

Ekkehard Lindner und Helmut Kranz

Phosphor- und arsenorganische Perfluoracylderivate

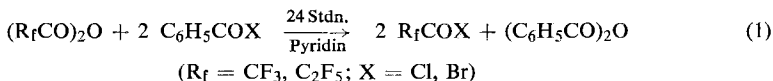
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 7. Mai 1968)

Durch Umsetzung von protonenfreien Perfluoracylhalogeniden oder -carbonsäureanhydriden mit Alkalidiphenylphosphiden bzw. -arseniden gelingt gemäß Gl. (2) die Darstellung der kovalenten, monomeren, hydrolyse- und luftempfindlichen Perfluoracyl-diphenylphosphine **1** und **2** bzw. -arsine **3** und **4**. Während die Phosphorverbindungen **1** und **2** beim Erhitzen unter Luftabschluß CO abspalten und hierbei in die entsprechenden Perfluoralkyl-diphenylphosphine **5** und **6** übergehen, unterliegen die analogen Arsenderivate **3** und **4** einer Zersetzung ohne CO-Eliminierung. Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der neu dargestellten Verbindungen werden an Hand IR-spektroskopischer Untersuchungen diskutiert.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Darstellung und Eigenschaften von Trifluoracetyl-diphenylphosphin¹⁾. Im Rahmen dieser Arbeit wird nun auch das Verhalten von Trifluoracetyl- und homologen Perfluoracylhalogeniden gegenüber Alkalidiphenylphosphiden, -arseniden und -stibiden beschrieben. Nachdem in der Reihe der Amine, Phosphine, Arsine und Stibine die Lewis-Basizität bekanntlich abnimmt, schienen vergleichende Untersuchungen hinsichtlich der Eigenschaften der hierbei gebildeten Perfluoracylphosphine und -arsine, insbesondere ihrer Decarboxylierbarkeit, von besonderem Interesse.

Unbedingte Voraussetzung für den erfolgreichen Verlauf dieser Versuche sind jedoch völlig säurefreie Perfluoracylhalogenide. Sie lassen sich quantitativ und sehr rein in einer homogenen Reaktion durch Erhitzen der entsprechenden Carbonsäureanhydride mit überschüssigem Benzoylhalogenid²⁾ unter Zusatz katalytischer Mengen Pyridin darstellen:



Infolge ihrer niedrigen Siedepunkte können sie ohne Schwierigkeiten aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

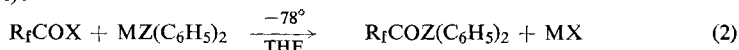
I. Perfluoracylphosphine und -arsine

Setzt man bei -78° die THF-Lösungen der Trifluoracetyl- und Pentafluorpropionylhalogenide bzw. der betreffenden Anhydride mit Natrium- oder Kaliumdiphenyl-

¹⁾ E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. **22b**, 675 (1967).

²⁾ E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. **20b**, 1305 (1965); Chem. Ber. **99**, 3800 (1966).

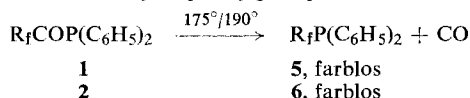
phosphid³⁾ bzw. -arsenid⁴⁾ um und erwärmt sie anschließend auf Raumtemperatur, so entstehen hellgelbe bzw. rotbraune Lösungen von *Trifluoracetyl-* (**1**) und *Pentafluorpropionyl-diphenylphosphin* (**2**) bzw. *Trifluoracetyl-* (**3**) und *Pentafluorpropionyl-diphenylarsin* (**4**):



	R _f	Z	Farbe	
X = Cl, Br, OCOR _f	1	CF ₃	P	hellgelb
	2	C ₂ F ₅	P	hellgelb
M = Na, K	3	CF ₃	As	orangerot
	4	C ₂ F ₅	As	rotbraun

Die Ausbeuten der durch Destillation gereinigten, auf Grund osmometrischer Molekulargewichtsbestimmungen monomeren Phosphor- und Arsenverbindungen **1**–**4** liegen im günstigsten Fall zwischen 30 und 5% und sinken bei Verwendung der entsprechenden Anhydride infolge zahlreicher Nebenreaktionen sogar auf weniger als 10 bis 2% ab. Bemerkenswerterweise sind sie außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich und lösen sich in den gebräuchlichen organischen Solventien — mit Ausnahme von Diäthyläther — sehr leicht.

Beim Erhitzen von **1** und **2** unter Luftabschluß auf 175 bzw. 190° tritt unter Gasentwicklung Decarbonylierung ein, wobei die Acylverbindungen in die betreffenden Trifluormethyl- bzw. Pentafluoräthyl-diphenylphosphine **5** und **6** übergehen:



5 wurde schon von *Beg* und *Clark*⁵⁾ auf einem anderen Wege dargestellt. Die Löslichkeit der fast farblosen, destillierbaren Flüssigkeiten **5** und **6** in organischen Mitteln entspricht etwa derjenigen von **1** und **2**; an der Luft erfolgt langsame Zersetzung. Somit wurde gezeigt, daß eine Acylverbindung nur dann decarbonyliert werden kann, wenn die Ketogruppe gleichzeitig und unmittelbar von einem elektro-negativen Alkylrest und einem starken Elektronendonator umgeben ist. Diese Ergebnisse lassen sich den Decarbonylierungsreaktionen der reinen und substituierten Perfluoracylmetallcarbonyle ohne Einschränkung an die Seite stellen⁶⁾.

Im Gegensatz hierzu spalten die, charakteristischerweise Haut und Schleimhäute stark angreifenden, Perfluoracyl-diphenylarsine **3** und **4** auch bei hohen Temperaturen kein Kohlenoxid ab, vielmehr erfolgt in allen Fällen Zersetzung unter Bildung nicht näher definierter Produkte. Dieses Verhalten steht in völliger Übereinstimmung mit der vorher festgestellten Beobachtung, wonach Kohlenoxid nur unter ganz bestimmten Bedingungen eliminiert wird, und ist insofern verständlich, als die Donatoreigenschaften der Arsine gegenüber den Phosphinen bereits erheblich in den Hintergrund treten.

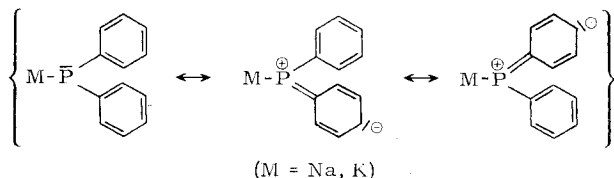
³⁾ *W. Müller*, Dissertat., Univ. Tübingen 1957; *W. Hewertson* und *H. R. Watson*, *J. chem. Soc.* [London] **1962**, 1490.

⁴⁾ *A. Tzschach* und *W. Lange*, *Chem. Ber.* **95**, 1360 (1962).

⁵⁾ *M. A. A. Beg* und *H. C. Clark*, *Canad. J. Chem.* **40**, 283, 393 (1962).

⁶⁾ *W. Hieber* und *E. Lindner*, *Chem. Ber.* **95**, 1360 (1962).

Die Möglichkeit, daß der Phosphor in den weitgehend unpolaren Alkalidiphenylphosphiden sein freies Elektronenpaar in gewissem Maße den beiden Phenylkernen zur Verfügung stellen kann, führt zur Ausbildung eines mesomeriestabilisierten konjugierten Doppelbindungssystems:

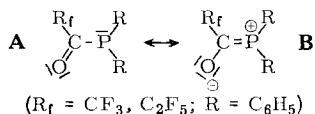


Hiermit ließe sich jedenfalls erklären, weshalb bei der Einwirkung von Perfluoracylhalogeniden auf die genannten Alkaliphosphide (Gl. (2)) vermutlich phenylkernacylierte Nebenprodukte auftreten, wie vor allem aus IR-Untersuchungen hervorgeht, die die Ausbeuten von **1** und **2** ganz beträchtlich erniedrigen. Die elektronenziehende Wirkung der elektronegativen Perfluoralkylgruppen verstärkt diesen Effekt noch wesentlich. Bei den homologen Alkalidiphenylarseniden spielen solche Acylierungsreaktionen erwartungsgemäß nur mehr eine untergeordnete Rolle; als Nebenprodukt scheidet sich überraschenderweise vor allem $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ab.

Schließlich wurde auch versucht, säurefreies Trifluoracetylchlorid mit Kaliumdiphenylstibid umzusetzen. Letzteres, das bisher nur auf elektrochemischem Wege in Diäthylenglykoldimethyläther („Diglyme“) zugänglich war⁷⁾, kann auch analog dem $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ durch Reduktion von $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit metallischem Kalium in siedendem Dioxan dargestellt werden. Es gelingt jedoch nicht, das Lösungsmittel ohne gleichzeitige Zersetzung der Antimonverbindung im Vakuum abzuziehen. Bringt man nun Trifluoracetylchlorid bei -78° mit einer Lösung von Kaliumdiphenylstibid in Dioxan zur Reaktion, so beobachtet man beim Auftauen eine Farbvertiefung der Reaktionsmischung, nach einiger Zeit scheidet sich jedoch metallisches Antimon ab.

II. Infrarotspektren und Bindungsfragen

Einen Einblick in die Molekülstruktur der neu dargestellten Verbindungen gestatten vor allem die IR-Spektren, welche als Film, fest in KBr oder in Lösung (CCl_4 bzw. CH_2Cl_2) aufgenommen wurden. Für **1** und **2** sind besonders die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen charakteristisch, die bei $1702/\text{cm}$ (vgl. auch Tab. 1 und Abbild. 1) sehr intensiv erscheinen und deren langwellige Lage dadurch bedingt ist, daß die Donatoreigenschaften des Phosphors den Elektronensog der Perfluoralkylgruppen teilweise kompensieren, was gleichzeitig einer Erhöhung des $\text{P}-\text{C}_{\text{acyl}}$ -Doppelbindungsanteiles entspricht,



so daß die polare Grenzform **B** erheblich an Bedeutung gewinnt.

⁷⁾ J. H. Wagenknecht, Ph. D. Dissertat., State University of Iowa (USA) 1964; R. E. Dessy, W. Kitching und T. Chivers, J. Amer. chem. Soc. **88**, 453 (1966).

In Übereinstimmung damit absorbieren die CF_3 -Valenzschwingungen bei relativ hohen Frequenzen, nachdem hier für die Perfluoralkylgruppen keine direkte Möglichkeit besteht, sich an dem freien Elektronenpaar des Phosphors zu beteiligen.

Gegenüber den Perfluoracylphosphinen **1** und **2** sind die CF_3 -Valenzfrequenzen von **5** und **6** sehr langwellig verschoben, weil in diesem Falle das freie Elektronenpaar am Phosphor, verstärkt durch den Elektronenzug der Perfluoralkylgruppen, den Bindungsgrad der $\text{P}-\text{C}_{\text{aliph}}\text{-Bindung}$ erhöht:



In Tab. 1 sind außerdem die substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_{1-3}(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}})$ und $\gamma(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}})$ angegeben. Auf Grund der Zahl und Intensität der IR-Banden kann für die Perfluoracyl- und Perfluoralkyl-diphenylphosphine **1** und **2** bzw. **5** und **6** (die $\text{R}_f\text{CO-}$ und $\text{R}^f\text{-}$ Reste sollen Punktmassen sein) näherungsweise (pseudo-) C_s -Molekülsymmetrie angenommen werden. Die $\nu_{1-3}(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}})$ - und $\gamma(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}})$ -Schwingungen sind nämlich zum Teil aufgespalten, da für die beiden am Phosphor befindlichen Phenylkerne gleich- (Rasse A') und gegenphasige (Rasse A'') Schwingungsformen möglich sind. Bei einem Vergleich der Acyl- mit den Alkylphosphinen fällt auf, daß den $\nu_{1-3}(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}})$ bzw. $\gamma(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}})$ praktisch die gleichen Frequenzen zukommen; dies läßt auf einen ähnlichen Bindungsgrad der $\text{P}-\text{C}_{\text{aromat}}\text{-Bindung}$ schließen. Die Spektren der genannten Verbindungen zeigen außerdem im Bereich zwischen 530 und 580/cm intensive Absorptionen, die vorwiegend den $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{acyl}})$ - bzw. $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{aliph}})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Speziell im Spektrum von **5** erscheinen, vermutlich infolge einer Kopplung, zwei Banden.

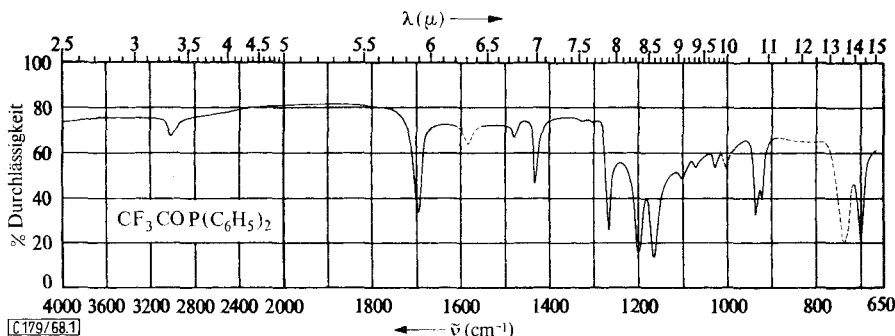
Die Absorptionen mittlerer bis starker Intensität zwischen 840 und 930/cm sind auf eine Kopplung von $\delta(\text{CF}_3)$ mit $\nu(\text{C}-\text{C})$ zurückzuführen⁸⁾.

Tab. 1. Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen von R_fCOPR_2 (**1** bzw. **2**) und R_fPR_2 (**5** bzw. **6**) ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1}

$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1)	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (2)	$\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5)	$\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (6)	Zuordnung	Phase
445 s	451 ss		—	$\nu_3(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	Film
458 s		458 s			
508.5 m	500 s-m	508 s	—	$\gamma(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	
528 m	512 s	524 m			
558 st	535 s	550 st	—	$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{aliph}})$	
		572 m			
695 sch	—	—	—	$\nu_2(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	in CCl_4
698 st	696 st	693 st	694 st	$\nu_2(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5) + \varnothing(\text{C}-\text{C})^*$	
920 s-m	—	845 sch	844 m	$\delta(\text{CF}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	
930 m	—	885 st	875 m, b		
1100 s	1097 s	verdeckt durch $\nu(\text{CF}_3)$		$\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	
1162 sst	1173 sch	1120 sst	1116 m	$\nu(\text{CF}_3)$	
1201 st	1194.5 st-ssst	1155 st	1139 s		
1269 st	1230 sst	—	1212 sst		
1702 sst	1702 st	—	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$	

* $\varnothing(\text{C}-\text{C}) = \text{out of plane-Ringdeformationschwingung.}$

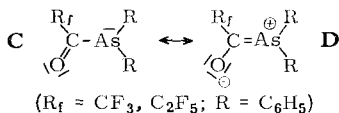
8) Herrn Dozent Dr. W. Beck, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, danken wir sehr herzlich für wertvolle Diskussionen.



Abbild. 1. IR-Spektrum von Trifluoracetyl-diphenylphosphin (**1**) im Bereich von 4000–670/cm (Lösung in CCl_4). Die vom Lösungsmittel überdeckten Banden sind dem Film-Spektrum entnommen (gestrichelt)

Anzahl und Intensitäten der Absorptionsbanden in den Spektren der Perfluoracetyldiphenylarsine **3** und **4** weisen wie bei **1** und **2** ebenfalls auf eine (pseudo)- C_s -Molekülsymmetrie hin (die $R_f\text{CO}$ -Reste sollen als Punktmassen betrachtet werden). Dies zeigt sich insbesondere bei den substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_{1-3}(\text{As}-C_{\text{aromat}})$ und $\gamma(\text{As}-C_{\text{aromat}})$, deren Frequenzaufspaltung durch die Gleich-(Rasse A') und Gegentaktschwingungen (Rasse A'') der Phenylkerne bedingt ist. Ihre Zuordnung wird dadurch erleichtert, daß der $\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}$ -Rest infolge seiner ähnlichen Masse mit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Br}$ verglichen werden kann⁹, und das Schwingungsspektrum des letzteren speziell von Whiffen¹⁰ einwandfrei interpretiert worden ist. Wegen der gegenüber dem Phosphor größeren Masse des Arsens sind die substituentenabhängigen Schwingungen des $\text{As}-C_{\text{aromat}}$ -Restes z. Tl. erheblich langwellig verschoben; dies trifft vor allem für $\nu_3(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$ zu. Zwischen 370 und 380/cm tritt im Spektrum von **3** und **4** je ein etwa mittelstarkes Absorptionsmaximum auf, das wohl vorwiegend für die $\nu(\text{As}-C_{\text{aliph}})$ -Valenzschwingungen verantwortlich ist und damit gegenüber den entsprechenden $\nu(\text{P}-C_{\text{aliph}})$ bei den Phosphorverbindungen **1** und **2** ebenfalls langwellig verschoben ist.

Die intensiven Banden bei 1758 bzw. 1756/cm, bei denen es sich um $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen handelt, sind charakteristisch für die beiden Arsenverbindungen und weisen diese als Acylverbindungen aus. Gegenüber **1** und **2** (vgl. auch Tab. 2 und Abbild. 2) sind sie um 55/cm nach höheren Frequenzen verschoben. Daraus geht hervor, daß die Donatoreigenschaften der Diphenylarsingruppe vergleichsweise weniger ausgeprägt sind als beim Phosphor,



was für eine Begünstigung der mesomeren Grenzform **C** spricht. Damit wird auch von der spektroskopischen Seite her verständlich, weshalb sich die beiden Perfluoracetyldiphenylarsine **3** und **4** nicht mehr decarboxylieren lassen.

⁹ Vgl. auch J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **100**, 1230 (1967).

¹⁰ D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

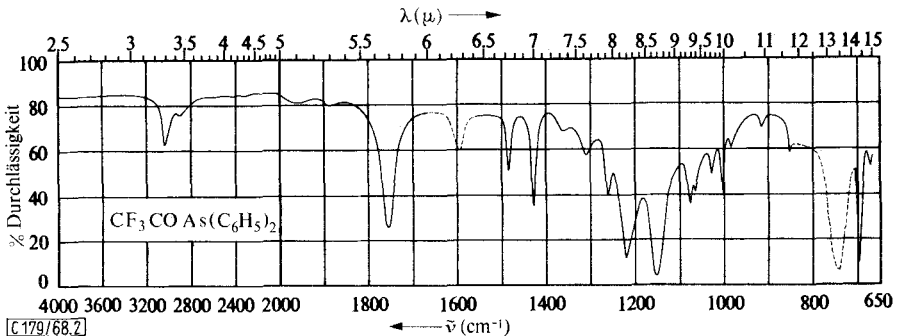
Die charakteristischen, intensitätsstarken, relativ kurzweilig absorbierenden CF_3 -Valenzschwingungen sind, verglichen mit denjenigen der Perfluoracyldiphenylphosphine **1** und **2**, geringfügig nach langen Wellen verschoben.

Tab. 2. Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen von R_fCOAsR_2 ($\text{R}_f = \text{CF}_3$ (**3**), C_2F_5 (**4**); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1} (Lösung in CCl_4)

$\text{CF}_3\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3)	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (4)	Zuordnung
270 ss	—	$\nu_3(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
306 m—st	305 s *)	vorwiegend $\nu(\text{As}-\text{C}_{\text{aliph}})$
378 m—st	370 s—m *)	
461 m, sch	461 m *)	$\gamma(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
476 st	475 m *)	
673 s—m, sch	674 s	$\nu_2(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
694 st	695 st	$\nu_2(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5) + \varnothing(\text{C}-\text{C})^{**}$
—	—	$\delta(\text{CF}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$
1069 s	1070 ss	$\nu_1(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
1076 s—m	1081 s—m	
1155 sst	1160 st—sst	$\nu(\text{CF}_3)$
1220 st	1188 m—st, sch	
1254 m	1225 sst	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1758 st	1756 sst	

*) Diese Frequenzen wurden in CH_2Cl_2 vermessen.

***) $\varnothing(\text{C}-\text{C})$ = out of plane-Ringdeformationsschwingung.



Abbild. 2. IR-Spektrum von Trifluoracetyl-diphenylarsin (**3**) im Bereich von 4000–670/ cm (Lösung in CCl_4). Die vom Lösungsmittel überdeckten Banden sind dem Film-Spektrum entnommen (gestrichelt)

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir aufrichtig für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt außerdem der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und die Überlassung des IR-Gerätes.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der neu dargestellten Verbindungen mußten sämtliche Umsetzungen in N_2 -Atmosphäre bzw. im Vakuum durchgeführt werden. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR 7-Spektralphotometer; für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik.

Perfluoracyl-diphenylphosphine 1 und 2 bzw. -arsine 3 und 4, allgemeine Vorschrift: Zur Lösung des *Alkalidiphenylphosphids* bzw. *-arsenids* in ca. 50 ccm THF läßt man bei -78° äquivalente Mengen des betreffenden *Perfluoracylhalogenids* bzw. *-carbonsäureanhydrids*, gelöst in ebensoviele THF, tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird die überstehende Lösung abpipettiert, das THF abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Im Falle der *Perfluoracyl-diphenylarsine 3 und 4* wird der ölige Rückstand nach Abziehen des THF i. Hochvak. zunächst mit wenig n-Heptan aufgenommen, filtriert (G 3), das Lösungsmittel abermals i. Vak. entfernt und das Rohprodukt erst jetzt i. Hochvak. destilliert.

1. *Trifluoracetyl-diphenylphosphin (1)*: Einwaage: 10.0 g (75 mMol) CF_3COCl (oder 15.8 g \triangleq 75 mMol $(CF_3CO)_2O$) und 15.6 g (75 mMol) $NaP(C_6H_5)_2$. Ausb. 30%, bei Verwendung des Anhydrids 10%. Sdp._{0.001} 102°.

$C_{14}H_{10}F_3OP$ (282.2) Ber. C 59.57 H 3.55 F 20.21 P 10.99
Gef. C 59.99 H 3.83 F 19.66 P 10.72
Mol.-Gew. 276 (osmometr. in Chloroform)

2. *Pentafluorpropionyl-diphenylphosphin (2)*: Einwaage: 13.6 g (75 mMol) C_2F_5COCl (oder 23.3 g \triangleq 75 mMol $(C_2F_5CO)_2O$) und 15.6 g (75 mMol) $NaP(C_6H_5)_2$. Ausb. 5%, bei Verwendung des Anhydrids 1–2%. Sdp._{0.001} 109–111°.

$C_{15}H_{10}F_5OP$ (332.2) Ber. F 28.61 P 9.34
Gef. F 28.43 P 9.16
Mol.-Gew. 312 (osmometr. in Chloroform)

Werden die *Perfluoracyl-diphenylphosphine 1 und 2* unter Luftabschluß bei Normaldruck erhitzt, so erfolgt bei einer für die jeweilige Verbindung charakteristischen Temperatur CO-Abspaltung, wobei die betreffenden *Perfluoralkyl-diphenylphosphine 5 und 6* entstehen. Der decarboxylierte Rückstand wird i. Hochvak. destilliert.

3. *Trifluormethyl-diphenylphosphin (5)*: Einwaage: 2.8 g (10 mMol) **I**; Decarboxylierungstemperatur: 175°. Ausb. 40%. Sdp._{0.001} 105°.

$C_{13}H_{10}F_3P$ (254.2) Ber. C 61.42 H 3.94 F 22.44 P 12.20
Gef. C 60.70 H 4.00 F 22.62 P 11.92

4. *Pentafluoräthyl-diphenylphosphin (6)*: Einwaage: 1.0 g (30 mMol) **2**; Decarboxylierungstemperatur: 190°. Ausb. 10%. Sdp._{0.001} 114–116°.

$C_{14}H_{10}F_5P$ (304.2) Ber. F 31.23 P 10.20
Gef. F 30.71 P 9.99 Mol.-Gew. 309 (osmometr. in Benzol)

5. *Trifluoracetyl-diphenylarsin (3)*: Einwaage: 10.0 g (75 mMol) CF_3COCl (oder 15.8 g \triangleq 75 mMol $(CF_3CO)_2O$) und 33.3 g (75 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2Dioxan$. Ausb. 10%. Sdp._{0.001} 118–120°.

$C_{14}H_{10}AsF_3O$ (326.1) Ber. C 51.90 H 3.09 As 22.84 F 17.59
Gef. C 51.83 H 3.63 As 22.99 F 17.62
Mol.-Gew. 310 (osmometr. in Chloroform)

6. *Pentafluorpropionyl-diphenylarsin (4)*: Einwaage: 13.6 g (75 mMol) C_2F_5COCl (oder 23.3 \triangleq 75 mMol $(C_2F_5CO)_2O$) und 33.3 g (75 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2Dioxan$. Ausb. 2.5%. Sdp._{0.001} 128–130°.

$C_{15}H_{10}AsF_5O$ (376.1) Ber. C 47.91 H 2.66 As 19.92 F 25.27
Gef. C 48.55 H 3.55 As 20.09 F 24.72
Mol.-Gew. 355 (osmometr. in Chloroform)

Beim Versuch, die Verbindungen **3** und **4** durch Erhitzen zu decarboxylieren, tritt Zersetzung ein, ohne daß eine Gasentwicklung zu beobachten wäre. [179/68]