

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**), 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 HPR^1R^2 in Gegenwart von 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

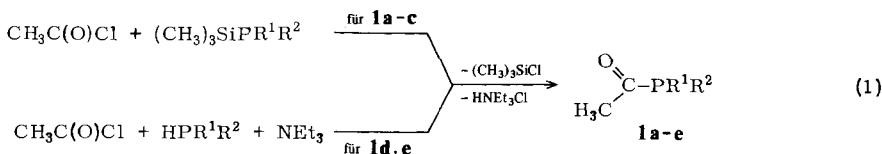
The aliphatic-aromatic and pure aromatic acetyl(diorganyl)phosphanes $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PR}^1\text{R}^2$ (**1a–e**) [$\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Bzl}$ (**a**), $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ (**b**), t-Bu (**c**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**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 HPR^1R^2 in the presence of 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)-^{1–5} und Acetyl(diaryl)phosphanen^{1,6,7} ist über die Darstellung und das chemische Verhalten von entsprechenden gemischten Alkyl-aryl-Derivaten^{2,8,9} 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 Produkte². Zwar wurde über Versuche zur Darstellung von Acyl(ethylphenyl)phosphanoxiden im Rahmen einer *Arbusov*-Reaktion berichtet¹⁰, nach neueren spektroskopischen Erkenntnissen kann es sich jedoch hierbei nicht um Phosphanoxide handeln. In Fortführung einer früheren Arbeit⁹ 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-

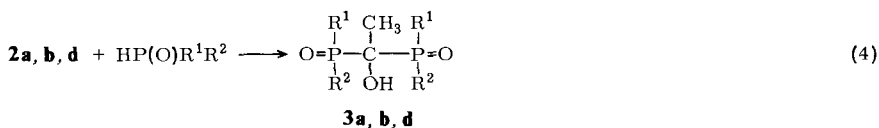
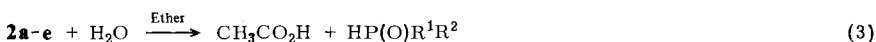
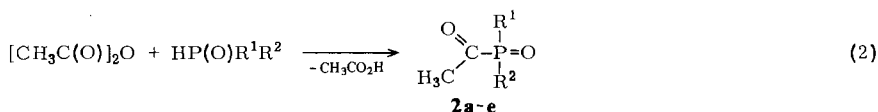
den verschiedene kernsubstituierte Arylreste verwendet. Ein direkter Vergleich mit den in einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹¹⁾ beschriebenen Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen und deren Oxiden zeigt die unterschiedlichen elektronischen Effekte der Acetyl- und Trifluoracetylgruppen.

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 $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}^1\text{R}^2$ ¹¹⁻¹³⁾ (**1a-c**) oder der sekundären Phosphane HPR^1R^2 ^{14,15)} 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 HPR^1R^2 und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ statt²⁾. **1e** reagiert dabei deutlich langsamer als **1a-d**.



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



In den IR-Spektren von **1a-e** sind die bei ca. 1670 cm^{-1} absorbierenden $>\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen gegenüber denjenigen der entsprechenden (Trifluoracetyl)phosphane¹¹⁾ um etwa 30 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben und befinden sich im Bereich bereits beschriebener Acetyl(diorganyl)phosphane¹⁻⁹⁾. Eine ähnliche Verschiebung beobachtet man beim Übergang vom Phenyl(trifluormethyl)keton¹⁶⁾ 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 $\text{HP}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$ ^{17–21} [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 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$ ¹¹ 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 hin¹¹. Für das Vorliegen einer $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe sprechen die intensiven IR-Banden zwischen 1160 und 1190 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 ^1H -NMR-Spektren der Acylphosphane **1a–e** durch Kopplung mit dem Phosphor ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 6 Hz (**1a–d**) bzw. 9 Hz (**1e**). Bei den entsprechenden Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen beobachtet man einen vergleichbaren Effekt. Im ^{19}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 Hz vergrößert¹¹.

Während die Spaltung der $\text{P}-\text{C}$ -Bindung bei **1a–e** erst bei 100°C in Gegenwart starker Basen eintritt, hydrolysieren **2a–e** schon bei 20°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 $\text{HP}(\text{O})\text{(t-Bu)Ph}$ 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 Vertretern¹¹ 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^{22,23} verliefen ebenfalls erfolglos.

Die Versuche zeigen auch hier wie bei den schon kürzlich beschriebenen Diorganyl(trifluoracetyl)phosphanen und deren Oxiden¹¹ deutliche sterische und elektronische Einflüsse der Organylreste am Phosphor auf die chemischen Eigenschaften von **1a–e, 2a–e**. Während sich die *meta*-ständige 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-Spezies¹¹⁾. Die gemischt aliphatisch-aromatischen Acetylphosphanoxide **2a** – **c** nehmen eine echte Mittelstellung zwischen den gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyl(diaryl)-^{9,24)} und den sehr stabilen Acyl(dialkyl)-Derivaten^{2,3,9,25–28)} 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 N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH_4 , Molekularsieb) und 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. – ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-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).

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°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 HPR^1R^2 : Zu 50 ml einer etherischen Lösung von 20 mmol $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ tropft man bei 20°C eine Lösung von je 20 mmol HPR^1R^2 und NEt_3 in 100 ml Diethylether. Nach 1 h Rühren wird ausgefallenes HNEt_3Cl 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°C/1.3 · 10⁻⁵ bar. – IR (CCl_4): 1675 cm⁻¹ sst (>C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.1$ (d, $J = 6$ Hz; CH_3COP); 2.9 (s, PCH_2 ²⁹⁾). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl_3): $\delta = 15.8$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 242$ (5%, M^+); 214 (2%, $\text{M} - \text{CO}$); 199 (4%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$); 151 (87%, $\text{M} - \text{Bzl}$); 91 (100%, 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 · 10⁻⁵ bar. – IR (CCl₄): 1675 cm⁻¹ sst (>C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–2.0 (m, PC₆H₁₁); 2.1 (d, *J* = 6 Hz; CH₃COP). – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 23.2 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 234 (19%, M⁺); 206 (6%, M – CO); 192 (71%, M + H – CH₃CO); 108 (100%, PPh⁺); 83 (44%, C₆H₁₁⁺).

C₁₄H₁₉OP (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 · 10⁻⁵ bar. – IR (CCl₄): 1675 cm⁻¹ sst (>C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 [d, *J* = 13 Hz; PC(CH₃)₃]; 2.2 (d, *J* = 6 Hz; CH₃COP). – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 40.8 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 208 (3%, M⁺); 182 (2%, M + 2H – CO); 166 (49%, M + H – CH₃CO); 110 (100%, PPh + 2H).

C₁₂H₁₇OP (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 · 10⁻⁵ bar. – IR (CCl₄): 1685 cm⁻¹ m (>C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1 (d, *J* = 6 Hz; CH₃COP). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –84.5 (s). – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 15.6 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 364 (11%, M⁺); 321 (100%, M – CH₃CO); 145 (72%, CF₃C₆H₄⁺).

C₁₆H₁₁F₆OP (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 · 10⁻⁵ bar. – IR (CCl₄): 1675 cm⁻¹ sst (>C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1 (d, *J* = 9 Hz; CH₃COP); 2.24 (s, 2,6-CH₃C₆H₂); 2.26 (s, 4-CH₃C₆H₂); 6.88 [dq, *J* = 3 Hz; PC₆H₂]; *J* = 0.6 Hz; PC₆H₂(CH₃)₃]. – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 1.7 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 312 (39%, M⁺); 285 (12%, M + H – CO); 270 (100%, M + H – CH₃CO); 150 (57%, PMesityl⁺); 119 (21%, Mesityl⁺).

C₂₀H₂₅OP (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 CH₃C(O)P(O)R¹R² (2)

Zu 20 mmol HP(O)R¹R² tropft man unter Kühlung (–10°C) die äquimolare Menge [CH₃C(O)]₂O. 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⁻¹ sst (P=O). – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 41.9 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (4%, M⁺); 242 (2%, M – O); 215 (4%, M – CH₃CO); 125 (88%, OPPh + H); 91 (100%, Bzl⁺).

C₁₅H₁₅O₂P (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⁻¹ sst (P=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–2.0 (m, PC₆H₁₁); 2.2 (s, CH₃COP). – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 30.0 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 250 (11%, M⁺); 234 (2%, M – O); 207 (100%, M – CH₃CO); 125 (92%, OPPh + H); 83 (56%, C₆H₁₁⁺).

C₁₄H₁₉O₂P (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⁻¹ sst (P=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 [d, *J* = 16 Hz; PC(CH₃)₃]; 2.2 (s, CH₃COP). – ³¹P-^{{1}H}-NMR (CHCl₃): δ = 42.7 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 224 (3%, M⁺); 165 (11%, M – CH₃CO – O); 124 (8%, OPPh⁺); 109 (100%, PPh + H).

C₁₂H₁₇O₂P (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⁻¹ sst [ν(CF₃) + ν(P=O)]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 (s, CH₃COP). – ¹⁹F-NMR

(CDCl₃): $\delta = -84.5$ (s). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): $\delta = 27.4$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 380$ (56%, M⁺); 338 (100%, M + H – CH₃CO); 321 (33%, M – CH₃CO – O); 145 (18%, CF₃C₆H₄⁺).

C₁₆H₁₁F₆O₂P (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⁻¹ sst (P=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.00$ (s, CH₃COP); 2.27 (s, 4-CH₃C₆H₂); 2.38 (s, 2,6-CH₃C₆H₂); 6.86 (d, $J = 4$ Hz; PC₆H₂). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): $\delta = 10.8$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 328$ (13%, M⁺); 311 (10%, M – O – H); 286 (28%, M + H – CH₃CO); 271 (100%, M + 2H – CH₃CO – O).

C₂₀H₂₅O₂P (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)R¹R² 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)R¹R² 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 CCl₄). – IR (fest/KBr): ≈ 3060 m, b [$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C}_{\text{aromat}} - \text{H})$]; 1185 cm⁻¹ sst (P=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.5$ (t, $J = 14$ Hz; CH₃CP₂); 2.8 (m, COH). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): $\delta = 43.1$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 474$ (17%, M⁺); 430 (3%, M – CH₃COH); 215 (92%, OP(Bzl)Ph⁺); 199 (5%, P(Bzl)Ph⁺); 125 (97%, OPPh + H); 91 (100%, Bzl⁺).

C₂₈H₂₈O₃P₂ (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 CCl₄). – IR (fest/KBr): ≈ 3080 m, b [$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C}_{\text{aromat}} - \text{H})$]; 1185 sch, 1178 cm⁻¹ sst (P=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.1 - 2.2$ (m, PC₆H₁₁ + CH₃CP₂); 2.7 (m, COH). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): $\delta = 33.0$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 458$ (14%, M⁺); 414 (2%, M – CH₃COH); 207 (100%, OP(C₆H₁₁)Ph⁺); 125 (93%, OPPh + H).

C₂₆H₃₆O₃P₂ (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 CCl₄). – IR (fest/KBr): ≈ 3075 m, b [$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C}_{\text{aromat}} - \text{H})$]; 1330 sst (CF₃); 1175 cm⁻¹ st (P=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.5$ (t, $J = 15$ Hz; CH₃CP₂); 2.6 (m, COH). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -84.6$ (s). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): $\delta = 21.6$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 718$ (3%, M⁺); 674 (74%, M – CH₃COH); 529 (40%, M – CH₃COH – CF₃C₆H₄); 466 [57%, P(C₆H₄CF₃)₃⁺]; 381 [78%, M – OP(C₆H₄CF₃)₂]; 337 [100%, OP(C₆H₄CF₃)₂⁺]; 145 (38%, CF₃C₆H₄⁺).

C₃₀H₂₀F₁₂O₃P₂ (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 CH₃CO₂H 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.³⁰⁾ 53 – 55°C). – ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): $\delta = 47.3$ (s) (Lit.³¹⁾ 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°C i. Hochvak. ab. Ausb. 1.5 g (54%). Schmp. $130 - 132^\circ\text{C}$ (aus Diethylether) (Lit.¹⁷⁾ $132 - 140^\circ\text{C}$). – $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = 10.5$ (s) (Lit.¹¹⁾ 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)].