjenigen der Acylphosphane **1a–e** um 77 bis 95  $\text{cm}^{-1}$  nach höheren Frequenzen verschoben. Die an den Phosphor gebundenen Organylreste üben demnach keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage von  $\nu(\text{>C=O})$  aus<sup>3,4</sup>. Infolge einer merklichen elektronischen Abschirmung des Phosphors erscheinen die Singulets in den <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Oxide **2a–e** gegenüber den durch <sup>19</sup>F-Kopplung entstehenden Quartetts der Acylphosphane bei tieferem Feld. In den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren beobachtet man eine Verschiebung in die gleiche Richtung beim Übergang der Singulets von **2a–e** zu den Dubletts der Acylphosphane **1a–e**.

Werden **2a, d** einige Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, so zeigen ihre IR-Spektren bei 1821 bzw. 1815  $\text{cm}^{-1}$  je eine zusätzliche  $\text{>C=O}$ -Bande, die auf ein Gleichgewicht zwischen der Oxidform von **2a, d** [ $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$ ] und den isomeren (Acyloxy)diorganylphosphanen [ $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OPR}^1\text{R}^2$ ] hinweist. Eine derartige Isomerisierung kennt man auch von entsprechenden Verbindungen mit anderen Acyl- und Organylresten, sie wird derzeit an einem typischen Beispiel kinetisch untersucht<sup>28</sup>.

**2a–e** reagieren mit stöchiometrischen Mengen Wasser (**2e** allerdings nur sehr langsam) unter hydrolytischer Spaltung der P–C-Bindung zu Trifluoressigsäure und den sekundären Phosphanoxiden  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [Gl. (4)]. Mit Ausnahme von  $\text{HP}(\text{O})(\text{t-Bu})\text{Ph}$  und  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2$  setzen sich letztere mit noch nicht hydrolysiertem **2a, b, d** zu den phosphinylierten Alkoholen  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2]_2\text{OH}$  (**3a, b, d**) um, die in Abhängigkeit vom Organylrest am Phosphor mehr oder weniger schnell in die Phosphinate  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2][\text{OP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2]\text{H}$  (**4a, d**) isomerisieren können [Gl. (5)]. In der Reihe **2d** > **2a** > **2b** ≫ **2c** = **2e** stellt man eine abnehmende Tendenz der Umsetzung von Oxiden mit sekundären Phosphanoxiden fest. **2d** geht sehr schnell in den Alkohol **3d** über, welcher infolge seiner Instabilität rasch zu **4d** isomerisiert und nicht mehr isoliert werden kann. **2a** reagiert schon deutlich langsamer zum Alkohol **3a**, eine Umlagerung in **4a** erfolgt erst oberhalb 200°C. Das Oxid **2b** ist bereits so inaktiv, daß der Alkohol **3b** aus Ether erst nach mehreren Stunden ausfällt. Seine Isomerisierung in das Phosphinat **4b** gelingt selbst bei Temperaturen weit über 200°C nicht mehr. Auch beim Erhitzen von  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{Ph}$  (**2b**) mit  $\text{HP}(\text{O})(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{Ph}$  ohne Lösungsmittel

entsteht ausschließlich der phosphinylierte Alkohol **3b**. Völlig indifferent verhalten sich schließlich die Oxide **2c,e** gegenüber den hydrolytisch gebildeten Phosphanoxiden  $\text{HP(O)(t-Bu)Ph}$  und  $\text{HP(O)(Mesityl)}_2$  selbst bei längerem Erhitzen in Dioxan. Auch die direkte Umsetzung von **2c,e** mit  $\text{HP(O)(t-Bu)Ph}$  bzw.  $\text{HP(O)(Mesityl)}_2$  oder anderen sekundären Phosphanoxiden wie  $\text{HP(O)Ph}_2$  oder  $\text{HP(O)Me}_2$  ohne Lösungsmittel führt zu keinem Erfolg.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß die Organylreste am Phosphor einen nicht unerheblichen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften von (Trifluoracetyl)phosphanen und deren Oxide ausüben. Dabei spielen sterische und elektronische Effekte eine Rolle. Bei phenylsubstituierten Derivaten sind die elektronischen Einflüsse von Substituenten mit +I- und -I-Effekt zu vernachlässigen. So unterscheiden sich  $\text{CF}_3\text{C(O)P(C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4))}_2$ <sup>21</sup> und **1d** weder untereinander noch merklich von  $\text{CF}_3\text{C(O)PPh}_2$ <sup>19</sup>. Das gleiche gilt für **2d** und  $\text{CF}_3\text{C(O)P(O)Ph}_2$ <sup>3</sup>. Während es sich hier um äußerst reaktionsfähige Systeme handelt, ist die Beständigkeit der Dimesityl-Verbindung  $\text{CF}_3\text{C(O)P(Mesityl)}_2$  (**1e**) gegenüber molekularem Sauerstoff, die im Vergleich zu anderen Acyl(diaryl)- bzw. -(arylalkyl)phosphanoxiden sehr langsam verlaufende Hydrolyse von **2e**, und das inerte Verhalten gegenüber sekundären Phosphanoxiden sicherlich auf eine sterische Hinderung der *ortho*-ständigen, den Phosphor räumlich abschirmenden<sup>15,29</sup> Methylgruppen zurückzuführen. Aufgrund von kinetischen Untersuchungen über die Hydrolyse von am Phenylkern methylsubstituierten Diarylphosphinsäureamiden sind die elektronischen Einflüsse dieser Methylgruppen sehr gering<sup>30</sup>. Die in den UV-Spektren von Triarylphosphanen<sup>31</sup> auftretende längerwellige Bande wird bei Diaryl(trifluoracetyl)phosphanen infolge Verlängerung des Konjugationssystems durch die  $\bar{P}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$ -Gruppe bathochrom verschoben. Gegenüber  $\text{CF}_3\text{C(O)PPh}_2$ <sup>32</sup> und **1d** erscheint im UV-Spektrum von **1e** diese Bande bei niedrigeren Wellenzahlen. Auch beim Übergang von  $\text{PPh}_3$  zu  $\text{P(Mesityl)}_3$  beobachtet man mit zunehmender sterischer Hinderung ein Absinken dieser Bande nach niedrigerer Energie<sup>31</sup>. In den Spektren der Phosphanoxide **2d,e** tritt sie nicht mehr auf.

Der Austausch eines Arylrestes durch eine Alkylgruppe am Phosphor ändert an der Empfindlichkeit von Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff nur wenig, beeinflusst jedoch die Reaktivität der gebildeten Phosphanoxide gegenüber Nucleophilen und sekundären Phosphanoxiden erheblich, wofür ausschließlich elektronische Effekte verantwortlich sind. Qualitativ nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit in der Reihe **2d** >  $\text{CF}_3\text{C(O)P(O)MePh}$ <sup>4</sup>  $\approx$  **2a** > **2b** > **2c**  $\gg$  **2e** ab. Die durch die *tert*-Butylgruppe hervorgerufene sterische Hinderung spielt dabei eine vergleichsweise geringe Rolle<sup>33,34</sup>. In der Reihenfolge **2d** >  $\text{CF}_3\text{C(O)P(O)MePh} \approx$  **2a** > **2b**  $\gg$  **2c** = **2e** nimmt die Reaktivität gegenüber sekundären Phosphanoxiden ab. Die Umlagerung der Alkohole **3** in die Phosphinate **4** hängt ebenfalls nur von elektronischen Einflüssen ab. Während die Alkohole  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{P}(\text{Ar})_2]\text{OH}$ <sup>4,35</sup> schon in Lösung sehr rasch in die Phosphinate  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{P}(\text{Ar})_2][\text{OP}(\text{O})(\text{Ar})_2]\text{H}$  isomerisieren<sup>4</sup>, führt die Einführung eines Alkylrestes zu einer Stabilisierung. Bei den gemischt aromatisch-aliphatischen Derivaten nimmt in der Reihe  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PPh}_2]\text{OH}$  >  $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PMePh}_2]\text{OH}$ <sup>4</sup> > **3a**  $\gg$  **3b** die Isomerisierungstendenz ab.

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

## Experimenteller Teil

Soweit nicht mit Sauerstoff gearbeitet wurde, sind alle Umsetzungen unter  $N_2$ -Atmosphäre in getrockneten (Natrium,  $LiAlH_4$ , Molekularsieb) und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt worden. Die Reaktionsgefäße wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlortrimethylsilan behandelt. –  $NaP(Bzl)Ph$  erhält man aus  $P(Bzl)_2Ph^{36}$  mit Natrium in THF<sup>37</sup> oder flüss.  $NH_3^{38}$ .

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113 c. –  $^1H$ -,  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80.00, 75.26 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS,  $CFCl_3$  bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $D_2O$ ). – UV-Spektren: Beckman Acta M VII.

*Benzylphenyl(trimethylsilyl)phosphan*: Die Darstellung erfolgt analog Lit.<sup>11</sup>). Einwaage 22.2 g (0.1 mol)  $NaP(Bzl)Ph$  und 10.8 g (0.1 mol)  $(CH_3)_3SiCl$ . Reaktionsmedium 250 ml THF. Ausb. 20.1 g (74%). Farblose Flüssigkeit, Sdp.  $86^\circ C/1.3 \cdot 10^{-5}$  bar. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.06$  [s,  $(CH_3)_3Si$ ]; 2.9 (s,  $PCH_2^{39}$ ). –  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = -74.2$  (s).

$C_{16}H_{21}PSi$  (272.4) Ber. C 70.55 H 7.77 P 11.37 Gef. C 70.37 H 7.57 P 10.68  
Molmasse 281 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

### I. Darstellung der Diorganyl(trifluoracetyl)phosphane $CF_3C(O)PR^2$ (1)

*Allgemeine Darstellung für 1a–c aus  $CF_3C(O)Cl$  und  $(CH_3)_3SiPR^2$* : Auf eine Lösung von 50 mmol  $(CH_3)_3SiPR^2$  in 250 ml Diethylether wird bei  $-70^\circ C$  die äquimolare Menge von  $CF_3C(O)Cl$  kondensiert. Anschließend erwärmt man das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemp. Nach 3 h werden das Lösungsmittel sowie gebildetes  $(CH_3)_3SiCl$  i. Hochvak. entfernt und **1a–c** durch fraktionierende Hochvakuumdestillation gereinigt.

*Allgemeine Darstellung für 1d,e aus  $[CF_3C(O)]_2O$  und  $HPR^2$* : Zu 30 mmol  $HPR^2$  werden bei  $-196^\circ C$  etwa 100 mmol  $[CF_3C(O)]_2O$  kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man 3 h und zieht bei  $20^\circ C$  überschüssiges Anhydrid und Trifluoressigsäure i. Hochvak. ab. **1d** wird durch fraktionierende Hochvakuumdestillation gereinigt; **1e** entsteht analysenrein.

1. *Benzylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1a)*: Ausb. 10.8 g (73%). Sdp.  $122^\circ C/1.3 \cdot 10^{-5}$  bar. – IR ( $CCl_4$ ): 1698 st ( $\text{>C=O}$ ); 1273 m, 1228 sst, 1195 sst, 1163  $cm^{-1}$  st ( $CF_3$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.9$  (s,  $PCH_2^{39}$ ). –  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -72.9$  (d,  $J = 15$  Hz;  $CF_3COP$ ). –  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 12.8$  (q,  $J = 16$  Hz;  $PCOCF_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 296$  (7%,  $M^+$ ); 199 (87%,  $M - CF_3CO$ ); 121 (57%,  $M - CF_3CO - Ph - H$ ); 91 (100%,  $Bzl^+$ ).

$C_{15}H_{12}F_3OP$  (296.2) Ber. C 60.82 H 4.08 F 19.24 P 10.45  
Gef. C 61.17 H 4.16 F 19.63 P 10.34

2. *Cyclohexylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1b)*: Ausb. 9.6 g (67%). Sdp.  $74^\circ C/1.3 \cdot 10^{-5}$  bar. – IR ( $CCl_4$ ): 1698 st ( $\text{>C=O}$ ); 1271 m, 1201 m–st, 1160 sst, 1115 st, 1105  $cm^{-1}$  st ( $CF_3$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.0–2.7$  (m,  $PC_6H_{11}$ ). –  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -72.6$  (d,  $J = 15$  Hz;  $CF_3COP$ ). –  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 20.0$  (q,  $J = 15$  Hz;  $PCOCF_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e =$

288 (95%, M<sup>+</sup>); 270 (21%, M - CO); 205 (35%, M - C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 191 (78%, M - CF<sub>3</sub>CO); 109 (71%, M + H - CF<sub>3</sub>CO - C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 83 (100%, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>OP (288.2) Ber. C 58.34 H 5.59 F 19.77 P 10.74  
Gef. C 57.97 H 6.14 F 20.38 P 10.31

3. *tert*-Butylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (**1c**): Ausb. 9.6 g (73%). Sdp. 69°C/1.3 · 10<sup>-5</sup> bar. - IR (CCl<sub>4</sub>): 1688 sst (>C=O); 1266 st [ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>)], 1201 st -sst [ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>)], 1160 cm<sup>-1</sup> sst [ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>)]. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2 [d, J = 14 Hz; PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -73.5 (d, J = 15 Hz; CF<sub>3</sub>COP). - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 39.2 (q, J = 15 Hz; PCOCF<sub>3</sub>). - MS (70 eV): m/e = 262 (72%, M<sup>+</sup>); 234 (12%, M - CO); 206 [20%, M + H - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 165 (23%, M - CF<sub>3</sub>CO); 109 [100%, M + H - CF<sub>3</sub>CO - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>OP (262.2) Ber. C 54.97 H 5.38 F 21.73 P 11.81  
Gef. C 54.48 H 5.75 F 22.12 P 11.26

4. Trifluoracetylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan (**1d**): Ausb. 7.7 g (62%). Sdp. 98°C/1.3 · 10<sup>-5</sup> bar. - IR (CCl<sub>4</sub>): 1708 cm<sup>-1</sup> m-st (>C=O). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -73.6 (d, J = 15 Hz; CF<sub>3</sub>COP); -84.4 (s, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 15.5 (q, J = 15 Hz; PCOCF<sub>3</sub>). - MS (70 eV): m/e = 418 (20%, M<sup>+</sup>); 399 (8%, M - F); 321 [100%, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}_{\max}$  = 37170, 36360, 28910, 27930, 26950 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>OP (418.2) Ber. C 45.95 H 1.93 F 40.88 P 7.41  
Gef. C 45.51 H 2.00 F 40.67 P 7.02

5. Trifluoracetylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**1e**): Ausb. 11.0 g (100%). Schmp. 96°C. - IR (fest/KBr): 1680 sst (>C=O); 1255 st [ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>)], 1191 st -sst [ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>)], 1150 cm<sup>-1</sup> sst [ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>)]. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.23 (s, 2,6-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 2.28 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6.89 [dq, J = 3 Hz; PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; J = 0.6 Hz; PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -72.6 (d, J = 18 Hz; CF<sub>3</sub>COP). - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 1.4 (q, J = 18 Hz; PCOCF<sub>3</sub>). - MS (70 eV): m/e = 366 (24%, M<sup>+</sup>); 269 (71%, M - CF<sub>3</sub>CO); 119 (56%, Mesityl<sup>+</sup>); 69 (100%, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>). - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}_{\max}$  = 37040, 27160 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>OP (366.4) Ber. C 65.57 H 6.05 F 15.56 P 8.45  
Gef. C 65.58 H 6.22 F 15.16 P 8.28

## II. Oxidation von **1d,e** mit Wasserstoffperoxid

5 mmol **1d,e** werden in 30 ml Aceton unter Rühren bei 20°C mit 3 ml einer 30proz. wäßrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 20°C verdünnt man mit 100 ml Wasser, wobei die farblosen Verbindungen (3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H bzw. HP(O)(Mesityl)<sub>2</sub> · 1.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausfallen.

1. Bis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphinsäure: Ausb. 1.5 g (85%). Schmp. 127°C (aus Diethylether). - IR (fest/KBr): 1131 sst (P=O); 975 cm<sup>-1</sup> m (P-OH). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -84.6 (s). - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 27.4 (s). - MS (70 eV): m/e = 355 (78%, M+H); 354 (38%, M<sup>+</sup>); 338 (100%, M - O); 337 (96%, M - OH); 145 (38%, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P (354.2) Ber. C 47.47 H 2.56 F 32.18 P 8.74  
Gef. C 47.52 H 2.44 F 31.88 P 8.41

2. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid · 1.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Ausb. 1.4 g (86%). Schmp. 136°C (Zers., aus Aceton/Wasser). - IR (fest/KBr): 3290 st, 3220 m-st (OH); 2415 m (PH); 1143 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.28 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 2.38 (s, 2,6-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6.87 (d, J = 4 Hz; PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 8.53 (d, J = 485 Hz; PH); 9.3 (breites Signal, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR

(CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.9$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 286$  (11%, M – 1.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); 271 (100%, M + H – 1.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – O); 119 (12%, Mesityl<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>P (337.4) Ber. C 64.08 H 7.76 P 9.18 Gef. C 64.15 H 7.68 P 8.87  
Molmasse 303 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

### III. Darstellung der Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanoxide CF<sub>3</sub>C(O)P(O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> (2)

Zu 20 mmol HP(O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> werden bei –196 °C etwa 50 mmol [CF<sub>3</sub>C(O)]<sub>2</sub>O kondensiert. Man erwärmt das Gemisch auf 0 °C und rührt 1 h; anschließend wird überschüssiges Anhydrid und die gebildete Trifluoressigsäure bei 20 °C i. Hochvak. abgezogen. **2a–e** entstehen analysenrein in quantitativer Ausb.

1. *Benzylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2a)*: IR (CCl<sub>4</sub>): 1780 m – st ( $\nu$ C=O); 1280 s – m (CF<sub>3</sub>); 1224 sst, 1185 sch, 1160 cm<sup>–1</sup> st [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\nu$ (P=O)]. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -71.4$  (s). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 41.5$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 312$  (3%, M<sup>+</sup>); 296 (3%, M – O); 215 (10%, M – CF<sub>3</sub>CO); 91 (100%, Bzl<sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (312.2) Ber. C 57.70 H 3.87 F 18.25 P 9.92  
Gef. C 58.11 H 4.31 F 17.99 P 9.52

2. *Cyclohexylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2b)*: IR (CCl<sub>4</sub>): 1783 st ( $\nu$ C=O); 1279 s (CF<sub>3</sub>); 1219 st – sst, 1175 cm<sup>–1</sup> sst [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\nu$ (P=O)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.1$ –2.1 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -71.7$  (s). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 32.9$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 304$  (7%, M<sup>+</sup>); 288 (12%, M – O); 191 (63%, M – CF<sub>3</sub>CO – O); 83 (100%, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (304.2) Ber. C 55.27 H 5.30 F 18.73 P 10.18  
Gef. C 54.84 H 5.75 F 19.25 P 10.38

3. *tert-Butylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2c)*: IR (Film): 1783 m – st ( $\nu$ C=O); 1262 sch (CF<sub>3</sub>); 1216 st, 1165 cm<sup>–1</sup> sst [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\nu$ (P=O)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.3$  [d,  $J = 17$  Hz; PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -71.8$  (s). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 47.0$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 278$  (3%, M<sup>+</sup>); 262 (2%, M – O); 165 (17%, M – CF<sub>3</sub>CO – O); 109 [100%, M + H – CF<sub>3</sub>CO – O – C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (278.2) Ber. C 51.81 H 5.07 F 20.48 P 11.13  
Gef. C 51.49 H 5.18 F 20.79 P 11.29

4. *Trifluoracetylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphanoxid (2d)*: Schmp. 95–98 °C (aus CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan). – IR (CCl<sub>4</sub>): 1785 m ( $\nu$ C=O); 1221 m – st, 1178 sst, 1145 cm<sup>–1</sup> sst [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\nu$ (P=O)]. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -71.3$  (s, CF<sub>3</sub>COP); –84.5 (s, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 28.2$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 434$  (3%, M<sup>+</sup>); 416 (8%, M + H – F); 338 (100%, M + H – CF<sub>3</sub>CO); 321 [82%, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}_{\max} = 37040, 36360$  cm<sup>–1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>P (434.2) Ber. C 44.26 H 1.85 F 39.38 P 7.13  
Gef. C 44.00 H 1.57 F 38.97 P 6.88

5. *Trifluoracetylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid (2e)*: Schmp. 114–115 °C. – IR (fest/KBr): 1775 st ( $\nu$ C=O); 1250 s (CF<sub>3</sub>); 1212 st – sst, 1160 cm<sup>–1</sup> sst [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\nu$ (P=O)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.28$  (s, 2,6-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 2.38 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6.8 (d,  $J = 4$  Hz; PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -71.2$  (s). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.9$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 382$  (7%, M<sup>+</sup>); 284 (47%, M – H – CF<sub>3</sub>CO); 271 (100%, M + 2H – CF<sub>3</sub>CO – O); 269 (59%, P(Mesityl)<sub>2</sub><sup>+</sup>); 166 (12%, OP(Mesityl)<sup>+</sup>). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}_{\max} = 35840, 34840$  cm<sup>–1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (382.4) Ber. C 62.82 H 5.80 F 14.91 P 8.10  
Gef. C 62.67 H 5.98 F 14.59 P 8.81

#### IV. Verhalten von 2a – e gegenüber Wasser

Zu einer Lösung von 10 mmol **2a – e** in 50 ml Diethylether tropft man bei 20 °C unter kräftigem Rühren 5 mmol Wasser in 150 ml Diethylether. Dabei findet innerhalb 3 – 10 min [**2a – d**] bzw. 40 min [**2e**] eine hydrolytische Spaltung der P – C-Bindung zu Trifluoressigsäure und den entsprechenden sekundären Phosphanoxiden HP(O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> statt, die im Falle von **2c,e** isoliert und durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert werden. Bei **2a,b,d** führt die Weiterreaktion mit HP(O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> innerhalb weniger min [**2a,d**] bzw. 3 – 4 h [**2b**] zu **3a,b,d**. **3d** ist jedoch so reaktiv, daß es schon bei –20 °C zu **4d** isomerisiert. Die Verbindungen **3a,b** und **4d** werden filtriert (D3), mehrmals mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

1. *1,1-Bis(benzylphenylphosphinyl)-2,2,2-trifluorethanol (3a)*: Ausb. 1.6 g (62%). Schmp. 166 °C (aus Ethanol). – IR (fest/KBr): 1239 st, 1215 st, 1201 st –sst, 1184 sst, 1155 cm<sup>-1</sup> st [ν(CF<sub>3</sub>) + ν(P=O)]. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –85.4 (s). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 34.4 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 528 (3%, M<sup>+</sup>); 437 (4%, M – Bzl); 215 (82%, OP(Bzl)Ph<sup>+</sup>); 125 (83%, OPPh + H); 91 (100%, Bzl<sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (528.4) Ber. C 63.63 H 4.77 F 10.78 P 11.72  
Gef. C 64.01 H 4.41 F 10.48 P 11.26

2. *1,1-Bis(cyclohexylphenylphosphinyl)-2,2,2-trifluorethanol (3b)*: Ausb. 0.4 g (17%). Schmp. 206 °C (aus Ethanol). – IR (fest/KBr): 3130 sch, 3085 m (OH); 1270 m –st (CF<sub>3</sub>); 1181 sch, 1178 sst, 1160 cm<sup>-1</sup> st [ν(CF<sub>3</sub>) + ν(P=O)]. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –85.5 (s). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 41.5 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 512 (2%, M<sup>+</sup>); 429 (2%, M – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 207 (83%, OP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)Ph<sup>+</sup>); 125 (94%, OPPh + H); 79 (100%, Ph + 2H).

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (512.5) Ber. C 60.93 H 6.49 F 11.12 P 12.09  
Gef. C 60.85 H 6.30 F 10.70 P 11.65

#### 3. Hydrolyse von 2c,e

a) *tert-Butylphenylphosphanoxid*: Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H bei 20 °C i. Hochvak. abgezogen. HP(O)(t-Bu)Ph wird aus dem Rückstand destilliert, wobei es in der Vorlage auskristallisiert. Ausb. 0.77 g (43%). Schmp. 49 °C (Lit.<sup>40</sup> 53 – 55 °C). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 47.5 (s) (Lit.<sup>41</sup>) 42.8).

b) *Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid*: Nach einer Reaktionszeit von 40 min zieht man das Solvens und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H bei 20 °C i. Hochvak. ab. Ausb. 2.3 g (81%). Schmp. 130 – 133 °C (aus Diethylether) (Lit.<sup>15</sup>) 132 – 140 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.26 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 2.37 (s, 2,6-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6.84 (d, *J* = 4 Hz; PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 8.53 (d, *J* = 479 Hz; PH). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 10.1 (s).

4. *(1-Benzylphenylphosphinyl)-2,2,2-trifluorethyl)-benzylphenylphosphinat (4a)*: Man erhitzt 2.6 g (5 mmol) **3a** ohne Lösungsmittel 2 h auf 230 °C. Beim Abkühlen der Schmelze auf 20 °C kristallisiert innerhalb 8 h **4a** aus, welches mehrmals mit jeweils 20 ml Ethylacetat digeriert, dann abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.4 g (55%). Schmp. 197 °C. – IR (fest/KBr): 1353 m [δ(<sup>8</sup>CH)]; 1274 st, 1255 m, 1225 sst, 1216 sst, 1177 sst, 1118 st [ν(CF<sub>3</sub>) + ν(P=O) + ν<sub>1</sub>(PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]; 1074 cm<sup>-1</sup> st [ν<sub>as</sub>(P – O – °C)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.6 (dq, *J* = 13 Hz; HCP; *J* = 8 Hz; HCCF; *J* = 4 Hz; HCOP). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –79.6 (dd, *J* = 8 Hz; FCCH; *J* = 1 Hz; FCCP). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 47.2 (d, *J* = 8 Hz; POCP); 31.3 (d, *J* = 8 Hz; PCOP). – MS (70 eV): *m/e* = 528 (18%, M<sup>+</sup>); 437 (11%, M – Bzl); 313 (4%, M – OP(Bzl)Ph); 215 (67%, OP(Bzl)Ph<sup>+</sup>); 91 (100%, Bzl<sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (528.4) Ber. C 63.64 H 4.77 F 10.78 P 11.72  
Gef. C 63.62 H 4.56 F 10.82 P 11.34

5. [1-[Bis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphinyl]-2,2,2-trifluorethyl]-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphinat (**4d**): Ausb. 2.9 g (76%). Schmp. 164°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr): 2910 s ( $\nu$ CH); 1335 sst [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\delta$ ( $\nu$ CH)]; 1190 st, 1175 st, 1136 cm<sup>-1</sup> sst [ $\nu$ (CF<sub>3</sub>) +  $\nu$ (P=O)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.1 (dq, *J* = 13 Hz; HCP; *J* = 7 Hz; HCCF; *J* = 3 Hz; HCOP). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -80.5 (dd, *J* = 7 Hz; FCCH; *J* = 2 Hz; FCCP). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.8 (d, *J* = 11 Hz; POCP); 21.9 (dq, *J* = 11 Hz; PCOP; *J* = 2 Hz; PCCF). – MS (70 eV): *m/e* = 772 (6%, M<sup>+</sup>); 753 (14%, M – F); 435 [10%, M – OP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 418 [75%, M – OP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – O – H]; 337 [100%, OP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 145 (20%, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>F<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (772.4) Ber. C 46.65 H 2.22 F 36.89 P 8.02

Gef. C 46.46 H 2.16 F 36.45 P 7.55

## 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) E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- 6) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- 7) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- 8) R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1967**, 1398 [Chem. Abstr. **68**, 38943 b (1968)].
- 9) R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Tetrahedron **24**, 2995 (1968).
- 10) R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin und I. I. Chervin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **188**, 366 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 11915 q (1970)].
- 11) R. Appel und K. Geisler, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- 12) H. Schumann und R. Fischer, J. Chem. Res. (S) **1977**, 272; (M) 3101.
- 13) H. Fritsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 1681 (1965).
- 14) P. N. Kapvor und L. M. Venanzi, Helv. Chim. Acta **60**, 2824 (1977).
- 15) B. I. Stepanov, E. N. Karpova und A. I. Bokanov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 1544 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 113056 g (1969)].
- 16) R. D. Temple, Y. Tsuno und J. E. Leffler, J. Org. Chem. **28**, 2495 (1963).
- 17) D. B. Copley, F. Fairbrothers, J. R. Müller und A. Thompson, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 300.
- 18) E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 675 (1967).
- 19) E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).
- 20) E. Lindner, H.-D. Ebert und A. Haag, Chem. Ber. **103**, 1872 (1970).
- 21) E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 733 (1971).
- 22) R. G. Kostyanovskii, Yu. El'natanov und L. M. Zagurskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1975**, 901 [Chem. Abstr. **83**, 97468 h (1975)].
- 23) R. G. Kostyanovskii, Yu. El'natanov, L. M. Zagurskaya, K. S. Zakharov und A. A. Fomichev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1972**, 1841 [Chem. Abstr. **77**, 145930 c (1972)].
- 24) T. L. Emmick und R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3459 (1968).
- 25) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 227 (1967).
- 26) H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).
- 27) M. Grayson, C. E. Farley und C. A. Strayli, Tetrahedron **23**, 1065 (1967).
- 28) E. Lindner und J. C. Wuhrmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 29) B. I. Stepanov, A. I. Bokanov, E. N. Karpova und N. V. Danilova, Zh. Obshch. Khim. **40**, 2217 (1970) [Chem. Abstr. **74**, 141963 f (1971)].
- 30) A. C. Clements, M. J. P. Harger, A. Leonard und M. D. Reed, Tetrahedron Lett. **6**, 493 (1976).
- 31) A. I. Bokanov, P. Yu. Ivanov, N. A. Rozanel'skaya und B. I. Stepanov, Zh. Obshch. Khim. **47**, 769 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 135605 t (1977)].

- 32) *H. Lesiecki*, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.
- 33) *N. J. De'ath* und *S. Trippett*, *Chem. Commun.* **1969**, 172.
- 34) *W. Hawes* und *S. Trippett*, *Chem. Commun.* **1968**, 577.
- 35) *E. Lindner*, *H.-D. Ebert* und *H. Lesiecki*, *Angew. Chem.* **88**, 25 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 269 (1977).
- 36) *F. G. Mann*, *I. T. Millar* und *F. H. C. Stewart*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2832.
- 37) *W. Kuchen* und *H. Buchwald*, *Angew. Chem.* **69**, 307 (1957).
- 38) *W. Hewertson* und *H. R. Watson*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- 39) *A. W. Verstuyff*, *D. A. Redfield*, *L. W. Cary* und *J. H. Nelson*, *Inorg. Chem.* **16**, 2776 (1977).
- 40) *A. D. Brown jr.* und *G. M. Kosolapoff*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 839.
- 41) *B. V. Timokhin*, *V. I. Dmitriev*, *G. A. Boiko*, *E. F. Grechkin* und *V. I. Glukhikh*, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 1267 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 135653 g (1977)].

[419/79]