Darstellung und Eigenschaften neuer Perfluoracyldiarylphosphine

Preparation and Properties of New Perfluoroacyldiarylphosphines

E. LINDNER und H.-D. EBERT

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **26 b**, 733 [1971]; eingegangen am 28. April 1971)

Um das ungewöhnliche Verhalten von Perfluoracyldiarylphosphinen[1] gegenüber molekularem Sauerstoff[2, 3] ausführlicher zu untersuchen, war es notwendig, Perfluoracylphosphine darzustellen, die sich nicht nur in ihrem Perfluoracyl-, sondern auch durch den Arylrest unterscheiden. So erhält man *Heptafluorbutyryldiphenylphosphin* (**1**) und *Trifluoracetyldi-p-tolylphosphin* (**2**), analog $CF_3COP(C_6H_5)_2$[1], durch Einwirkung von *n*-C_3F_7COCl[4, 5] bzw. CF_3COCl[5] auf $NaP(C_6H_5)_2$ bzw. $NaP(C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3)_2$[6] in THF bei $-78°$:

$$R_fCOCl + NaPR_2 \xrightarrow[THF]{-78°} NaCl + R_f-C(=O)-PR_2 .$$

$R_f = n\text{-}C_3F_7$; $R = C_6H_5$ — **1**

$R_f = CF_3$; $R = C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3$ — **2**

Bei den durch Destillation im Hochvakuum ($Sdp._{0,001}$ von **1** und **2**: 122 bzw. 136°) gereinigten Acyldiarylphosphinen **1** und **2** handelt es sich um hellgelbe viskose Flüssigkeiten, die sich erwartungsgemäß als recht oxydations- und hydrolyseempfindlich erweisen und sich in gebräuchlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Diäthyläther, leicht lösen.

Im IR-Spektrum von **1** (vgl. Tab. 1) tritt bei 1702 cm^{-1} eine für Acylphosphine charakteristische Bande mittlerer Intensität auf, die der Keto(>C=O)-Valenzschwingung entspricht. Sie absorbiert damit bei der gleichen Frequenz wie die Keto-Gruppe im $CF_3COP(C_6H_5)_2$ und $C_2F_5COP(C_6H_5)_2$[1]. Bei **2** ist die Keto(>C=O)-Bande geringfügig nach längeren Wellen verschoben. Die im Spektrum von **1** zwischen 1258 und 1125 cm^{-1} auftretenden zahlreichen Banden dürften wohl vorwiegend $\nu(CF_3)$- und $\nu(CF_2)$-Valenzschwingungen entsprechen. Gut aufgelöst sind die CF_3-Absorptionen bei **2**. Nachdem zwischen 1270 und 1160 cm^{-1} drei Banden auftreten, ist die Entartung der asymmetrischen CF_3-Schwingung offensichtlich aufgehoben[1, 7]. Gegenüber $CF_3COP(C_6H_5)_2$ erweisen sie sich als nahezu lagekonstant. Die recht intensiven Peaks bei 551 und 549 cm^{-1} entsprechen gemäß früheren Zuordnungen[1] den $\nu(P-C_{aliphat.})$.

$C_3F_7COP(C_6H_5)_2$	$CF_3COP(C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3)_2$	Zuordnung
1702 m	1698 sst	$\nu(>C=O)$
1258 sch		$\nu(CF_3)+\nu(CF_2)$
1236 sst		
1225 sst		
1208 sch		
1195 sch		
1140 sch		
1125 st		
	1267 st	$\nu_s(CF_3)$
	1200 st-sst	$\nu_s(FCF_2)$
	1160 sst	$\nu_{as}(FCF_2)$
1001 m	925 st	$\delta(CF_3)+\nu(C-C)$ bzw. $\delta(CF_2)$
551 m-st	549 m	$\nu(P-C_{aliphat.})$

Tab. 1. Einige charakteristischche IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von *n*-$C_3F_7COP(C_6H_5)_2$ (**1**) und $CF_3COP(C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3)_2$ (**2**) in CCl_4.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift[1]: Zur Lösung der Natriumdiarylphosphide in ca. 500 ccm THF läßt man bei $-78°$ die äquivalente Menge Perfluoracylchlorid tropfen. Nach dem Erwärmen wird die gelbe Lösung zentrifugiert, das THF abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

1. Heptafluorbutyryldiphenylphosphin (**1**): 20,8 g (0,1 Mol) $NaP(C_6H_5)_2$ und 23,3 g (0,1 Mol) *n*-C_3F_7COCl. Ausbeute ca 30 Prozent.

$C_{16}H_{10}F_7OP$ (382,2)
Ber. C 50,28 H 2,64 P 8,10,
Gef. C 50,53 H 3,41 P 8,21.

2. Trifluoracetyldi-p-tolylphosphin (**2**): 23,6 g (0,1 Mol) $NaP(C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3)_2$ und 13,2 (0,1 Mol) CF_3COCl. Ausbeute ca. 25 Prozent.

$C_{16}H_{14}F_3OP$ (310,3)
Ber. C 61,94 H 4,55 P 9,98,
Gef. C 62,40 H 4,49 P 10,12.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. BEHRENS danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. E. LINDNER, Institut für Anorganische Chemie II der Univ. Erlangen-Nürnberg, *D-8520 Erlangen*, Fahrstraße 17.

[1] E. LINDNER u. H. KRANZ, Z. Naturforsch. **22 b**, 675 [1967]; Chem. Ber. **101**, 3438 [1968].
[2] E. LINDNER, H.-D. EBERT u. P. JUNKES, Chem. Ber. **103**, 1364 [1970].
[3] E. LINDNER, H.-D. EBERT u. A. HAAG, Chem. Ber. **103**, 1872 [1970].
[4] R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2789.
[5] E. LINDNER u. H. KRANZ, Z. Naturforsch. **20 b**, 1305 [1965]; Chem. Ber. **99**, 3800 [1966].
[6] W. MÜLLER, Dissertation, Tübingen 1957; W. HEWERTSON u. H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1490.
[7] E. LINDNER u. U. KUNZE, Chem. Ber. **102**, 3347 [1969]; Z. anorg. allg. Chem., im Druck.