

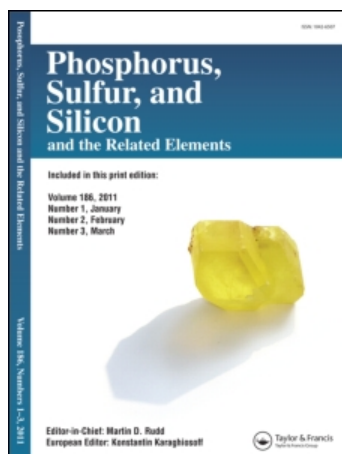
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

TERTIÄRE PHOSPHINOXIDE AUS DIPHENYLCHLORPHOSPHIN UND CARBONSÄUREN

Peter Sartori^a; Gerhard Mosler^a

^a Aus dem Fachbereich 6, Fachgebiet Anorganische Chemie, der Gesamthochschule Duisburg,

To cite this Article Sartori, Peter and Mosler, Gerhard(1980) 'TERTIÄRE PHOSPHINOXIDE AUS DIPHENYLCHLORPHOSPHIN UND CARBONSÄUREN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 1, 115 – 119

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078172

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078172>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

TERTIÄRE PHOSPHINOXIDE AUS DIPHENYLCHLORPHOSPHIN UND CARBONSÄUREN

PETER SARTORI und GERHARD MOSLER

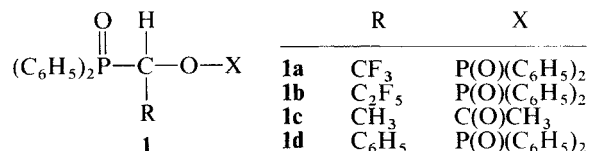
Aus dem Fachbereich 6, Fachgebiet Anorganische Chemie, der Gesamthochschule Duisburg

(Received June 25, 1979)

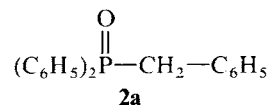
Ausgehend von Diphenylchlorphosphin und Mono- bzw. Dicarbonsäuren gelingt die Darstellung von Diphenylalkylphosphinoxiden $(C_6H_5)_2P(O)CH_2R$ in guten Ausbeuten in einem einfachen Syntheseverfahren.

Starting from Diphenylchlorophosphine and mono or dicarboxylic acids, the preparation of diphenylalkylphosphine oxides, in good yields in a simple synthetic procedure is described.

Bereits früher wurde die Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Trifluoressigsäure beschrieben, die in hoher Ausbeute Diphenylphosphinsäure - 1 - diphenylphosphinyl - 2.2.2 - trifluor-ethylester **1a** lieferte, bei Einsatz von Pentafluorpropionsäure entstand in analoger Reaktion Diphenylphosphinsäure - 1 - diphenylphosphinyl - 2.2.3.3.3-pentafluor-propylester **1b**.¹ Dagegen führte die Reaktion von Diphenylchlorphosphin mit Essigsäure zur Bildung von Essigsäure-1-diphenylphosphinyl-ethylester **1c**.²



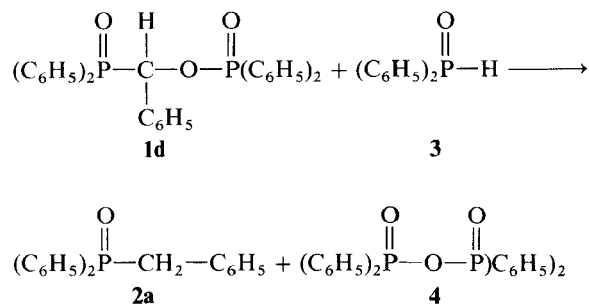
Bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Benzoesäure im molaren Verhältnis 1:1 fanden wir im Produkt-gemisch neben Diphenylphosphinsäure - 1 - diphenylphosphinylbenzylester **1d** auch Benzoldiphenyl-phosphinoxid **2a**:



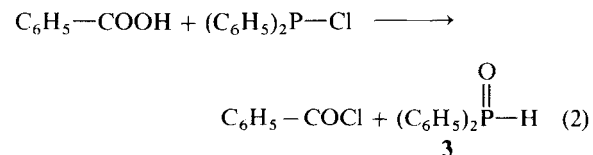
Das Auftreten des tertiären Phosphinoxids **2a** veranlaßte uns, den Reaktionsweg im Hinblick auf eine neue Darstellungsmethode für tertiäre Phosphinoxide—ausgehend von Carbonsäuren und Diphenylchlorphosphin—zu überprüfen.

Nach unseren Untersuchungen entstand Benzoldiphenylphosphinoxid **2a** eindeutig aus Diphenyl-

phosphinsäure - 1 - diphenylphosphinyl - benzylester **1d** durch Reaktion mit Diphenylphosphin-oxid **3**:



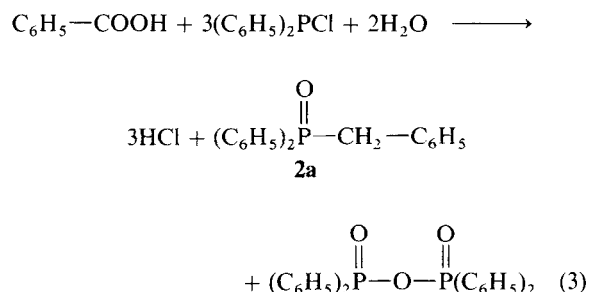
Die durch Gleichung (1) beschriebene Reaktion steht im Widerspruch zu Angaben von Davidson, Sheldon und Tripett,³ konnte jedoch durch eigene Experimente gesichert werden. Das Auftreten von Diphenylphosphinoxid **3** im Reaktionsgemisch wurde durch die Primärreaktion (2).



verursacht.

Wir optimierten die Umsetzung zwischen Diphenylchlorphosphin und Benzoesäure im Hinblick auf die Darstellung von Benzoldiphenylphosphinoxid **2a** durch Zugabe definierter Mengen

Wasser zum Reaktionsgemisch. Die Gesamtreaktion



liefert Benzyl-diphenyl-phosphinoxid **2a** in einer Ausbeute von 88%, bezogen auf eingesetzte Benzoesäure.

Durch Umsetzung weiterer Carbonsäuren fanden wir, daß die Reaktion von Benzoesäure mit Diphenylchlorphosphin und Wasser zu einem tertiären Phosphinoxid keinen Sonderfall darstellt. Die Reaktion ist vielmehr ein neues Verfahren zur Herstellung von Phosphinoxiden des Typs $\text{R—CH}_2\text{—P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$ mit Monocarbonsäuren RCO_2H als Ausgangsmaterial. Bisphosphinoxide der Struktur $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)—CH}_2\text{—R'—CH}_2\text{—P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$ entstehen bei Einsatz von Dicarbonsäuren R'COOH_2 .

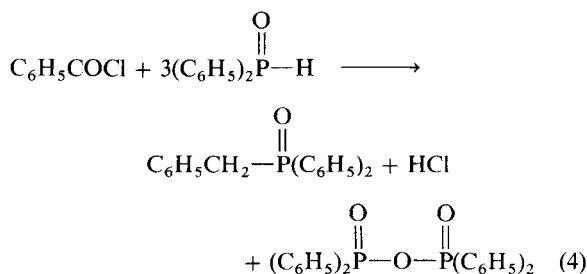
So wurden die in der Literatur bisher nicht beschriebenen tertiären Phosphinoxide 2.3.4.5.6-Pentafluor-benzyl-diphenyl-phosphinoxid **2b** in 88%iger, 2.2.2-Trifluorethyl-diphenyl-phosphinoxid **2c** in 70%iger und 4-Chlor-benzyl-diphenyl-phosphinoxid **2d** in 69%iger Ausbeute synthetisiert. Weiterhin stellt unsere Methode eine vorteilhafte Alternative zu den bisher in der Literatur beschriebenen Synthesewegen für *o*-Xylylen-bis-diphenylphosphinoxid **2e**, *p*-Xylylen-bis-diphenylphosphinoxid **2f** und 2-Phenyl-ethyl-diphenylphosphinoxid **2g** dar, da nach unserem Verfahren einfach zugängliche Ausgangsverbindungen benutzt und relativ hohe Ausbeuten erzielt werden.

ZUM MECHANISMUS

In der Literatur¹ wurde bei der Beschreibung der Reaktion zwischen Diphenylchlorphosphin und Perfluoralkylcarbonsäuren die primäre Umsetzung zu Carbonsäurechlorid und Diphenylphosphinoxid postuliert.

Wir setzten Benzoesäurechlorid mit Diphenylphosphinoxid im molaren Verhältnis 1:3 um und

erhielten Benzyl-diphenyl-phosphinoxid:



Die Reduktion des Zwischenproduktes Diphenylphosphinsäure - 1 - diphenylphosphinylbenzylester **1d** durch Reaktion mit Diphenylphosphinoxid **3** unter Bildung von Benzyl-diphenylphosphinoxid **2a** nach (1) bewiesen wir, indem wir ein Gemisch der Komponenten im NMR-Röhrchen 100 Stunden bei 180°C behandelten. Nach Verdünnen des erkalteten viskosen Reaktionsgemisches mit CDCl_3 war das Signal des aliphatischen Protons der P—CH—O—P— Gruppe von **1d** (doubletliertes Dublett) verschwunden, und es wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Dublett der Methylengruppe in Benzyl-diphenylphosphinoxid **2a** gefunden.

EXPERIMENTELLES

Die Aufnahmen der Kernresonanzspektren wurden mit dem Spektrometer R 12 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Zur Messung der Massenspektren diente ein Gerät der Firma Varian, Typ Varian MAT 311 A. Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerätetyp 577 der Firma Perkin Elmer gemessen.

Umsetzung von Benzoesäure mit Diphenylchlorphosphin im molaren Verhältnis 1:1:

In einer Apparatur, bestehend aus 50 ml-Kolben mit Tropftrichter, Gaszuleitung und Rückflußkühler mit Gasableitung, wurden 2,44 g (20 mmol) getrocknete Benzoesäure vorgelegt und unter Stickstoffspülung und Rühren bei Raumtemperatur 4,41 g (20 mmol) Diphenylchlorphosphin zugetropft. Anschließend wurde innerhalb von 60 min auf 75°C erwärmt, und der Ansatz 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Das abgekühlte Gemisch wurde mit verdünnter wäßriger Natriumcarbonatlösung behandelt, der sodaunslösliche Rückstand gewaschen, getrocknet und fraktioniert sublimiert.

1 Produkt: Benzyl-diphenyl-phosphinoxid **2a**

Ausbeute 0,95 g

Schmp. 191°C (Lit.⁴ 192–193°C)

Die Identität dieses Produktes mit Benzyl-diphenylphosphinoxid konnte durch Vergleich seiner infrarot kernresonanz- und massenspektroskopischen Daten mit denen von Benzyl-diphenylphosphinoxid, dargestellt nach einer Literaturvorschrift⁴ (Umsetzung von Benzylmagnesiumbromid mit Diphenylphosphinsäurechlorid), bewiesen werden.

TABELLE I

Angaben zur Darstellung der Phosphinoxide **2a–2g**

Dargestellte Phosphinoxide	Ausbeuten in Literaturvorschriften	Literatur	Ausbeuten nach eigenem Verfahren %	Molares Verhältnis —COOH:(C ₆ H ₅) ₂ PCl:H ₂ O
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)—CH ₂ —C ₆ H ₅	2a 86 %	4	87.7	1:3:2
<i>o</i> -[(C ₆ H ₅) ₂ P(O)CH ₂]C ₆ H ₄	2e 67 % (Rohprodukt)	5	73.0	1:5:3
<i>p</i> -[(C ₆ H ₅) ₂ P(O)CH ₂]C ₆ H ₄	2f 35 %	6	84.9	1:5:3
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)—CH ₂ —CH ₂ —C ₆ H ₅	2g 83.7 % (Rohprodukt)	7	78.5	1:5:3
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)—CH ₂ —C ₆ F ₅ ^a	2b		88.0	1:3:2
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)—CH ₂ —CF ₃ ^a	2c		70.4	1:3:2
4—Cl—C ₆ H ₄ —CH ₂ —P(O) ^a (C ₆ H ₅) ₂	2d		68.9	1:5:3

^a Neu.**2 Produkt: Diphenylphosphinsäure - 1 - diphenylphosphinyl - benzylester 1d**

Ausbeute: 0,82 g

Schmp. 187°C (Lit.³ 190–191°C, Lit.⁸ 187–189°C)C₃₁H₂₆O₃P₂ (508,49)

Ber. C 73,22 H 5,15 P 12,18 %

Gef. C 73,25 H 5,15 P 11,99 %

IR (cm⁻¹): 3070 (w); 3055 (w); 3020 (w); 2930 (w); 1590 (w); 1490 (w, Sch); 1485 (w); 1455 (w); 1440 (s); 1438 (s, Sch); 1310 (w); 1220 (s); 1205 (s); 1185 (m, Sch); 1160 (w); 1130 (s); 1120 (s, Sch); 1115 (s); 1070 (w); 1030 (m); 1010 (s); 990 (s); 930 (w); 840 (s); 760 (m, Sch); 752 (m, Sch); 750 (m); 725 (s); 720 (s); 695 (s); 560 (s); 545 (s); 540 (s); 500 (s).

Massenspektrum: 508 (rel. Intensität bez. C₆H₅⁺ 3,3 %); 404 (1.0); 403 (6.3); 325 (3.1); 307 (1.9); 292 (6.3); 281 (12.5); 262 (3.1); 218 (9.4); 217 (15.6); 202 (18.8); 201 (71.9); 199 (12.5); 183 (15.6); 154 (6.3); 153 (9.4); 152 (15.6); 128 (6.3); 125 (9.4); 124 (18.8); 122 (12.5); 105 (25.0); 91 (15.6); 85 (18.8); 83 (31.3); 77 (100.0); 59 (50.0); 51 (75.0); 47 (50.0).

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 6.45 (dubl. Dubl., ²J(³¹P—¹H) = 10 Hz, ³J(³¹P—¹H) = 2 Hz; δ = 8.2–7.1 ppm (m, 15 H_{arom}).

Integration: H_{arom}: H_{aliph.} theoretisch 25:1H_{arom}: H_{aliph.} gefunden 25.2:1**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphinoxide 2**

Die Carbonsäure und Wasser werden bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit Diphenylchlorphosphin versetzt. (Zur Erzielung optimaler Ausbeuten werden die Komponenten in den in der Tabelle angeführten molaren Verhältnissen—COOH:(C₆H₅)₂PCl:H₂O—eingesetzt.) Nach Erwärmen auf 80°C—innerhalb eines Zeitraumes von 3 h—und Abklingen der Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch auf 180°C gebracht und 80–100 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erkalten erfolgt die Aufarbeitung durch Rühren mit kalt gesättigter wäßriger Natriumcarbonatlösung, Abfiltrieren des unlöslichen Rohproduktes und Trocknung im Hochvakuum. Die Reinigung der Rphprodukte erfolgt durch Umkristallisieren—**2a** aus Ethanol, **2b** aus Toluol—bzw. Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur—**2e** mit Ethanol, **2f** mit Methanol, **2g** mit Petrolether, **2d** mit Aceton—bzw. Sublimation von **2c** bei 10⁻² Torr und 140°C Badtemperatur.

PRÄPARATIV DARGESTELLTE PHOSPHINOXIDE**Benzyl-diphenyl-phosphinoxid 2a**

Ausbeute 88 % bezogen auf eingesetzte Benzoesäure

Schmp. 191°C (Lit.⁴ 192–193°C)C₁₉H₁₇OP (292,32)

Ber. C 78,07 H 5,86 P 10,60 %

Gef. C 77,88 H 6,08 P 10,62 %

IR (cm⁻¹): 3080 (w); 3060 (m); 3050 (m, Sch); 3020 (w); 3000 (w); 2980 (w); 2940 (m); 2890 (w); 1600 (m); 1590 (w); 1492 (s); 1485 (m); 1452 (m); 1435 (s, Sch); 1432 (s); 1405 (w); 1395 (w); 1382 (w); 1335 (w); 1310 (w); 1240 (m); 1200 (s); 1190 (s); 1180 (s); 1155 (m); 1150 (m); 1135 (s); 1118 (s); 1105 (s); 1100 (s, Sch); 1070 (m); 1063 (m); 1030 (m); 995 (m); 988 (w); 970 (w); 960 (w); 930 (w); 925 (w); 908 (m); 855 (m); 850 (m); 820 (m); 775 (s); 752 (s); 742 (s); 725 (s, Sch); 720 (s); 695 (s); 590 (s); 550 (w); 525 (s); 510 (s); 475 (m); 450 (w); 415 (w).

Massenspektrum: 293 (rel. Intensität bez. (C₆H₅)₂PO⁺ 7.7 %); 292 (33.2); 291 (35.9); 202 (22.7); 201 (100.0); 199 (1.8); 183 (5.9); 167 (4.5); 165 (4.5); 154 (5.0); 153 (4.5); 152 (5.0); 95 (3.6); 91 (14.5); 78 (3.6); 77 (34.1); 65 (8.2); 51 (11.8); 47 (7.3).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.65 (d, ²J(³¹P—¹H) = 13.9 Hz); δ = 7.1 – 7.9 (m)

Integration H_{arom}: H_{aliph.} theoretisch 15:2H_{arom}: H_{aliph.} gefunden 15:2***o*-Xylylen-bis-diphenylphosphinoxid 2e**

Ausbeute 73 % bezogen auf eingesetzte Phthalsäure

Schmp. 288°C (Lit.⁵ 283°C)C₃₂H₂₈O₂P₂ (506,52)

Ber. C 75,88 H 5,57 P 12,23 %

Gef. C 75,79 H 5,60 P 12,22 %

IR (cm⁻¹): 3090 (w, Sch); 3070 (w, Sch); 3050 (m); 3020 (w); 2950 (w); 2910 (w); 1600 (w); 1590 (w); 1495/1485 (w, breit); 1438 (s); 1413 (w); 1340/1310 (w, breit); 1240 (w); 1225 (w);

1190 (s); 1182 (s); 1158 (m, Sch); 1155 (s); 1125 (m, Sch); 1118 (m); 1105 (m); 1070 (w); 1025 (w); 995 (w); 870 (m); 840 (w); 825 (m); 780 (m); 770 (s); 752 (s); 740 (m); 730 (s); 720/715 (s, breit); 700/690 (s, breit); 605 (m); 588 (m); 548 (s); 518 (s); 512 (s); 495 (m, Sch); 473 (w); 410 (w).

Massenspektrum: 507 (rel. Intensität bez. $(C_6H_5)_2PO^+$ 34.6%); 506 (83.1); 505 (17.7); 382 (21.5); 321 (36.9); 306 (16.5); 305 (31.9); 291 (15.4); 288 (15.8); 203 (19.6); 202 (16.5); 201 (100.0); 185 (26.9); 183 (28.5); 182 (13.5); 181 (66.2); 180 (69.2); 179 (43.5); 178 (19.2); 166 (20.8); 165 (19.6); 125 (10.8); 104 (26.2); 103 (19.2); 91 (11.2); 78 (13.8); 77 (46.8); 51 (10.0); 47 (17.1).

1H -NMR (CF_3COOH): $\delta = 4.1$ (d, $^2J(^{31}P-H) = 12$ Hz);
 $\delta = 6.6-7.3$ (m, $-C_6H_4-$);
 $\delta = 7.3-8.1$ (m, $P-C_6H_5$)

Integration: $H_{arom} : H_{aliph.}$ theoretisch 24:4
 $H_{arom} : H_{aliph.}$ gefunden 26:4

p-Xylylen-bis-diphenylphosphinoxid **2f**

Ausbeute 85 % bezogen auf eingesetzte Terephthalsäure
 Schmp. 320–324°C (Lit.⁶ 322°C)
 $C_{32}H_{28}O_2P_2$ (506.52)
 Ber. C 75.88 H 5.57 P 12.23 %
 Gef. C 75.35 H 5.49 P 12.31 %

IR (cm^{-1}): 3090 (w); 3075 (w); 3060 (m); 3050 (m); 3010 (w); 2935 (m); 2885 (w); 1590 (w); 1510 (m); 1483 (m); 1438 (s); 1430 (m); 1405 (m); 1385 (w); 1338 (w); 1318 (w); 1238 (m); 1200/1185 (s); 1165 (m); 1135 (m); 1120 (s); 1110 (s); 1100 (m, Sch); 1088 (m); 1070 (m); 1030 (m, Sch); 1028 (m); 1000 (m); 975 (w); 860 (s); 825 (w); 788 (s); 750 (s); 745 (s); 730 (s); 715 (s); 695 (s); 560 (s); 540 (w); 515 (s); 498 (m); 450 (w); 415 (w).

Massenspektrum: 507 (rel. Intensität bez. $(C_6H_5)_2PO^+$ 12.2%); 506 (33.7); 505 (8.2); 382 (9.2); 325 (24.5); 305 (18.4); 288 (14.3); 262 (21.4); 202 (17.3); 201 (100.0); 185 (4.1); 183 (9.2); 105 (7.1); 104 (23.5); 78 (7.1); 77 (31.6); 51 (7.0); 47 (5.5).

1H -NMR (CF_3COOH): $\delta = 4.0$ (d, $^2J(^{31}P-H) = 12$ Hz);
 $\delta = 6.95$ (s, $-C_6H_4-$);
 $\delta = 7.5-8.1$ (m, C_6H_5-P).

Integration $H_{arom} : H_{aliph.}$ theoretisch 24:4
 $H_{arom} : H_{aliph.}$ gefunden 24:4

2-Phenyl-ethyl-diphenyl-phosphinoxid **2g**

Ausbeute 79 % bezogen auf eingesetzte Phenylelessigsäure
 Schmp. 102°C (Lit.⁷ 102°C)
 $C_{20}H_{19}OP$ (306.34)
 Ber. C 78.42 H 6.25 P 10.11 %
 Gef. C 77.63 H 6.03 P 10.39 %

IR (cm^{-1}): 3080 (w); 3050 (m); 3020 (m); 2990 (w); 2920 (m, breit); 2890 (m); 1600 (m); 1590 (m); 1495 (m); 1485 (m); 1450 (m); 1438 (s); 1410 (w); 1355 (w); 1330/1320 (w, breit); 1250 (w, Sch); 1215 (m); 1188/1175/1165 (s, breit); 1140 (s); 1120 (s); 1105 (s, Sch); 1075 (s); 1030 (m, Sch); 1020 (m); 995 (m); 980 (w); 958 (w); 942 (w); 830 (m); 815 (m); 805 (m); 778 (s); 755 (s, Sch); 750 (s); 720 (s); 700/690 (s, breit); 582 (s);

530 (s); 522 (s); 510 (s); 490/480 (m, breit); 465 (m); 448 (m); 430 (m).

Massenspektrum: 307 (rel. Intensität bez. $(C_6H_5)_2PHO^+$ 4.8%); 306 (17.8); 305 (2.8); 277 (1.0); 229 (1.8); 219 (3.0); 203 (14.3); 202 (100.0); 201 (20.3); 184 (3.3); 183 (5.8); 155 (22.8); 154 (3.5); 153 (3.5); 152 (2.8); 125 (11.5); 124 (5.3); 104 (4.3); 91 (6.0); 78 (9.5); 77 (18.0); 51 (7.5); 47 (19.8).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.3-3.2$ (m, $-CH_2-CH_2-$)
 $\delta = 7.1-8.0$ (m, $H_{aliph.}$)

Integration: $H_{arom} : H_{aliph.}$ theoretisch 15:4
 $H_{arom} : H_{aliph.}$ gefunden 15.7:4

2,3,4,5,6-Pentafluor-benzyl-diphenyl-phosphinoxid **2b**

Ausbeute 88 % bezogen auf eingesetzte Pentafluorbenzoesäure
 Schmp. 165°C
 $C_{19}H_{12}F_5OP$ (382.27)
 Ber. C 59.70 H 3.16 F 24.85 P 8.10 %
 Gef. C 60.00 H 3.24 F 22.45 P 8.09 %

IR (cm^{-1}): 3080 (w, Sch); 3060 (m); 3030 (w, Sch); 2965 (m); 2930 (w, Sch); 2915 (m); 1655 (m); 1590 (w); 1575 (w); 1520 (s); 1500 (s); 1438 (s); 1415 (w); 1340 (w); 1305 (w); 1225 (m); 1200 (s); 1180 (m, Sch); 1170 (s); 1122 (s); 1105 (m); 1100 (m, Sch); 1070 (w); 1028 (w); 1000 (w, Sch); 992 (m, Sch); 990 (m, Sch); 975 (s); 962 (s); 925 (w); 852 (m); 765 (w); 752 (s); 745 (s); 725 (s); 712 (s); 695 (s); 650 (m); 605 (m); 570 (w); 530 (s); 515 (m, Sch); 508 (s); 468 (w); 455 (m); 418 (m).

Massenspektrum: 382 (rel. Intensität bez. $(C_6H_5)_2PO^+$ 3.2%); 237 (1.2); 202 (14.4); 201 (100.0); 199 (1.6); 183 (3.2); 181 (2.0); 173 (2.8); 171 (1.6); 154 (3.2); 153 (2.8); 152 (2.8); 128 (1.6); 123 (1.6); 107 (1.2); 95 (2.8); 77 (21.2); 51 (17.2); 47 (7.6).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.7$ (d, $^2J(^{31}P-H) = 12.7$ Hz);
 $\delta = 7.1-8.0$ (m, $H_{arom.}$)

Integration: $H_{arom} : H_{aliph.}$ theoretisch 10:2
 $H_{arom} : H_{aliph.}$ gefunden 10.5:2

4-Chlor-benzyl-diphenyl-phosphinoxid **2d**

Ausbeute 69 % bezogen auf eingesetzte 4-Chlor-benzoesäure
 Schmp. 232°C
 $C_{19}H_{16}ClOP$ (326.76)
 Ber. C 69.84 H 4.94 Cl 10.85 P 9.48 %
 Gef. C 67.93 H 4.84 Cl 11.86 P 10.28 %

IR (cm^{-1}): 3090 (w); 3075 (w); 3050 (m); 3025 (w); 2940 (m); 2920 (w); 2900 (w, Sch); 1590 (w); 1572 (w); 1492 (m, Sch); 1485 (s); 1440 (s, Sch); 1438 (s); 1418 (m); 1408 (m); 1392 (w); 1340 (w); 1312 (w); 1230 (m); 1200/1195/1180/1178 (s); 1165 (m); 1155 (m); 1135 (m); 1120 (s); 1100 (m); 1090 (m); 1075 (m); 1070 (m); 1030 (w); 1015 (s); 1000 (m); 995 (w, Sch); 960 (w); 942 (w); 925 (w); 855 (m); 835 (m, Sch); 810 (m); 775 (w); 750 (s); 742 (m); 725 (s); 712 (s); 695 (s); 650 (m); 550 (s); 532 (m); 515 (s); 505 (w, Sch); 492 (m); 460 (w); 425 (w); 400 (m).

Massenspektrum: 328 (rel. Intensität bez. $(C_6H_5)_2PO^+$ 5.8%); 327 (8.8); 326 (14.0); 325 (14.0); 217 (2.6); 202 (11.6); 201 (100.0); 199 (3.5); 183 (4.4); 173 (3.7); 165 (3.5); 154 (4.2);

153 (4.4); 152 (3.7); 125 (5.6); 123 (2.3); 95 (2.8); 89 (3.0); 78 (2.8); 77 (19.1); 51 (8.4); 47 (5.1).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$): $\delta = 3.6$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 13.3$ Hz);
 $\delta = 6.4-6.9$ (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$);
 $\delta 7-7.5$ (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

Integration: $\text{H}_{\text{arom.}} : \text{H}_{\text{aliph.}}$ theoretisch 14:2
 $\text{H}_{\text{arom.}} : \text{H}_{\text{aliph.}}$ gefunden 13.5:2

2.2.2-Trifluor-ethyl-diphenyl-phosphinoxid **2c**

Ausbeute 70% bezogen auf eingesetzte Trifluoressigsäure
 Schmp. 155–157°C

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{OP}$ (284.22)

Ber. C 59.16 H 4.26 F 20.05 P 10.90%

Gef. C 60.36 H 4.33 F 17.58 P 11.55%

IR (cm^{-1}): 3090 (w, Sch); 3065 (m); 3040 (w); 2970 (m); 2925 (s); 2810 (w); 1595 (w); 1490 (w); 1445 (s); 1440 (s, Sch); 1418 (m); 1350 (m); 1320 (s); 1275 (s); 1250 (s); 1200 (s); 1165 (m); 1125 (s); 1108 (s); 1080 (s); 1070 (s); 1030 (m); 1000 (w); 935 (w); 890 (w); 860 (m); 842 (m); 838 (m); 775 (w); 758 (s); 750 (s); 700 (s); 660 (m); 560 (s); 525 (m); 510 (m); 505 (m); 450 (w); 440 (m).

Massenspektrum: 284 (rel. Intensität bez. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}^+$ 12.5%); 283 (17.2); 219 (7.8); 215 (3.1); 202 (14.1); 201 (100.0); 199 (14.1); 183 (9.4); 154 (4.7); 153 (4.7); 152 (9.4); 143 (4.7); 127 (7.8); 107 (6.3); 95 (4.7); 78 (9.4); 77 (81.3); 64 (6.3); 51

(59.4); 50 (15.6); 47 (25.0).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.4$ ppm (m, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 11$ Hz);
 $\delta = ^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 11$ Hz;
 $\delta = 7.3-8.2$ (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

Integration: $\text{H}_{\text{arom.}} : \text{H}_{\text{aliph.}}$ theoretisch 10:2
 $\text{H}_{\text{arom.}} : \text{H}_{\text{aliph.}}$ gefunden 10.6:2

ANERKENNUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. P. Sartori, R. H. Hochleitner, und G. Hägele, *Z. Naturforsch.* **31b**, 76–80 (1976).
2. I. A. Miller und D. Stewart, *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1065–1068 (1977).
3. R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, *J. Chem. Soc. C*, 1547 (1967).
4. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. **12/1**, S. 161 (1963).
5. A. M. Aguiar und M. G. Raghavan Nair, *J. Org. Chem.*, **33**, 579 (1968).
6. L. Horner, H. Hoffman, W. Klink, H. Ertel, und V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **95**, 581 (1962).
7. A. M. Aguiar und D. Daigle, *J. Org. Chem.*, **30**, 2826 (1965).
8. H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener, und K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.*, **49**, 149–156 (1973).