

## Untersuchungen über sterische und elektronische Einflüsse auf die Reaktivität von Acetyl(diorganyl)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 22. Januar 1980

Die aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen Acetyl(diorganyl)phosphane  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$  (**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**)], von denen nur **1e** gegenüber molekularem Sauerstoff beständig ist, werden aus  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$  oder  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  erhalten [Gl. (1)]. Die entsprechenden Oxide  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  (**2a–e**) entstehen durch Umsetzung von  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  mit  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [Gl. (2)] und können mit stöchiometrischen Mengen Wasser zu  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  hydrolysiert werden [Gl. (3)]. Mit letzteren reagieren jedoch nur **2a, b, d** zu den beständigen Alkoholen  $\text{CH}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2]_2\text{OH}$  (**3a, b, d**). Die Reaktivität der neu dargestellten Verbindungen **1a–e**, **2a–e** und **3a, b, d** hängt von elektronischen und sterischen Einflüssen der an den Phosphor gebundenen Organylreste ab.

### Investigations on Steric and Electronic Influences on the Reactivity of Acetyl(diorganyl)-phosphanes and their Oxides

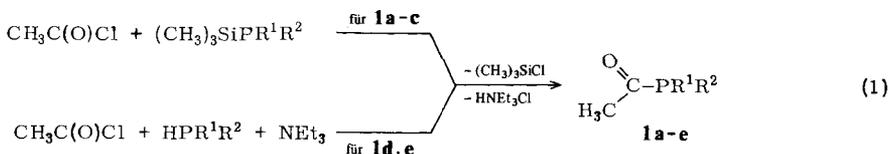
The aliphatic-aromatic and pure aromatic acetyl(diorganyl)phosphanes  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$  (**1a–e**) [ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Bzl}$  (**a**),  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$  (**b**),  $\text{t-Bu}$  (**c**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**d**), Mesityl (**e**)], of which only **1e** is stable towards molecular oxygen, can be obtained from  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$  or  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  in the presence of  $\text{NEt}_3$  [eq. (1)]. The corresponding oxides  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  (**2a–e**) are formed by reaction of  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  with  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [eq. (2)] and can be hydrolyzed with stoichiometric amounts of water to give  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  and  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  [eq. (3)]. With the last-named oxides however only **2a, b, d** react to the stable alcohols  $\text{CH}_3\text{C}[(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2]_2\text{OH}$  (**3a, b, d**). The reactivity of the newly prepared compounds **1a–e**, **2a–e** and **3a, b, d** depends on electronic and steric influences of the organic residues linked to the phosphorus.

Im Gegensatz zu reinen Acetyl(dialkyl)-<sup>1–5</sup> und Acetyl(diaryl)phosphanen<sup>1,6,7</sup> ist über die Darstellung und das chemische Verhalten von entsprechenden gemischten Alkyl-aryl-Derivaten<sup>2,8,9</sup> noch recht wenig bekannt. Frühere Versuche, Acylphosphane des Typs  $\text{RC}(\text{O})\text{P}(\text{Et})\text{Ph}$  mit molekularem Sauerstoff zu oxidieren, ergaben keine analysenreinen Produkte<sup>2</sup>. Zwar wurde über Versuche zur Darstellung von Acyl(ethylphenyl)phosphanoxiden im Rahmen einer *Arbusov*-Reaktion berichtet<sup>10</sup>, nach neueren spektroskopischen Erkenntnissen kann es sich jedoch hierbei nicht um Phosphanoxide handeln. In Fortführung einer früheren Arbeit<sup>9</sup> werden nun weitere gemischt aliphatisch-aromatische Acetylphosphane und deren Oxide dargestellt, um die Lücke zwischen den rein aromatischen und aliphatischen Vertretern zu schließen. Um vor allem auch sterische und elektronische Einflüsse der an den Phosphor gebundenen Organylreste auf die Reaktivität von Acetylphosphanen und -phosphanoxiden zu studieren, wur-

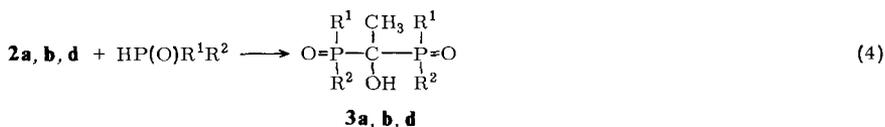
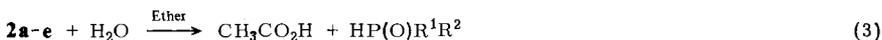
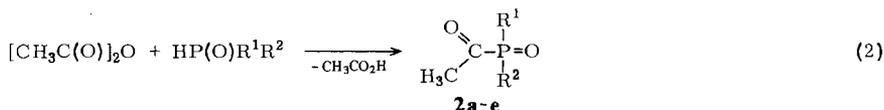
den verschiedene kernsubstituierte Arylreste verwendet. Ein direkter Vergleich mit den in einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>11)</sup> beschriebenen Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen und deren Oxiden zeigt die unterschiedlichen elektronischen Effekte der Acetyl- und Trifluoracetylgruppen.

## Resultate und Diskussion

Gemischte Acetyl(diorganyl)phosphane des Typs  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$  (**1**) erhält man durch Reaktion von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  mit etherischen Lösungen der entsprechenden Silylphosphane  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$ <sup>11-13)</sup> (**1a-c**) oder der sekundären Phosphane  $\text{HPR}^1\text{R}^2$ <sup>14,15)</sup> in Gegenwart von Triethylamin (**1d, e**) [Gl. (1)]. Die farblosen, in den üblichen organischen Solventien leicht löslichen, mit Ausnahme von **1e** oxidationsempfindlichen Verbindungen **1a-e** lassen sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Gegenüber Wasser verhalten sie sich inert, erst in alkalischer Lösung findet eine Spaltung der P-C-Bindung zu den entsprechenden sekundären Phosphanen  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  statt<sup>2)</sup>. **1e** reagiert dabei deutlich langsamer als **1a-d**.



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
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



In den IR-Spektren von **1a-e** sind die bei ca.  $1670 \text{ cm}^{-1}$  absorbierenden  $\text{>C=O}$ -Valenzschwingungen gegenüber denjenigen der entsprechenden (Trifluoracetyl)phosphane<sup>11)</sup> um etwa  $30 \text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben und befinden sich im Bereich bereits beschriebener Acetyl(diorganyl)phosphane<sup>1-9)</sup>. Eine ähnliche Verschiebung beobachtet man beim Übergang vom Phenyl(trifluormethyl)keton<sup>16)</sup> zum Acetophenon.

Molekularer Sauerstoff in niedriger lokaler Konzentration greift bei Verwendung in-differenter Lösungsmittel selektiv das P-Atom der Acetylphosphane **1a-d** an. Präpa-

rativ leichter und analysenrein erhält man **2a–e** mit Hilfe des allgemein anwendbaren Verfahrens der Einwirkung von  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$  auf die sekundären Phosphanoxide  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$ <sup>17–21</sup> [Gl. (2)]. Bei den farblosen, nur in polaren organischen Mitteln löslichen Verbindungen **2a–e** handelt es sich mit Ausnahme von kristallinem **2e** um viskose, leicht zersetzliche Flüssigkeiten. Die  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Absorptionen sind im Vergleich zu denjenigen von **1a–e** in charakteristischer Weise um  $45–55\text{ cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben. Wie bei den analogen Trifluoracetyl-Verbindungen  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$ <sup>11</sup> beeinflussen auch hier die Organylreste am Phosphor nur geringfügig die Lage von  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Die in den Spektren von **2c–e** zusätzlich auftretende  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande deutet auf ein Gleichgewicht zwischen der Oxid-Form und den isomeren (Acyloxy)diorganylphosphanen hin<sup>11</sup>. Für das Vorliegen einer  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe sprechen die intensiven IR-Banden zwischen  $1160$  und  $1190\text{ cm}^{-1}$ . In Übereinstimmung mit dieser Konstitution erscheinen die Singulets in den  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a–e** gegenüber denjenigen in den Spektren von **1a–e** bei tieferem Feld. Im Gegensatz zu den Acylphosphanoxiden **2a–e** ergeben die Protonen der Acetylgruppe in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Acylphosphane **1a–e** durch Kopplung mit dem Phosphor ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  $6\text{ Hz}$  (**1a–d**) bzw.  $9\text{ Hz}$  (**1e**). Bei den entsprechenden Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen beobachtet man einen vergleichbaren Effekt. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Dimesityl-Verbindung  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{Mesityl})_2$  ist  $^3J_{\text{FP}}$  von  $15$  auf  $18\text{ Hz}$  vergrößert<sup>11</sup>.

Während die Spaltung der  $\text{P}-\text{C}$ -Bindung bei **1a–e** erst bei  $100^\circ\text{C}$  in Gegenwart starker Basen eintritt, hydrolysieren **2a–e** schon bei  $20^\circ\text{C}$  mit Wasser unter Bildung der sekundären Phosphanoxide  $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  [Gl. (3)]. Die Hydrolyse von **2e** erfordert wie bei **1e** eine längere Reaktionszeit. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen Wasser bleibt die Reaktion im Falle von **2c, e** nach Bildung von  $\text{HP}(\text{O})\text{-}(\text{t-Bu})\text{Ph}$  bzw.  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2$  stehen. Auch die direkte Umsetzung von **2c, e** mit  $\text{HP}(\text{O})(\text{t-Bu})\text{Ph}$  bzw.  $\text{HP}(\text{O})(\text{Mesityl})_2$  ohne Lösungsmittel führt zu keinem Erfolg. Die anderen sekundären Phosphanoxide liefern dagegen mit **2a, b, d** unter Wanderung des Protons vom Phosphor zum Carbonylsauerstoffatom und Knüpfung einer  $\text{P}-\text{C}$ -Bindung die phosphinylierten Alkohole  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2_2\text{OH}$  (**3a, b, d**) [Gl. (4)]. Wie bei den trifluoracetylierten Vertretern<sup>11</sup> stellt man in der Reihe  $\mathbf{2d} > \mathbf{2a} > \mathbf{2b} \gg \mathbf{2c} = \mathbf{2e}$  eine abnehmende Tendenz der Oxide fest, mit sekundären Phosphanoxiden eine Reaktion einzugehen. Die farblosen Alkohole **3a, b, d** sind thermisch derart stabil, daß selbst beim Erhitzen bis weit über ihre Schmelzpunkte hinaus keine Isomerisierung in die entsprechenden Phosphinate festgestellt werden kann. Basenkatalysierte Umwandlungsversuche<sup>22,23</sup> verliefen ebenfalls erfolglos.

Die Versuche zeigen auch hier wie bei den schon kürzlich beschriebenen Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen und deren Oxiden<sup>11</sup> deutliche sterische und elektronische Einflüsse der Organylreste am Phosphor auf die chemischen Eigenschaften von **1a–e, 2a–e**. Während sich die *meta*-ständige  $\text{CF}_3$ -Gruppe in **1d, 2d** kaum bemerkbar macht, schränken die den Phosphor räumlich abschirmenden *ortho*-ständigen Methylgruppen die Reaktivität von **1e, 2e** ein. Der Austausch eines Arylrestes durch eine Alkylgruppe am Phosphor hat ausschließlich elektronische Effekte zur Konsequenz. Bezüglich der Affinität der Acetylphosphane **1a–e** zu molekularem Sauerstoff und des

Verhaltens von **2a–e** gegenüber Nucleophilen und sekundären Phosphanoxiden wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei den entsprechenden Trifluoracetyl-Spezies<sup>11)</sup>. Die gemischt aliphatisch-aromatischen Acetylphosphanoxide **2a–c** nehmen eine echte Mittelstellung zwischen den gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyl(diaryl)-<sup>9,24)</sup> und den sehr stabilen Acyl(dialkyl)-Derivaten<sup>2,3,9,25–28)</sup> ein. Die Stabilität phosphinylierter Alkohole des Typs  $\text{RC}\{(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2\}_2\text{OH}$  hängt ganz allgemein von den elektronischen Einflüssen desjenigen Organylrestes ab, welcher sich an dem die alkoholische Funktion tragenden C-Atom befindet. Für  $\text{R} = \text{CH}_3$  sind diese Alkohole (z. B. **3a, b, d**) unabhängig von den Substituenten am Phosphor sehr beständig, dagegen beobachtet man für  $\text{R} = \text{CF}_3$  in Abhängigkeit von diesen Resten eine unterschiedliche Isomerisierungstendenz zu den Phosphinaten  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2[\text{OP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2]\text{H}^9)$ .

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

Alle Umsetzungen mit Ausnahme der Oxidationen wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten (Natrium,  $\text{LiAlH}_4$ , Molekularsieb) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlortrimethylsilan behandelt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113 c. –  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80.00, 75.26 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS,  $\text{CFCl}_3$  bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ).

### I. Darstellung der Acetyl(diorganyl)phosphane $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$ (**1**)

*Allgemeine Darstellung für 1a–c aus  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$ :* Zu einer Lösung von 20 mmol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$  in 100 ml Diethylether tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb 1 h 20 mmol  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  in 50 ml Diethylether. Nach 1 h Rühren werden das Lösungsmittel und gebildetes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  i. Hochvak. entfernt und **1a–c** durch fraktionierende Hochvakuumdestillation gereinigt.

*Allgemeine Darstellung für 1d, e aus  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  und  $\text{HPR}^1\text{R}^2$ :* Zu 50 ml einer etherischen Lösung von 20 mmol  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  eine Lösung von je 20 mmol  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  und  $\text{NEt}_3$  in 100 ml Diethylether. Nach 1 h Rühren wird ausgefallenes  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$  abfiltriert (D3), das Lösungsmittel des Filtrats i. Hochvak. abgezogen und **1d, e** durch fraktionierende Hochvakuumdestillation gereinigt.

1. *Acetylbenzylphenylphosphan (1a):* Ausb. 4.1 g (84%). Sdp.  $105^\circ\text{C}/1.3 \cdot 10^{-5}$  bar. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1675\text{ cm}^{-1}$  sst ( $>\text{C}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.1$  (d,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3\text{COP}$ ); 2.9 (s,  $\text{PCH}_2$ <sup>29)</sup>). –  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 15.8$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 242$  (5%,  $\text{M}^+$ ); 214 (2%,  $\text{M} - \text{CO}$ ); 199 (4%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$ ); 151 (87%,  $\text{M} - \text{Bzl}$ ); 91 (100%,  $\text{Bzl}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OP}$  (242.3) Ber. C 74.37 H 6.24 P 12.78 Gef. C 74.08 H 6.02 P 12.32

2. *Acetylcyclohexylphenylphosphan (1b)*: Ausb. 3.4 g (73%). Sdp. 102°C/1.3 · 10<sup>-5</sup> bar. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1675 cm<sup>-1</sup> sst (>C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9–2.0 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 2.1 (d, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>COP). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 23.2 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 234 (19%, M<sup>+</sup>); 206 (6%, M – CO); 192 (71%, M + H – CH<sub>3</sub>CO); 108 (100%, PPh<sup>+</sup>); 83 (44%, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>OP (234.3) Ber. C 71.77 H 8.17 P 13.22 Gef. C 71.57 H 7.81 P 12.98

3. *Acetyl-tert-butylphenylphosphan (1c)*: Ausb. 2.9 g (71%). Sdp. 64°C/1.3 · 10<sup>-5</sup> bar. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1675 cm<sup>-1</sup> sst (>C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1 [d, *J* = 13 Hz; PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.2 (d, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>COP). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 40.8 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 208 (3%, M<sup>+</sup>); 182 (2%, M + 2H – CO); 166 (49%, M + H – CH<sub>3</sub>CO); 110 (100%, PPh + 2H).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>OP (208.2) Ber. C 69.21 H 8.23 P 14.87 Gef. C 69.24 H 7.65 P 14.32

4. *Acetylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan (1d)*: Ausb. 4.3 g (59%). Sdp. 85°C/1.3 · 10<sup>-5</sup> bar. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1685 cm<sup>-1</sup> m (>C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.1 (d, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>COP). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –84.5 (s). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 15.6 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 364 (11%, M<sup>+</sup>); 321 (100%, M – CH<sub>3</sub>CO); 145 (72%, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>OP (364.2) Ber. C 52.76 H 3.04 F 31.30 P 8.50

Gef. C 52.59 H 2.83 F 31.56 P 8.03

5. *Acetylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (1e)*: Ausb. 4.0 g (65%). Sdp. 124°C/1.3 · 10<sup>-5</sup> bar. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1675 cm<sup>-1</sup> sst (>C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.1 (d, *J* = 9 Hz; CH<sub>3</sub>COP); 2.24 (s, 2,6-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 2.26 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6.88 [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>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 1.7 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 312 (39%, M<sup>+</sup>); 285 (12%, M + H – CO); 270 (100%, M + H – CH<sub>3</sub>CO); 150 (57%, PMesityl<sup>+</sup>); 119 (21%, Mesityl<sup>+</sup>).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>OP (312.4) Ber. C 76.89 H 8.06 P 9.91 Gef. C 76.41 H 7.82 P 9.64

## II. Darstellung der Acetyl(diorganyl)phosphanoxide CH<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> tropft man unter Kühlung (–10°C) die äquimolare Menge [CH<sub>3</sub>C(O)]<sub>2</sub>O. Dann erwärmt man das Gemisch 30 min auf 40°C und zieht anschließend die entstandene Essigsäure i. Hochvak. ab. **2a–e** entstehen analysenrein in quantitativer Ausb.

1. *Acetylbenzylphenylphosphanoxid (2a)*: IR (Film): 1720 st (>C=O); 1175 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 41.9 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (4%, M<sup>+</sup>); 242 (2%, M – O); 215 (4%, M – CH<sub>3</sub>CO); 125 (88%, OPPh + H); 91 (100%, Bzl<sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>P (258.3) Ber. C 69.76 H 5.85 P 11.99 Gef. C 69.27 H 5.58 P 11.78

2. *Acetylcyclohexylphenylphosphanoxid (2b)*: IR (Film): 1715 sst (>C=O); 1188 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9–2.0 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 2.2 (s, CH<sub>3</sub>COP). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 30.0 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 250 (11%, M<sup>+</sup>); 234 (2%, M – O); 207 (100%, M – CH<sub>3</sub>CO); 125 (92%, OPPh + H); 83 (56%, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>P (250.3) Ber. C 67.19 H 7.65 P 12.38 Gef. C 67.11 H 7.03 P 12.43

3. *Acetyl-tert-butylphenylphosphanoxid (2c)*: IR (Film): 1745 sch, 1722 sst (>C=O); 1165 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2 [d, *J* = 16 Hz; PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.2 (s, CH<sub>3</sub>COP). – <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 42.7 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 224 (3%, M<sup>+</sup>); 165 (11%, M – CH<sub>3</sub>CO – O); 124 (8%, OPPh<sup>+</sup>); 109 (100%, PPh + H).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P (224.2) Ber. C 64.27 H 7.64 P 13.81 Gef. C 63.89 H 8.06 P 13.29

4. *Acetylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphanoxid (2d)*: IR (Film): 1755 m, 1730 st (>C=O); 1180 cm<sup>-1</sup> sst [ν(CF<sub>3</sub>) + ν(P=O)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.2 (s, CH<sub>3</sub>COP). – <sup>19</sup>F-NMR

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -84.5$  (s). – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.4$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 380$  (56%, M<sup>+</sup>); 338 (100%, M + H – CH<sub>3</sub>CO); 321 (33%, M – CH<sub>3</sub>CO – O); 145 (18%, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P (380.2) Ber. C 50.54 H 2.92 F 29.98 P 8.14  
Gef. C 50.28 H 3.00 F 29.67 P 7.81

5. *Acetylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid (2e)*: Schmp. 73°C. – IR (fest/KBr): 1761 m, 1722 sst (C=O); 1161 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.00$  (s, CH<sub>3</sub>COP); 2.27 (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>); 6.86 (d,  $J = 4$  Hz; PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.8$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 328$  (13%, M<sup>+</sup>); 311 (10%, M – O – H); 286 (28%, M + H – CH<sub>3</sub>CO); 271 (100%, M + 2H – CH<sub>3</sub>CO – O).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>P (328.4) Ber. C 73.15 H 7.67 P 9.43 Gef. C 72.74 H 7.70 P 9.75

### III. 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. 45 min (**2e**) eine hydrolytische Spaltung der P – C-Bindung zu Essigsäure 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. 4 h (**2b**) zu **3a, b, d**, die abfiltriert (D3), mehrmals mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden.

1. *1,1-Bis(benzylphenylphosphinyl)ethanol (3a)*: Ausb. 1.6 g (67%). Schmp. 167°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr):  $\approx 3060$  m, b [ $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C}_{\text{aromat}} - \text{H})$ ]; 1185 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.5$  (t,  $J = 14$  Hz; CH<sub>3</sub>CP<sub>2</sub>); 2.8 (m, COH). – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 43.1$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 474$  (17%, M<sup>+</sup>); 430 (3%, M – CH<sub>3</sub>COH); 215 (92%, OP(Bzl)Ph<sup>+</sup>); 199 (5%, P(Bzl)Ph<sup>+</sup>); 125 (97%, OPPh + H); 91 (100%, Bzl<sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (474.5) Ber. C 70.88 H 5.94 P 13.05 Gef. C 71.00 H 6.40 P 12.82

2. *1,1-Bis(cyclohexylphenylphosphinyl)ethanol (3b)*: Ausb. 0.53 g (23%). Schmp. 165°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr):  $\approx 3080$  m, b [ $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C}_{\text{aromat}} - \text{H})$ ]; 1185 sch, 1178 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.1 - 2.2$  (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> + CH<sub>3</sub>CP<sub>2</sub>); 2.7 (m, COH). – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 33.0$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 458$  (14%, M<sup>+</sup>); 414 (2%, M – CH<sub>3</sub>COH); 207 (100%, OP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)Ph<sup>+</sup>); 125 (93%, OPPh + H).

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (458.5) Ber. C 68.11 H 7.91 P 13.51 Gef. C 68.35 H 7.43 P 13.19

3. *1,1-Bis[bis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphinyl]ethanol (3d)*: Ausb. 2.8 g (78%). Schmp. 148 – 149°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr):  $\approx 3075$  m, b [ $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C}_{\text{aromat}} - \text{H})$ ]; 1330 sst (CF<sub>3</sub>); 1175 cm<sup>-1</sup> st (P=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.5$  (t,  $J = 15$  Hz; CH<sub>3</sub>CP<sub>2</sub>); 2.6 (m, COH). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -84.6$  (s). – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.6$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 718$  (3%, M<sup>+</sup>); 674 (74%, M – CH<sub>3</sub>COH); 529 (40%, M – CH<sub>3</sub>COH – CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 466 [57%, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>]; 381 [78%, M – OP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 337 [100%, OP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 145 (38%, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>F<sub>12</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (718.4) Ber. C 50.15 H 2.81 F 31.73 P 8.62  
Gef. C 49.96 H 2.57 F 32.28 P 8.21

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

a) *tert-Butylphenylphosphanoxid*: Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H bei 40°C i. Hochvak. abgezogen. HP(O)(t-Bu)Ph wird aus dem Rückstand destilliert, wobei es in der Vorlage auskristallisiert. Ausb. 0.51 g (28%). Schmp. 49°C (Lit.<sup>30)</sup> 53 – 55°C). – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 47.3$  (s) (Lit.<sup>31)</sup> 42.8).

b) *Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid*: Nach einer Reaktionszeit von 45 min zieht man das Solvens und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  bei  $40^\circ\text{C}$  i. Hochvak. ab. Ausb. 1.5 g (54%). Schmp.  $130 - 132^\circ\text{C}$  (aus Diethylether) (Lit.<sup>17)</sup>  $132 - 140^\circ\text{C}$ ). –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 10.5$  (s) (Lit.<sup>11)</sup> 10.1).

## Literatur

- 1) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- 2) K. Issleib und O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 241 (1966).
- 3) 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)].
- 4) R. G. Kostyanovskii, Yu. I. El'natanov und L. M. Zagurskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1975**, 901 [Chem. Abstr. **83**, 97468 h (1975)].
- 5) T. Osaki, J. Otera und Y. Kawasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 1803 (1973).
- 6) R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1967**, 1398 [Chem. Abstr. **68**, 38943 b (1967)].
- 7) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- 8) W. Egan und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1805 (1971).
- 9) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- 10) S. Musierovicz und W. T. Waszkuc, Phosphorus Sulfur **3**, 345 (1977).
- 11) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 12) R. Appel und K. Geisler, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- 13) H. Schumann und R. Fischer, J. Chem. Res. (S) **1977**, 272; (M) **1977**, 3101.
- 14) H. Fritsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 1681 (1965).
- 15) P. N. Kapvor und L. M. Venanzi, Helv. Chim. Acta **60**, 2824 (1977).
- 16) C. E. Griffin, Spectrochim. Acta **16**, 1464 (1960).
- 17) B. I. Stepanov, E. N. Karpova und A. I. Bokanov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 1544 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 113056 g (1969)].
- 18) T. L. Emmick und R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3459 (1968).
- 19) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 227 (1967).
- 20) H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).
- 21) M. Grayson, C. E. Farley und C. A. Streuli, Tetrahedron **23**, 1065 (1967).
- 22) A. F. Janzen und T. G. Smyrl, Can. J. Chem. **50**, 1205 (1972).
- 23) A. F. Janzen und O. C. Vaidya, Can. J. Chem. **51**, 1136 (1973).
- 24) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- 25) V. S. Abramov und N. I. D'yakonova, Zh. Obshch. Khim. **39**, 630 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 39078 x (1969)].
- 26) B. N. Laskorin, V. V. Yakshin und L. I. Sokal'skaya, Zh. Obshch. Khim. **42**, 1261 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 12780 n (1972)].
- 27) Y. Ogata und H. Tomiko, J. Org. Chem. **35**, 596 (1970).
- 28) T. Kh. Gazizov, V. A. Karlamov und A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1978**, 1624 [Chem. Abstr. **89**, 146993 k (1978)].
- 29) A. W. Verstuyff, D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, Inorg. Chem. **16**, 2776 (1977).
- 30) A. D. Brown jr. und G. M. Kosolapoff, J. Chem. Soc. C **1968**, 839.
- 31) 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)].