

Über Pentafluorphenyl-Verbindungen der V. Hauptgruppe V¹

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Pentafluorphenylphosphor-Verbindungen

M. FILD, I. HOLLENBERG und O. GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **22 b**, 248–253 [1967]; eingegangen am 16. September 1966)

Die IR-Spektren der Verbindungen $C_6F_5PX_2$ ($X = H, CH_3, Cl, Br$), Tris(pentafluorphenyl)-phosphin und Tris(pentafluorphenyl)phosphinoxid im Bereich $4000 > \nu(\text{cm}^{-1}) > 300$ werden mitgeteilt und nach Gruppenfrequenzen zugeordnet.

Der Frequenzgang der PO-Valenzschwingung in der Reihe $R_n(C_6F_5)_{3-n}PO$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) wird eingehend diskutiert.

Während über Ultrarot- und Raman-Spektren von Phenylderivaten des Phosphors eine große Anzahl von Publikationen vorliegen, sind von Pentafluorphenyl-Verbindungen der V. Hauptgruppe bisher keine Untersuchungen bekannt.

Die Schwingungsspektren von Hexafluorbenzol und einige seiner Derivate wie C_6F_5H , C_6F_5D , C_6F_5Cl , C_6F_5Br und C_6F_5J sind erst kürzlich vermessen und interpretiert worden^{2–6}. Mit der Annahme, daß die Verbindungen C_6F_5-X planar gebaut und ihnen die Symmetrie C_{2v} zukommt, berechneten LONG und STEELE⁴ die Lage der „in-plane“-Schwingungen nach einem Valenzkraftsystem unter Benutzung der Kraftkonstanten des C_6F_6 und entsprechender Berücksichtigung der Massen der Substituenten.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten war zufriedenstellend.

Diese Zuordnung wurde durch HYAMS und MITARBB.⁶ bestätigt und durch die Angabe der „out-of-plane“-Schwingungen für C_6F_5Cl , C_6F_5Br und C_6F_5J vervollständigt.

Die hier betrachteten Moleküle des Typs $C_6F_5PX_2$ ($X = H, Cl, CH_3$ und Br) haben C_s -Symmetrie. Zur Vereinfachung und vergleichenden Diskussion mit Pentafluorphenylhalogeniden sollen die Schwingungen der C_6F_5-P -Gruppierung, welcher C_{2v} -Symmetrie zukommt, gesondert betrachtet werden (unter der Annahme geringer Kopplungen zwischen den

Teilsystemen). Die Grundschrwingungen der Gruppe C_6F_5-P klassifizieren sich dann wie folgt nach den Symmetrierassen von C_{2v}

$$C_{2v} = 11 A_1(\text{IR}, R) + 3 A_2(R) + 10 B_1(\text{IR}, R) + 6 B_2(\text{IR}, R)$$

Die restlichen Schwingungen der Moleküle $C_6F_5PX_2$ lassen sich dann der Gruppierung CPX_2 mit C_s -Symmetrie zuordnen. Diese klassifizieren sich nach

$$C_s = 4 A + 2 A'$$

Hierbei ist die P-C-Valenzschwingung, die bei C_6F_5-P in A_1 und bei CPX_2 in A' fällt, doppelt gezählt. Die fehlende Schwingung ist eine Torsionsschwingung um die P-C-Achse. Im Falle der Methylverbindung treten zusätzlich die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen auf.

Die Frequenzen und Intensitäten sind in der Tab. 1 zusammengestellt und den Gruppenfrequenzen zugeordnet. Für Aussagen über Bindungsverhältnisse im Molekül ist die Lage der P-C- und der P-X-Absorptionen entscheidend. Zur Diskussion wurden Vergleiche mit den Bandenlagen von Derivaten des Typs $C_6H_5PX_2$ durchgeführt, die von GOUBEAU und LANGHARDT⁷ untersucht worden sind.

In den Halogen-Derivaten C_6F_5X liegen die fünf höchsten Schwingungen der Rasse A_1 bei 1640, 1520, 1430, 1300 und 1100 cm^{-1} . Sie zeigen nur geringen Masseneffekt. In den Phosphorverbindungen erhalten wir die erste Absorption zwischen 1648

¹ IV. Mitt.: M. FILD, O. GLEMSER u. I. HOLLENBERG, Z. Naturforsch. **21 b**, 920 [1966].

² D. STEELE u. D. H. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. **55**, 369 [1959].

³ D. STEELE u. D. H. WHIFFEN, Spectrochim. Acta [London] **16**, 368 [1960].

⁴ D. A. LONG u. D. STEELE, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1947 [1963].

⁵ D. A. LONG u. D. STEELE, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1955 [1963].

⁶ I. J. HYAMS, E. R. LIPPINCOTT u. R. T. BAILEY, Spectrochim. Acta [London] **22**, 695 [1966].

⁷ J. GOUBEAU u. D. LANGHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 163 [1965].

und 1642 cm^{-1} , die nächste bei 1485 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um zwei Ringschwingungen.

Die symmetrische CF-Valenzschwingung bei 1426 cm^{-1} im $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ wird zu 1400 bis 1390 cm^{-1} in den Phosphor-Derivaten verschoben. Zwei weitere CF-Absorptionen erscheinen bei 1300 und 1095 cm^{-1} .

Die Berechnungen von LONG und STEELE⁴ ergeben zwei Schwingungen im Bereich von $500 - 600\text{ cm}^{-1}$, eine Ringvalenz- (aus einer A_{1g} im C_6F_6) und eine Ringdeformations-Schwingung (aus einer B_{1u} im C_6F_6). In den hier betrachteten Verbindungen liegt die erste bei 505 , die zweite bei 586 cm^{-1} .

Die in dieser Rasse auftretenden CF-Deformations-Schwingungen (zwei) liegen nach den Berechnungen unter 300 cm^{-1} , der unteren Grenze unseres Meßbereichs.

Die verbleibenden Linien, beide Substituenten-abhängig liegen bei 800 und um 380 cm^{-1} . Die höhere ist eindeutig die P-C-Valenzschwingung zwischen 855 und 826 cm^{-1} . Diese Phenyl-Elementschwingung erscheint im $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ bei 849 cm^{-1} und sinkt auf 800 cm^{-1} im $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ bzw. auf 780 cm^{-1} im $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$ ab, was durch die Zunahme der Masse des Zentralatoms verständlich wird.

Die zweite Bande ist eine Ringdeformation, kann aber nicht eindeutig festgelegt werden. In dieser Gegend liegt noch eine CF-Schwingung („out-of-plane“).

Von den zu erwartenden fünf CF-Valenzabsorptionen treten in der Rasse B_1 beim $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ zwei auf. In den $\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$ -Derivaten liegt die eine mit Sicherheit bei 1150 cm^{-1} , während die andere um 1000 cm^{-1} erscheint. Im Pentafluorbrombenzol werden zwei Absorptionen an dieser Stelle gefunden. Die Berechnungen⁴ lassen aber in dieser Region im $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ nur eine Grundschiwingung zu. Die andere Linie entsteht durch Fermi-Resonanz zwischen dieser Grund- und einer B_1 -Kombinationsschwingung⁶. Auf Grund von Intensitäts-Betrachtungen geben wir der tieferen in den Phosphorderivaten den Vorzug. Eine Ringschwingung bei 1650 cm^{-1} fällt, wie im $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$, mit einer A_1 -Grundschiwingung zusammen.

Im Hexafluorbenzol haben wir bei 1530 cm^{-1} eine Ringvalenzabsorption vorliegen. Nach LONG und STEELE⁵ spaltet sie im $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ in eine A_1 bei 1520 und eine B_1 bei 1530 cm^{-1} auf. In der Praxis erhält man meistens nur eine Linie. In den Phosphorverbindungen hingegen beträgt die Aufspaltung

etwa 30 cm^{-1} , so daß wir der höheren bei 1515 cm^{-1} für die B_1 -Komponente den Vorrang geben.

Wie im $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ ist die Linie bei 1265 cm^{-1} einer Ringschwingung zuzuordnen. Eine Absorption bei 443 cm^{-1} im C_6F_6 (E_{2g}) gehört zu einer Ringdeformation. Die B_1 -Komponente zeigt in Derivaten $\text{C}_6\text{F}_5 - \text{X}$ die gleiche Lage, so daß wir sie in $\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$ ebenfalls dort erwarten.

Die restlichen vier Banden der Rasse B_1 sind Deformations-Schwingungen. Mit Sicherheit lassen sich nur zwei auffinden, und zwar bei 725 und bei 310 cm^{-1} . Die beiden anderen liegen wahrscheinlich unter 300 cm^{-1} .

Von Schwingungen der Rassen B_2 und A_2 wurden zwei Absorptionen bei 630 und 330 cm^{-1} gefunden, es sind C-F-Deformationsbanden. Die Berechnungen zeigen, daß die verbleibenden Schwingungen unter 300 cm^{-1} , der unteren Meßgrenze, liegen.

Neben Schwingungen des monosubstituierten Benzolrings sind in der Tab. 1 die Frequenzen der Gruppe PX_2 angegeben. Bei der Zuordnung von ν_s und ν_{as} wurden die Intensitäten mitberücksichtigt und die jeweils stärkste IR-Bande den antisymmetrischen Schwingungen zugeordnet. Beim Pentafluorphenyldimethylphosphin treten dann noch die Schwingungen der CH_3 -Gruppe auf.

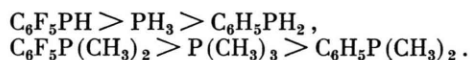
Wie GOUBEAU und LANGHARDT⁷ für Verbindungen des Typs $\text{C}_6\text{H}_5\text{PX}_2$ feststellten, sind die Frequenzwerte der PX-Valenzschwingungen denen von PX_3 ähnlich, die Erwartung für die Lage der Deformationsbanden ist hingegen unsicher.

In der Tab. 2 sind die Mittelwerte der PX-Valenzschwingungen für die Moleküle PX_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{PX}_2$ ⁷ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$ gegenübergestellt.

	PH	P(CH ₃)	PCl	PBr
PX_3	2326	681	495	390
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PX}_2$	2280	680	475	389
$\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$	2337	688	446	384

Tab. 2. Mittelwerte der Valenzschwingungen von PX_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{PX}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$.

Bei Einführung einer C_6F_5 -Gruppe wird eine Bindungsverstärkung der PX-Bindung erhalten. Sie erreicht bei Substitution mit einer zweiten C_6F_5 -Gruppe den höchsten Wert, wie sich aus den Spektren von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_3$ entnehmen läßt. Eine einfache Kraftkonstantenrechnung zeigt, daß sich folgende Sequenz, aufgeführt nach abnehmender Bindungsstärke, aufstellen läßt.



Obwohl der C_6F_5 -Rest elektronegativer als die C_6H_5 -Gruppe ist, kann er das Elektronendefizit am Phosphor durch einen größeren $d\pi - p\pi$ -Bindungsanteil mehr ausgleichen und dadurch eine Verstärkung der PX-Bindung erreichen.

Ersetzt man X durch Halogen, einen Elektronen-acceptor, so bewirkt bei Pentafluorphenyl-substituierten Verbindungen die größere Elektronendichte am Phosphor eine Abstoßung der Liganden X und eine daraus resultierende Bindungsschwächung. Die Verhältnisse hierbei sind mit gewissem Vorbehalt zu

behandeln, da Kopplungen der Phosphor-Halogen-Schwingung mit Ringschwingungen nicht auszuschließen sind.

Beim Übergang von den $\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$ -Derivaten zum $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ sollten die Schwingungen des monosubstituierten Benzolringes im wesentlichen erhalten bleiben, und zusätzlich die noch verbleibenden Linien den Schwingungen der Gruppe PC_3 im Phosphin zugeordnet werden.

Die Tab. 3 enthält die Bandenlagen und Intensitäten von Tris(pentafluorphenyl)phosphin und -Phosphinoxid sowie ihre Zuordnung.

Weiterhin wurden zum Vergleich die Spektren der Derivate der Phosphorhomologen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$ hinzugezogen. Wie man der Tab. 3 entnimmt, erscheinen alle Schwingungen im Phosphin etwa an den gleichen Stellen, während im Oxyd einige Banden nach höheren Wellenzahlen verschoben sind, was z. T. auf einer Bindungsverstärkung in der P—C-Bindung durch die Substitution mit Sauerstoff zurückzuführen ist.

Zuerst fällt die Absorption bei 1242 cm^{-1} auf, welche eindeutig einer P—O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, und die weiter unten eingehend diskutiert wird.

Als nächstes treten zwei Linien auf, für die nach Lage und Intensität auf P—C-Schwingungen geschlossen wird. Die Bande bei 425 cm^{-1} wird im Oxyd zu 466 cm^{-1} , eine weitere Absorption bei 329 cm^{-1} zu 345 cm^{-1} verschoben. Hierbei ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß es sich um die Valenzfrequenzen der Gruppe PC_3 handelt, wobei die höhere der antisymmetrischen zugeordnet wird. Um diese Aussage zu verdeutlichen, sind in der Tab. 4 diese Banden mit denen entsprechender im Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid verglichen.

	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$
ν_{as}	500	540	425	466
ν_{s}	422	455	329	345

Tab. 4. Valenzschwingungen von R_3P und R_3PO .

Durch Substitution mit einem elektronegativen Liganden, in diesem Falle Sauerstoff, wird eine Verschiebung der P—C-Frequenzen erreicht, die für das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ von HALMAN und PINCHAS diskutiert wor-

⁸ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$	Zuordnung
1738 s	1740 ss 1720 ss 1700 ss 1686 ss	Kombinations- schwingungen
1650 st	1655 st	
1600 ss	1607 ss	
1555 s	1561 ss	
1522 sst	1522 sst	$\omega(\text{C}-\text{C})$
1485 sst	1495 sst	$\omega(\text{C}-\text{C})$
	1465 ss	
1445 ss	1445 ss	
1392 st	1398 st	$\nu(\text{CF})$
1296 st	1308 st	$\nu(\text{CF})$
1268 s	1270 s	$\omega(\text{C}-\text{C})$
	1242 sst	$\nu(\text{PO})$
1145 m	1152 m	$\nu(\text{CF})$
1098 sst	1110 sst	$\nu(\text{CF})$
1070 sch		
1030 m	1030 m, b	
980 sst	995 sst	$\nu(\text{CF})$
849 m	840 s	$\nu(\text{PC})$
822 ss		
	770 m	
765 ss	762 ss	
755 m	756 s	
726 m	735 m	$\delta(\text{CF})$
662 ss		
653 ss		
637 m	647 m, b	$\gamma(\text{CF})$
624 m	635 s	
586 m	594 m	$\omega(\text{C}-\text{C})$
516 st	538 st	$\omega_{\text{x}}(\text{CP})$
	466 st	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)$
445 m	446 m	$\delta\text{-Ring („in-plane“)}$
425 st		
414 m	424 s	
	405 s	
386 s	385 s	$\omega_{\text{x}}(\text{CP})$
377 ss	376 ss	$\gamma(\text{CF})?$
370 ss	370 ss	
	345 st	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)$
	341 m	
329 st		
315 m	317 s, b	$\delta(\text{CF})$

Tab. 3. Schwingungsspektren von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$ (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter, b = breit).

den ist⁹ und von JENSEN et al.¹⁰ aus der Tatsache gefordert wird, daß ein linearer Zusammenhang zwischen P—C-Frequenz und der Elektronegativität von O, S und Se besteht.

IR- und Ramanspektroskopische Untersuchungen an Phosphoryl-Verbindungen haben gezeigt, daß sich die Lage der P—O-Valenzschwingung in charakteristischer Weise mit den Substituenten ändert.

Wie BELL und Mitarbb.¹¹ fanden, besteht zwischen der Summe der Elektronegativitäten der Liganden und der Lage der PO-Absorption ein linearer Zusammenhang. Auch Gruppen komplexerer Natur wie Methyl, Aryl, Alkoxy etc. beeinflussen die PO-Schwingung, und man kann nun aus den gemessenen Bandenlagen der PO-Frequenz diesen Substituenten numerische Werte zuordnen, welche den Paulingschen Elektronegativitäts-Daten vergleichbar sind.

Auch für die Pentafluorphenylgruppe kann eine entsprechende Elektronegativität bestimmt werden.

Der lineare Zusammenhang

$$\lambda(\mu) = \frac{3,995}{39,96 - \sum x_i}$$

wird an Hand der Abb. 1 gezeigt. Aufgetragen sind die PO-Valenzschwingungen verschiedener Phosphoryl-Verbindungen R_3PO in Abhängigkeit von der Gruppen-Elektronegativität. Beim $(C_6F_5)_3PO$ läßt sich für die C_6F_5 -Gruppe aus der Abbildung eine Elektronegativität von 2,6 entnehmen.

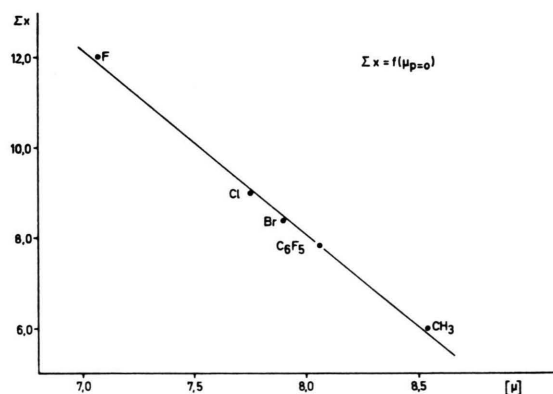


Abb. 1. PO-Valenzschwingungen verschiedener Phosphoryl-Verbindungen.

Dieser Wert stimmt gut überein mit dem aus Messungen des Mößbauer-Effektes an Pentafluorphenylzinn-Verbindungen zu 2,68 gefundenen¹².

Der Wechsel in der Wellenlänge der PO-Schwingung entspricht einer Änderung der PO-Kraftkonstanten und damit des Bindungsgrades.

Während im $(CH_3)_3PO$ die Phosphor-Sauerstoff-Bindung den Charakter einer Einfachbindung annimmt, kann beim POF_3 der Bindungsgrad bis auf 3 ansteigen, was auch von WAGNER¹³ nach Berechnungen auf der Basis einer MO-Methode gefordert wird.

Die Ergebnisse zeigen, daß mechanische Kopplungen der PO-Valenzschwingungen mit den PR-Schwingungen in Phosphoryl-Verbindungen nur eine geringe Rolle spielen. Dies berechtigt uns für die tertiären Phosphinoxyde PO-Valenzkraftkonstanten nach dem Zweimassenmodell näherungsweise zu berechnen. In der Tab. 5 sind die PO-Absorptionen und die daraus berechneten Kraftkonstanten angegeben. Nach dem Siebertschen Verfahren¹⁴ wurden daraus die Bindungsgrade bestimmt.

	[cm ⁻¹]	f_{PO} [mdyn/Å]	N_{PO}
$(C_6F_5)_3PO$	1242	9,60	2,4
$(C_6F_5)_2C_6H_5PO$	1222	9,28	2,32
$(C_6F_5)_2CH_3PO$	1223	9,29	2,32
$(C_6F_5)_2C_2H_5PO$	1221	9,26	2,32
$C_6F_5(C_6H_5)_2PO$	1201	8,96	2,24
$C_6F_5(CH_3)_2PO$	1193	8,84	2,21
$(C_6F_5)(C_2H_5)_2PO$	1205	9,02	2,25

Tab. 5. Kraftkonstanten und Bindungsgrade von tertiären Phosphinoxyden $(C_6F_5)_nR_{3-n}PO$.

Hierbei sind die Bindungsgrade nach der unkorrigierten Formel

$$N = \frac{f_N}{f_1}$$

berechnet, da sich für POF_3 ein Bindungsgrad von 3 ergibt und damit in Übereinstimmung mit den Berechnungen von WAGNER¹³ steht. Untersuchungen an Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen von MÜLLER, HORN und GLEMSER¹⁵ ergänzen diese Ergebnisse.

⁹ M. HALMANN u. S. J. PINCHAS, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3264.

¹⁰ K. A. JENSEN u. P. H. NIELSEN, Acta chem. scand. **17**, 1875 [1963].

¹¹ J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM u. J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5185 [1954].

¹² M. CORDEY-HAYES, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 2306 [1964].

¹³ E. L. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 161 [1963].

¹⁴ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 [1953].

¹⁵ A. MÜLLER, H. G. HORN u. O. GLEMSER, Z. Naturforschg. **20 b**, 1150 [1965].

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindungen wurde an anderer Stelle beschrieben^{1, 16}. Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte an einem Gerät der Firma Leitz Nr. 072 und Nr. 220.

Unser Dank gilt Herrn Dr. A. MÜLLER für wertvolle Diskussionen. Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹⁶ M. FILD, O. GLEMSER u. I. HOLLENBERG, *Naturwissenschaften* **52**, 590 [1965].

Über Pentafluorphenyl-Verbindungen der V. Hauptgruppe, VI¹³¹P-Kernresonanzspektren von Pentafluorphenyl-Derivaten des Phosphors²

MANFRED FILD, INGE HOLLENBERG und OSKAR GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **22 b**, 253—256 [1967]; eingegangen am 14. Oktober 1966)

Die chemischen Verschiebungen δ_P der Pentafluorphenyl-substituierten Phosphine und Phosphinoxyde des Typs $(C_6F_5)_nR_{3-n}P$ und $(C_6F_5)_nR_{3-n}PO$ (für $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) werden mitgeteilt und diskutiert.

Eine große Anzahl von Publikationen über die kernmagnetischen Absorptionsspektren anorganischer und organischer Phosphor-Derivate beschäftigt sich mit den Zusammenhängen zwischen gemessenen Daten und Bindungseigenschaften. Es hat sich gezeigt, daß mehrere Faktoren wie z. B. der Hybridisierungszustand, der ionische Charakter und die damit verbundene Änderung der Asymmetrie in der Besetzung der p-Funktionen oder die Ausbildung von Mehrfachbindungen Einfluß haben³⁻⁸. Diese Effekte können gleich oder entgegen gesetzt gerichtet sein und dadurch die Korrelationen komplizieren.

Substanz	δ_P [ppm]	Substanz	δ_P [ppm]
$C_6F_5(CH_3)_2P$	+ 47,8	$C_6F_5(CH_3)_2PO$	- 29,7
$C_6F_5(C_2H_5)_2P$	+ 23,4	$C_6F_5(C_2H_5)_2PO$	- 41,8
$C_6F_5(C_6H_5)_2P$	+ 26,3	$C_6F_5(C_6H_5)_2PO$	- 18,7
$(C_6F_5)_2CH_3P$	+ 52,2	$(C_6F_5)_2CH_3PO$	- 18,7
$(C_6F_5)_2C_2H_5P$	+ 44,0	$(C_6F_5)_2C_2H_5PO$	- 19,3
$(C_6F_5)_2C_6H_5P$	+ 48,7	$(C_6F_5)_2C_6H_5PO$	- 0,7
$(C_6F_5)_3P$	+ 75,5	$(C_6F_5)_3PO$	+ 7,8

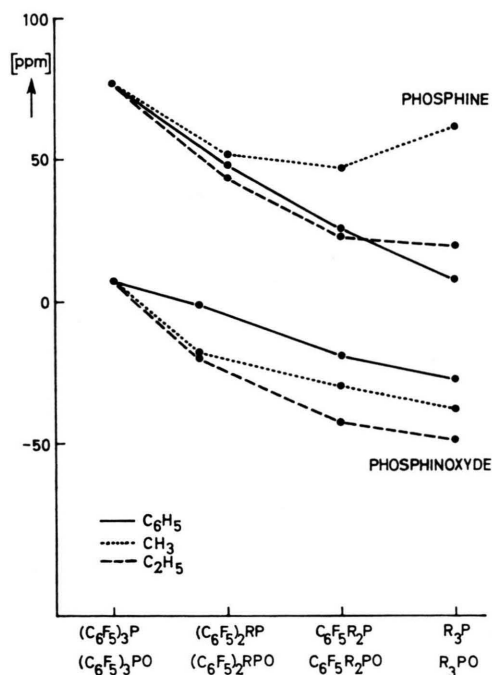
Tab. 1. δ_P -Werte von Phosphinen und Phosphinoxyden.

Abb. 1. Phosphine und Phosphinoxyde.

¹ M. FILD, I. HOLLENBERG u. O. GLEMSER, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

² M. FILD, Teil eines Vortrages, Westdeutsche Chemiedozenten-Tagung in Würzburg, April 1966.

³ H. S. GUTOWSKY u. D. W. MCCALL, *J. chem. Physics* **22**, 162 [1954].

⁴ N. MÜLLER, P. C. LAUTERBUR u. J. GOLDENSON, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3557 [1956].

⁵ J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY u. R. C. JONES, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5715 [1956].

⁶ C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY u. W. A. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2719 [1957].

⁷ J. R. PARKS, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 757 [1957].

⁸ L. C. D. GROENWEGHE, L. MAIER u. K. MOEDRITZER, *J. phys. Chem.* **66**, 901 [1962].