

Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert, Kurt Geibel¹⁾ und Armin Haag¹⁾

Das ungewöhnliche Verhalten von Perfluoracyldiarylphosphinen gegenüber molekularem Sauerstoff

Aus dem Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 18. Mai 1971)

Bei der Oxydation der Perfluoracyldiarylphosphine **3–5** mit O₂ in verschiedenen Lösungsmitteln entstehen gemäß Gl. (1) die farblosen, beständigen Diarylphosphinsäure-[1-diarylphosphoryl-1-H-perfluoralkylester] **8–10**, CO₂ und die entsprechenden 1-H-Perfluoralkane. Die Charakterisierung der Ester **8–10** erfolgt auf massen-, ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR- und IR-spektroskopischem Wege sowie durch alkalische Hydrolyse entsprechend Gl. (2) und (3). Der Ablauf dieses neuen Reaktionstyps entsprechend Gl. (1), sowie (4)–(8) wird diskutiert.

The Unusual Behaviour of Perfluoroacyldiarylphosphines towards Molecular Oxygen

The colourless stable (1-diarylphosphoryl-1-H-perfluoroalkyl)diarylphosphinates **8–10**, CO₂ and the corresponding 1-H-perfluoroalkanes, are formed by oxidation of the perfluoroacyldiarylphosphines **3–5** with O₂ in different, also deuterated solvents according to equation (1). The esters **8–10** were characterized on the basis of their mass, ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P n.m.r. and i.r. spectra as well as by means of alkaline hydrolysis according to equation (2) and (3). The course of this new reaction type according to equations (1) and (4)–(8) will be discussed.

In früheren Arbeiten berichteten wir über die Oxydation von CF₃COP(C₆H₅)₂ (**1**)²⁾ und CF₃COP(C₆D₅)₂ (**2**)³⁾ mit molekularem Sauerstoff, wobei **6** und **7** entstanden.

Für diese Umsetzung gibt es in der Literatur noch kein vergleichbares Beispiel. Es erschien deshalb von Interesse, ob diese ungewöhnliche Reaktion auf die Systeme **1** und **2** als Einzelfall beschränkt ist, oder ob sie sich auch auf andere Perfluoracyldiorganophosphine oder -arsine übertragen läßt. Variieren kann man vor allem die Perfluoracyl(R_f)- und die Organoreste (Ar). Setzt man C₂F₅COP(C₆H₅)₂ (**3**)⁴⁾, n-C₃F₇COP(C₆H₅)₂ (**4**)⁵⁾ und CF₃COP(C₆H₄-CH₃-*p*)₂ (**5**)⁵⁾ analog CF₃COP(C₆H₅)₂ (**1**)²⁾ in Benzol mit Sauerstoff bei Raumtemperatur um, so entstehen tatsächlich die den Estern **6** und **7** entsprechenden racemischen Oxydationsprodukte, nämlich die Diarylphosphinsäureester **8–10**, sowie CO₂ und das entsprechende Perfluoralkan R_fH:

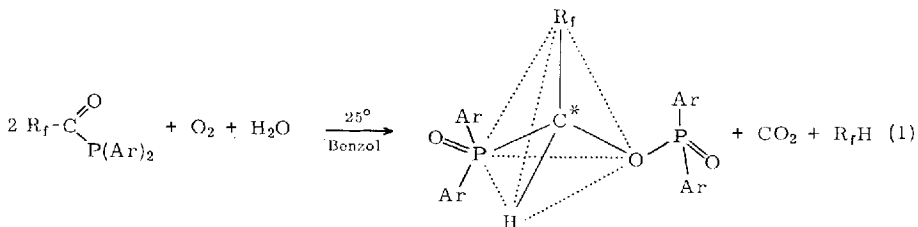
¹⁾ Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

²⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. **103**, 1364 (1970).

³⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und A. Haag, Chem. Ber. **103**, 1872 (1970).

⁴⁾ E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

⁵⁾ E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch. **26b**, 733 (1971).



	R _f	Ar
1	CF ₃	C ₆ H ₅
2	CF ₃	C ₆ D ₅
3	C ₂ F ₅	C ₆ H ₅
4	C ₃ F ₇	C ₆ H ₅
5	CF ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)

	Schmp.
6	170°
7	171°
8	189°
9	167°
10	175°

Die farblosen Ester **8–10** gleichen in ihren Eigenschaften weitgehend dem schon bekannten Ester **6**²⁾. Sie lassen sich aus CCl₄ umkristallisieren, sind thermisch und gegenüber Säuren beständig und lösen sich leicht in halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie sonstigen polaren organischen Solvenzien. Nachdem **10** stets Nebenprodukte enthält, muß diese Verbindung säulenchromatographisch gereinigt werden. Weitere Versuche haben gezeigt, daß bei der Oxydation von Perfluoracyldialkylphosphinen⁶⁾, gemischten -arylalkylphosphinen⁷⁾ und -diarylarinen⁴⁾ keine definierten Oxydationsprodukte entstehen. Um zweifelsfrei zu beweisen, daß es sich bei den neu dargestellten Verbindungen auch um die angegebenen Ester **8–10** handelt, wurden sowohl spektroskopische als auch chemische Untersuchungsmethoden herangezogen.

1. Massenspektren

Tab. 1 zeigt eine Zusammenstellung der Massenspektren von **8** und **9**. Die Molekülpeaks liegen bei *m/e* 550 bzw. 600. Die gegenüber **6** jeweils um 50 Masseneinheiten höheren Molekulargewichte der C₂F₅- bzw. n-C₃F₇-substituierten Ester **8** und **9** entsprechen dem Massenzuwachs um je eine CF₂-Gruppe.

Der Vergleich der Massenspektren von **8** und **9** mit demjenigen von **6** läßt eine völlig gleichartige Fragmentierung der drei homologen Verbindungen erkennen, was als Beweis für ihre gleiche Struktur angesehen werden kann. Das Ion *m/e* 201 hat übereinstimmend in allen Spektren die gleiche Intensität, ihm wird das Bruchstück OP(C₆H₅)₂⁺ zugeordnet. Der Masse 282 im Spektrum von **6**, die als CF₃COP(C₆H₅)₂⁺ gedeutet wird, darf der Peak bei *m/e* 332 bzw. 382 im Spektrum von **8** und **9** gegenübergestellt werden. Diese Massenzahlen werden dementsprechend als C₂F₅COP(C₆H₅)₂⁺ bzw. C₃F₇COP(C₆H₅)₂⁺ interpretiert. Entscheidend ist jedoch, daß in allen Spektren die Masse *m/e* 29 übereinstimmend auftritt, die sich nur als CHO⁺ deuten läßt. Die Massenspektren von **8** und **9** stehen somit in Übereinstimmung mit dem in Gl. (1) wiedergegebenen Strukturmodell.

⁶⁾ H. Beer, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1969.

⁷⁾ H.-D. Ebert, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.

Tab. 1. Massenspektren von **8** und **9** (*I* = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit *I* = 1000)

OP(C ₆ H ₅) ₂ -O-CH(C ₂ F ₅)-PO(C ₆ H ₅) ₂ (8)			OP(C ₆ H ₅) ₂ -O-CH(C ₂ F ₇)-PO(C ₆ H ₅) ₂ (9)		
Masse	<i>I</i>	Zuordnung	Masse	<i>I</i>	Zuordnung
550	20	[M] ⁺	600	73	[M] ⁺
549	24	(M-H) ⁺	599	92	(M-H) ⁺
531	1	(M-F) ⁺	581	6	(M-F) ⁺
530	1	[M-HF] ⁺	580	2	[M-HF] ⁺
481	1.5	(M-CF ₃) ⁺			
473	40	(M-C ₆ H ₅) ⁺	523	134	(M-C ₆ H ₅) ⁺
			481	31	(M-C ₂ F ₅) ⁺
403	15	(M-C ₂ F ₅ CO) ⁺			
349	16	(M-OP(C ₆ H ₅) ₂) ⁺	399	46	(M-OP(C ₆ H ₅) ₂) ⁺
341	35	(473-CF ₃ CF=CHF) ⁺ bzw. (481-C ₆ H ₅ PO ₂) ⁺			
332	87	[M-(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ H] ⁺	382	280	[M-(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ H] ⁺
			341	138	(523-C ₂ F ₅ CF=CHF) ⁺ bzw. (481-C ₆ H ₅ PO ₂) ⁺
325	63	(473-C ₂ F ₅ CHO) ⁺ bzw. (341-O) ⁺	325	200	(523-C ₃ F ₇ CHO) ⁺ bzw. (341-O) ⁺
282	3	[332-CF ₂] ⁺	282	15	[382-C ₂ F ₄] ⁺
277	5	(C ₆ H ₅) ₂ (C ₆ H ₄)PO ⁺	277	34	(C ₆ H ₅) ₂ (C ₆ H ₄)PO ⁺
262	53	[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺	262	230	[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺
219	67	(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ H ₂ ⁺ ?	219	400	(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ H ₂ ⁺ ?
217	10	(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ ⁺	217	136	(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ ⁺
201	1000	OP(C ₆ H ₅) ₂ ⁺	201	1000	OP(C ₆ H ₅) ₂ ⁺
199	53	OP(C ₆ H ₄) ₂ ⁺	199	298	OP(C ₆ H ₄) ₂ ⁺
185	50	P(C ₆ H ₅) ₂ ⁺	185	196	P(C ₆ H ₅) ₂ ⁺
183	84	P(C ₆ H ₄) ₂ ⁺	183	224	P(C ₆ H ₄) ₂ ⁺
154	118	[(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	154	98	[(C ₆ H ₅) ₂] ⁺
152	150	[(C ₆ H ₄) ₂] ⁺	152	152	[(C ₆ H ₄) ₂] ⁺
141	11	(C ₆ H ₅)PO ₂ H ⁺	141	42	(C ₆ H ₅)PO ₂ H ⁺
95	28	C ₆ H ₄ F ⁺	95	60	C ₆ H ₄ F ⁺
77	16	C ₆ H ₅ ⁺	77	238	C ₆ H ₅ ⁺
69	81	CF ₃ ⁺	69	166	CF ₃ ⁺
51	140	CF ₂ H ⁺	51	184	CF ₂ H ⁺
50	39	[CF ₂] ⁺	50	78	[CF ₂] ⁺
29	63	CHO ⁺	29	186	CHO ⁺

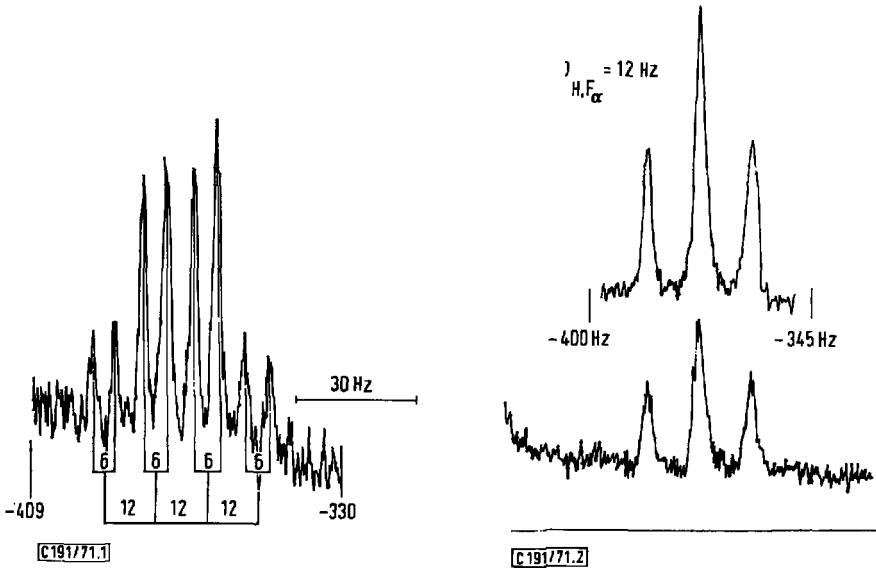
2. NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** setzt sich aus dem Multipllett der Phenylprotonen bei -7.55 ppm und einer Signalgruppe bei -6.2 ppm zusammen, die dem Wasserstoffatom am Asymmetriezentrum zugeordnet werden kann. Um das komplizierte Signal bei -6.2 ppm näher zu charakterisieren, wurde dieser Ausschnitt noch einmal mit höherer Auflösung registriert (vgl. Abbild. 1).

Das Proton am Chiralitätszentrum von **8** zeigt das Kopplungsschema eines Quartetts von Dubletts. Aus dem Auftreten des Quartetts folgt, zusammen mit dem ³¹P-Spinentkoppelten ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Abbild. 2), die Gleichheit der Kopplungskonstanten ²*J*_{HP} und ³*J*_{HF}, die beide 12 Hz betragen. Die Kopplungskonstante ³*J*_{HP} ergibt sich zu 6 Hz.

Die kleinere Aufspaltung (³*J*_{HP} = 6 Hz) ist wahrscheinlich auf die Kopplung H-C-O-P zurückzuführen. Abbild. 2 zeigt noch einmal das ¹H-Hochauflösungs-NMR-Spektrum, jedoch wurde bei dieser Messung die ³¹P-Spinkopplung aufgehoben. Das

Multiplett des Protons am Asymmetriezentrum vereinfacht sich erwartungsgemäß zu einem Triplett, dessen Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{HF}}$ auf 12 Hz festgelegt werden kann.



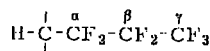
Abbild. 1. ${}^1\text{H}$ -Hochauflösungs-NMR-Spektrum von **8** im Bereich von -330 bis -409 Hz (innerer Standard TMS) mit Kopplungsschema in Hz

Abbild. 2. ${}^1\text{H}$ -Hochauflösungs-NMR-Spektrum von **8**, ${}^{31}\text{P}$ -spinentkoppelt im Bereich von -345 bis -400 Hz (bezogen auf TMS)

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9** lassen sich denen von **8** an die Seite stellen. Während das Multiplett der Phenylgruppen bei -7.55 ppm erscheint, tritt das Signal des H-Atoms am Chiralitätszentrum bei -6.23 ppm auf. Das ${}^1\text{H}$ -Hochauflösungs-NMR-Spektrum führt zusammen mit dem ${}^{31}\text{P}$ -spinentkoppelten Spektrum zu den Kopplungskonstanten ${}^2J_{\text{HF}} = 12$ Hz; ${}^3J_{\text{HF}} = 4.5$ Hz; ${}^3J_{\text{HF}} = 12$ Hz.

Im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **8** beobachtet man ein Singulett mit der chemischen Verschiebung $\delta_\beta = 5.5$ ppm (berechnet auf $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ als Standard), das der endständigen CF_3 -Gruppe zugeschrieben werden muß, und ein kompliziert aufgebautes Multiplett bei $\delta_\alpha = 37.5$ ppm, das der CF_2 -Gruppe entspricht. Interpretiert man dieses Signal als Dublett von Dubletts von Dubletts, so ergeben sich die Kopplungskonstanten ${}^3J_{\text{HF}} \approx 12$ Hz; ${}^3J_{\text{PF}} = 6$ Hz; ${}^4J_{\text{PF}} = 2$ Hz. Die größte Konstante ist mit der aus dem Protonenspektrum erhaltenen H-C-C-F-Wechselwirkung identisch; während das Dublett ${}^3J_{\text{PF}} = 6$ Hz wahrscheinlich der F-C-C-P-Kopplung entspricht, wird ${}^4J_{\text{PF}} = 2$ Hz der F-C-C-O-P-Wechselwirkung zugeschrieben.

Das ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **9** gliedert sich in das Triplett der endständigen CF_3 -Gruppe bei $\delta_\gamma = 5.3$ ppm (Standard $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) und in die beiden Multipletts der mit α und β bezeichneten CF_2 -Gruppen bei $\delta_\alpha = 34.5$ ppm und $\delta_\beta = 48.5$ ppm.



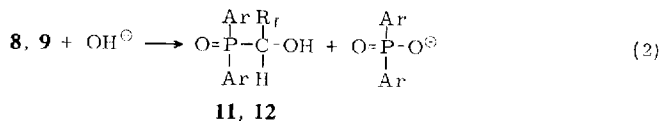
Tab. 3. Charakteristische IR-Frequenzen von **8** und **9** im Bereich von 400 bis 4000/cm (fest/KBr) (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter)

8	9	Zuordnung
3100 sch	3075 s	$\nu(\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H})$
3068 s		
3040 sch		
2925 ss	2905 ss	$\nu(\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{H})$
1355 ss	1339 s -- m	$\delta(\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{H})$
1242 sch	1238 st	$\nu(\text{CF}_3) + \nu(\text{CF}_2) + \nu(\text{P}=\text{O})$
1225 sst	1221 sst	
1208 sch	1192 m	
1174 m		
1144 m -- st	1147 m	
1132 m	1133 m	$\nu_1[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$
	1109 m -- st	
1070 m -- st	1060 st	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{aliph.}})$
696 st	695 st	$\nu_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] + \Phi(\text{C}-\text{C})$
693 sch	692 sch	
560 m	551 st	$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{aliph.}})$
549 st		
529 st	528 sch	$\gamma[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$
447 ss	456 s	$\nu_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$
415 s	437 sch	

Im Spektrum von **10** kann $\nu(\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{H})$ nicht zugeordnet werden, da sie durch die CH_3 -Gruppen überdeckt ist. Die bei 1240 m, 1200 sch, 1191 m--st und 1135 sst (in cm^{-1}) erscheinenden Banden sind wiederum auf CF_3 - und $\text{P}=\text{O}$ -Schwingungen zurückzuführen. Schließlich wird die bei 1063/cm (m--st) auftretende Absorption für $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{aliph.}})$ festgelegt.

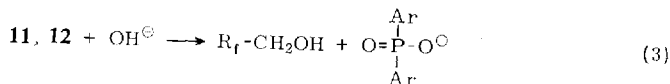
4. Strukturuntersuchung durch alkalische Hydrolyse

Die verschiedenartigen spektroskopischen Untersuchungen haben ergeben, daß es sich bei den Oxydationsprodukten **8**, **9** und **10** tatsächlich um Ester von Diarylphosphinsäuren handelt. Die zugehörigen Alkohole sind im Sinne der Formeln **11**–**13** zu formulieren. Am Beispiel **8** und **9** wurde die Hydrolyse ausgeführt:



	R_f	Ar
11	C_2F_5	C_6H_5
12	C_3F_7	C_6H_5
13	CF_3	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(p)$

Die Alkohole **11** und **12** lassen sich allerdings beim alkalischen Abbau nicht isolieren, da sie unter den Reaktionsbedingungen selbst hydrolysiert werden:



	R_f
14	C_2F_5
15	C_3F_7

Die fluorierten Alkohole **14** und **15** werden nach der alkalischen Hydrolyse und Neutralisation mit H_3PO_4 ^{2, 8)} destillativ abgetrennt. Pentafluorpropanol **14** wurde gaschromatographisch mit einer authentischen Probe identifiziert.

5. Vorstellungen über den Reaktionsablauf

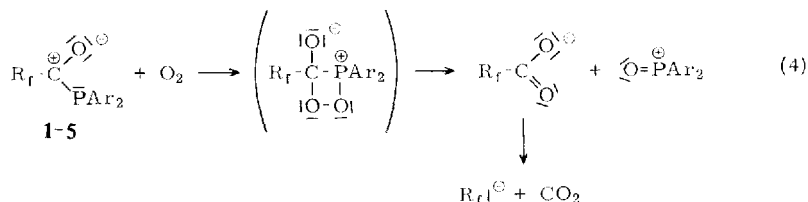
In den vorhergehenden Abschnitten wurde bewiesen, daß der Oxydationsablauf zwar an das Vorhandensein eines Perfluoracylrestes gebunden ist, daß jedoch weder dessen Kettenlänge noch der Austausch der Phenylgruppen durch andere aromatische Reste einen merklichen Einfluß ausüben. In den Estern **6** und **8–10** befindet sich am Chiralitätszentrum stets ein Proton, dessen Herkunft zunächst nicht ohne weiteres verständlich ist, da die Arylgruppen den gesamten Wasserstoff der Ausgangsverbindungen **1** und **3–5** enthalten und da diese Reste in den Estern erhalten bleiben. Daß das Proton tatsächlich nicht aus den Arylgruppen stammt, wurde kürzlich durch Oxydation von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (**2**) bewiesen³⁾: der entsprechende Ester **7** enthält am Asymmetriezentrum wiederum ein *Proton*.

Entgegen früheren Annahmen^{2, 3)} spielt das Lösungsmittel keine entscheidende Rolle. Bei der Oxydation gemäß Gl. (1) bilden sich die entsprechenden Ester **6–10** nämlich nicht nur in wasserstoffhaltigen Solvenzien, wie Toluol, Benzol, n-Hexan oder Methylenchlorid, sondern auch in C_6D_6 und sogar in dem chemisch nahezu indifferenten Dodecafluorcyclohexan. In allen Fällen ließ sich wieder ein Proton am asymmetrischen C-Atom feststellen. Folglich kann das fragliche Proton nur noch aus geringen Mengen Feuchtigkeit stammen, die nur sehr schwer auszuschließen sind. Hierfür spricht die Tatsache, daß bei besonders scharfem Trocknen des verwendeten Sauerstoffs (mehrere mit P_4O_{10} dicht gepackte Säulen) die Ausbeuten der Ester **6–10** merklich absinken. Sollte Gl. (1) also tatsächlich zutreffen, so müßten die entstehenden 1-H-Perfluoralkane nachweisbar sein. Am Beispiel der Oxydation von $\text{C}_3\text{F}_7\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**4**) ließ sich ein entsprechender Nachweis, aufgrund der günstigen physikalischen Eigenschaften des dabei entstehenden $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$, bequem erbringen. Es wurde sowohl gaschromatographisch, als auch IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe^{7, 9)} einwandfrei identifiziert. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse können die folgenden Reaktionsschritte als wahrscheinlich angesehen werden:

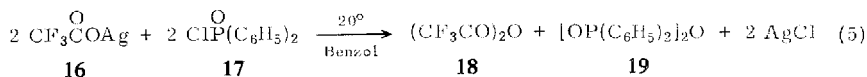
⁸⁾ D. Osteroth, Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen, Neue Folge Nr. 59, S. 62, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1964.

⁹⁾ Firmenschrift: Heptafluorbuttersäure der Minesota Minning & Manufacturing Co., Düsseldorf.

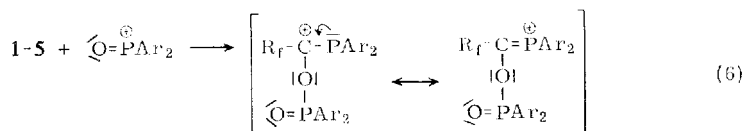
Im ersten Schritt wird O_2 an **1–5** addiert; als Übergangszustand wird ein Vierring angenommen, der in $R_fCO_2^\ominus$ und $OPAr_2^\ominus$ zerfällt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Oxydation von Phosphinalkylenen formuliert¹⁰⁾.



Das Ionenpaar $OPAr_2^\ominus$ und $R_fCO_2^\ominus$ ist instabil. Eine mögliche Kombination zum gemischten Anhydrid, $R_fC(=O)-O-P(=O)(Ar)_2$, findet nicht statt, vielmehr spaltet $R_fCO_2^\ominus$ Kohlendioxid ab. Versucht man eines dieser Anhydride, z. B. $CF_3C(=O)-O-P(=O)(C_6H_5)_2$, gezielt durch Umsetzung von CF_3CO_2Ag (**16**) mit $Cl(O)P(C_6H_5)_2$ (**17**) darzustellen, so weicht dieses System der Bildung von $CF_3C(=O)-O-P(=O)(C_6H_5)_2$ aus, man erhält lediglich $(CF_3CO)_2O$ (**18**) und Diphenylphosphinsäureanhydrid (**19**):



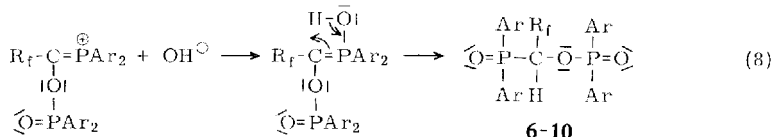
Nachdem auch R_f^\ominus und $OPAr_2^\ominus$ nicht kombinieren, nehmen wir an, daß im weiteren Reaktionsverlauf das $OPAr_2^\ominus$ -Ion ein weiteres Molekül der Ausgangsverbindung **1–5** angreift:¹¹⁾



Der sehr reaktive R_f^\ominus -Rest setzt sich mit H_2O gemäß Gl. (7) um:



Das OH^\ominus -Ion wird nun offensichtlich an das in Gl. (6) gebildete Kation addiert, worauf Stabilisierung zu den Estern **6–10** folgt:



¹⁰⁾ H. J. Bestmann, H. Häberlein und O. Kratzer, *Angew. Chem.* **76**, 226 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 226 (1964); H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963).

Herrn Professor Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. *H. J. Bestmann* gilt unser Dank für zahlreiche Diskussionen zum Reaktionsablauf und Herrn Priv.-Doz. Dr. *H. W. Roesky* für die Aufnahme der ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren. Außerdem danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der zu oxydierenden Acyldiarylphosphine^{3,5)} erfolgte in sorgfältig gereinigter Stickstoffatmosphäre, Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Beckman IR 7 Spektralphotometer, für den langwelligen Bereich eine CsJ-Austauschoptik. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B-Quelle), 70 eV, Direkt einlaß, aufgenommen. NMR-Spektren wurden mit den folgenden Geräten registriert: Spektrometer A56/60 der Firma Varian; Kernresonanzgerät JNM-C-60 H der Firma JEOL und Gerät KIS 125 der Firma Täuber. Die Gaschromatogramme wurden mit dem Fraktometer F 6 der Firma Perkin-Elmer aufgezeichnet. Als Säulenfüllung diente beim Arbeiten mit fluorierten Alkoholen Polyglykol. Zur Trennung von $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ wurde Kieselgel Jo Typ Nr. 32 S 0.92 als Säulenfüllung verwendet.

1. *Darstellung der Ester 8–10*: In einem Reaktionsgefäß werden ca. 10 mMol des betreffenden *Perfluoracyldiarylphosphins* in ca. 10 ccm Toluol, n-Hexan, Methylenchlorid, Benzol, Hexadeuterobenzol oder Dodecafluorocyclohexan eingetragen. Der *Sauerstoffstrom* wird so reguliert, daß drei Blasen/Sek. durch die Lösung perlen, wobei Erwärmung der Lösung auf 40–50° eintritt. Nach 15 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 ccm Äther aufgenommen, das Oxydationsprodukt mit Petroläther ausgefällt und filtriert (G 4). Beim vorsichtigen Einengen des Filtrats scheidet sich noch weiteres Oxydationsprodukt aus. Die vereinigten Niederschläge werden aus CCl_4 umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet.

1.1. *Diphenylphosphinsäure-[2.2.3.3.3-pentafluor-1-diphenylphosphoryl-propylester] (8)*: Einwaage 3.3 g (10 mMol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3). Ausb. 20% **8**. Schmp. 189°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{O}_3\text{P}_2$ (550.5) Ber. C 58.92 H 3.85 P 11.25

Gef. C 59.07 H 3.90 P 11.13

Mol.-Gew. 550 (massenspektrometr.)

1.1.1. Die *alkalische Hydrolyse* von **8** wird nach einer früheren Vorschrift durchgeführt²⁾. Einwaage 110.1 mg (0.2 mMol) **8**. Ausb. 75% ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$; Schmp. 192° (Lit.¹¹⁾; 192°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (218.2) Ber. C 66.06 H 5.08 Gef. C 65.25 H 5.08

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**14**) wird gaschromatographisch identifiziert.

1.2. *Diphenylphosphinsäure-[2.2.3.3.4.4.4-heptafluor-1-diphenylphosphoryl-butylester] (9)*: Einwaage 3.8 g (10 mMol) $\text{C}_3\text{F}_7\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (4). Ausb. ca. 20% **9**. Schmp. 167°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{F}_7\text{O}_3\text{P}_2$ (600.4) Ber. C 56.01 H 3.53 P 10.32

Gef. C 55.51 H 3.82 P 10.53

Mol.-Gew. 600 (massenspektrometr.)

1.2.1. *Alkalische Hydrolyse* von **9**: Einwaage 120.1 mg (0.2 mMol) **9**. Ausb. ca. 80% ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$; Schmp. 192° (Lit.¹¹⁾; 192°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (218.2) Ber. C 66.06 H 5.08 Gef. C 64.73 H 5.08

¹¹⁾ L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 64 (1958).

1.3. *Di-p-tolylphosphinsäure-[2.2.2-trifluor-1-(di-p-tolyl-phosphoryl)-äthylester]* (**10**): Einwaage 3.1 g (10 mMol) $CF_3COP(C_6H_4-CH_3-p)_2$ (**5**). Zur chromatographischen Reinigung gibt man **10** in CH_2Cl_2 auf eine Säule (Kieselgel Woelm, Akt.-St. 1). Die Bestandteile lassen sich mit Essigester, THF (in dieser Fraktion befindet sich **10**) und Acetonitril eluieren. Ausb. ca. 20% **10**. Schmp. 175°.

$C_{30}H_{29}F_3O_3P_2$ (556.2) Ber. C 64.75 H 5.25 P 11.13 Gef. C 63.70 H 5.52 P 11.21

2. *Nachweis von C_3F_7H bei der Oxydation von 4*: Die Oxydation folgt der unter 1. angegebenen Vorschrift. Die im O_2 -Strom aus der Reaktionslösung entweichenden gasförmigen Verbindungen werden durch ein mit Äthanol/Trockeneis gekühltes Kondensationsgefäß geleitet. In der Kühlfalle sammelt sich hauptsächlich C_3F_7H neben sehr wenig CO_2 und geringen Mengen des verwendeten Lösungsmittels an. Nach beendeter Reaktion (ca. 15 Stdn.) wird das kondensierte Reaktionsprodukt i. Hochvak. in starkwandige Ampullen umkondensiert und eingeschmolzen. Einwaage 7.6 g (20 mMol) $C_3F_7COP(C_6H_5)_2$ (**4**); Ausb. ca. 20% C_3F_7H ; Sdp. -17 bis -18° . Die Identifizierung erfolgte auf gaschromatographischem und IR-spektroskopischem Weg (Gas-Spektrum).

3. *Reaktion von $CF_3C(O)OAg$ (**16**) mit $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ (**17**)*: Die Umsetzung erfolgt im Dunkeln bei Raumtemperatur. Zu 22.1 g (0.1 Mol) **16** in 100 ccm absol. Benzol tropft man 23.6 g (0.1 Mol) **17** in ebensoviel absol. Benzol und filtriert vom ausgefallenen $AgCl$ ab (G 3). Von einem Teil des Filtrats wird i. Hochvak. die flüssige Phase bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit aus Benzol umkristallisiert. Ausb. ca. 90% [$(C_6H_5)_2PO_2O$] (**19**); Schmp. $138-139^\circ$ (Lit.¹²): 143° .

$C_{24}H_{20}O_3P$ (418.4) Ber. C 68.91 H 4.82 Gef. C 68.17 H 4.85

Ein Teil des benzolischen Filtrats wird rektifiziert. In der zwischen 39 und 41° siedenden Fraktion ist $(CF_3CO)_2O$ (**18**) IR-spektroskopisch einwandfrei nachweisbar.

¹²) K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4381 (1961).