

Über 2-*tert*-Butyl-1,3,2λ⁵-dioxaphospholane und 2-*tert*-Butyl-1,2λ⁵-oxaphosphetane

Dainis Dakternieks, Gerd-Volker Rösenthaller*, Karl Sauerbrey und Reinhard Schmutzler*

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 7. August 1978

Durch oxidative Addition von Hexafluoraceton an die Phosphor(III)-Verbindungen **1c–g** werden die 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholane **2c**, **2d**, **2f** und **2g** bzw. das 1,2λ⁵-Oxaphosphetan **3** gebildet; **2d** lagert sich thermisch in das entsprechende 1,2λ⁵-Oxaphosphetan **4** um. Die Phosphole **5** und **6** entstehen aus Hexafluorbiacetyl und Phosphinigsäureestern. Mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wurden dynamische Effekte untersucht. Bei dem Phosphoran **2c** tritt magnetische Nichtäquivalenz sowohl der CF₃-Gruppen des Dioxaphospholan-Ringsystems als auch der des (CF₃)₂CHO-Restes auf. Die analogen Verbindungen **7–9** wurden zur vergleichenden Betrachtung herangezogen und der Einfluß der raumerfüllenden *tert*-Butylgruppe am Phosphor studiert.

On 2-*tert*-Butyl-1,3,2λ⁵-dioxaphospholanes and 2-*tert*-Butyl-1,2λ⁵-oxaphosphetanes

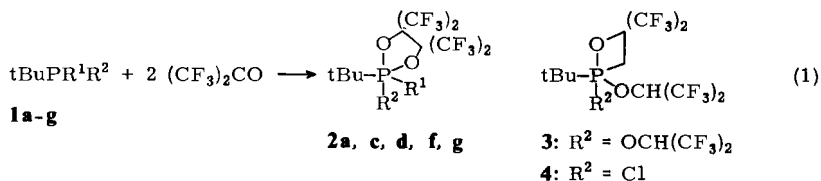
Oxidative addition of hexafluoroacetone to the phosphorus(III) compounds **1c–g** furnished the 1,3,2λ⁵-dioxaphospholanes **2c**, **2d**, **2f**, **2g**, and the 1,2λ⁵-oxaphosphetane **3**, respectively; **2d** undergoes thermal rearrangement to the corresponding 1,2λ⁵-oxaphosphetane **4**. The phospholes **5** and **6** are formed from hexafluorobiacetyl with phosphinous acid esters. ¹⁹F NMR spectroscopy was employed to investigate dynamic effects in the compounds obtained. For the phosphorane **2c** magnetic nonequivalence of the CF₃ groups of the dioxaphospholane ring system as well as of those of the (CF₃)₂CHO group was observed. The related compounds **7–9** were studied for comparison, and the influence of the bulky *tert*-butyl groups at phosphorus was investigated.

Phosphor(III)-Verbindungen vom Typ MePR¹R² addieren Hexafluoraceton unter Bildung von 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholanen (R¹ = R² = F¹⁾; R¹ = R² = OCH(CF₃)₂^{2,3)}; R¹ = Me, R² = F^{2,4)}), von 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholanen (R¹ = Me, R² = Cl⁵⁾; R¹ = Me, R² = F⁴⁾) und von 1,2λ⁵-Oxaphosphetanen (R¹ = R² = OCH(CF₃)₂^{2,3)}; R¹ = Me, R² = F^{2,4)}; R¹ = Me, R² = Cl⁶⁾; R¹ = Me, R² = OCH(CF₃)₂²⁾), die dann entstehen, wenn CH₃- oder CH₂-Reste direkt an Phosphor gebunden sind⁷⁾.

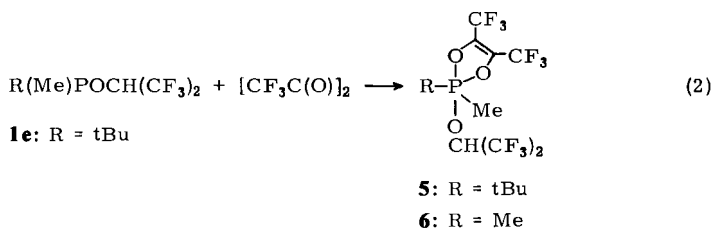
In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, welchen Einfluß der Ersatz einer Methylgruppe in MePR¹R² durch den räumlich anspruchsvollen *tert*-Butylrest auf die Struktur und die dynamischen Eigenschaften der zur erwartenden Verbindungen mit pentakoordiniertem Phosphor hat. Der Vergleich wird auch auf Phosphole ausgedehnt, die aus den Phosphinigsäureestern tBu(Me)POCH(CF₃)₂ und Me₂POCH(CF₃)₂ durch Anlagerung von Hexafluorbiacetyl entstehen⁸⁾.

Experimentelle Ergebnisse

Hexafluoraceton setzt sich mit den P^{III}-Verbindungen **1a**, **1c**, **1d**, **1f** und **1g**⁹⁾, die mindestens einen *tert*-Butylsubstituenten enthalten, bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zu 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholanen um, von denen **2a** von uns schon früher beschrieben wurde¹⁾. **1b** addiert kein Hexafluoraceton, dagegen ergibt **1e** wie Me₂POCH(CF₃)₂²⁾ ein 1,2λ⁵-Oxaphosphetan [Gl. (1)].



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	F	F	e	Me	OCH(CF ₃) ₂
b	Cl	Cl	f	tBu	Cl
c	OCH(CF ₃) ₂	F	g	tBu	OCH(CF ₃) ₂
d	Me	Cl			



Offensichtlich bewirkt Chlor als Substituent bei den Additionsprodukten der Phosphine tBu(Me)PCl und Me₂PCl, die eine α-ständige Methylgruppe enthalten, eine Stabilisierung der Dioxaphospholanstufe bei Raumtemperatur⁵⁾, während der Ersatz von Chlor durch den (CF₃)₂CHO-Rest die sofortige Bildung von 1,2λ⁵-Oxaphosphetan begünstigt²⁾. Bei 90°C lagert sich **2d** in das erwartete Phosphetan **4** um. Sterische Faktoren sind möglicherweise der Grund dafür, daß im Falle von **1f** und **1g** jeweils das 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan und nicht das 1,3,4λ⁵-Isomere entsteht, welches bei der Reaktion von Me₂PCl mit (CF₃)₂CO gebildet wird²⁾. In 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholanen ist vermutlich die Anwesenheit zweier *tert*-Butylreste neben einer (CF₃)₂C-Gruppierung, direkt am Phosphor gebunden, sterisch sehr ungünstig.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen von tBuPR¹R² mit Hexafluoraceton ist stark abhängig von den sterischen und elektronischen Einflüssen der Reste R¹ und R². So setzt sich *tert*-Butyl-dichlorphosphin (**1b**) selbst innerhalb von vierzehn Tagen bei 100°C nicht mit dem perfluorierten Keton um, während das Difluoranalogue **1a** sehr wohl ein Additionsprodukt liefert¹⁾. Einen ähnlichen Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet man auch bei MePCl₂ und MePF₂²⁾. Auch Substitution durch den Hexafluorisopropoxyrest beschleunigt die Addition: tBu₂PCl reagiert wesentlich langsamer als tBu₂POCH(CF₃)₂.

Hexafluorbiacetyl lagert sich an **1e** und $\text{Me}_2\text{POCH}(\text{CF}_3)_2$ unter Bildung von 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholen an [Gl. (2)].

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **2f** und **2g**, die zwei tBu-Substituenten am Phosphor tragen, zeigen überraschenderweise im Bereich von -90 bis $+160^\circ\text{C}$ keine temperaturabhängigen Effekte (Tab. 1). Das Monofluorphosphoran **2c** jedoch läßt in seinem Raumtemperatur- ^{19}F -NMR-Spektrum erkennen, daß die erste Stufe eines Ligandenumordnungsprozesses mit hoher Energiebarriere ("high energy process")¹⁰⁾ „eingefroren“ ist¹¹⁾, da zwei Signalgruppen, A und B (Abb. 1), auftreten, entsprechend zwei nicht äquivalenten CF_3 -Paaren des $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ -Systems. Außerdem sind zwei Signale für zwei unterschiedliche CF_3 -Gruppen des $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Restes¹²⁾, C und D,

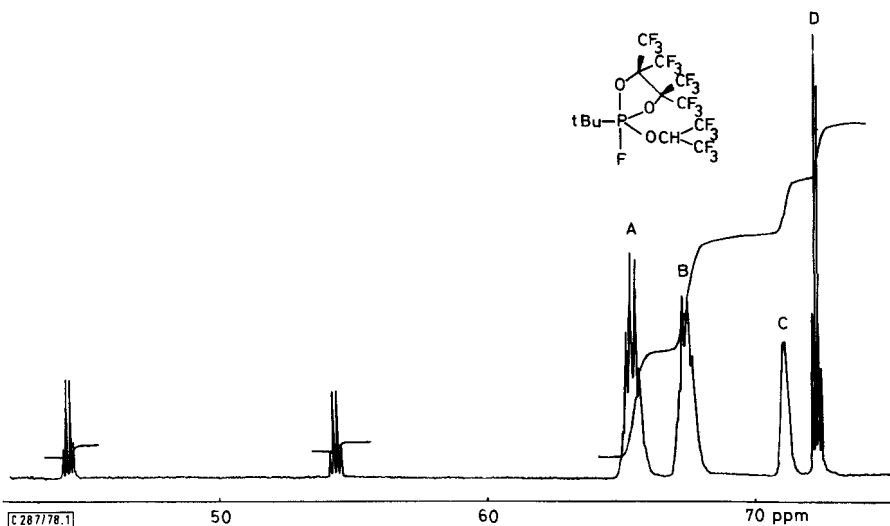


Abb. 1. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** bei 94.13 MHz

zu beobachten. Die Verlangsamung der Pseudorotation bezüglich der NMR-Zeitskala bewirkt das Auftreten von fünf verschiedenen Substituenten und gleichzeitig das Entstehen eines chiralen Zentrums am Phosphor¹²⁾. Die Resonanz D ist durch geminale FF-Kopplung in ein Quartett aufgespalten ($^4J_{\text{FF}} = 9.8$ Hz), während C auch bei 94.13 MHz nicht weiter aufgelöst werden konnte. Möglicherweise ist eine zusätzliche Spin-Spin-Wechselwirkung des direkt an Phosphor gebundenen Fluors der Grund für diese Signalverbreiterung.

Diese Argumentation wird gestützt durch das Auftreten einer Quartettfeinaufspaltung des PF-Signals ($^5J_{\text{FOCCF}} = 12.2$ Hz), die sich durch Kopplung der Fluorkerne einer CF_3 -Gruppe des $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Restes erklären läßt. (Eine ähnlich große Kopplungskonstante $^5J_{\text{FOCCF}}$ wurde bisher nur bei zwei Diazadiphosphetiden gefunden, in denen jeweils zwei CF_3 -Paare eines 1,3,2 λ^2 -Dioxaphospholan-Ringsystems mit einem äquatorial fixierten PF-Fluoratom koppeln und ein Septett ergeben¹³⁾.) Die Annahme einer

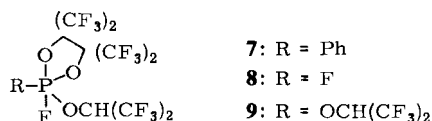
Tab. 1. ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **2a**, **c**, **d**, **f**, **g**, **3** und **4** bei Raumtemperatur (δ in ppm, J in Hz)

Ver- bin- dung	(CH ₃) ₃ C (³ J _{PH})	CH ₃ (² J _{PH})	δ _H ^{a)}	CH ₂ (² J _{PH})	OCH(CF ₃) ₂ (³ J _{PH} , ³ J _{FH})	OC(CF ₃) ₂ C(CF ₃) ₂ O	δ _F ^{a)}	OCH(CF ₃) ₂	C(CF ₃) ₂	δ _F ^{a)}
2a ^{b)}	1.29 (23.4)					-69.4				-12.3
2c ^{c)}	1.44 (23.7)				5.89 ^{d)} (19.5, 5.4)	-68.2 ^{e)} -66.0 ^{e)}	-73.2 ^{f)} -71.2 ^{g)}			-16.0
2d	1.60 (24.0)	2.60 (11.3)				-66.4 ^{h)} -66.1 ^{h)}				-27.8
2f	1.60 (21.8)					-65.1 ⁱ⁾				-52.7
2g	1.42 (21.0)					-64.8 ^{j)}	-70.8 ^{j)}			-21.0
3	1.47 (22.5)			4.00 (18.0)	5.10 (13.5, 6.0)		-71.3 ^{k)}	-73.8 ^{l)}	+3.0	
4	1.31 (26.3)			3.98 ^{m)}	5.72 ^{g)}		-73.3 ⁿ⁾ -73.0 ⁿ⁾	-77.0 ⁿ⁾ -75.9 ⁿ⁾	-15.6	

^{a)} Hochfeld von TMS, CFCl₃ und 85proz. H₃PO₄ negativ angegeben. — ^{b)} Siehe Lit. ¹⁾, δ_F(PF) = -58.6, ¹J_{PF} = 1043. — ^{c)} δ_F(PF) = -49.5, ¹J_{PF} = 970, ³J_{POCCF} = 12.2. — ^{d)} ⁴J_{PH} = 1.0. — ^{e)} ⁴J_{FF} = 10.2, Koaleszenztemp. T_C = +135°C. — ^{f)} ⁴J_{FF} = 9.8, T_C = +135°C. δ_F(PF) = -49.5, δ_F[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O] = -67.1, δ_F[OCH(CF₃)₂] = -72.5. — ^{g)} Breites Signal. — ^{h)} T_C = +38°C. — ⁱ⁾ Unverändert bis -90°C. — ^{j)} Unverändert bis -95°C. — ^{k)} Zwei Signale bei -55°C, T_C = -30°C, δ_F = -74.7, -73.0, siehe Lit. ¹²⁾. — ^{l)} Breites Signal bei -55°C. — ^{m)} ABX-Spektrum, zentriert bei angegebenem Wert, siehe Lit. ¹²⁾. — ⁿ⁾ Komplexes Multiplett.

gehinderten Rotation des $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Restes um die P—O-Bindung ist nicht notwendig¹⁴⁾; außerdem gibt es keine Hinweise in der Literatur über hohe Energiewerte für Rotationsbarrieren dieser Art. Erst bei $+135^\circ\text{C}$ fallen die Signale A und B sowie C und D zusammen. Infolge dieser Koaleszenz verschwindet auch die Kopplung $F\text{POCCF}$. Die Untersuchung der dynamischen Prozesse unterhalb von -10°C wurde durch schlechte Löslichkeit von **2c** verhindert. Es wird nicht ausgeschlossen, daß weitere Spin-Spin-Wechselwirkungen, durch den Raum¹²⁾ oder Bindungen, die Struktur der Resonanz C beeinflussen.

Zieht man zur weiteren Klärung dieses Kopplungsphänomens Verbindungen heran, die einen ähnlichen Aufbau wie **2c** besitzen, z. B. **7**, **8** oder **9**, so gelangt man zu dem Schluß, daß dieser Effekt spezifisch für Verbindung **2c** mit der raumerfüllenden *tert*-Butylgruppe ist, da sowohl bei dem Fluorphenylphosphoran **7**, als auch bei dem Difluor- oder Monofluorphosphoran **8** bzw. **9** eine Kopplung $F\text{POCCF}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht erfaßt werden kann. Wohl aber ist bei **7** wie bei **2c** ein "high energy process" so verlangsamt, daß ebenfalls Signale für zwei magnetisch nicht äquivalente CF_3 -Paare in dem Dioxaphospholan-Ringsystem und zwei unterschiedliche CF_3 -Reste der Hexafluorisopropoxygruppe im ^{19}F -MMR-Spektrum bei Raumtemperatur gefunden werden (Tab. 2).



Tab. 2. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **2c**, **7–9** bei Raumtemperatur (δ in ppm, J in Hz)

Verbin- dung	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$ $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ ($^3J_{\text{FH}}$, $^3J_{\text{FH}}$, $^4J_{\text{FH}}$)	$\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$ $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	PF ($^1J_{\text{PF}}$)	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$
2c ^{b)}	5.89 (19.5, 5.4, 1.0)	−68.2 −66.0	−73.2 −71.9	−49.5 (970)	−16.0
7 ^{c)}	5.20 ^{d)}	−67.8 ^{e)} −66.8 ^{e)}	−73.3 ^{e)} −71.5 ^{e)}	−45.5 ^{e)} (846)	−35.6
8	5.35 (13.8, 5.3, 2.1)	−70.8	−77.3	−65.3 (916)	−54.4
9	5.30 ^{d)}	−68.3	−74.3	−56.3 (784)	−59.3

^{a)} Hochfeld von TMS, CFCl_3 und 85proz. H_3PO_4 negativ angegeben. — ^{b)} $\delta_{\text{H}}(\text{tBu}) = 1.44$. —

^{c)} $\delta_{\text{H}}(\text{Ph}) = 7.13–8.13$. — ^{d)} Breites Signal. — ^{e)} Keine Änderung bis $+160^\circ\text{C}$.

Die Verbindungen **8** und **9**, die keine P—C-Bindungen enthalten, zeigen, wie die Stammverbindung $\text{F}_3\text{P}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ keine temperaturabhängigen Effekte.

Das Phosphetan **3** verhält sich bei Temperaturenniedrigung wie das methylsubstituierte Homologe^{2, 12)}. Bei $+25^\circ\text{C}$ sind die $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Substituenten magnetisch äquivalent, während unterhalb der Koaleszenztemperatur von -30°C axiale und äquatoriale Posi-

tionen in einer trigonalen Bipyramide fixiert sind. Verbindung **4** zeigt ein ähnliches spektroskopisches Verhalten wie das entsprechende 2-Methyl-1,2λ⁵-oxaphosphetan, in dem Chlor durch Fluor ersetzt ist¹²⁾. Das Raumtemperatur-¹⁹F-NMR-Spektrum von **2d** zeigt ein „Einfrieren“ des „Hochenergie“-Umordnungsprozesses an, da zwei Resonanzen auftreten, die zwei unterschiedlichen Sätzen von CF₃-Gruppen zuzuordnen sind.

Tab. 3. ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6** (δ in ppm, *J* in Hz)

Ver- bin- dung	(CH ₃) ₃ C (³ <i>J</i> _{PH})	δ _H ^{a)} CH ₃ (² <i>J</i> _{PH})	OCH(CF ₃) ₂ (³ <i>J</i> _{PH} , ³ <i>J</i> _{FH})	CF ₃ C	δ _F ^{a)} OCH(CF ₃) ₂	δ _P ^{a)}
5	1.40 (21.0)	1.95 (13.5)	4.95 (13.5, 6.0)	−66.0 ^{b)} −63.3 ^{b)}	−74.0 −72.8	+10.9
6		2.10 (16.5)	5.00 (11.3, 6.0)	−64.3	−73.5	−6.4

^{a)} Hochfeld von TMS, CFCl₃ und 85proz. H₃PO₄ negativ angegeben. — ^{b)} Breite Signale bei +25°C, bei −50°C Quartettstruktur, ⁵*J*_{FF} = 9.8, *T*_C = +40°C.

Beim Phosphol **5** sind im Gegensatz zu **6** Koaleszenzphänomene zu beobachten (Tab. 3). Oberhalb von +40°C findet eine ungehinderte Äquilibrierung der CF₃-Gruppen des Phospholsystems statt¹¹⁾. Unterhalb dieser Temperatur ergibt sich ein symmetrisches A₃B₃-Spektrum¹¹⁾. Gleichzeitig mit dem Verlangsamten der Pseudorotationsprozesse wird am Phosphoratom ein chirales Zentrum erzeugt, das, wie auch im Falle von **2c** oder **7**, die Ungleichheit der CF₃-Reste der (CF₃)₂CHO-Gruppierung bewirkt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt. Einer von uns (D. D.) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Unser Dank gilt weiterhin Dr. G. R. Coraor, Organic Chemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA, Dr. F. Kluge, Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst, und Prof. Dr. H. Hoffmann, Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld, für die kostenlose Überlassung von Hexafluoraceton, Hexafluorbiacetyl und Hexafluor-isopropylalkohol, Dr. J. A. Gibson für die Darstellung von Verbindung **8**. Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, und Dr. H. M. Schiebel, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, führten dankenswerterweise NMR- bzw. massenspektroskopische Messungen durch.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — *Spektren:* NMR: Spektrometer JNMC-60 HL der Firma JEOL und XL- 100-12 Varian Associates bei 60.0 bzw. 100.06 MHz (¹H; Standard TMS), bei 56.4 bzw. 94.13 MHz (¹⁹F; Standard CFCl₃) und bei 24.3 bzw. 40.50 MHz (³¹P; Standard 85proz. H₃PO₄). Es wurden ca. 30proz. CH₂Cl₂-Lösungen vermessen; Tief- und Hochtemperatur-Untersuchungen wurden an Toluollösungen vorgenommen. — MS: Spektrometer MS 9 der Firma AEI.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren synthetisiert: **1b**¹⁵⁾, **1c**¹⁶⁾, **1d**¹⁷⁾, **1e**¹⁷⁾, **1f**¹⁵⁾, Me₂POCH(CF₃)₂²⁾, tBu₂PH¹⁸⁾, PhPF[OCH(CF₃)₂]¹⁶⁾, F₃P[OC(CF₃)₂ − C(CF₃)₂O]¹⁾, Me₃SiOCH(CF₃)₂¹⁹⁾, LiOCH(CF₃)₂²⁰⁾, tBuF₂P[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O]¹⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen 2c, 2d, 2f, 2g, 3, 5, 6, 7: Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. In ein Glasbombenrohr wurden bei -196°C jeweils die in Tab. 4 angegebenen Mengen an Hexafluoraceton auf die Ausgangsverbindungen **1c–g** und $\text{PhPF}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]$ sowie Hexafluorbiacetyl auf **1e** und $\text{Me}_2\text{POCH}(\text{CF}_3)_2$ kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres i. Vak. ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen. Nach der in Tab. 4 angegebenen Zeit wurde das Bombenrohr i. Vak. unter Kühlung des Inhalts auf -196°C geöffnet. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. kondensierten die flüchtigen Anteile in einer Kühlfalle. Das erhaltene Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert bzw. in Hexan aufgenommen und umkristallisiert. Im Falle der Umsetzung mit **1b** wurden die Ausgangsprodukte nach 14 Tagen/ 100°C unverändert zurückgewonnen.

2-tert-Butyl-2-fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2c).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_{19}\text{O}_3\text{P}$ (606.2) Ber. C 25.74 H 1.65 F 59.57 Gef. C 25.94 H 1.67 F 59.50

2-tert-Butyl-2-chlor-2-methyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2d).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClF}_{12}\text{O}_2\text{P}$ (470.7) Ber. C 28.07 H 2.57 Gef. C 28.24 H 2.50

2,2-di-tert-Butyl-2-chlor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2f).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClF}_{12}\text{O}_2\text{P}$ (512.7) Ber. C 32.79 H 3.54 Gef. C 33.00 H 3.55

Di-tert-Butylphosphinigsäure-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester] (1g): 2.9 g (0.02 mol) $\text{tBu}_2\text{PH}^{18)}$ wurden i. Hochvak. in ein dickwandiges Glaskondensationsgefäß, das mit einem Ventilhahn (Bistabil mit Teflondichtung) versehen war, bei -196°C auf 3.2 g (0.02 mol) Hexafluoraceton kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Die entstandene farblose Flüssigkeit wurde destilliert. Ausb. an **1g** 72%, Sdp. $38^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. – MS (70 eV, Quelltemp. 80°C): $m/e = 312$ (M^+ , 8%), 167 ($\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}^+$, 1%), 57 (C_4H_9^+ , 100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{OP}$ (312.2) Ber. C 42.31 H 6.09 F 36.30 Gef. C 42.15 H 6.11 F 36.55

2,2-di-tert-Butyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2g).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_{18}\text{O}_3\text{P}$ (644.3) Ber. C 31.69 H 2.95 F 53.08 Gef. C 31.35 H 2.98 F 52.90

2-tert-Butyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2,2-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,2λ⁵-oxaphosphetan (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{18}\text{OP}$ (602.2) Ber. C 27.90 H 2.16 F 56.80 Gef. C 28.04 H 2.16 F 56.60

2-tert-Butyl-2-chlor-4,4-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,2λ⁵-oxaphosphetan (4): Aus 4.7 g (0.01 mol) **2d** wurden durch 48ständiges Erhitzen bei 100°C 4.5 g (96%) analysenreines **4** erhalten. Sdp. $45^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClF}_{12}\text{O}_2\text{P}$ (470.7) Ber. C 28.07 H 2.57 Gef. C 28.17 H 2.48

2-tert-Butyl-2-chlor-4,4-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,2λ⁵-dioxaphosphol (5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{O}_3\text{P}$ (464.2) Ber. C 31.03 H 2.80 F 49.14 Gef. C 31.02 H 2.89 F 48.80

2,2-Dimethyl-4,5-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphosphol (6).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_{12}\text{O}_3\text{P}$ (422.1) Ber. C 25.59 H 1.66 F 54.00 Gef. C 25.67 H 1.63 F 54.50

Tab. 4. Darstellung von 2c, d, f, g, 3, 5, 6 und 7

Produkt	Reaktanten	g (mol)	Ausb. g (%)	Reaktions- bedingungen	Sdp °C (Torr) <i>Schmp.</i> °C	MS: m/e (Ion, rel. Häufigkeit in %)
2c	tBuPF[OCH(CF ₃) ₂] (CF ₃) ₂ CO	3.1 (0.01) 3.3 (0.02)	4.5 (72)	30 min/25°C	68	606 (M ⁺ , 1), 587 (M ⁺ - F, 3), 549 (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 15), 69 (CF ₃ ⁺ , 18), 57 (C ₄ H ₉ ⁺ , 100)
2d	tBu(Me)PCl (CF ₃) ₂ CO	2.8 (0.02) 6.6 (0.04)	8.2 (87)	3 d/25°C	91	455 ^{a)} (M ⁺ - CH ₃ , 12), 435 (M ⁺ - Cl, 13), 413 (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 5), 69 (CF ₃ ⁺ , 30), 57 (C ₄ H ₉ ⁺ , 100)
2f	tBu ₂ PCl (CF ₃) ₂ CO	3.6 (0.02) 6.6 (0.04)	9.5 (93)	8 d/25°C	78	477 (M ⁺ - Cl, 15), 455 ^{a)} (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 1), 69 (CF ₃ ⁺ - 54), 57 (C ₄ H ₉ ⁺ , 100)
2g	tBu ₂ POCH(CF ₃) ₂ (CF ₃) ₂ CO	3.1 (0.01) 3.3 (0.02)	4.1 (64)	1 d/25°C	63	644 (M ⁺ , 1), 629 (M ⁺ - CH ₃ , 3), 587 (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 5), 57 (C ₄ H ₉ ⁺ , 100)
3	tBu(Me)POCH(CF ₃) ₂ (CF ₃) ₂ CO	5.4 (0.02) 6.6 (0.04)	11.6 (96)	10 min/25°C	51	545 (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 2), 533 (M ⁺ - CF ₃ , 2), 435 (M ⁺ - C ₃ HF ₆ O, 91 (C ₂ F ₃ ⁺ , 100)
5	tBu(Me)POCH(CF ₃) ₂ [CF ₃ C(O)] ₂	0.5 (0.002) 0.7 (0.002)	0.8 (87)	30 min/25°C	130 (760)	464 (M ⁺ , 8), 445 (M ⁺ - F, 5), 69 (CF ₃ ⁺ , 72), 57 (C ₄ H ₉ ⁺ , 100)
6	Me ₂ POCH(CF ₃) ₂ [CF ₃ C(O)] ₂	0.5 (0.002) 0.7 (0.002)	0.8 (95)	30 min/25°C	11	422 (M ⁺ , 10), 403 (M ⁺ - F, 14), 255 (M ⁺ - C ₃ HF ₆ O, 42), 69 (CF ₃ ⁺ , 26), 43 (100)
7	PhPF[OCH(CF ₃) ₂] (CF ₃) ₂ CO	3.0 (0.01) 3.3 (0.02)	4.5 (72)	1 h/25°C	72 (0.001)	626 (M ⁺ , 15), 607 (M ⁺ - F, 27), 557 (M ⁺ - CF ₃ , 100), 549 (M ⁺ - Ph, 12), 69 (CF ₃ ⁺ , 36)

^{a)} Bezogen auf ³⁵Cl.

2-Fluor-2-phenyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (7).

C₁₅H₆F₁₉O₃P (626.2) Ber. C 28.75 H 0.96 F 57.67 Gef. C 28.90 H 1.08 F 57.17

2,2-Difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (8): 4.2 g (0.01 mol) 2,2,2-Trifluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan und 2.4 g (0.01 mol) Trimethyl[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]silan wurden bei Raumtemp. für 24 h belassen. Das entstandene Fluortrimethylsilan, 0.9 g (100%), wurde i. Vak. abgezogen und die zurückbleibende Flüssigkeit bei 42°C/0.1 Torr destilliert. — MS (70 eV, Quellentemp. 60°): *m/e* = 549 (M⁺ – F, 38%), 499 (M⁺ – F – HF, 30%), 401 (M⁺ – C₃H₆O, 30%), 69 (CF₃⁺, 100%) und andere Fragmente.

C₉HF₁₂O₃P (568.0) Ber. C 19.01 H 0.18 F 66.2 Gef. C 19.11 H 0.22 F 66.9

2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2,2-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (9): 2.1 g (0.005 mol) 2,2,2-Trifluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan und 1.7 g (0.01 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxid wurden 3 h auf 60°C erwärmt. Von dem entstandenen Lithiumfluorid wurden 2.7 g (75%) 9 bei 48°C/0.01 Torr abdestilliert. — MS (70 eV, Quellentemp. 70°): *m/e* = 697 (M⁺ – F, 20%), 647 (M⁺ – CF₃, 36%), 549 (M⁺ – C₃HF₆O, 36%), 69 (CF₃⁺, 100%) und andere Fragmente.

C₁₂H₂F₂₅O₄P (716.1) Ber. C 20.10 H 0.23 F 66.3 Gef. C 20.28 H 0.18 F 66.3

Literatur

- ¹⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 918.
- ²⁾ G.-V. Rösenthaller, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 131 (1978).
- ³⁾ Die Reaktion ergibt ein Gemisch aus einem 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan und einem 1,2λ⁵-Oxaphosphetan.
- ⁴⁾ Die Reaktion ergibt ein Gemisch aus einem 1,3,2λ⁵-, 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholan sowie einem 1,2λ⁵-Oxaphosphetan.
- ⁵⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, Chem. Ber. **110**, 3214 (1977).
- ⁶⁾ Beim Erhitzen des 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholans bildet sich ein 1,2λ⁵-Oxaphosphetan, siehe Lit.⁵⁾.
- ⁷⁾ F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6726 (1968).
- ⁸⁾ F. Ramirez, J. Marecek, I. Ugi und D. Maquarding, Phosphorus **3**, 91 (1973).
- ⁹⁾ 1g ist durch Einschubreaktion von (CF₃)₂CO in die P–H-Bindung von tBu₂PH zugänglich.
- ¹⁰⁾ S. Trippett und P. J. Whittle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1973**, 2302; R. K. Oram und S. Trippett, ebenda **1973**, 1300.
- ¹¹⁾ H. B. Eikmeyer, K. C. Hodges, O. Stelzer und R. Schmutzler, Chem. Ber. **111**, 2077 (1978).
- ¹²⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 721 (1977); J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und V. Wray, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1492.
- ¹³⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **110**, 1887 (1977).
- ¹⁴⁾ W. B. Jennings, Chem. Rev. **75**, 307 (1975).
- ¹⁵⁾ M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth. **14**, 4 (1973).
- ¹⁶⁾ D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 507 (1978).
- ¹⁷⁾ M. Fild und A. Lüders, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁸⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).
- ¹⁹⁾ A. F. Janzen und C. J. Willis, Can. J. Chem. **43**, 3063 (1965).
- ²⁰⁾ R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. Gilbert und D. K. Huggins, Inorg. Chem. **9**, 2590 (1970).