(PtC)- σ -Bindung vorliegt, während eine gleichzeitig vorhandene π -Bindung nur schwach sein kann⁴. f_{PtC} hat den höchsten Wert, der bisher für eine Metall-Kohlenstoff-Bindung in einem Cyano-metallat ermittelt wurde (Vergleichszahlen: $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 2,70², $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ 2,79³, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ 2,78³, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 2,61⁴). Da die π -Bindung nur schwach ist, muß daher die σ -Bindung von ungewöhnlicher Stärke sein. Die ge-

schilderten Effekte lassen sich durch die hohe effektive Kernladung des Pt(IV) erklären³.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Darstellung und Eigenschaften von Trifluoracetyldiphenylphosphin

EKKEHARD LINDNER und HELMUT KRANZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 22 b, 675—676 [1967]; eingegangen am 1. März 1967)

In letzter Zeit wurde mehrfach über die Umsetzungen von perfluorierten Acylderivaten mit LEWIS-Basen¹ und LEWIS-Säuren² berichtet. Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierte auch das Verhalten von Trifluoracetylhalogenid bzw. Trifluoracetanhydrid gegenüber dem starken Elektronendonator Natrium-diphenylphosphid³. Führt man die Reaktion bei -78° in Tetrahydrofuran durch, so entsteht sofort eine hellgelbe Lösung von Trifluoracetyldiphenylphosphin:

Das durch Destillation im Hochvakuum (Sdp. $102^\circ/10^{-3}$ Torr) gereinigte $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ konnte im Falle von X = Cl oder Br in ca. 30-proz. Ausbeute erstmals isoliert werden; verwendet man $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ an Stelle von CF_3COCl oder CF_3COBr , so sinkt sie jedoch infolge zahlreicher Nebenreaktionen auf ca. 10% ab.

$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Ber. F 20,21 P 10,99,
Gef. F 19,66 P 10,72.

Mol.-Gew.-Bestimmung in CHCl_3 (osmometrisch):
Ber. 282; Gef. 276.

Das schwach gelbe $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ löst sich leicht in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Diäthyläther und erweist sich als außerordentlich hydrolyseempfindlich.

Während bei der Oxydation des schon früher dargestellten $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁴ mit elementarem Sauerstoff in Toluol Acetyldiphenylphosphinoxid entsteht, wird bei der Perfluoracetyl-Verbindung infolge des elektronegativen CF_3 -Restes unter gleichzeitiger Bildung von Trifluormethyldiphenylphosphinoxid CO_2 ab-

gespalten, das sich als BaCO_3 quantitativ nachweisen läßt:

$\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Ber. C 57,78 H 3,70 F 21,11,
Gef. C 57,56 H 3,41 F 20,82.

Mol.-Gew.-Bestimmung in CHCl_3 (osmometrisch):
Ber. 270; Gef. 260.

Das in quadratischen Prismen anfallende farblose $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Schmp. $167-169^\circ$) erweist sich als sehr stabil und löst sich mäßig in Äther und Chloroform (Ausb. ca. 5%).

Beim Erhitzen von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ unter Luftabschluß auf 190° erfolgt unter heftiger Gasentwicklung Decarbonylierung, wobei die Acetyl-Verbindung in Trifluormethyldiphenylphosphin übergeht:

$\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Ber. F 22,44 Gef. F 22,62.

Die fast farblose, bei $105^\circ/10^{-3}$ Torr destillierbare Flüssigkeit konnte von BEG und CLARK⁵ auf einem grundsätzlich anderen Wege in nur geringen Mengen zugänglich gemacht werden. Die Löslichkeit von $\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in organischen Solventien entspricht etwa derjenigen des $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; an der Luft erfolgt Oxydation zu $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Somit konnte gezeigt werden, daß eine Abgabe von CO immer dann eintritt, wenn die betreffende Verbindung einen elektronegativen Acylrest und einen starken Elektronendonator enthält. Diese Ergebnisse lassen sich den Decarbonylierungs-Reaktionen der reinen und substituierten Perfluoracylmetallcarbonyle^{1,6} ohne Einschränkung an die Seite stellen.

Einen Einblick in die Molekülstruktur der neu dargestellten Verbindungen gestatten vor allem ihre IR-Spektren, welche als Film, fest in KBr oder in Lösung (CCl_4) aufgenommen wurden. Für das Trifluoracetyl-Derivat ist besonders die Keto-C—O-Valenzschwingung charakteristisch, die bei 1702 cm^{-1} sehr intensiv erscheint und deren auffallend langwellige Lage dadurch

¹ W. HIEBER u. E. LINDNER, Chem. Ber. **95**, 2042 [1962].

² E. LINDNER u. K. KRANZ, Z. Naturforsch. **20 b**, 1305 [1965]; E. LINDNER u. H. KRANZ, Chem. Ber. **99**, 3800 [1966].

³ W. MÜLLER, Dissertation, Universität Tübingen 1957; W. HEWERTSON u. H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1490.

⁴ K. ISSLEIB u. E. PRIEBE, Chem. Ber. **92**, 3183 [1959].

⁵ M. A. A. BEG u. H. C. CLARK, Canad. J. Chem. **40**, 283 [1962]; **40**, 393 [1962].

⁶ W. HIEBER, W. BECK u. E. LINDNER, Z. Naturforsch. **16 b**, 229 [1961].

bedingt ist, daß die Donatoreigenschaften des Phosphors den Elektronensog der CF_3 -Gruppe kompensieren, was gleichzeitig einer Erhöhung des P—C-Doppelbindungsanteiles entspricht:

In Übereinstimmung damit liegen die C—F-Valenzschwingungen bei relativ hohen Frequenzen (siehe Tab. 1).

Neben der im Vergleich zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ erwartungsgemäß nach kurzen Wellen verschobenen ν PO-Bande (1226 cm^{-1} , st) des $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und den kurzwelligen C—F-Absorptionen treten im Bereich der C—H-Valenzschwingungen zwei sich in ihrer Lage wesentlich unterscheidende Bandengruppen auf, nämlich bei ca. $2860-2980$ (s-m) bzw. $3030-3090\text{ cm}^{-1}$ (ss-s). Nachdem das Spektrum des $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auch eine sehr starke C—F-Absorptionsbande bei niedriger Frequenz (1052 cm^{-1} , st-sst) zeigt, dürfte die Annahme von $\text{H}\cdots\text{F}$ -Brücken berechtigt sein, die möglicherweise durch die sp^3 -Hybridisierung des Phosphors bzw. durch die gleichzeitige Anwesenheit der elektronegativen CF_3 -Gruppe und des O-Atoms im $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ besonders begünstigt wird. Konzentrationsabhängige Messungen in CCl_4 haben ergeben, daß eine intermolekulare Wechselwirkung vorliegt, es ändern sich zwar nicht die Lage der Banden, dafür aber ihre relativen Intensitäten. In sehr verdünnten Lösungen von $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in CCl_4 überwiegt die Wechselwirkung zwischen den gelösten und den Lösungsmittelmolekülen, so daß die Ausbildung einer $\text{H}\cdots\text{F}$ -Brücke gestört wird. Im Spektrum macht sich dies dadurch bemerkbar, daß die Intensitäten der langwelligen C—H-Absorptionen im Verhältnis zu den kurzwelligen deutlich abnehmen.

Gegenüber dem Phosphinoxid sind die C—F-Valenzfrequenzen des $\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wieder nach langen Wellen verschoben, weil das freie Elektronenpaar am Phosphor durch den Elektronenzug der CF_3 -Gruppe den Bindungsgrad der P—C-Bindung erhöht:

$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Zuordnung
445 s	452 s	456 s	$\nu_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$
458 s	458 sch		
508,5 m	525 m	525 s-m	$\gamma\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$
528 m	550 st	551 m	
695 sch	732 m	694 st	$\nu_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$
	726 sch		
1100 s	1116 sch	— ?	$\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$
	1128 sst		
1162 sst	1183 st	1120 sst	νCF_3
1201 st	1270 st	1139 m	
1269 m-st	1369 m ?	1269 st	

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von $\nu_{1-3}\text{PC}$, γPC und νCF .

In Tab. 1 sind außerdem die Substituenten-abhängigen Schwingungen $\nu_{1-3}\text{PC}$ sowie die γPC der einzelnen Trifluormethylphosphine angegeben. Im Falle des Oxids sind sie durchwegs nach kurzen Wellen verschoben, außerdem erscheint die $\nu_1\text{PC}$ mit sehr großer Intensität.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. BEHRENS gilt unser aufrichtiger Dank für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh. für die Unterstützung unserer Arbeiten.