

# Synthese und reaktives Verhalten von Acyldiorganylphosphinoxiden

**Gerhard Frey, Hans Lesiecki, Ekkehard Lindner\*** und **Gottfried Vordermaier**

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

Eingegangen am 21. April 1978

Die Acylphosphinoxide  $\text{RC(O)P(O)R'R''}$  (3) erhält man im Falle von **3a–e** durch Oxidation der Acylphosphane  $\text{RC(O)PR'R''}$  (**1a–e**) mit rigoros getrocknetem Sauerstoff. **3c–e** bilden sich auch aus den Anhydriden  $(\text{RCO})_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) und Phosphinoxiden  $\text{XP(O)R'R''}$  (**2c', d'**). **3f** entsteht nur aus  $\text{ClPPH}_2$  und Ameisensäure [Gln. (2a–c)]. **3d, e** dimerisieren zu den Phosphinaten  $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{C(O)R}$  (**4d, e**) [Gl. (3)]. Beim Erhitzen eliminiert **3e** mit  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  CO unter Bildung von  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $[\text{Ph}_2\text{P(O)}^-]_2$  [Gl. (4)]. Während **3a–e** bei der Thermolyse die Ketene  $\text{X}_2\text{C}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ ) und die Phosphinoxide **2a'–e'** liefern [Gl. (5)], gibt **3f** CO und **2d'** [Gl. (6)]. **2c'** und **3c** reagieren zum Alkohol  $\text{CH}_3\text{C}[(\text{CH}_3)_2\text{P(O)}]_2\text{OH}$  (**5c**). Mit stöchiometrischen Mengen Wasser hydrolysieren **3a, b, d–f** zu den entsprechenden Alkoholen  $\text{RC}[\text{R}'\text{R}''\text{P(O)}]_2\text{OH}$  (**5a, b, d–f**), welche sich mit Ausnahme von **5a** in die Phosphinate  $\text{RC}[\text{R}'\text{R}''\text{P(O)}][\text{OP(O)R'R''}]$  (**6b–f**) isomerisieren [Gln. (7a, b)].

## Preparation and Reactive Behaviour of Acyldiorganylphosphane Oxides

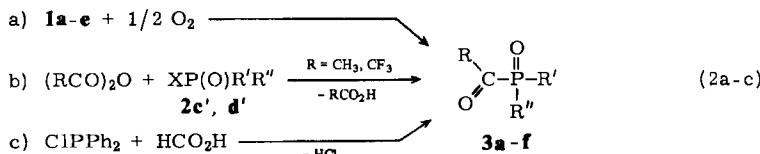
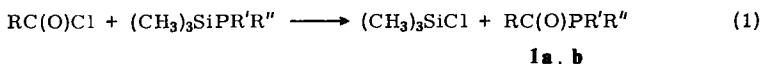
The acylphosphane oxides  $\text{RC(O)P(O)R'R''}$  (3) are obtained in the case of **3a–e** by oxidation of the acylphosphanes  $\text{RC(O)PR'R''}$  (**1a–e**) with rigorously dried oxygen. **3c–e** are also formed from the anhydrides  $(\text{RCO})_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) and the phosphane oxides  $\text{XP(O)R'R''}$  (**2c', d'**). **3f** only results from  $\text{ClPPH}_2$  and formic acid [eqs. (2a–c)]. **3d, e** dimerize to the phosphinates  $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{C(O)R}$  (**4d, e**) [eq. (3)]. Heating of **3e** with  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  causes elimination of CO and formation of  $\text{C}_2\text{F}_6$  and  $[\text{Ph}_2\text{P(O)}^-]_2$  [eq. (4)]. Thermolysis of **3a–e** generates the ketenes  $\text{X}_2\text{C}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ ) and the phosphane oxides **2a'–e'** [eq. (5)], whereas **3f** yields CO and **2d'** [eq. (6)]. **2c'** reacts with **3c** to give the alcohol  $\text{CH}_3\text{C}[(\text{CH}_3)_2\text{P(O)}]_2\text{OH}$  (**5c**). With stoichiometric amounts of water **3a, b, d–f** are hydrolyzed to the corresponding alcohols  $\text{RC}[\text{R}'\text{R}''\text{P(O)}]_2\text{OH}$  (**5a, b, d–f**), which isomerize with the exception of **5a** to the phosphinates  $\text{RC}[\text{R}'\text{R}''\text{P(O)}][\text{OP(O)R'R''}]$  (**6b–f**) [eqs. (7a, b)].

Im Gegensatz zu den relativ stabilen, für den Pflanzenschutz<sup>1,2)</sup> bedeutsamen Acylphosphaten<sup>3,4)</sup> bzw. -phosphonaten<sup>5)</sup> und den Acyldialkylphosphinoxiden<sup>6,7)</sup> sind Acyldiaryl- und -alkylarylphosphinoxide bisher nur postuliert<sup>8,9)</sup> oder ungenügend beschrieben<sup>6,7,10)</sup>. Erst kürzlich gelang es uns erstmals durch Oxidation der Acylphosphane  $\text{RC(O)PPh}_2$  (**1d, e**) mit Sauerstoff oder durch Umsetzung der Carbonsäureanhydride  $(\text{RCO})_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) mit  $\text{HP(O)Ph}_2$  (**2d'**) die gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyldiphenylphosphinoxide  $\text{RC(O)P(O)Ph}_2$  (**3d, e**) zugänglich zu machen<sup>11)</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit werden nun die Darstellung sowie chemischen und physikalischen Eigenschaften von **3d, e** erstmals ausführlich diskutiert.

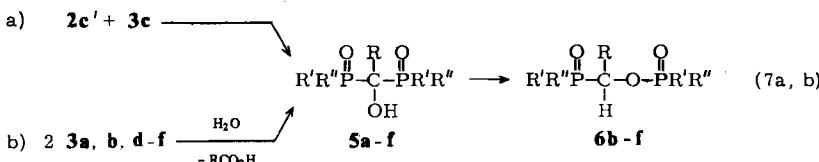
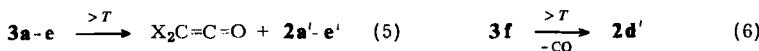
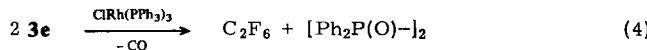
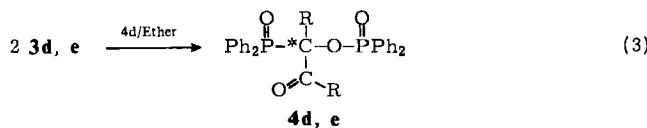
Um einen Einblick in die Chemie der Acyldiorganylphosphonoxide zu gewinnen, wurden auch die am Phosphor befindlichen Acyl- und Organylreste variiert, da sie einen direkten Einfluß auf die Reaktivität dieser Verbindungen ausüben.

## Resultate und Diskussion

Zur Darstellung der gemischten Acylmethylphenylphosphonoxide **3a, b** mußten zunächst die noch unbekannten Phosphane  $\text{RC(O)PR'R''}$  (**1a, b**) durch Einwirkung der Säurechloride  $\text{RC(O)Cl}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) auf das Silylphosphan  $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ <sup>12)</sup> synthetisiert werden [Gl. (1)]. Zwar wird **1a** in der Literatur<sup>13)</sup> erwähnt, doch fehlen nähere analytische und spektroskopische Befunde. Die gegenüber Wasser relativ unempfindlichen, hellgelben Flüssigkeiten lösen sich in den üblichen organischen Solventien und lassen sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. In den IR-Spektren absorbieren die  $\text{>C=O}$ -Valenzschwingungen im Bereich der bereits bekannten Acylphosphane  $\text{CH}_3\text{C(O)PPH}_2$  (**1d**)<sup>14, 15)</sup> bzw.  $\text{CF}_3\text{C(O)PPH}_2$  (**1e**)<sup>16)</sup>.



	$\text{R}$	$\text{CH}_3$	$\text{CF}_3$	$\text{H}$	$\text{R}$	$\text{R''}$		$\text{X}$	$\text{H}$	$\text{F}$	$\text{X}$	$\text{R''}$
	$\text{R}'$											
$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>a</b>	<b>b</b>			$\text{CH}_3$		$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>a'</b>	<b>b'</b>	$\text{CH}_3$		
$\text{CH}_3$	<b>c</b>				$\text{CH}_3$		$\text{CH}_3$	<b>c'</b>		$\text{CH}_3$		
$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>		$\text{C}_6\text{H}_5$		$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>d'</b>	<b>e'</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$		



Bei der langsamen Oxidation der Acylphosphane **1a–e** mit Sauerstoff unter rigorosem Wasserausschluß bilden sich die im *frisch bereiteten* Zustand monomeren Acylphosphinoxide  $\text{RC(O)P(O)R}'\text{R}''$  (**3a–e**) [Gl. (2a)]. **3c–e** entstehen auch aus den Carbonsäure-anhydriden  $(\text{RCO})_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) und den Phosphanoxiden **2c', d'** [Gl. (2b)].  $\text{HC(O)P(O)\text{Ph}_2}$  (**3f**) erhält man schließlich nur aus  $\text{ClPPH}_2$  und überschüssiger Ameisensäure [Gl. (2c)]. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von  $\text{ClPPH}_2$  mit Ameisensäure im Verhältnis 2:1 unter Eliminierung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  quantitativ Tetraphenyldiphosphoran. Miller et al.<sup>17)</sup> berichteten inzwischen auch über die Isolierung von **3d** durch Arbusov-Reaktion aus  $\text{Ph}_2\text{POCH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{COCl}$ . Die unabhängig voneinander gefundenen experimentellen Daten für **3d** stimmen im wesentlichen überein.

Mit Ausnahme der kristallinen Verbindung **3e** handelt es sich bei den Oxiden **3a–d, f** um farblose Öle, welche sich in polaren organischen Mitteln lösen. Nur **3c**<sup>18, 19)</sup> läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Bei den Acyldiorganylphosphinoxiden **3a–f** scheint aufgrund der IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein temperaturabhängiges Gleichgewicht mit den entsprechenden Carboxydiorganylphosphanen  $\text{RC(O)-O-PR}'\text{R}''$  vorzuliegen<sup>17, 20)</sup>. Bei **3e** ist dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur ganz auf der Seite des Phosphanoxids. Im Falle von **3d** wird die Kristallisation schon durch geringe Mengen von bei Raumtemperatur entstehendem Acetoxyphosphan<sup>17, 20–24)</sup> wesentlich erschwert.

$\nu(\text{P=O})$  liegt in den IR-Spektren von **3a–f** zwischen 1160 und  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Trifluoracetylverbindungen **3b, e** fällt in diesen Bereich allerdings auch  $\nu(\text{CF}_3)$ . Die  $\text{>C=O}$ -Valenzschwingungen sind im Vergleich zu denjenigen der Acylphosphane **1a–e**<sup>15, 18)</sup> in charakteristischer Weise um  $45–80\text{ cm}^{-1}$  kürzerwellig verschoben. Dabei fällt auf, daß die  $\text{>C=O}$ -Banden der Acetylphosphinoxide **3a, c, d** fast lagekonstant bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ , die der trifluoracetylierten Derivate **3b, e** durchweg bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Die Organylreste am Phosphor üben demnach keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage von  $\nu(\text{>C=O})$  aus. Gegenüber **1a, b, d, e**<sup>11)</sup> erscheinen die Signale in den  $^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a, b, d, e** erwartungsgemäß bei tieferem Feld.

Die extreme Empfindlichkeit der Acyldiorganylphosphinoxide gegenüber Nucleophilen, speziell Wasser, nimmt mit zunehmender Einführung von Alkylresten am Phosphor in der Reihe **3d > 3e > 3f > 3b > 3a > 3c** erheblich ab. **3d, e** sind sogar so reaktiv, daß sie unter Bildung von  $[\text{Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{OC(O)CH}_3]$ <sup>17)</sup> bzw. **4d, e** mit sich selbst reagieren [Gl. (3)]. Die Konstitution von **4d, e** wird durch die  $^1\text{H-}$  und  $^{19}\text{F-}$  bzw.  $^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bewiesen. Erstere zeigen zwei durch Kopplung der (Trifluor)Methylgruppe mit  $^{31}\text{P}$  hervorgerufene Multipletts, letztere zwei durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung in Doublets aufgespaltene Signale, welche auf zwei verschieden gebundene  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppen bzw. P-Atome hinweisen.

Aus **3e** läßt sich wie bei **1e**<sup>25)</sup> mit  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>26)</sup> glatt CO abspalten. Statt dem noch unbekannten  $\text{CF}_3\text{P(O)Ph}_2$  findet man Hexafluorethan und Tetraphenyldiphosphandioxid [Gl. (4)]. Erhitzt man **3a–e** unter Luftabschluß, ohne Decarbonylierungsreagens auf  $80–190^\circ\text{C}$ , so werden die Ketene  $\text{X}_2\text{C=C=O}$  ( $\text{X} = \text{H, F}$ ) und die Phosphanoxide **2a'–e'** freigesetzt [Gl. (5)]. Im Falle von **3f** erhält man unter CO-Abspaltung **2d'** [Gl. (6)].  $\text{CH}_2=\text{C=O}$  läßt sich mit Anilin als Acetanilid nachweisen,  $\text{CF}_2=\text{C=O}$  zerstetzt sich unter den Thermolysebedingungen zu Tetrafluorethenen und Kohlenmonoxid<sup>27)</sup>. Während die Fluorphosphanoxide **2b', e'**<sup>28)</sup> [Gl. (5)] stabil sind, disproportionieren die sekundären Phosphanoxide **2a', d'** in die entsprechenden Phosphane  $\text{HPR}'\text{R}''$  und

Phosphinsäuren  $R'R''P(O)OH^{29)}$ . **2c'** reagiert dagegen mit noch vorhandenem **3c** zum stabilen Alkohol **5c**, der sich erst oberhalb  $160^{\circ}C$  in den Ester **6c** isomerisiert [Gln. (7a,b)].

Im Gegensatz zu **3c** liefern **3a, b, d-f** mit stöchiometrischen Mengen Wasser die zweifach phosphinylierten Alkohole **5a, b**<sup>23, 30)</sup> bzw. Ester **6b**<sup>23), d, e</sup><sup>31, 32)</sup> [Gln. (7a,b)]. Die Umlagerungstendenz der Alkohole **5** in die Ester **6** nimmt in der Reihe **5a < 5c = 5d < 5b < 5e < 5f** zu. Während die Alkohole mit einer Methylgruppe am C-Atom so stabil sind, daß sie sich nicht [**5a**] oder nur unter drastischen Bedingungen [**5c, d**] umlagern lassen, isomerisieren diejenigen mit einer Trifluormethylgruppe schon bei  $20^{\circ}C$  in Lösung. **5f** ist extrem labil, kann nicht isoliert werden und wandelt sich sofort in **6f** um. Die Isomerisierung von **5b, d, e** nach **6b, d, e** wurde IR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die breite, im allgemeinen im Bereich der aromatischen  $\nu(C-H)$  absorbierende OH-Valenzschwingung verschwindet zugunsten einer scharfen aliphatischen  $\nu(C-H)$  zwischen 2850 und  $3000\text{ cm}^{-1}$ . In den <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Ester erscheinen anstelle des Signals der magnetisch äquivalenten P-Atome der Alkohole zwei Signalgruppen entsprechend der in den Estern verschiedenen P-Atome. Die farblosen kristallinen Alkohole **5** und Ester **6** lösen sich leicht in polaren organischen Solventien. Mit Ausnahme von **6f** enthalten **6b-e** ein chirales <sup>13</sup>C-Atom, **6b** weist sogar drei Chiralitätszentren auf.

Bei den Acylphosphanoxiden **3a, b, d-f** handelt es sich um äußerst empfindliche Spezies. Insbesondere die Diarylverbindungen **3d-f** sind gegenüber Nucleophilen so reaktiv, daß ihre Reindarstellung erheblichen präparativen Aufwand erfordert, da selbst *geringste Spuren* von Wasser zu weiteren Reaktionen führen. Damit erklärt sich zwangslös die Tatsache, daß bei früheren Darstellungsversuchen<sup>6, 9, 23, 31, 33-37)</sup> von **3d, e** lediglich die stabileren Folgeprodukte isoliert werden konnten. Der sukzessive Einbau von Alkylresten am P-Atom führt zu einer zunehmenden Stabilisierung, so daß **3c** von Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen wird.

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 und der Hoechst AG für die Überlassung von Triphenylphosphan bzw. Dimethylphosphanoxid zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Soweit es sich nicht um Oxidationen mit sorgfältig getrocknetem (mehrere U-Rohre mit  $P_2O_5$  und Molekularsieb), molekularem Sauerstoff handelt, wurden sämtliche Umsetzungen 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: MS 9 AEI Scientific Apparatus und Varian MAT 711 A. — Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. — Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. — IR-Spektren: Beckman IR 12. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A, Bruker WP 60 und WP 80 (int. Standard TMS). — <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell HFX-90 (Meßfrequenz 36.43 bzw. 84.67 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure bzw. int. Standard  $CFCl_3$ ). — Gaschromatographie:  $C_2F_6$  wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert. Gerät: Carlo Erba Fraktovalp 2400 T; Detektor WLD; 3-m-Edelstahlsäule (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh); Trägergas He (18 ml/min); Temperaturen: Säule  $60^{\circ}C$ , Einspritzblock  $100^{\circ}C$ , Detektor  $110^{\circ}C$ . Die Retentionszeit für  $C_2F_6$  betrug 8.25 min, die Halbwertsbreite 1.12 min.

### I. Allgemeine Darstellung der Acylphosphane $\text{RC(O)PR'R''}$ (1)

Eine Lösung von 100 mmol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  in 250 ml Diethylether wird bei  $-10^\circ\text{C}$  (**1a**) bzw.  $-60^\circ\text{C}$  (**1b**) mit der äquimolaren Menge Säurechlorid versetzt und 3–4 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  i. Hochvak. und reinigt **1a**, **b** durch fraktionierende Hochvakuumdestillation.

**1. Acetyl methylphenylphosphoran (1a):** Ausb. 13.0 g (78%). Sdp.  $46^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr. – IR (Film):  $1670\text{ cm}^{-1}$  sst ( $>\text{C=O}$ ). –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = -0.9$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.10$  (d,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3\text{COP}$ ), 1.49 (d,  $J = 2.5$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 166$  (33%,  $\text{M}^+$ ), 123 (34%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OP}$  (166.2) Ber. C 65.06 H 6.67 P 18.64 Gef. C 65.09 H 6.79 P 19.01

**2. Methylphenyl(trifluoracetyl)phosphoran (1b):** Ausb. 15.2 g (69%). Sdp.  $34^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1698 sst ( $>\text{C=O}$ ); 1277 st [ $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ], 1202 st – sst [ $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ];  $1162\text{ cm}^{-1}$  sst [ $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ]. –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 0.2$  (q,  $J = 15$  Hz;  $\text{PCOCF}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.65$  (d,  $J = 2.5$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 73.4$  (d,  $J = 15$  Hz;  $\text{CF}_3\text{COP}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 220$  (68%,  $\text{M}^+$ ), 123 (100%,  $\text{M} - \text{CF}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{OP}$  (220.1) Ber. C 49.11 H 3.66 F 25.89 P 14.07

Gef. C 49.54 H 3.59 F 25.62 P 13.99

### II. Darstellung der Acyldiorganylphosphinoxide $\text{RC(O)P(O)R'R''}$ (3)

Allgemeine Darstellung für **3a**, **b**, **d**, **e** durch Oxidation: Man löst 16 mmol **1a**, **b**, **d**, **e** in 50 ml Diethylether und leitet bei  $20^\circ\text{C}$  getrockneten Sauerstoff bis zur Entfärbung der Lösung ein. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bleibt **3a**, **b**, **d**, **e** in quantitativer Ausb. zurück.

Allgemeine Darstellung für **3c**–**e** aus  $(\text{RCO})_2\text{O}$  und  $\text{HP(O)R'R''}$  (**2c**, **d**): 16 mmol **2c**, **d** werden ohne Lösungsmittel unter starkem Rühren mit einer äquimolaren Menge  $(\text{RCO})_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) umgesetzt. Die unterschiedliche Reaktivität von **3c**–**e** erfordert die genaue Einhaltung spezieller Aufarbeitungsvorschriften.

**1. Acetyl methylphenylphosphinoxid (3a):** IR (Film): 1719 st ( $>\text{C=O}$ );  $1185\text{ cm}^{-1}$  sst ( $\text{P=O}$ ). –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 27.2$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.68$  (d,  $J = 8$  Hz;  $\text{CH}_3\text{COP}$ ); 2.04 (d,  $J = 14$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 182$  (75%,  $\text{M}^+$ ), 139 (8%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$  (182.2) Ber. C 59.34 H 6.09 P 17.00 Gef. C 59.52 H 6.30 P 16.83

**2. Methylphenyl(trifluoracetyl)phosphinoxid (3b):** IR (Film): 1775 st ( $>\text{C=O}$ );  $1350 - 1150\text{ cm}^{-1}$  sst [ $\nu(\text{CF}_3) + \nu(\text{P=O})$ ]. –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 31.7$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.55$  (d,  $J = 14$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 75.2$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 236$  (7%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$  (236.1) Ber. C 45.78 H 3.41 F 24.14 P 13.12

Gef. C 46.19 H 3.25 F 22.94 P 12.55

**3. Acetyl dimethylphosphinoxid (3c):** Reaktionstemp.  $20^\circ\text{C}$ . Nach 1 h wird  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  bei  $35^\circ\text{C}$  i. Hochvak. abgezogen und **3c** abdestilliert. Sdp.  $67 - 69^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr. Ausb. 1.1 g (57%). – IR (Nujol): 1722 sst (Lit.<sup>18</sup>) 1723 ( $>\text{C=O}$ );  $1155\text{ cm}^{-1}$  sst ( $\text{P=O}$ ). –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 56.4$  (s) (Lit.<sup>19</sup>) 57.6. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.84$  (s,  $\text{CH}_3\text{COP}$ ); 1.45 (d,  $J = 14.5$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ) [Lit.<sup>19</sup>] 1.80; 1.38 (14)].

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{P}$  (120.1) Ber. C 40.02 H 7.56 P 25.80 Gef. C 40.16 H 7.92 P 25.55

### 4. Acetyl diphenylphosphinoxid (3d)

a) Aus **1d** und  $\text{O}_2$ : IR (Film): 1720 st ( $>\text{C=O}$ );  $1185\text{ cm}^{-1}$  sst ( $\text{P=O}$ ). –  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 18.5$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.60$  (d,  $J = 4.5$  Hz;  $\text{CH}_3\text{COP}$ ). – MS (70 eV):

*m/e* = 244 (11%, M<sup>+</sup>), 226 (7%, M - O), 201 (100%, M - CH<sub>3</sub>CO), 185 (24%, PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>), 183 [67%, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 43 (49%, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>P (244.2) Ber. C 68.85 H 5.37 P 12.68

a) Gef. C 68.07 H 5.39 P 12.55

b) Gef. C 67.60 H 5.40 P 12.91

b) Aus **2d'** und (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O: Zu 3.2 g (16 mmol) **2d'** wird unter Kühlung (-10°C) die äquimolare Menge (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O getropft. Danach erwärmt man das Gemisch 15 min auf 40°C und zieht anschließend die entstandene Säure möglichst rasch i. Hochvak. ab. Ausb. quantitativ.

### 5. Diphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (**3e**)

a) Aus **1e** und O<sub>2</sub>: Schmp. 51-52°C (aus CCl<sub>4</sub>). - IR (fest/KBr): 1780 st (>C=O); 1260 sch, 1218 st, 1165 cm<sup>-1</sup> sst [ν(CF<sub>3</sub>) + ν(P=O)]. - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 30.4 (s). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 71.8 (s). - MS (70 eV): *m/e* = 298 (9%, M<sup>+</sup>), 282 (100%, M - O), 185 (22%, PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>), 97 (78%, CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (298.2) Ber. C 56.39 H 3.38 F 19.11 P 10.39

a) Gef. C 55.87 H 3.18 F 19.60 P 10.21

b) Gef. C 56.50 H 3.92 F 19.47 P 10.95

b) Aus **2d'** und (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O: Zu 3.2 g (16 mmol) **2d'** wird bei -196°C die äquimolare Menge [3.4 g (16 mmol)] (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O kondensiert. Man erwärmt das Gemisch auf -10°C und röhrt 1 h; anschließend wird die entstehende Säure bei 20°C i. Hochvak. abgezogen. **3e** entsteht analysenrein in quantitativer Ausb.

6. Formyldiphenylphosphanoxid (**3f**): 3.5 g (16 mmol) ClPPh<sub>2</sub> werden ohne Lösungsmittel unter starkem Rühren mit überschüssiger Ameisensäure [9.2 g (200 mmol)] 24 h auf 35°C erwärmt. HCl und restliche Ameisensäure zieht man i. Hochvak. ab. Analysenreines **3f** bildet sich in quantitativer Ausb. - IR (Film): 1719 sst (>C=O); 1165 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 23.3 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (d, *J* = 496 Hz; HC(O)P). - MS (70 eV): *m/e* = 201 (100%, M - HCO), 185 (9%, PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>P (230.2) Ber. C 67.83 H 4.05 P 13.46

Gef. C 67.33 H 4.25 P 13.61 Molmasse 231 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

## III. Reaktionen von **3a-f**

1. Dimerisierung von **3d, e** zu **4d, e**: 6.9 mmol **3d, e** werden 96 h in 100 ml Diethylether bei -10°C (**3d**) bzw. 20°C (**3e**) gerührt. Ausgefallenes **4d, e** wird abfiltriert und umkristallisiert.

a) **3-Diphenylphosphinyl-3-hydroxy-2-butanon-diphenylphosphinat (4d)**: Ausb. 1.5 g (89%). Schmp. 139°C (aus Ethylacetat). - IR (fest/KBr): 1802 sst (>C=O); 1218 m-st, 1199 sst, 1170 st, 1164 st (P=O); 1043 cm<sup>-1</sup> st [ν<sub>as</sub>(POC)]. - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 39.6 (d, *J* = 6 Hz; PCOP); 26.5 (d, *J* = 6 Hz; POCP). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.37 (m, CH<sub>3</sub>CO); 1.08 (m, CH<sub>3</sub>C). - MS (70 eV): *m/e* = 271 [4%, M - OP(O)Ph<sub>2</sub>]; 244 [28%, CH<sub>3</sub>COP(O)Ph<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 217 [17%, OP(O)Ph<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 201 (100%, OPPh<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (488.4) Ber. C 68.85 H 5.37 P 12.68

Gef. C 68.67 H 5.33 P 12.58 Molmasse 493 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

b) **3-Diphenylphosphinyl-1,1,4,4,4-hexafluor-3-hydroxy-2-butanon-diphenylphosphinat (4e)**: Ausb. 1.7 g (85%). Schmp. 129°C (aus CCl<sub>4</sub>). - IR (fest/KBr): 1752 st (>C=O); 1240 sch, 1235 sst, 1221 sst [ν(CF<sub>3</sub>) + ν(P=O)]; 1044 cm<sup>-1</sup> st [ν<sub>as</sub>(POC)]. - <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 39.4 (d, *J* = 16.5 Hz; PCOP); 31.6 (d, *J* = 16.5 Hz; POCP). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 70.7 (m,

$\text{CF}_3\text{CO}$ ; 59.3 (m,  $\text{CF}_3\text{C}$ ). — MS (70 eV):  $m/e = 596$  (4%,  $\text{M}^+$ ); 395 (43%,  $\text{M} - \text{OPPh}_2$ ); 217 (100%,  $\text{OP(O)Ph}_2^+$ ); 201 (100%,  $\text{OPPh}_2^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2$  (596.4) Ber. C 56.39 H 3.38 F 19.11 P 10.38  
Gef. C 56.43 H 3.89 F 19.86 P 10.20

**2. Decarbonylierung von 3e mit  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ :** Zu einer Lösung von 6.0 g (6.4 mmol)  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  in 50 ml Xylol tropft man bei 120 °C unter Rühren eine Lösung von 1.8 g (6.4 mmol) 3e in 10 ml Xylol. Nach 3–4 h fällt beim Abkühlen der Lösung auf 20 °C ein hellgelbes Gemisch von  $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{]}_2$  aus. Das farblose *Tetraphenylidiphosphandioxid* wird mit Toluol extrahiert. Schmp. 166–167 °C (aus Toluol) (Lit.<sup>38)</sup> 167 °C). —  $^{31}\text{P}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (Cyclohexan):  $\delta = 25.9$  (s) (Lit.<sup>39)</sup> 26.0).

Perfluorethan wird gaschromatographisch (Headspace-Untersuchungen) durch Vergleich mit authent. Material identifiziert.

**3. Thermolyse von 3a–f:** Man erhitzt 16 mmol 3 unter kräftigem Rühren und treibt die gasförmigen Thermolyseprodukte mit einem schwachen  $\text{N}_2$ -Strom durch einen Kühler ( $-10$  °C) in eine etherische Lösung von Anilin. Im Fall von 3a, c, d entsteht Acetanilid [Ausb. 150–240 mg (7–11%), Schmp. 113 °C (aus Benzol) (Lit.<sup>40)</sup> 112 °C)]. Bei 3b, e, f lässt sich CO qualitativ mit Teströhrchen (Dräger-Röhrchen Kohlenmonoxid 10/b) nachweisen. Aus den Thermolyserückständen werden 2a'–e' bzw. deren Disproportionierungsprodukte isoliert.

**3a:** Reaktionstemp. 190 °C. 2a' disproportioniert in  $\text{HP}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  [Ausb. 300 mg (34%);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = -70.8$  (dd,  $J = 210$  Hz; PH;  $J = 4$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ) [Lit.<sup>41)</sup> –72.3 (222)] und  $\text{CH}_3\text{PhPO}_2\text{H}$  [430 mg (35%); Schmp. 134 °C (aus Aceton) (Lit.<sup>41)</sup> 133–134 °C)].

**3b:** Reaktionstemp. 110 °C. 2b' wird destillativ aus dem Rückstand isoliert. Ausb. 1.9 g (71%). Sdp. 64 °C/ $10^{-2}$  Torr. —  $^{31}\text{P}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 53.1$  (d,  $J = 1007$  Hz; PF) [Lit.<sup>42)</sup> 55.2 (997)]. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66.4$  (dq,  $J = 1006$  Hz; PF;  $J = 8$  Hz;  $\text{FPCH}_3$ ) [Lit.<sup>42)</sup> 66.5 (997)].

**3d:** Reaktionstemp. 180 °C. 2d' disproportioniert in  $\text{HPPH}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ , welche destillativ voneinander getrennt und jeweils durch Vergleich mit authent. Material identifiziert werden.  $\text{HPPH}_2$ : Ausb. 410 mg (28%); Sdp. 85 °C/ $10^{-2}$  Torr (Lit.<sup>43)</sup> 110 °C/0.3 Torr).  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ : Ausb. 610 mg (35%); Schmp. 190 °C (aus Aceton) (Lit.<sup>44)</sup> 190 °C).

**3e:** Reaktionstemp. 170 °C. 2e' wird aus dem Rückstand abdestilliert. Ausb. 2.8 g (81%). Sdp. 103 °C/ $10^{-2}$  Torr. —  $^{31}\text{P}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 40.9$  (d,  $J = 1013$  Hz; PF) [Lit.<sup>45)</sup> 40.0 (1020)]. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 73.6$  (d,  $J = 1015$  Hz; FP).

**3f:** Reaktionstemp. 85–95 °C. 2d' disproportioniert in  $\text{HPPH}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ . Ausb.  $\text{HPPH}_2$  240 mg (16%);  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$  550 mg (32%).

**4. 1,1-Bis(dimethylphosphinyl)ethanol (5c):** Bei der Thermolyse von 3c reagiert intermediär entstehendes 2c' mit noch vorhandenem 3c bei 150 °C zu 5c. Ausb. 1.28 g (81%). Schmp. 144 °C (aus  $\text{CCl}_4$ ). — IR (fest/KBr): 1177 sst, 1158 sst ( $\text{P=O}$ ); 3120  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{OH}$ ). —  $^{31}\text{P}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 52.2$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.67$  (m, COH); 1.72 (m,  $\text{CH}_3\text{CP} + \text{CH}_3\text{P}$ ). — MS (30 eV):  $m/e = 198$  (3%,  $\text{M}^+$ ); 155 (100%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{P}_2$  (198.1) Ber. C 36.36 H 8.14 P 31.26 Gef. C 36.31 H 8.13 P 31.40

#### IV. Verhalten von 3a, b, d–f gegenüber Wasser

**Allgemeine Darstellung für 5a, b, d–f:** Zu einer Lösung von 16 mmol 3a, b, d–f in 50 ml Diethylether tropft man bei  $-5$  °C unter kräftigem Rühren 8 mmol Wasser in 150 ml Diethylether. Nach 3–7 min fallen 5a, b, d, e kristallin an, werden rasch abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. 5f ist so reaktiv, daß es schon bei  $-5$  °C sofort zu 6f isomerisiert.

1. *1,I-Bis(methylphenylphosphinyl)ethanol (5a)*: Ausb. 1.7 g (66%). Schmp. 102 °C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr): 3060 st (OH); 1195 sst, 1170 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>31</sup>P-<sup>{1}H</sup>-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 29.8 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.31 (m, COH); 1.58 (m, CH<sub>3</sub>CP + CH<sub>3</sub>P). – MS (70 eV): *m/e* = 291 (31%, M – 2 CH<sub>3</sub> – H); 183 (40%, M – OPCH<sub>3</sub>Ph); 139 (56%, OPCH<sub>3</sub>Ph<sup>+</sup>); 123 (51%, PCH<sub>3</sub>Ph<sup>+</sup>); 77 (100%, Ph<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (322.3) Ber. C 59.63 H 6.25 P 19.22

Gef. C 59.33 H 6.10 P 18.92 Molmasse 335 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

2. *2,2,2-Trifluor-1,1-bis(methylphenylphosphinyl)ethanol (5b)*: Ausb. 2.2 g (73%). Schmp. 137 °C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr): 2990 sst (OH); 1235 st [v<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>)]; 1205 sst, 1192 sst [v(CF<sub>3</sub>) + v(P=O)]; 1170 cm<sup>-1</sup> st [v(CF<sub>3</sub>)]. – <sup>31</sup>P-<sup>{1}H</sup>-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 39.1 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (m, COH); 1.64 (d, *J* = 11 Hz; CH<sub>3</sub>P). – MS (70 eV): *m/e* = 376 (6%, M<sup>+</sup>); 375 (19%, M – H); 361 (55%, M – CH<sub>3</sub>); 139 (100%, OPCH<sub>3</sub>Ph<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (376.2) Ber. C 51.08 H 4.55 F 15.15 P 16.46

Gef. C 51.28 H 4.48 F 15.49 P 16.08

3. *1,I-Bis(diphenylphosphinyl)ethanol (5d)*: Ausb. 3.0 g (85%). Schmp. 159 °C (aus Ethanol). – IR (fest/KBr): 3120 st (OH); 1190 sst, 1179 cm<sup>-1</sup> sst (P=O). – <sup>31</sup>P-<sup>{1}H</sup>-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 32.9 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.71 (m, COH); 1.48 (t, *J* = 15 Hz; CH<sub>3</sub>CP<sub>2</sub>). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 447 (6%, M + H); 446 (14%, M<sup>+</sup>); 402 (4%, M – CH<sub>3</sub>COH); 202 (100%, Ph<sub>2</sub>PO + H).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (446.4) Ber. C 69.95 H 5.42 O 10.75 P 13.88

Gef. C 69.84 H 5.36 O 11.89 P 13.53

4. *1,I-Bis(diphenylphosphinyl)-2,2,2-trifluoroethanol (5e)*: Ausb. 3.3 g (82%). Schmp. 159–161 °C. – IR (fest/KBr): 3070 m, 3041 m (OH); 1230 st [v<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>)]; 1197 sst, 1188 sst [v(CF<sub>3</sub>) + v(P=O)]; 1165 cm<sup>-1</sup> st (CF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-<sup>{1}H</sup>-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 26.3 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 500 (21%, M<sup>+</sup>); 201 (100%, Ph<sub>2</sub>PO<sup>+</sup>); 185 (12%, Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 77 (58%, Ph<sup>+</sup>).

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (500.4) Ber. C 62.41 H 4.23 F 11.39 P 12.38

Gef. C 62.51 H 4.36 F 11.05 P 12.71

5. *2,2,2-Trifluor-1-(methylphenylphosphinyl)ethyl-methylphenylphosphinat (6b)*: 1.0 g (2.7 mmol) **5b** werden 3 h in 20 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird **6b** aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Ausb. 680 mg (68%). Schmp. 121 °C. – IR (fest/KBr): 1330 st [δ(\*CH)]; 1275 m – st, 1249 st, 1185 sst, 1130 sst {v(CF<sub>3</sub>) + v(P=O) + v<sub>1</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]}; 1062 cm<sup>-1</sup> sst [v<sub>as</sub>(P=O – \*C)]. – <sup>31</sup>P-<sup>{1}H</sup>-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 49.9 (d, *J* = 10 Hz; POCP); 33.9 (m, PCOP). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 62.7 (m). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 377 (40%, M + H); 376 (45%, M<sup>+</sup>); 375 (40%, M – H); 222 (100%, M + H – OP(O)(CH<sub>3</sub>)Ph).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (376.2) Ber. C 51.08 H 4.55 F 15.15 P 16.46

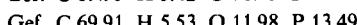
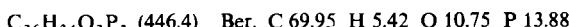
Gef. C 51.52 H 5.08 F 16.27 P 16.02

6. *I-(Dimethylphosphinyl)ethyl-dimethylphosphinat (6c)*: Man erhitzt 1.0 g (5 mmol) **5c** ohne Lösungsmittel 1 h auf 180 °C. Aus der auf 20 °C gekühlten Schmelze kristallisiert innerhalb 4–6 h **6c**, welches mit Ethylacetat mehrmals digeriert, dann abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 710 mg (71%). Schmp. 65–66 °C. – IR (fest/KBr): 2940 s (\*CH); 1218 sst, 1185 sst (P=O); 1068 cm<sup>-1</sup> m – st (P=O – \*C). – <sup>31</sup>P-<sup>{1}H</sup>-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 55.1 (d, *J* = 18 Hz; POCP); 44.9 (d, *J* = 18 Hz; PCOP). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.78 (m, \*CH). – MS (70 eV): *m/e* = 198 (5%, M<sup>+</sup>); 197 (3%, M – H); 121 [100%, M – OP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (198.1) Ber. C 36.36 H 8.14 P 31.26 Gef. C 36.79 H 8.41 P 30.98

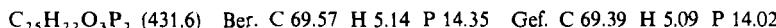
7. *I-(Diphenylphosphinyl)ethyl-diphenylphosphinat (6d)*: Man erhitzt 2.0 g (4.5 mmol) **5d** ohne Lösungsmittel 1 h auf 180 °C und destilliert anschließend **6d** i. Hochvak. bei 350 °C im Metallbad.

Ausb. 1.3 g (65%). Sdp. 290–300 °C/10<sup>-2</sup> Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2860 s (\*CH); 1235 sst, 1210 sst (P=O); 1052 cm<sup>-1</sup> st (P—O—\*C). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 33.9 (d, J = 25 Hz; PCOP); 31.2 (d, J = 25 Hz; PCOP). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.55 (dd, J = 14 Hz; CH<sub>3</sub>CP; J = 7 Hz; CH<sub>2</sub>CH); 5.50 (m, \*CH). – MS (70 eV): m/e = 446 (24%, M<sup>+</sup>); 445 (12%, M – H); 245 (100%, M – OPPh<sub>2</sub>).



8. *1-Diphenylphosphinyl-2,2,2-trifluoroethyl-diphenylphosphinat* (**6e**): 1.0 g (2 mmol) **5e** werden in 50 ml CCl<sub>4</sub> bei 50 °C gelöst. Beim Abkühlen auf 20 °C fällt **6e** aus, welches abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 920 mg (92%). Schmp. 169 °C (aus CCl<sub>4</sub>) (Lit.<sup>31)</sup> 169–170 °C). – IR, <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR siehe Lit.<sup>31)</sup>. – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 38.2 (d, J = 11.5 Hz; PCOP); 24.8 (dq, J = 11.5 Hz; PCOP; J = 3 Hz; PCCF<sub>3</sub>).

9. *(Diphenylphosphinyl)methyl-diphenylphosphinat* (**6f**): Ausb. 1.9 g (66%). Schmp. 114 °C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (fest/KBr): 1236 sst, 1206 sst (P=O); 1130 sst {ν<sub>1</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]}; 1041 cm<sup>-1</sup> sst (POC). – <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 27.9 (d, J = 28 Hz; POCP); 35.6 (d, J = 28 Hz; PCOP). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.6 (m, PCH<sub>2</sub>OP). – MS (70 eV): m/e = 431 (14%, M<sup>+</sup>); 354 (100%, M – Ph); 201 (82%, Ph<sub>2</sub>PO<sup>+</sup>).



## Literatur

- <sup>1)</sup> G. Schrader, Angew. Chem. **62**, 471 (1950).
- <sup>2)</sup> G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- <sup>3)</sup> H. Kämmerer und L. Carius, Liebigs Ann. Chem. **131**, 153 (1864).
- <sup>4)</sup> F. Lynen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 367 (1940).
- <sup>5)</sup> M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Bull. Acad. Sci. URSS, Classe Sci. Chim. **1945**, 364; **1945**, 597 [Chem. Abstr. **40**, 4688 (1946); **41**, 88 d (1947)]; M. I. Kabachnik, P. A. Rossiiskaya und E. S. Shepeleva, ebenda **1947**, 163 [Chem. Abstr. **42**, 4132 i (1948)].
- <sup>6)</sup> A. N. Pudovik und T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **190**, 1121 (1970) [Chem. Abstr. **72**, 132877 n (1970)].
- <sup>7)</sup> E. A. Ishmaeva, M. G. Zimin, R. M. Galeeva und A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1971**, 538 [Chem. Abstr. **75**, 76925 z (1971)].
- <sup>8)</sup> D. J. H. Smith und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 963.
- <sup>9)</sup> P. Sartori, R. H. Hochleitner und G. Hägele, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 76 (1976).
- <sup>10)</sup> S. Musterowicz und W. T. Waszkuc, Phosphorus Sulfur **3**, 345 (1977).
- <sup>11)</sup> E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- <sup>12)</sup> R. Appel und G. Geiseler, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- <sup>13)</sup> R. G. Kostyankovsky, Y. I. Elnatanov und L. M. Zagurskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1975**, 901 [Chem. Abstr. **83**, 97468 h (1975)].
- <sup>14)</sup> K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- <sup>15)</sup> E. Lindner und A. Thasitis, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 35 (1974).
- <sup>16)</sup> E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).
- <sup>17)</sup> J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1898.
- <sup>18)</sup> R. G. Kostyankovsky, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Tetrahedron **24**, 2995 (1967).
- <sup>19)</sup> B. N. Laskorin, V. V. Yakshin und L. I. Sokalskaya, Zh. Obshch. Khim. **42**, 1261 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 126780 n (1972)].
- <sup>20)</sup> E. Lindner, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>21)</sup> H. K. Wührmann, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1978.
- <sup>22)</sup> M. P. Savage und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1966**, 1842.
- <sup>23)</sup> R. S. Davidson, P. A. Sheldon und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1968**, 1700.
- <sup>24)</sup> J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1340, 2416.
- <sup>25)</sup> E. Lindner und A. Thasitis, Chem. Ber. **107**, 2418 (1974).

- <sup>26)</sup> J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.  
<sup>27)</sup> D. C. England und C. G. Krespan, J. Org. Chem. 33, 816 (1968).  
<sup>28)</sup> R. Schmutzler, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 335 (1963).  
<sup>29)</sup> J.-P. Albrand, D. Gagnaire und J.-B. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 479.  
<sup>30)</sup> E. Lindner, H.-D. Ebert und H. Lesiecki, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).  
<sup>31)</sup> E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).  
<sup>32)</sup> S. Hoehne, H. Lesiecki, H.-D. Ebert, E. Lindner und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil B 32, 707 (1977).  
<sup>33)</sup> A. E. Arbusov und K. V. Nikonorov, Zh. Obshch. Khim. 18, 2008 (1948) [Chem. Abstr. 43, 3801 i (1949)].  
<sup>34)</sup> P. Sartori und M. Thomzik, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 157 (1972).  
<sup>35)</sup> P. Sartori und R. H. Hochleitner, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 164 (1974).  
<sup>36)</sup> D. J. H. Smith und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 963.  
<sup>37)</sup> J. A. Miller und D. Stewart, Tetrahedron Lett. 1977, 1065.  
<sup>38)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).  
<sup>39)</sup> J. E. Lancaster, Top. Phosphorus Chem. 5, 283 (1967).  
<sup>40)</sup> N. T. M. Wilsmore, J. Chem. Soc. 91, 1938 (1907).  
<sup>41)</sup> L. Maier, Chem. Ber. 94, 3051 (1961).  
<sup>42)</sup> G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B 25, 1199 (1970).  
<sup>43)</sup> American Cyanid Co. (Erf. M. M. Rauhut und A. M. Semsel), US-Pat. 3060241 (23. Okt. 1962) [Chem. Abstr. 58, 6862 c (1963)].  
<sup>44)</sup> A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 627 (1877).  
<sup>45)</sup> R. Schmutzler, J. Chem. Soc. 1964, 4551.

[165/78]