

Präparative und kinetische Untersuchungen zur Isomerie zwischen (Acyloxy)diorganylphosphanen und Acyldiorganylphosphanoxiden

Ekkehard Lindner* und Juan Carlos Wuhrmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 14. November 1980

Die (Acyloxy)diorganylphosphane $RC(O)OPR'_2$ (**2a–d**, **2b'**) erhält man entweder durch Umsetzung von XPR'_2 (**1**) ($X = Cl$, $R' = Ph$) mit CH_3CO_2Na oder bei der Einwirkung von **1** ($X = Cl$, Br ; $R' = CH_3$, Ph) auf die Perfluorcarbonsäureanhydride $[RC(O)]_2O$ [Gl. (1)]. **2b–d** sind thermolabil und wandeln sich irreversibel in die (Perfluoracyl)diphenylphosphanoxide **3b–d** um [Gl. (2)]. Nach kinetischen Untersuchungen folgen die Isomerisierungen **2b, c** → **3b, c** dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die (Acyloxy)diorganylphosphane (**2a–d**, **2a'**, **2b'**) lassen sich an Übergangsmetallcarbonylsystemen stabilisieren [Gl. (3)]. So erhält man die Komplexe $L_nMPR'_2OC(O)R$ (**5ax, z**, **5a'x**, **5bx–z**, **5b'x**, **5cx**) [$L_nM = (OC)_5Cr$ (**x**), $(OC)_5Mo$ (**y**), $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$ (**z**)] für **5ax, z**, **5a'x** aus $L_nMPR'_2X$ (**4x, z**) und $Hg(O_2CCH_3)_2$, für **5bx–z**, **5b'x** aus **4x–z** und AgO_2CCF_3 und für **5cx** durch Reaktion von **4x** und $[C_2F_5C(O)]_2O$. **5ax**, **5bx** und **5b'x** bilden sich auch bei der Abfangreaktion von **2a**, **2b**, **2b'** mit $(OC)_5Cr(THF)$ (**6x**) [Gl. (4)]. Während **2a** bei der Oxidation mit molekularem Sauerstoff das (Acetoxy)diphenylphosphanoxid (**7a**) liefert, entsteht das entsprechende perfluorierte Derivat $CF_3C(O)OP(O)Ph_2$ (**7b**) durch Reaktion von $Ph_2P(O)OH$ und $[CF_3C(O)]_2O$ [Gl. (5)].

Preparative and Kinetic Investigations about the Isomerism between (Acyloxy)diorganylphosphanes and Acyldiorganylphosphane Oxides

The (acyloxy)diorganylphosphanes $RC(O)OPR'_2$ (**2a–d**, **2b'**) can be obtained either by reaction of XPR'_2 (**1**) ($X = Cl$, $R' = Ph$) with CH_3CO_2Na or by the action of **1** ($X = Cl$, Br ; $R' = CH_3$, Ph) on the perfluorocarboxylic anhydrides $[RC(O)]_2O$ [eq. (1)]. **2b–d** are thermally labile and rearrange irreversibly to the (perfluoroacyl)diphenylphosphane oxides **3b–d** [eq. (2)]. On the basis of kinetic investigations the isomerizations **2b, c** → **3b, c** follow a first-order rate. The (acyloxy)diorganylphosphanes (**2a–d**, **2a'**, **2b'**) can be stabilized on transition metal carbonyl systems [eq. (3)]. The complexes $L_nMPR'_2OC(O)R$ (**5ax, z**, **5a'x**, **5bx–z**, **5b'x**, **5cx**) [$L_nM = (OC)_5Cr$ (**x**), $(OC)_5Mo$ (**y**), $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$ (**z**)] are obtained for **5ax, z**, **5a'x** from $L_nMPR'_2X$ (**4x, z**) and $Hg(O_2CCH_3)_2$, for **5bx–z**, **5b'x** from **4x–z** and AgO_2CCF_3 and for **5cx** by the reaction of **4x** with $[C_2F_5C(O)]_2O$. **5ax**, **5bx** and **5b'x** are also formed by the trapping reaction of **2a**, **2b**, **2b'** with $(OC)_5Cr(THF)$ (**6x**) [eq. (4)]. Oxidation of **2a** with molecular oxygen generates (acetoxy)diphenylphosphane oxide (**7a**), whereas the corresponding perfluoro derivative $CF_3C(O)OP(O)Ph_2$ (**7b**) results from $Ph_2P(O)OH$ and $[CF_3C(O)]_2O$ [eq. (5)].

Bei der Oxidation von Acyldiphenylphosphanen mit molekularem Sauerstoff oder der Einwirkung von Carbonsäureanhydriden auf $HP(O)Ph_2^{1-3)}$ bzw. aus Methyl-diphenylphosphinit und Acetylchlorid⁴⁾ entstehen die bis vor kurzem noch weitgehend unbekanntenen Acyldiphenylphos-

phanoxide⁵⁻¹¹). Zwischen diesen und den noch recht wenig untersuchten isomeren (Acyloxy)diphenylphosphanen läßt sich, wie bei sekundären Phosphanoxiden und den tautomeren Phosphinigen Säuren¹², grundsätzlich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht^{4,13} formulieren, dessen Lage u. a. vom Acylrest abhängig zu sein scheint. So stellten *Miller* und *Stewart*⁴) fest, daß sich Acetyldiphenylphosphanoxid bei 45 °C langsam in (Acetoxy)diphenylphosphan umlagert, welches anschließend einer teilweisen Dimerisierung unterliegt. Wie bei den meisten Acyldiphenylphosphanoxiden handelt es sich auch bei den isomeren Acyloxy-Derivaten häufig um schwer faßbare Spezies, deren Eigenschaften nur in einigen Fällen beschrieben sind¹⁴⁻¹⁷).

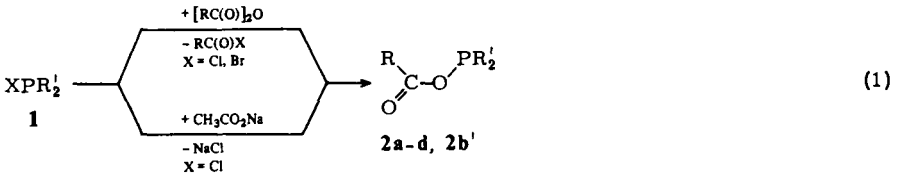
Um einen besseren Einblick in das Problem der Isomerie zwischen Acyldiphenylphosphanoxiden und (Acyloxy)diphenylphosphanen zu erhalten, wurde versucht, auch letztere gezielt zu synthetisieren und die Isomerisierung an einigen geeigneten Beispielen kinetisch zu verfolgen. Zur besseren Charakterisierung und Stabilisierung wurden sie, wie die im freien Zustand instabilen Phosphinigen Säuren¹⁸⁻²⁰), an Übergangsmetallcarbonylsystemen aufgebaut oder mit deren Hilfe abgefangen.

Resultate und Diskussion

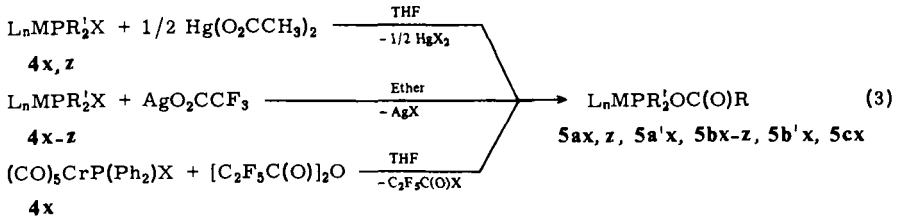
Die perfluorierten (Acyloxy)diphenylphosphane **2b** – **d** erhält man durch Umsetzung der Halogen(diphenyl)phosphane **1** mit den entsprechenden Perfluorcarbonsäureanhydriden in Ether. **2a**, das sich aus $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ und ClPPH_2 in etherischer Lösung bildet [Gl. (1)], wurde zwar in der Literatur schon öfters erwähnt¹⁴⁻¹⁷), jedoch fehlen Elementaranalysen und wichtige spektroskopische Daten. **2a** – **d** lösen sich in den üblichen organischen Solventien und unterscheiden sich in charakteristischer Weise in ihren Eigenschaften. Während **2b** eine farblose kristalline Verbindung darstellt, handelt es sich bei **2a**, **c**, **d** um farblose, sich der Kristallisation hartnäckig widersetzen Öle. **2a** ist bei 20 °C nur für kurze Zeit beständig, da es allmählich unter Dimerisierung in [1,1-Bis(diphenylphosphinyl)ethyl]-acetat⁴) übergeht, und läßt sich im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren. Das dimere Produkt wird in kristalliner Form sogar erhalten, wenn man **2a** bei –20 °C aufbewahrt⁴). Im Gegensatz zu Literaturangaben konnte Acetyldiphenylphosphanoxid (**3a**) als Intermediat bei der Dimerisierung von **2a** nicht beobachtet werden. Gezielt dargestelltes **3a**²) lagert sich, selbst bei höherer Temperatur, nur sehr langsam und unvollständig in **2a** um. Die im Vergleich zu **2a** gegenüber Wasser und Sauerstoff wesentlich empfindlicheren (Perfluoracyloxy)diphenylphosphane **2b** – **d** sind nur unterhalb –20 °C stabil, bei höheren Temperaturen lagern sie sich irreversibel in die isomeren (Perfluoracyl)diphenylphosphanoxide **3b** – **d** um [Gl. (2)]. Dimerisierung wie bei **2a** tritt nicht ein. Eine solche beobachtet man dagegen im Falle von **3b**²¹) und anderen (Trifluoracetoxy)diorganylphosphanoxiden²²). Bei den (Perfluoracyloxy)diphenylphosphanen **2b**, **c** liegt der Bereich für die Umwandlung in **3b**, **c** so günstig, daß sich die Isomerisierung kinetisch untersuchen läßt.

Um einen weiteren Beweis für die Existenz der im freien Zustand zum Teil äußerst labilen (Acyloxy)diphenylphosphane **2a** – **d** zu liefern, wurde versucht, diese mit Hilfe verschiedener Übergangsmetallcarbonylsysteme zu stabilisieren. Hierzu wurden zunächst durch indirekte Photosynthese [**4x**, **z**^{23,24}] bzw. thermische Umsetzung [**4y**¹⁸] die schon bekannten Halogendiphenylphosphan-Komplexe **4x** – **z** dargestellt und gemäß Gl. (3) mit Quecksilberacetat, Silbertrifluoracetat bzw. Pentafluorpropionsäureanhydrid zu den Verbindungen $\text{L}_n\text{MP}(\text{Ph}_2)\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (**5ax**, **z**, **5bx** – **z**, **5cx**) umgesetzt.

Letztere enthalten mit den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ - und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Gruppen stabile metallorganische Reste, die sich bei Acylierungen indifferent verhalten und mit den CO-Gruppen Molekülsonden enthalten, mit deren Hilfe **5ax, z**, **5bx - z**, und **5cx** leicht identifiziert werden können.

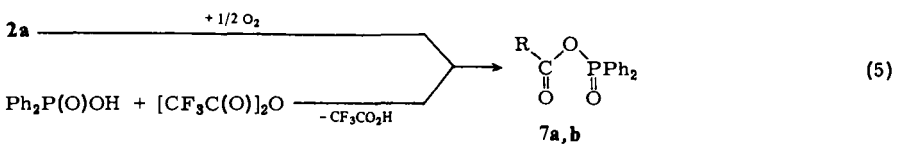
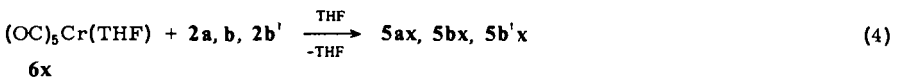


R	CH_3^4	CF_3	C_2F_5	C_3F_7	R'
	a	b	c	d	Ph
	a'	b'			CH_3



L_nM	$(\text{OC})_5\text{Cr}$	$(\text{OC})_5\text{Mo}$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$
	x	y	z

X = Cl, Br



Die in polarerer organischen Mitteln leicht löslichen Komplexe **5ax**, **z**, **5bx** – **z** und **5cx** stellen hellgelbe, kristalline Verbindungen dar, die erwartungsgemäß gegenüber den freien (Acyloxy)diphenylphosphanen **2a** – **d** eine weit größere thermische Stabilität aufweisen. Wegen der Blockierung des freien Elektronenpaares am Phosphor durch den Metallrest ist eine Isomerisierung gemäß Gl. (2) nicht möglich.

5ax und **5bx** wurden zusätzlich durch eine Abfangreaktion von **2a**, **b** mit **6x** dargestellt [Gl. (4)]. Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind allerdings sehr viel geringer als die der nach Gl. (3) erhaltenen Verbindungen, da unter den Substitutionsbedingungen (Raumtemperatur) **2a** bereits dimerisiert und **2b** sich in **3b** isomerisiert. Die gemäß Gl. (3) und (4) erhaltenen Spezies **5ax** und **5bx** stimmen spektroskopisch und analytisch völlig überein.

Charakteristisch für das (Acetoxy)diphenylphosphan (**2a**) ist auch die Oxidation mit molekularem Sauerstoff [Gl. (5)]. Hierbei erhält man das „gemischte Anhydrid“ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**7a**), das von *Venezky* und *Poranski*²⁵) bereits auf anderem Wege synthetisiert wurde. Eine entsprechende Oxidation gelingt bei dem perfluorierten Derivat **2b** nicht, da hierbei vollständige Zersetzung eintritt. Das „gemischte Säureanhydrid“ $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**7b**) entsteht jedoch, im Gegensatz zur mißlungenen Darstellung aus $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ und $\text{ClP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ²⁶⁾, bei der Einwirkung von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$ auf Diphenylphosphinsäure bei -50°C . Farbloses **7b** ist im Vergleich zu **7a** sehr instabil und zerfällt leicht in die „reinen“ Anhydride $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$ und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$.

Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierten wir uns auch für die bisher noch nicht beschriebenen (Acyloxy)dialkylphosphane. Bei der Umsetzung von XPR'_2 (**1**) ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) mit $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$ bei -40°C erhält man farbloses, kristallines Dimethyl(trifluoroacetoxy)phosphan (**2b'**) [Gl. (1)], das sich in allen polaren organischen Solventien löst, im Gegensatz zu **2b** thermisch stabiler ist und sich selbst bei höheren Temperaturen nicht in das isomere, noch unbekanntes Oxid $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ umwandelt. Für die Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OP}(\text{CH}_3)_2$ (**2a'**) wurde bislang kein geeigneter Syntheseweg gefunden. In Analogie zu **2a**, **2b** lassen sich **2a'**, **2b'** an $(\text{OC})_5\text{CrPR}'_2\text{X}$ (**4x**) ($\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$) metathetisch mit $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ bzw. AgO_2CCF_3 nach Gl. (3) aufbauen und in Form von $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (**5a'x**, **5b'x**) stabilisieren. **5b'x** erhält man auch durch eine Abfangreaktion aus **6x** und **2b'** [Gl. (4)].

IR- und NMR-Spektren

In den IR-Spektren der (Acyloxy)diphenylphosphane (**2a** – **d**) erscheinen die Absorptionen für die >C=O -Valenzschwingungen durchweg bei höheren Wellenzahlen als diejenigen für die isomeren Acyldiphenylphosphanoxide (**3a** – **d**) (vgl. Tab. 1). Der Unterschied in den Wellenzahlen beträgt bei **2a/3a** 20 cm^{-1} und vergrößert sich bei **2b** – **d/3b** – **d** auf bis zu 45 cm^{-1} . Somit wurde bestätigt, daß die in den IR-Spektren von Acyldiphenylphosphanoxiden auf der höherfrequenten Seite von $\nu(\text{>C=O})$ liegenden, häufig auftretenden Satellitenbanden tatsächlich auf das Vorliegen von isomeren (Acyloxy)diphenylphosphanen hinweisen¹³⁾. Die Isomerisierung **2b** – **d** \rightarrow **3b** – **d** läßt sich IR-spektroskopisch an Hand der $\nu(\text{>C=O})$ -Banden leicht verfolgen. Für die Umwandlung **2b** \rightarrow **3b** ist dies in Abhängigkeit von der Zeit in Abb. 1 dargestellt. Während bei 20°C die Isomerisierung noch recht langsam verläuft, ist diese bei 50°C nach 60 Minuten praktisch beendet.

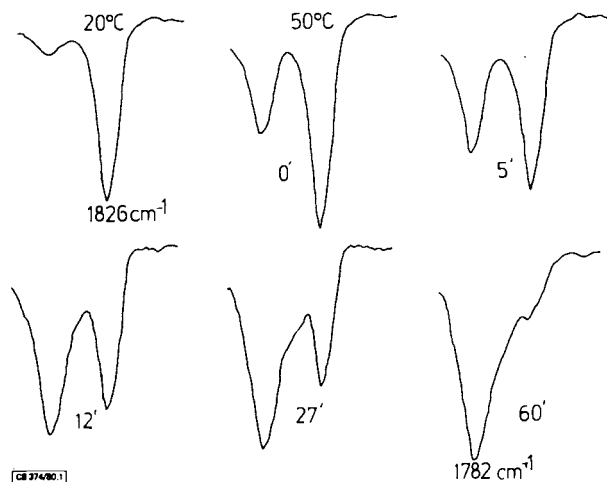


Abb. 1. Zeitabhängige Intensitätsänderungen von $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei der Isomerisierung $2\mathbf{b} \rightarrow 3\mathbf{b}$ (in CHCl_3)

Die IR-Spektren der Komplexe $5\mathbf{ax}$, $5\mathbf{bx}$, $5\mathbf{b'x}$ und $5\mathbf{cx}$ bzw. $5\mathbf{az}$, $5\mathbf{bz}$ sind im 5μ -Bereich durch je drei bzw. zwei scharfe Banden terminaler CO-Gruppen gekennzeichnet. Infolge der durch den (Acyloxy)diorganylphosphan-Liganden stark verzerrten C_{4v} -Symmetrie tritt bei $5\mathbf{ax}$, $5\mathbf{a'x}$, $5\mathbf{bx}$, $5\mathbf{b'x}$ und $5\mathbf{cx}$ auch die an sich IR-verbotene B_1 -Schwingung auf. Die Absorption für die A_1 -Schwingung der zum Phosphan-Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe ist mit Ausnahme von $5\mathbf{a'x}$ [4 $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] durch die intensive Bande für die E-Schwingung verdeckt.

Je eine Absorption zwischen 1740 und 1790 cm^{-1} mittlerer bis starker Intensität weist auf die Acylgruppe hin. Der Unterschied in der Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ zwischen freiem und metallgebundenem Liganden $2\mathbf{a} - \mathbf{c}$, $2\mathbf{b}'$ ist vom Acylrest abhängig. Während sich $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei der Komplexierung von $2\mathbf{a}$ kaum verändert, ist diese Bande im Falle von $5\mathbf{bx} - \mathbf{z}$, $5\mathbf{b'x}$ und $5\mathbf{cx}$ im Vergleich zu $2\mathbf{b}$, $2\mathbf{c}$, $2\mathbf{b}'$ um bis 45 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dagegen macht sich bei $\nu(\text{P}-\text{O})$, unabhängig vom Acylrest, der Metalleinfluss kaum bemerkbar. Da sich Verbindungen mit funktionellen $\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ - oder $\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ -Gruppen bezüglich der Lage von $\text{P}-\text{O}$ -Schwingungen wie aromatische $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -Reste verhalten, lassen sich diese in den einzelnen Spektren zwischen 730 und 740 bzw. 878 und 899 cm^{-1} zuordnen²⁷⁾. Schwierigkeiten bereitet die Festlegung von $\nu(\text{C}-\text{O})$, da diese Banden in den Spektren der perfluorierten Derivate $2\mathbf{b} - \mathbf{d}$, $2\mathbf{b}'$, $5\mathbf{bx} - \mathbf{z}$, $5\mathbf{b'x}$, $5\mathbf{cx}$ und $7\mathbf{b}$ in den Bereich der $\text{C}-\text{F}$ -Valenzschwingungen fallen. Außerdem sind infolge der Ähnlichkeit der Massen von Fluor und Sauerstoff Kopplungen mit $\text{C}-\text{F}$ -Schwingungen nicht auszuschließen (vgl. Tab. 1). Für $2\mathbf{a}$ und $7\mathbf{a}$ konnte $\nu(\text{C}-\text{O})$ eindeutig bei 1225 bzw. 1183 cm^{-1} zugeordnet werden. Dieses Absinken zu kleineren Wellenzahlen ist auf den Übergang von drei- zu fünfbändigem Phosphor zurückzuführen und steht im Zusammenhang mit der Verschiebung von $\nu(\text{P}-\text{O})$ zu höheren Wellenzahlen beim Übergang $2\mathbf{a} \rightarrow 7\mathbf{a}$.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) und chemische Verschiebungen δ (ppm) in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in CHCl_3) der (Acyloxy)diorganylphosphane **2a** – **d**, **2b'**, ihrer isomeren Acyldiphenylphosphanoxide **3a** – **d** und der Komplexe **5ax**, **z**, **5a'x**, **5bx** – **z**, **5b'x** und **5cx**

Verb.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O}),$ $\nu(\text{P}-\text{O})$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ (ppm)
2a ⁴⁾	1740 sst ^{a)}	1225 sst ^{a)}	736 sst ^{a)}	98.7 (s)
3a ³⁾	1720 st ^{a)}		1185 sst ^{a)}	18.5 (s)
5ax	1744 m ^{b)}	1205 m ^{b)}	735 m ^{b)}	149.4 (s)
5az	1740 m – st ^{b)}	1217 st ^{b)}	730 m ^{b)}	166.9 (s)
2b	1826 st ^{c)}	1275 m ^{d)} 1240 sst 1218 sst 1190 sst 1170 sst [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	730 sst ^{a)}	122.1 (s)
3b ³⁾	1780 st ^{a)}		1260 sch ^{a)} 1218 st 1165 sst [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	30.4 (s)
5bx	1785 m ^{b)}	1230 m ^{b)} 1175 m 1132 m – st [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	738 s – m ^{b)}	152.6 (s)
5by	1787 m ^{b)}	1226 m ^{b)} 1171 m 1133 m – st [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	732 s – m ^{b)}	129.6 (s)
5bz	1783 st ^{b)}	1219 st ^{b)} 1190 m 1165 st 1148 sst [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	730 m ^{b)}	177.8 (s)
2c	1810 sst ^{c)}	1223 sst ^{a)} 1173 sch 1155 st – sst [+ $\nu(\text{CF}_3)$ + $\nu(\text{CF}_2)$]	730 s – m ^{a)}	122.3 (s)
3c ¹³⁾	1769 st ^{a)}		1186 sst ^{a)} [+ $\nu(\text{CF})$]	31.6 (s)
5cx	1770 m ^{b)}	1223 m ^{b)} 1212 sch 1195 s 1148 m [+ $\nu(\text{CF}_3)$ + $\nu(\text{CF}_2)$]	726 s – m ^{b)}	151.4 (s)
2d	1810 st ^{a)}	1230 sst ^{a)} 1196 st 1135 st 1125 st [+ $\nu(\text{CF})$]	731 st ^{d)}	121.9 (s)
3d ¹³⁾	1771 sst ^{a)}		1189 sst ^{a)} [+ $\nu(\text{CF})$]	31.8 (s)
2b'	1818 sst ^{c)}	1231 sst ^{d)} 1220 sch 1182 st – sst 1125 st [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	878 st ^{a)}	130.0 (s)
5a'x	1738 m ^{b)}	1220 m ^{b)}	899 m ^{b)}	173.0 (s)
5b'x	1773 m ^{b)}	1250 – 1153 breit ^{b)} [+ $\nu(\text{CF}_3)$]	885 s – m ^{b)}	165.0 (s)

a) Film. – b) In KBr. – c) In CHCl_3 . – d) In CCl_4 .

In den ^1H -breitbandentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren (in CHCl_3) der (Acyloxy)dioranylphosphane **2a**–**d**, **2b'** treten zwischen δ ca. 100 und 130 jeweils Singulets auf, die im Vergleich zu denjenigen der isomeren Acyldiphenylphosphanoxide **3a**–**d** in charakteristischer Weise um 80 bis 90 ppm nach tieferem Feld verschoben sind (vgl. Tab. 1). Dieser Unterschied steht im Einklang mit für drei- und fünfbindigen Phosphor gefundenen Werten^{28,29}.

Komplexiert man die Liganden **2a**–**d**, **2a'**, **2b'** zu **5ax**, **z**, **5a'x**, **5bx**–**z**, **5b'x** und **5cx**, so beobachtet man auf Grund paramagnetischer und anisotroper Abschirmungseffekte erwartungsgemäß eine weitere Tieffeldverschiebung³⁰, die Signale erscheinen metallspezifisch zwischen $\delta = 130$ und 180. Die signifikant tiefe Lage der ^{31}P -Resonanzen in den Spektren der Manganverbindungen **5az** und **5bz** ist auf induzierte Ringströme im ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Ring³¹ zurückzuführen. Der Unterschied der ^{31}P -Absorptionen in den Spektren von **5bx** und **5by** wird mit paramagnetischen Abschirmungseffekten erklärt³⁰.

Infolge von Kopplung mit dem Phosphor zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **2a**, **5ax**, **5a'x** und **7a** (in CDCl_3) jeweils ein Dublett für die Protonen der $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -Gruppe. Die Kopplungskonstante $^4J_{\text{PH}}$ der zwischen $\delta = 2.28$ und 1.57 auftretenden Dubletts ist mit 1.22 Hz bei allen vier Verbindungen identisch, unabhängig vom Bindungszustand des Phosphors und steht im Einklang mit schon bekannten Daten^{16,25}.

Kinetische Messungen

Der Unterschied in der Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ zwischen **2b**–**d** und **3b**–**d** begünstigt eine kinetische Untersuchung der Isomerisierung, die im Falle der Umwandlung von **2b** \rightarrow **3b** und **2c** \rightarrow **3c** durchgeführt worden ist. Von besonderem Interesse ist die Ermittlung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsparameter, um einen Einblick in den Mechanismus zu erhalten. Anhand von Extinktionsdiagrammen³² wurde die Einheitlichkeit der Reaktionen festgestellt, in Richtung **2b** \rightarrow **3b** bzw. **2c** \rightarrow **3c** verlaufen sie irreversibel. Gezielt dargestelltes **3b**, **c** läßt sich selbst nach Stunden in Abhängigkeit von der Temperatur nicht in **2b**, **c** überführen.

Untersucht wurde die Extinktionsabnahme von $\nu(\text{C}=\text{O})$ in den Spektren von **2b**, **c** in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (vgl. Abb. 2). Anschließend wurde versucht, die Ergebnisse mit dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in Einklang zu bringen. Zur Überprüfung diente ein von *Mausser* et al.^{33,34} entwickeltes Auswertungsverfahren der sogenannten formalen Integration. Dabei ergaben sich die gleichen Resultate für die Geschwindigkeit k_r . Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auch nach dem Gesetz 2. Ordnung unter Verwendung der Methode der formalen Integration³⁵ erhärtet die Annahme, daß bei der Isomerisierung von **2b**, **c** \rightarrow **3b**, **c** prinzipiell nichts gegen eine Reaktion 1. Ordnung spricht, wobei diese durch die Gleichung (6) festgelegt wird. Die k_r -Werte mit den berechneten Maximalabweichungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Nach der Theorie der Übergangszustände können aus den Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsparameter ΔH^* und ΔS^* berechnet werden (vgl. Tab. 2). Die größere Aktivierungsenthalpie ΔH^* bei **2c** deutet auf eine langsamer verlaufende Isomerisierung zu **3c** hin.

$$\frac{dc_{\text{RCO}_2\text{PPh}_2}}{dt} = -k_r c_{\text{RCO}_2\text{PPh}_2} \quad (6)$$

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sprechen für einen Umwandlungsmechanismus wie er in Gl. (7) angegeben ist.

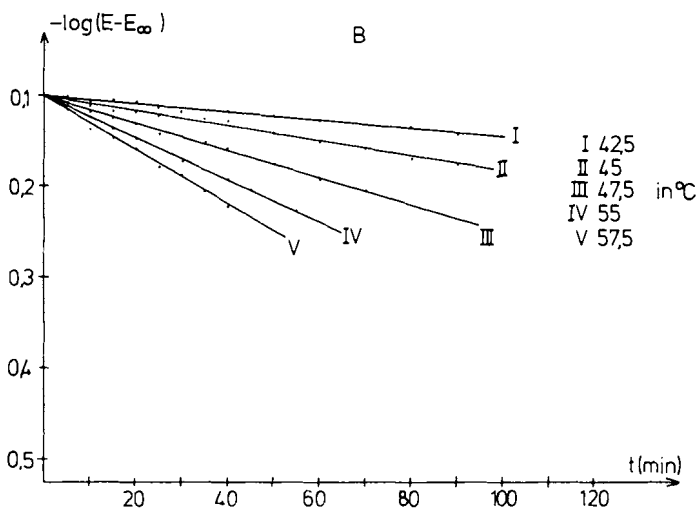
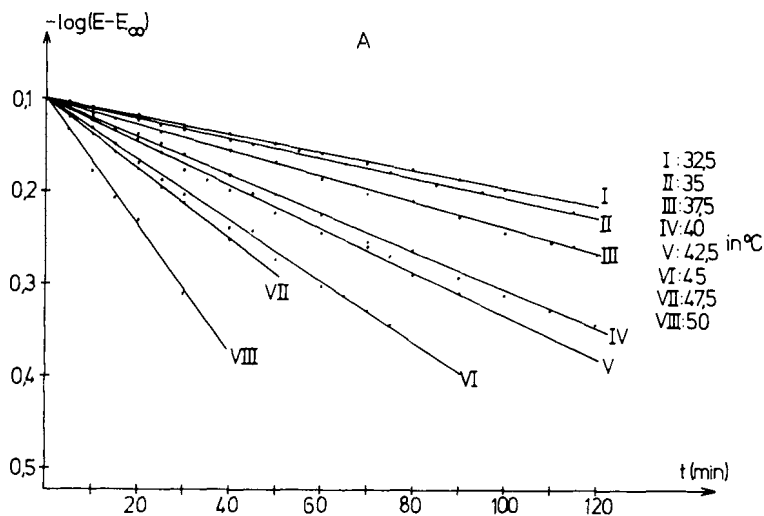
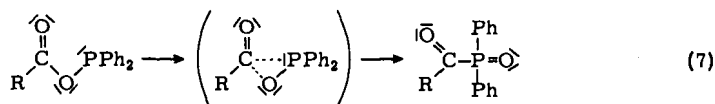


Abb. 2. Logarithmische Extinktionsabnahme bei der Isomerisierung **2b** → **3b** (A) und **2c** → **3c** (B) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und abgeschätzte Aktivierungsparameter für die Reaktionen **2b, c** → **3b, c**

Aktivierungsparameter		Geschwindigkeitskonstanten $k_r \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$	Temp. [°C]
ΔH^* [kJ · mol ⁻¹]	ΔS^* [J · K ⁻¹ · mol ⁻¹]		
2b → 3b			
84 ± 5	55 ± 12	0.3740 ± 0.0173	32.5
		0.4512 ± 0.0123	35
		0.5338 ± 0.0379	37.5
		0.7939 ± 0.0544	40
		0.9041 ± 0.0590	42.5
		1.2567 ± 0.0531	45
		1.4498 ± 0.0296	47.5
		2.6293 ± 0.2034	50
2c → 3c			
93 ± 10	39 ± 18	1.8532 ± 0.0269	42.5
		3.1567 ± 0.2080	45
		5.6412 ± 0.1170	47.5
		8.8742 ± 0.0594	55
		11.2540 ± 0.6452	57.5

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial, Herrn Prof. Dr. H. Mauser, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen, für wertvolle Anregungen bei der Auswertung der kinetischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH₄, Molekularsieb) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlortrimethylsilan behandelt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113 c. – Raman-Spektren: Coderg-PH 1 (Argonlaser, Erregerlinie 514.5 nm, Energie 200 mW bzw. 400 mW). – ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80.00, 75.26 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS, CF₃C(O)OCH₃ bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O).

1. Darstellung der (Acyloxy)diphenylphosphane (2a – d)

1) (Acetoxy)diphenylphosphan (**2a**)⁴⁾: 1.30 g (15.8 mmol) CH₃CO₂Na und 2.6 ml (14.2 mmol) ClPPh₂ (**1**) werden in 30 ml Diethylether 20 h bei 25 °C gerührt. Man filtriert (P4) ausgefallenes NaCl und [1,1-Bis(diphenylphosphinyl)ethyl]-acetat ab und erhält analysenreines **2a** nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak.; Ausb. 2.1 g (59%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (d, J = 1.22 Hz; POC(O)CH₃); 7.26 – 7.45 (m, P(C₆H₅)₂). – MS (70 eV): m/e = 244 (10%, M⁺);

216 (3%, M - CO); 202 (100%, OPPh₂ + H); 60 (18%, CH₃COO + H). - Raman (CHCl₃): 1737 m (>C=O); 1225 cm⁻¹ m (C-O).

C₁₄H₁₃O₂P (244.2) Ber. C 68.85 H 5.37 P 12.68 Gef. C 69.25 H 5.67 P 12.96

Allgemeine Darstellung für 2b - d aus XPPPh₂ (1) und [RC(O)]₂O: Eine Lösung von 10.0 mmol XPPPh₂ (1) [X = Cl (2b, c) X = Br (2d)] in 15 ml Diethylether wird bei -40 °C mit einem geringen Überschuß [RC(O)]₂O versetzt und 1 h [2b] bzw. 2-3 h [2c, d] gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und RC(O)X i. Hochvak. bei -40 °C, wobei die Verbindungen 2b - d in quantitativer Ausbeute analysenrein anfallen.

2) *Diphenyl(trifluoracetoxy)phosphan (2b)*: Schmp. 72-74 °C (aus Diethylether). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -1.69 (s). - MS (70 eV): m/e = 298 (15%, M⁺), 270 (2%, M - CO); 201 (100%, OPPh₂⁺); 97 (14%, CF₃CO⁺).

C₁₄H₁₀F₃O₂P (298.2) Ber. C 56.39 H 3.38 F 19.11 P 10.39
Gef. C 55.83 H 3.86 F 19.45 P 10.63

3) *(Pentafluorpropionyloxy)diphenylphosphan (2c)*: ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 9.83 (t, J = 1.51 Hz; CF₃CF₂); 45.62 (q, J = 1.51 Hz; CF₃CF₂). - MS (70 eV): m/e = 348 (5%, M⁺); 320 (1%, M - CO); 201 (19%, OPPh₂⁺); 147 (52%, C₂F₅CO⁺); 119 (100%, C₂F₅⁺).

C₁₅H₁₀F₅O₂P (348.2) Ber. C 51.74 H 2.89 F 27.28 P 8.89
Gef. C 52.06 H 3.02 F 27.63 P 9.12

4) *(Heptafluorbutyryloxy)diphenylphosphan (2d)*: ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 8.64 (t, J = 8.52 Hz; CF₃CF₂CF₂); 42.53 (q, J = 8.52 Hz; CF₃CF₂CF₂); 51.27 (s, CF₃CF₂CF₂). - MS (70 eV): m/e = 398 (29%, M⁺); 370 (2%, M - CO); 201 (100%, OPPh₂⁺); 197 (2%, C₃F₇CO⁺); 169 (13%, C₃F₇⁺).

C₁₆H₁₀F₇O₂P (398.2) Ber. C 48.24 H 2.51 F 33.42 P 7.78
Gef. C 47.61 H 2.70 F 32.96 P 8.06

II. Isomerisierung von RC(O)OPPh₂ (2b - d) zu RC(O)P(O)Ph₂ (3b - d)

Allgemeine Vorschrift für die Isomerisierung 2b - d → 3b - d: Eine Lösung von 10.0 mmol 2b - d in 15 ml CHCl₃ wird bei 50 °C 1 h [2b] bzw. 1.5 h [2c, d] gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. fallen die Verbindungen 3b - d in quantitativer Ausbeute analysenrein an.

1) *Diphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (3b)*: Schmp. 50-51 °C (aus CCl₄) (Lit.³) 51-52 °C). - IR (CHCl₃): 1782 cm⁻¹ st (>C=O) [Lit.³] (KBr) 1780]. - ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 30.9 (s) (Lit.³) 30.4).

2) *(Pentafluorpropionyl)diphenylphosphanoxid (3c)*: IR (CHCl₃): 1789 cm⁻¹ st (>C=O) [Lit.¹³] (Film) 1769]. - ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 32.3 (s) (Lit.¹³) 31.6).

3) *(Heptafluorbutyryl)diphenylphosphanoxid (3d)*: IR (CHCl₃): 1778 cm⁻¹ m (>C=O) [Lit.¹³] (Film) 1771]. - ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 32.5 (s) (Lit.¹³) 31.8).

III. Darstellung der Metallkomplexe L_nMP(Ph₂)OC(O)R (5ax, z, 5bx - z, 5cx)

Allgemeine Darstellung für 5ax, z aus 4x, z und Hg(O₂CCH₃)₂: Eine Lösung von 4.0 mmol 4x, z in 15 ml THF wird bei 25 °C mit einer solchen von 2.5 mmol Hg(O₂CCH₃)₂ in 15 ml THF tropfenweise versetzt. Nach 1 h wird von HgCl₂ und nicht umgesetztem Hg(O₂CCH₃)₂ filtriert (P 4) und das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Die zurückbleibenden, gelben (zum Teil öligen) Verbindungen werden säulenchromatographisch [l = 0.2 m, Ø = 26 mm, Aluminiumoxid, Akt. III, Elutionsmittel: Benzol (5ax) bzw. THF (5az)] gereinigt und aus n-Hexan umkristallisiert.

Allgemeine Darstellung für 5bx–z aus 4x–z und AgO₂CCF₃: Eine Lösung von 4.0 mmol AgO₂CCF₃ in 15 ml Diethylether wird bei 25 °C tropfenweise mit einer solchen von äquimolaren Mengen 4x–z in Diethylether versetzt und 1 h gerührt. Man filtriert (P 4) und zieht das Lösungsmittel i. Hochvak. ab. Mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt die analysenreinen Komplexe 5bx–z.

Allgemeine Darstellung für 5ax, 5bx aus (OC)₂Cr(THF) (6x) und 2a, b: Eine Lösung von 4.0 mmol 6x in 180 ml THF wird mit einer solchen von 4.0 mmol 2a, b in 10 ml THF bei 30 °C tropfenweise versetzt. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel i. Hochvak. Nun wird das als Nebenprodukt gebildete Cr(CO)₆ bei 60 °C i. Hochvak. absublimiert. Das zurückbleibende zähe Öl läßt sich säulenchromatographisch reinigen (l = 0.2 m, Ø = 26 mm, Aluminiumoxid, Akt. III, Elutionsmittel: Benzol) und aus n-Hexan umkristallisieren.

1) [(Acetoxy)diphenylphosphan]pentacarbonylchrom (5ax)

a) Aus 4x und Hg(O₂CCH₃)₂: Ausb. 1.08 g (62%). Schmp. 114–115 °C (aus n-Hexan). – IR (CHCl₃): 2071 m–st (A₁); 1997 s–m (B₁); 1953 cm⁻¹ sst (E) (C≡O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (d, J = 1.22 Hz; POC(O)CH₃); 7.25–7.50 (m, P(C₆H₅)₂). – MS (70 eV): m/e = 436 (2%, M⁺); 296 (100%, M – 5 CO); 237 (10%, CrPPh₂⁺); 111 (23%, CrOC(O)CH₃⁺); 60 (6%, CH₃COOH⁺).

C₁₉H₁₃CrO₇P (436.3) Ber. C 52.31 H 2.98 Cr 11.92

a) Gef. C 52.57 H 2.48 Cr 11.98

b) Gef. C 52.77 H 2.58 Cr 11.74

b) Aus 6x und 2a: Ausb. 0.22 g (12%). Schmp. 113–115 °C (aus n-Hexan). – IR (fest/KBr): 1744 m (>C=O); 1205 m (C–O); 735 cm⁻¹ m (P–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (d, J = 1.22 Hz; POC(O)CH₃); 7.24–7.50 (m, P(C₆H₅)₂). – MS (70 eV): m/e = 436 (3%, M⁺); 296 (100%, M – 5 CO); 237 (12%, CrPPh₂⁺); 111 (23%, CrOC(O)CH₃⁺); 60 (8%, CH₃COOH⁺).

2) [(Acetoxy)diphenylphosphan]dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)mangan (5az): Ausb. 1.19 g (71%); Schmp. 116–118 °C. – IR (CHCl₃): 1952 sst; 1886 cm⁻¹ sst (C≡O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s); 4.48 (d, J = 1.47 Hz; (η⁵-C₅H₅)MnP); 7.28–7.40 (m, P(C₆H₅)₂). – MS (70 eV): m/e = 420 (2%, M⁺); 306 (36%, (η⁵-C₅H₅)MnPPh₂ + H); 185 (14%, P(C₆H₅)₂); 183 (100%, PPh₂ – 2 H); 120 (67%, (η⁵-C₅H₅)Mn⁺).

C₂₁H₁₈MnO₄P (420.3) Ber. C 60.02 H 4.32 Mn 13.07 Gef. C 59.70 H 4.36 Mn 13.36

3) Pentacarbonyl[diphenyl(trifluoracetoxylphosphan]chrom (5bx)

a) Aus 4x und AgO₂CCF₃: Ausb. 1.02 g (52%). Schmp. 96–98 °C (aus n-Hexan). – IR (CHCl₃): 2074 m–st (A₁); 1998 sch (B₁); 1962 cm⁻¹ sst (E) (C≡O). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s). – MS (70 eV): m/e = 490 (8%, M⁺); 350 (100%, M – 5 CO); 256 (58%, CrPPh₂F⁺); 185 (30%, PPh₂⁺).

C₁₉H₁₀CrF₃O₇P (490.3) Ber. C 46.55 H 2.06 Cr 10.61 F 11.63

a) Gef. C 46.72 H 2.18 Cr 10.83 F 11.37

b) Gef. C 47.20 H 2.54 Cr 10.13 F 11.53

b) Aus 6x und 2b: Ausb. 0.16 g (8%). Schmp. 96–98 °C (aus n-Hexan). – IR (fest/KBr): 1785 m (>C=O); 1230–1132 m–st [(C–O) + (CF₃)]; 738 cm⁻¹ s–m (P–O). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 0.71 (s). – MS (70 eV): m/e = 490 (6%, M⁺); 350 (100%, M – 5 CO); 256 (59%, CrPPh₂F⁺); 185 (33%, PPh₂⁺).

4) Pentacarbonyl[diphenyl(trifluoracetoxylphosphan]molybdän (5by): Ausb. 0.46 g (22%). Schmp. 64–66 °C (aus n-Hexan). – IR (CHCl₃): 2080 m–st (A₁); 1999 sch (B₁); 1965 cm⁻¹ sst

(E) (C≡O). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.67$ (s). – MS (70 eV; bez. auf ^{98}Mo): $m/e = 536$ (3%, M^+); 396 (100%, $\text{M} - 5 \text{ CO}$); 302 (63%, MoPPh_2F^+); 183 (30%, MoOCF_3^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{MoO}_7\text{P}$ (534.2) Ber. C 42.72 H 1.89 F 10.67 Gef. C 42.97 H 2.33 F 10.31

5) *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[diphenyl(trifluoroacetoxy)phosphan]mangan (5bz)*: Ausb. 1.10 g (58%). Schmp. 112–114°C (aus n-Hexan). – IR (CHCl_3): 1966 sst; 1900 cm^{-1} sst (C≡O). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.55$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 474$ (4%, M^+); 306 (10%, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MnPPh}_2 + \text{H}$); 185 (100%, PPh_2^+); 183 (59%, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{MnO}_4\text{P}$ (474.3) Ber. C 53.18 H 3.19 F 12.02 Mn 11.58
Gef. C 53.06 H 3.52 F 11.87 Mn 11.15

6) *Pentacarbonyl(pentafluorpropionyloxy)diphenylphosphan]chrom (5cx)*: Eine Lösung von 200 mg (0.48 mmol) **4x** in 15 ml THF wird mit 160 mg (0.48 mmol) $[\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})_2\text{O}]_2\text{O}$ 24 h bei 40°C erhitzt. Nach der Filtration (P 4) und dem Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. erhält man analysenreines **5cx** nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Hexan. Ausb. 1.19 g (55%). Schmp. 106–109°C (aus n-Hexan). – IR (CHCl_3): 2074 m–st (A_1); 2000 m (B_1); 1959 cm^{-1} sst (E) (C≡O). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.27$ (t, $J = 1.21$ Hz; CF_3CF_2); 45.64 (q, $J = 1.21$ Hz; CF_2CF_3). – MS (70 eV): $m/e = 540$ (5%, M^+); 400 (100%, $\text{M} - 5 \text{ CO}$); 237 (30%, CrPPh_2^+); 185 (74%, PPh_2^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{CrF}_5\text{O}_7\text{P}$ (540.3) Ber. C 44.46 H 1.87 Cr 9.63 F 17.58
Gef. C 43.98 H 1.60 Cr 9.37 F 17.27

IV. Darstellung der (Acyloxy)diphenylphosphanoxide (7a, b)

1) *(Acetoxy)diphenylphosphanoxid (7a)*: Man löst 2.44 g (10.0 mmol) **2a** in 50 ml Diethylether und leitet bei 20°C getrockneten Sauerstoff ein, bis kein **7a** mehr ausfällt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. erhält man **7a** analysenrein. Ausb. 2.39 g (92%). Schmp. 93–97°C (aus Diethylether) (Lit. ²⁵) 93.0–97.3°C). – IR (fest/KBr): 1772 sst (>C=O); 1183 sst (C–O); 917 cm^{-1} sst (P–O). – Raman (Festkörper): 1769 s (>C=O); 1190 cm^{-1} s–m (C–O). – ^1H -NMR (in C_6D_6): $\delta = 1.57$ (d, $J = 1.22$ Hz; $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{P}$); 6.9–7.9 (m, PPh_2). – MS (70 eV): $m/e = 260$ (2%, M^+); 217 (6%, OPOPh_2^+); 43 (100%, CH_3CO^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (260.2) Ber. C 64.62 H 5.04 P 11.90 Gef. C 64.16 H 5.22 P 11.57

2) *Diphenyl(trifluoroacetoxy)phosphanoxid (7b)*: 2.18 g (10.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ werden ohne Lösungsmittel bei –50°C mit einem 50proz. Überschuss an $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$ versetzt. Man läßt 2 h rühren und zieht die entstandene Säure i. Hochvak. ab, wobei analysenreines **7b** zurückbleibt. Ausb. 2.29 g (73%). Schmp. 58–62°C (aus Diethylether). – IR (CHCl_3): 1810 st (>C=O); (CCl_4): 1235–1135 st–sst [(CF_3) + (C–O) + (P=O)]; 950 cm^{-1} st (P–O). – ^{19}F -NMR (in CDCl_3): $\delta = 0.44$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 314$ (6%, M^+); 245 (3%, $\text{M} - \text{CF}_3$); 97 (64%, CF_3CO^+); 69 (100%, CF_3^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ (314.2) Ber. C 53.52 H 3.21 F 18.14 P 9.86
Gef. C 53.40 H 3.05 F 18.37 P 9.32

V. Darstellung von $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OP}(\text{CH}_3)_2$ (**2b'**) und der Komplexe $(\text{OC})_3\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (**5a'x**, **5b'x**)

1) *Dimethyl(trifluoroacetoxy)phosphan (2b')*: Eine Lösung von 2.13 g (22 mmol) ClPR'_2 (**1**) ($\text{R}' = \text{CH}_3$) in 15 ml Diethylether wird bei –40°C mit einem geringen Überschuss von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$ (6.30 g \pm 30 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und entstandenes $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ i. Hochvak. bei –40°C, wobei **2b'** analysenrein anfällt. Ausb. 2.9 g (76%). Schmp. 28–34°C (aus Diethylether). – IR (Film): 940 m–st, 905 m–st [$\rho(\text{CH}_3)$]. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.89$ (d, $J = 14.4$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.77$ (s). –

MS (70 eV): $m/e = 174$ (3%, M^+); 155 (6%, $M - F$); 114 (2%, CF_3COOH^+); 97 (10%, CF_3CO^+); 77 (100%, $OP(CH_3)_2^+$); 69 (46%, CF_3^+).

$C_4H_6F_3O_2P$ (174.1) Ber. C 27.60 H 3.47 F 32.74 P 17.80

Gef. C 27.19 H 3.74 F 32.23 P 18.17

2) [(Acetoxy)dimethylphosphan]pentacarbonylchrom (**5a'x**): Eine Lösung von 0.44 g (1.51 mmol) **4x** ($R' = CH_3$) in 30 ml Diethylether wird mit einer solchen von 0.31 g (0.99 mmol) $Hg(O_2CCH_3)_2$ in 20 ml Diethylether 4 h bei 25 °C gerührt. Ausgefallenes $HgCl_2$ und nicht umgesetztes $Hg(O_2CCH_3)_2$ werden abfiltriert (**P 4**) und das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Das zurückbleibende Öl wird bei 25 °C sublimiert. Mehrmaliges Umkristallisieren des Sublimats aus n-Hexan ergibt farblose Kristalle von **5a'x**. Ausb. 0.34 g (72%). Schmp. 37–39 °C. – IR (CCl_4): 2071 m (A_1); 1993 s–m (B_1); 1966 m–st (A_1); 1949 sst (E) [$\nu(C \equiv O)$]; (KBr): 674 m, 651 cm^{-1} m–st [$\delta(CrCO)$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.17$ (d, $J = 1.22$ Hz; $CH_3C(O)OP$); 1.94 (d, $J = 5.37$ Hz; $P(CH_3)_2$). – MS (70 eV): $m/e = 312$ (7%, M^+); 172 (100%, $M - 5 CO$); 253 (4%, $M - O_2CCH_3$); 113 (7%, $CrP(CH_3)_2^+$); 111 (43%, $CrP(CH_2)_2^+$).

$C_9H_9CrO_7P$ (312.2) Ber. C 34.62 H 2.91 Cr 16.66 P 9.93

Gef. C 34.14 H 2.54 Cr 16.84 P 9.65

3) Pentacarbonyl[*dimethyl(trifluoracetoxyl)phosphan*]chrom (**5b'x**)

a) Aus **4x** und AgO_2CCF_3 : Eine Lösung von 0.26 g (0.91 mmol) **4x** ($R' = CH_3$) in 20 ml Diethylether wird mit einer solchen von 0.21 g (0.95 mmol) AgO_2CCF_3 in 20 ml Diethylether 4 h bei 25 °C gerührt. Ausgefallenes $AgCl$ und nicht umgesetztes AgO_2CCF_3 werden abfiltriert (**P 4**), das Filtrat i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus n-Hexan mehrmals umkristallisiert. Ausb. 0.29 g (88%). Schmp. 40–41 °C (aus n-Hexan). – IR (CCl_4): 2075 m–st (A_1); 2000 m (B_1); 1955 sst (E) [$\nu(C \equiv O)$]; (KBr): 959 m, 901 m [$\rho(CH_3)$]; 676 m, 651 cm^{-1} st [$\delta(CrCO)$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.10$ (d, $J = 4.88$ Hz; $P(CH_3)_2$). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.08$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 366$ (29%, M^+); 226 (100%, $M - 5 CO$); 176 (6%, $CrP(CH_3)_2OC(O)F^+$); 132 (35%, $CrP(CH_3)_2F^+$); 114 (6%, CF_3COOH^+).

$C_9H_6CrF_3O_7P$ (366.1) Ber. C 29.53 H 1.65 Cr 14.20 F 15.57

a) Gef. C 29.27 H 1.53 Cr 13.93 F 15.91

b) Gef. C 29.84 H 1.27 Cr 14.01 F 15.83

b) Aus **6x** und **2b'**: Eine Lösung von 1.06 g (4.0 mmol) **6x** in 180 ml THF wird mit einer solchen von 0.696 g (4.0 mmol) **2b'** in 10 ml THF bei 30 °C tropfenweise versetzt. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel i. Hochvak. Das als Nebenprodukt gebildete $Cr(CO)_6$ wird bei 40 °C i. Hochvak. absublimiert. Aus dem zurückbleibenden Öl erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Hexan **5b'x**. Ausb. 0.12 g (8%). Schmp. 40–41 °C. – MS (70 eV): $m/e = 366$ (30%, M^+).

VI. Bestimmung der kinetischen Daten

Die Extinktionsänderungen wurden anhand der $>C=O$ -Absorptionen von **2b**, **c** IR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu dienten die Gitterspektralphotometer der Fa. Beckman, Modell IR 12 (für **2b** → **3b**) bzw. 4250 (für **2c** → **3c**). Nach Darstellung der (Acyloxy)diphenylphosphane (**2b**, **c**) und Abziehen des Diethylethers i. Hochvak. wurden ca. 10^{-3} M $CHCl_3$ -Lösungen hergestellt und jeweils kleine Proben (ca. 0.2 ml) in thermostatisierte [Lauda-Ultrathermostat NB-D8/17, Genauigkeit ± 0.01 °C] Küvetten ($AgCl$ -Fenster, Schichtdicke 0.1 mm) gebracht, um die Extinktionsabnahme zu vermessen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte über eine Regressionsgerade (Methode der kleinsten Quadrate), wobei die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten nach

$$\sigma_b = \sigma \frac{N}{D}$$

berechnet wurden³⁶⁾.

Die Aktivierungsparameter wurden nach

$$R \cdot \ln \frac{k_r h}{k T} = \Delta S^* - \Delta H^* \cdot 1/T$$

durch eine Regressionsgerade bestimmt, die Fehler nach der gleichen Methode ermittelt (Abb. 3).

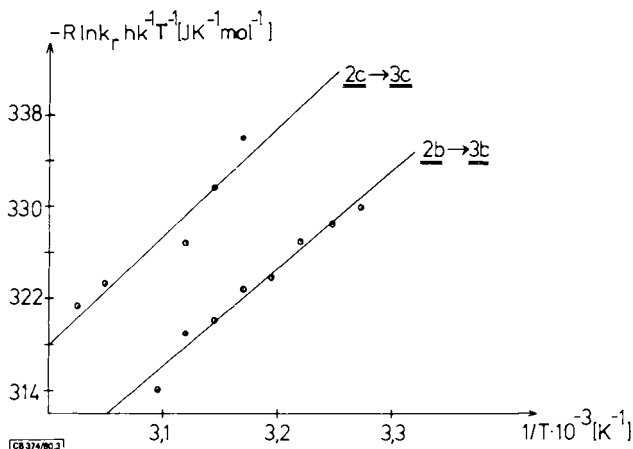


Abb. 3. Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Umwandlungen **2b, c → 3b, c**

- 1) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, *Angew. Chem.* **89**, 276 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 269 (1977).
- 2) H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, *Chem. Ber.* **112**, 793 (1979).
- 3) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, *Chem. Ber.* **112**, 763 (1979).
- 4) J. A. Miller und D. Stewart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1898.
- 5) A. N. Pudovik und T. M. Sudakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **190**, 1121 (1970) [*Chem. Abstr.* **72**, 132 877 n (1970)].
- 6) E. A. Ishmaeva, U. G. Zimin, R. M. Galeeva und A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 538 [*Chem. Abstr.* **75**, 76 925 z (1971)].
- 7) P. Sartori und M. Thomzik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 157 (1972).
- 8) P. Sartori und R. Hochleitner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **404**, 164 (1974).
- 9) D. J. H. Smith und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 963.
- 10) P. Sartori, R. Hochleitner und G. Hägele, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 76 (1976).
- 11) S. Unsievicz und W. T. Waszkuc, *Phosphorus Sulfur* **3**, 345 (1977).
- 12) L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1249 (1966).
- 13) E. Lindner und H. Lesiecki, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 849 (1978).
- 14) M. P. Savage und S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1842.
- 15) R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1700.
- 16) J. A. Miller und D. Stewart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1340.
- 17) J. A. Miller und D. Stewart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2416.
- 18) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3572 (1972).
- 19) E. Lindner und B. Schilling, *J. Organomet. Chem.* **114**, C 23 (1976).
- 20) E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3266 (1977).

- 21) E. Lindner und H. Lesiecki, Chem. Ber. **112**, 773 (1979).
- 22) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 23) W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. **94**, 398 (1961).
- 24) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).
- 25) D. L. Venezky und C. F. Poranski jr., J. Org. Chem. **32**, 838 (1967).
- 26) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).
- 27) L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, S. 53, Heyden and Son Ltd., London, New York, Rheine 1974.
- 28) J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery und R. C. Jones, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5715 (1956).
- 29) R. A. Y. Jones und A. R. Katritzky, Angew. Chem. **74**, 60 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 32 (1962).
- 30) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).
- 31) H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeier und U. Niederreuther, J. Organomet. Chem. **28**, 105 (1970).
- 32) H. Mauser, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1021 (1968).
- 33) H. Mauser, Z. Naturforsch., Teil A **19**, 767 (1964).
- 34) H. Mauser und H. Brokranz, Ber. Busenges. Phys. Chem. **72**, 272 (1968).
- 35) H. Mauser und J. Polster, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **91**, 108 (1974).
- 36) R. Zurmühl, Praktische Mathematik, S. 295, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953.

[374/80]