

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

Dainis Dakternieks, Gerd-Volker Röschenthaler*, 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 Hexafluorobiacetyl 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

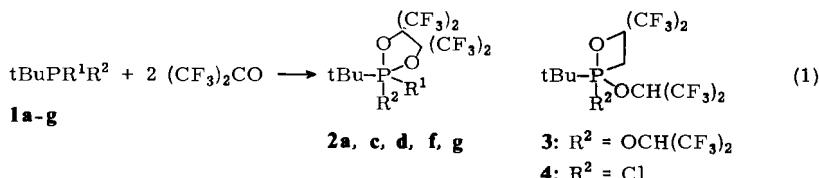
Oxidative addition of hexafluoroacetone to the phosphorus(III) compounds **1c–g** furnished the 1,3,2λ⁵-dioxaphospholanes **2c**, **2d**, **2f**, **2g**, and the 1,2λ⁵-oxaphosphetane **3**, respectively; **2d** undergoes thermal rearrangement to the corresponding 1,2λ⁵-oxaphosphetane **4**. The phospholes **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-Dioxaphospholalen (R¹ = R² = F¹⁾; R¹ = R² = OCH(CF₃)₂^{2,3)}; R¹ = Me, R² = F^{2,4)}, von 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholalen (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⁾.

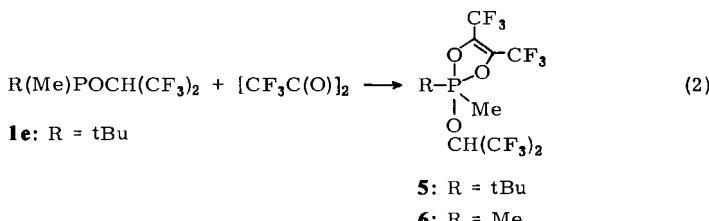
In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, welchen Einfluß der Ersatz einer Methylgruppe in MePR¹R² durch den räumlich anspruchsvollen *tert*-Butylrest auf die Struktur und die dynamischen Eigenschaften der zur erwartenden Verbindungen mit pentakordiniertem Phosphor hat. Der Vergleich wird auch auf Phosphole ausgedehnt, die aus den Phosphinigsäureestern tBu(Me)POCH(CF₃)₂ und Me₂POCH(CF₃)₂ durch Anlagerung von Hexafluorobiacetyl 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 1,3,2*λ*⁵-Dioxaphospholanen um, von denen **2a** von uns schon früher beschrieben wurde¹⁾. **1b** addiert kein Hexafluoraceton, dagegen ergibt **1e** wie Me₂POCH(CF₃)₂²⁾ ein 1,2*λ*⁵-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 1,2*λ*²-Oxaphosphetane 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 1,3,2*λ*⁵-Dioxaphospholan und nicht das 1,3,4*λ*⁵-Isomere entsteht, welches bei der Reaktion von Me₂PCl mit (CF₃)₂CO gebildet wird²⁾. In 1,3,4*λ*⁵-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 Disfluoranaloge **1a** sehr wohl ein Additionsprodukt liefert¹⁾. Einen ähnlichen Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet man auch bei Me₂PCl 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 $1,3,2\lambda^5$ -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 Monofluorophosphoran **2c** jedoch läßt in seinem Raumtemperatur- ^{19}F -NMR-Spektrum erkennen, daß die erste Stufe eines Ligandenenumordnungsprozesses 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,

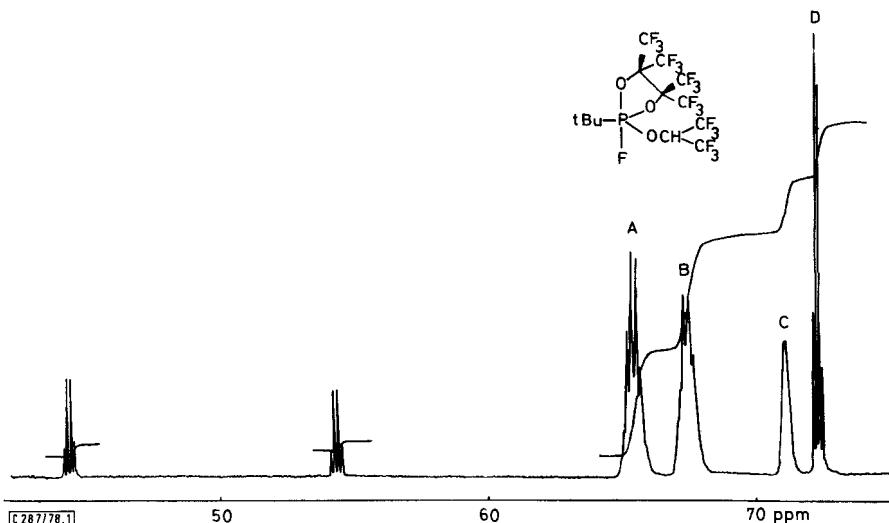


Abb. 1. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** bei 94.13 MHz

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 ($^4J_{\text{FF}} = 9.8\text{ Hz}$), 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 ($^5J_{\text{FOCCF}} = 12.2\text{ Hz}$), 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 Diazadiphosphetidinen gefunden, in denen jeweils zwei CF_3 -Paare eines $1,3,2\lambda^2$ -Dioxaphospholan-Ringsystems mit einem äquatorial fixierten PF-Fluoratom koppeln und ein Septett ergeben¹³⁾.) Die Annahme einer

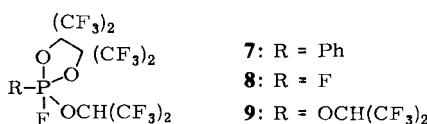
Tab. 1. ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **2a**, **c**, **d**, **f**, **g**, **3** und **4** bei Raumtemperatur (δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	$(CH_3)_3C$ ($^3J_{PH}$)	CH_3 ($^2J_{PH}$)	$\delta_H^{(a)}$	CH_2 ($^2J_{PH}$)	$\delta_{H^{(a)}}$	$OCH(CF_3)_2$ ($^3J_{PH}$, $^3J_{FH}$)	$\delta_{F^{(a)}}$	$OCH(CF_3)_2O$	$\delta_F^{(a)}$	$OCH(CF_3)_2$	$\delta_{F^{(a)}}$
2a ^{b)}	1.29 (23.4)										-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 ^{s)}			-73.3 ⁿ⁾ -73.0 ⁿ⁾	-77.0 ⁿ⁾ -75.9 ⁿ⁾		-15.6	

^{a)} Hochfeld von TMS, CFCI₃ und 85proz. H₃PO₄ negativ angegeben. — ^{b)} Siehe Lit.¹⁾. $\delta_F(PF) = -58.6$, $J_{PF} = 1043$, $J_{PF}^{(a)} = -49.5$, $J_{PF}^{(b)} = 970$, $J_{FF}^{(a)} = 10.2$, Koaleszenztemp. $T_C = +135^\circ\text{C}$. $J_{FF} = 10.0$. $J_{FH} = 1.0$. $J_{FH}^{(a)} = 4.5$, $J_{FH}^{(b)} = 12.2$. $\delta_F[OCH(CF_3)_2C(CF_3)_2O] = +135^\circ\text{C}$. $\delta_F[OCH(CF_3)_2C(CF_3)_2O] = -67.1$, $\delta_F[OCH(CF_3)_2O] = -72.5$. ^{c)} Breites Signal. ^{d)} Breites Signal. ^{e)} Unverändert bis -90°C . ^{f)} Unverändert bis -95°C . ^{g)} Zwei Signale bei -55°C , $T_C = -30^\circ\text{C}$, $\delta_F = -74.7$, -73.0 , siehe Lit.¹²⁾. ^{h)} Breites Signal bei -55°C . ⁱ⁾ Komplexes Multiplett. ^{j)} Siehe Lit.¹⁾. ^{k)} Siehe Lit.¹⁾. ^{l)} Siehe Lit.¹⁾. ^{m)} ABX-Spektrum, zentriert bei angegebenem Wert, siehe Lit.¹²⁾.

gehinderten Rotation des $(CF_3)_2CHO$ -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 $+135^\circ C$ fallen die Signale A und B sowie C und D zusammen. Infolge dieser Koaleszenz verschwindet auch die Kopplung FPOCCF. Die Untersuchung der dynamischen Prozesse unterhalb von $-10^\circ C$ 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 Mono-fluorphosphoran **8** bzw. **9** eine Kopplung FPOCCF 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 Hexa-fluorisopropoxygruppe 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)

Verbindung	δ_H ^{a)} $OCH(CF_3)_2$ ($^3J_{PH}$, $^3J_{FH}$, $^4J_{FH}$)	$OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O$	δ_F ^{a)} $OCH(CF_3)_2$	δ_P ^{a)} PF ($^1J_{PF}$)	
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)} $\delta_H(tBu) = 1.44$. – ^{c)} $\delta_H(Ph) = 7.13 - 8.13$. – ^{d)} Breites Signal. – ^{e)} Keine Änderung bis $+160^\circ C$.

Die Verbindungen **8** und **9**, die keine P – C-Bindungen enthalten, zeigen, wie die Stammverbindung $F_3P[OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O]$ keine temperaturabhängigen Effekte.

Das Phosphetan **3** verhält sich bei Temperaturniedrigung wie das methylsubstituierte Homologe^{2, 12)}. Bei $+25^\circ C$ sind die $(CF_3)_2CHO$ -Substituenten magnetisch äquivalent, während unterhalb der Koaleszenztemperatur von $-30^\circ C$ axiale und äquatoriale Posi-

tionen in einer trigonalen Bipyramide fixiert sind. Verbindung **4** zeigt ein ähnliches spektroskopisches Verhalten wie das entsprechende 2-Methyl-1,2*λ*⁵-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)

Verbin-dung	(CH ₃) ₃ C (³ J _{PH})	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$ CH ₃ (² J _{PH})	OCH(CF ₃) ₂ (³ J _{PH} , ³ J _{HF})	CF ₃ C	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$ OCH(CF ₃) ₂	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$
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, ³J_{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 Hexafluoracetton, Hexafluorbiacetyl und Hexafluorisopropylalkohol, 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.

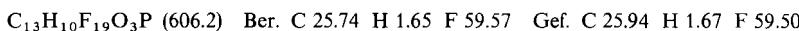
Experimenteller Teil

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.

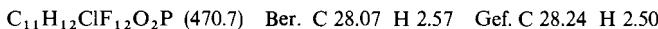
Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren synthetisiert: **1b**¹⁵⁾, **1c**¹⁶⁾, **1d**¹⁷⁾, **1e**¹⁷⁾, **1f**¹⁵⁾, Me₂POCH(CF₃)₂²⁾, tBu₂PH¹⁸⁾, PhPF[OCH(CF₃)₂]¹⁶⁾, F₃P[OC(CF₃)₂ - C(CF₃)₂O]¹¹⁾, Me₃SiOCH(CF₃)₂¹⁹⁾, LiOCH(CF₃)₂²⁰⁾, tBuF₂P[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O]¹¹⁾.

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 PhPF[OCH(CF₃)₂] sowie Hexafluorbiacetyl auf 1e und Me₂POCH(CF₃)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.

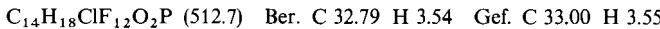
2-tert-Butyl-2-fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2c).



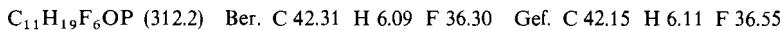
2-tert-Butyl-2-chlor-2-methyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2d).



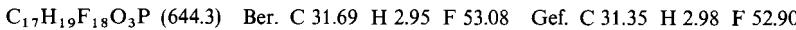
2,2-di-tert-Butyl-2-chlor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2f).



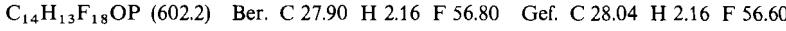
Di-tert-Butylphosphinigsäure-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester] (1g): 2.9 g (0.02 mol) tBu₂PH¹⁸⁾ wurden i. Hochvak. in ein dickwandiges Glaskondensationsgefäß, das mit einem Ventilhahn (Bistabil mit Teflondichtung) versehen war, bei -196°C auf 3.2 g (0.02 mol) Hexafluoraceton kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Die entstandene farblose Flüssigkeit wurde destilliert. Ausb. an 1 g 72%, Sdp. $38^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. – MS (70 eV, Quellentemp. 80°C): *m/e* = 312 (M⁺, 8%), 167 (C₃HF₆O⁺, 1%), 57 (C₄H₉⁺, 100%).



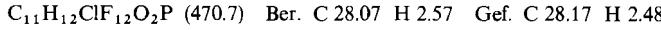
2,2-di-tert-Butyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2g).



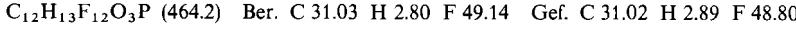
2-tert-Butyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2,2-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,2λ⁵-oxaphosphetan (3).



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 C/0.1 Torr.



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



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



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

Produkt	Reaktanten	g (mol)	Ausb. g (%)	Reaktions- bedingungen	Sdp. °C (Torr) Sclmp. °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	Bu(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	Bu 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	Bu 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	Bu(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 (CF ₃ ⁺ , 100)
5	Bu(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⁺ - C₃HF₆O, 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. Röschenthaler und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 918.
- ²⁾ G.-V. Röschenthaler, 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. Röschenthaler, 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. Röschenthaler und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 721 (1977); J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler und V. Wray, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1492.
- ¹³⁾ J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler, 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. Röschenthaler 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).