

Phosphorylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{X})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ mit π -Donor-Substituenten $\text{X} = \text{F}, \text{OMe}, \text{OEt}$

Joseph Grobe*, Duc Le Van, Ulrike Althoff und Gudrun Lange

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

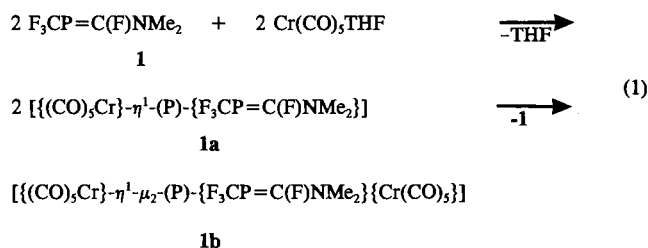
Eingegangen am 9. Oktober 1991

Key Words: Phosphaalkenes / Phosphorus ylides, phosphino-, fluoro-, alkoxy-**Reactive $E=C(p-p)\pi$ Systems, XXXII^[1]. – Phosphorus Ylides $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{X})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ with π -Donor Substituents $\text{X} = \text{F}, \text{OMe}, \text{OEt}$**

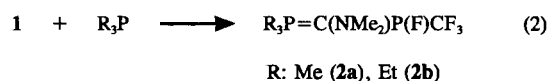
Fluorophosphaalkenes of the type $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{X})\text{F}$ react with trimethylphosphane in a 1:1 molar ratio at temperatures below -20°C to give the novel phosphorus ylides $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{X})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ in good yields [$\text{X} = \text{F}$ (**4**), 70%; OMe (**7**), 62%; OEt (**8**), 74%]. Compounds **4**, **7** and **8** are stable up to about 10°C , but decompose at higher temperatures yielding in case

of **4** Me_3PF_2 as main product. The ^{31}P -NMR spectra indicate a high barrier of rotation for the $\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{P}$ group around the $\text{P}^{\text{III}}-\text{sp}^2\text{C}$ bond. The new ylides owe their existence to the electron withdrawing effect of the $\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{P}$ unit which overcompensates the destabilizing influence of the fluorine or alkoxy substituents on the sp^2C atom.

Die stabilen Fluorophosphaalkene $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{F})\text{NR}_2$ weisen praktisch keinen olefinischen Charakter auf, verfügen stattdessen aber über „amphotere“ Eigenschaften. Dies ist dem Einfluß der $-I$ -Substituenten F und CF_3 in Kombination mit dem $+M$ -Effekt der NR_2 -Gruppe zuzuschreiben. So reagiert der Vertreter $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{F})\text{NMe}_2$ (**1**) als P-Donorligand mit $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ^[2,3] und liefert den Komplex **1a**, der sich in einem langsamen Folgeprozeß überraschend in das Zweikernsystem **1b** umwandelt [Gl. (1)].

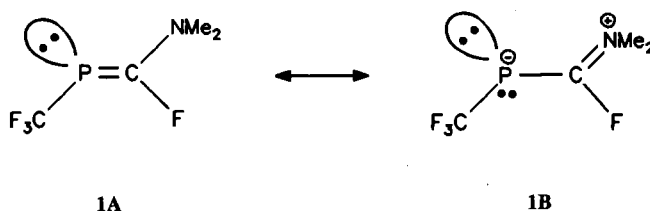


1 zeigt andererseits eine hohe Affinität gegenüber weichen Basen, z.B. Trialkylphosphanen PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)^[4], und setzt sich bei 20°C glatt zu den Ylid-Verbindungen **2a** bzw. **2b** um, enthält also ein Lewis-acides Zentrum am sp^2C -Atom [Gl. (2)].



Dieses Verhalten läßt sich auf eine wesentliche Beteiligung der zwitterionischen Grenzform **1B** am elektronischen Grundzustand des Moleküls zurückführen und ist durch die elektronenziehende Wirkung der CF_3 -Gruppe am P-Atom

bedingt. Diese Deutung findet eine starke Stütze in den Strukturparametern^[2] von **1**.

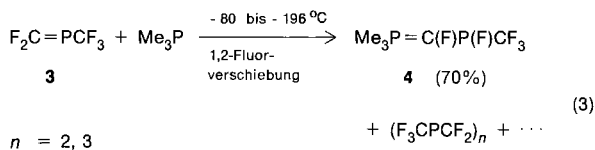


Da C-aminosubstituierte P-Ylide nach theoretischen Berechnungen^[5] gegenüber einem Zerfall in PR_3 und Singulett-Carben $\text{R}_2\text{N}(\text{H})\text{C}$: instabil sein sollten, sind solche Verbindungen von besonderem Interesse. Einer näheren Untersuchung bedarf auch der Bildungsmechanismus, der formal in einer 1,2-Fluorwanderung besteht. Deshalb haben wir uns um eine Erweiterung der experimentellen Basis unter Nutzung der π -Donor-Substituenten F oder OR bemüht und berichten hier über die Ergebnisse.

Reaktion des Perfluor-2-phosphapropens **3** mit PMe_3

Wird Trimethylphosphan bei tiefen Temperaturen (-80 bis -196°C) mit einem Äquivalent **3** (30proz. Lösung in CD_2Cl_2) zusammengebracht, so setzt beim Erwärmen der Mischung auf -78°C eine rasch ablaufende exotherme Reaktion ein, erkennbar an der Verfärbung der Lösung nach gelbbraun. Die unmittelbar anschließende NMR-Untersuchung bei -40°C bestätigt die vollständige Umsetzung beider Partner und die Bildung des Phosphor-Ylids **4** als Hauptprodukt (ca. 70%). Als Nebenprodukte entstehen wegen der großen Tendenz von **3** zur Selbstaddition kleine

Mengen der bekannten Dimeren^[6] und Trimeren^[6,7] $(\text{CF}_3\text{PCF}_2)_n$ ($n = 2, 3$). Zusätzlich wird in geringen Anteilen eine nichtflüchtige Komponente beobachtet, deren NMR-Spektren breite Signale aufweisen und daher die Ermittlung von Zusammensetzung und Konstitution nicht erlauben [Gl. (3)].



Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** wird als Resonanz der Me_3P -Gruppe ähnlich wie bei **2a** ein Dublett aus Dubletts [$^2J(\text{PH})$ und $^4J(\text{PH})$] bei $\delta = 1.3$ registriert. Die $^4J(\text{FH})$ -Kopplung liegt unterhalb der Auflösungsgrenze. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die für **4** erwarteten Absorptionen und Kopplungsmuster; allerdings ist im Unterschied zu **2a** die Resonanz des ylidischen C-Atoms wegen der im Vergleich zu NR_2 größeren Elektronegativität von Fluor um ca. 40 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **4** besteht aus drei feinstrukturierten Signalen, die in den für PCF_3 , PF und CF charakteristischen Bereichen auftreten. Wegen der zahlreichen Kopplungen zwischen den magnetischen Kernen des Moleküls lassen sich die Spin/Spin-Wechselwirkungen der Baugruppen PCF_3 und CF erst mit Hilfe der Computersimulation angenähert bestimmen (s. Exp. Teil). Für die Charakterisierung des Produktes ist das Fluorsignal bei $\delta = -129.3$ mit einer großen PF -Kopplung von 910 Hz von besonderer Bedeutung; es beweist das Vorliegen einer direkten PF -Verknüpfung. Eines der beiden Fluoratome am olefinischen C-Atom von **3** wandert also bei der Umsetzung nach Gl. (3) zu einem der beiden Phosphoratome. Auskunft darüber, an welches P-Atom (Me_3P oder CF_3P) das Fluor gebunden ist, gibt das ^{31}P -NMR-Spektrum. Das Signal bei tiefem Feld ($\delta_{\text{P}} = 79.2$) ist aufgrund des Kopplungsmusters dq [$^1J(\text{PF}) = 910$, $^2J(\text{PF}) = 77.5$ Hz] nur mit der Fluorophosphangruppierung $\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{P}$ vereinbar. Die alternative Möglichkeit der Fluorophosphoranbildung [$\text{Me}_3\text{P}(\text{F})$ -] kommt daher nicht in Betracht. Fluorophosphaalkene unterscheiden sich also in ihrem Verhalten gegenüber PR_3 deutlich von den Fluorolefinen. So reagiert Perfluorpropen mit Trialkylphosphanen unter oxidativer Addition zu den entsprechenden Vinylfluorophosphoranen^[8,9] $\text{R}_3\text{P}(\text{F})\text{CF}=\text{CFCF}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$). Die Bildung von **4** aus dem primär entstehenden konstitutionsisomeren Phosphoran $\text{Me}_3\text{P}(\text{F})\text{CF}=\text{PCF}_3$ ist wenig wahrscheinlich, da sich diese Zwischenstufe selbst bei tiefen Temperaturen unmittelbar nach Mischung der Reaktanden NMR-spektroskopisch nicht nachweisen läßt.

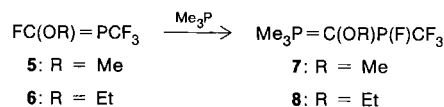
Aus Studien von Schmidbaur et al.^[10] an Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}')\text{PR}_2''$ geht hervor, daß die Rotation der PR_2'' -Gruppe um die $\text{P}-\text{sp}^2\text{C}$ -Bindung behindert ist (E_{A} ca. 50 kJ mol^{-1} für $\text{R}'' = \text{Ph}$). Als geeignete Sonde zur Untersuchung dieses Phänomens erwies sich die ^{31}P -NMR-Spektroskopie (Temperatur-Abhängigkeit der Spektren im Bereich zwischen -80 und $+70^\circ\text{C}$). Dabei werden je nach Orientierung des freien Elektronenpaares am $\text{R}''\text{P}$ -Substi-

tuenten (*cis* oder *trans* zur PR_3 -Gruppe) typische Werte für die $^2J(\text{P}^{\text{III}}, \text{P}^{\text{IV}})$ -Kopplung (ca. 170 oder -40 Hz) gefunden. Der Koaleszenzpunkt der untersuchten Substanzen liegt meist bei 0°C . Im Vergleich dazu sind die Signale des ^{31}P -NMR-Spektrums von **4** bei allen Meßtemperaturen (-60 bis $+10^\circ\text{C}$) ziemlich scharf und bleiben innerhalb des Stabilitätsbereiches des neuen Ylids (bis $+10^\circ\text{C}$) unverändert. Die $^2J(\text{P}^{\text{III}}, \text{P}^{\text{V}})$ -Kopplung beträgt 161.5 Hz, ein Wert, der für die *cis*-Anordnung des freien Elektronenpaares an P^{III} und der PMe_3 -Gruppe spricht. Offensichtlich liegt in diesem Fall eine höhere Barriere für die Rotation der $\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{P}$ -Gruppe um die $\text{P}^{\text{III}}-\text{sp}^2\text{C}$ -Bindung vor als bei den Ph_2P -Derivaten. Diese Vermutung wird durch MNDO-Berechnungen^[11] unterstützt: Die *cis*-Konfiguration erweist sich als um ca. 14 kJ mol^{-1} stabiler als die *trans*-Anordnung. NMR-Messungen bei Temperaturen $>10^\circ\text{C}$ sind nicht möglich, da sich **4** unter Bildung von Difluortrimethylphosphoran und einer in Dichlormethan kaum löslichen öligen Komponente unbekannter Zusammensetzung rasch zersetzt. Dieser Zerfall wird wie beim Phosphorylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{PCF}_3$ ^[12] wahrscheinlich durch Dissoziation von **4** in PMe_3 und $[\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{PCF}]$ eingeleitet. Das Ylid **4** ist also weniger stabil als die C-Aminoderivate **2a** und **2b** und läßt sich deshalb trotz aller Bemühungen bisher nicht in reiner Form isolieren.

Alkoxysubstituierte Phosphor-Ylide

$\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{OR})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$

In der Reihe der Fluorophosphaalkene $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{X})\text{F}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OR}, \text{NR}_2$) nehmen die Alkoxyverbindungen **5** ($\text{R} = \text{Me}$) und **6** ($\text{R} = \text{Et}$) im Vergleich zu den Amino- und Fluorderivaten in mehrfacher Hinsicht eine Zwischenstellung ein. So sind **5** und **6** erheblich stabiler als das Perfluor-2-phosphapropen **3** und zeigen einen stärker ausgeprägten olefinischen Charakter als **1**. Er kommt in der Fähigkeit zur Selbst- und $[2 + 4]$ -Cycloaddition zum Ausdruck. Im Unterschied zu **1** gelingt auch die Anlagerung von HX -Partnern an die PC -Doppelbindung von **5** und **6**^[13].



Die Umsetzung von **5** bzw. **6** mit PMe_3 bestätigt diese Eigenschaftsabstufung; sie sind wesentlich reaktiver als das C-Aminoderivat **1** und setzen sich schon bei Temperaturen unterhalb 0°C zu den Yliden $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{OMe})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ (**7**) bzw. $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{OEt})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ (**8**) um, die als weiße Pulver anfallen. Ihre Zusammensetzung und Konstitution sind durch hochaufgelöste Massen- und NMR-Spektren eindeutig gesichert. Sie sind unterhalb 0°C längere Zeit beständig; bei etwa 25°C tritt, angezeigt durch eine Verfärbung nach gelbbraun, langsam Zersetzung ein. Die Massenspektren enthalten den Molekülpeak mit verhältnismäßig hoher Intensität; als bevorzugte Fragmentierung wird die Abspaltung von CF_3 beobachtet. Die ^{13}C -Resonanz des ylidischen C-Atoms liegt bei $\delta = 90$ und entspricht in etwa dem Mittelwert aus δ_{C} (**2**) und δ_{C} (**4**). Sie weist $^1J(\text{PC})$ -Kopplungen von 125 Hz für die $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$ - und 44 Hz für die $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$ -Spin/Spin-

Wechselwirkung auf. Die Übertragung des Fluoratoms vom olefinischen Kohlenstoff in **5** bzw. **6** zur F₃CP-Gruppe ergibt sich aus dem ³¹P-NMR-Spektren von **7** bzw. **8** (Abb. 1).

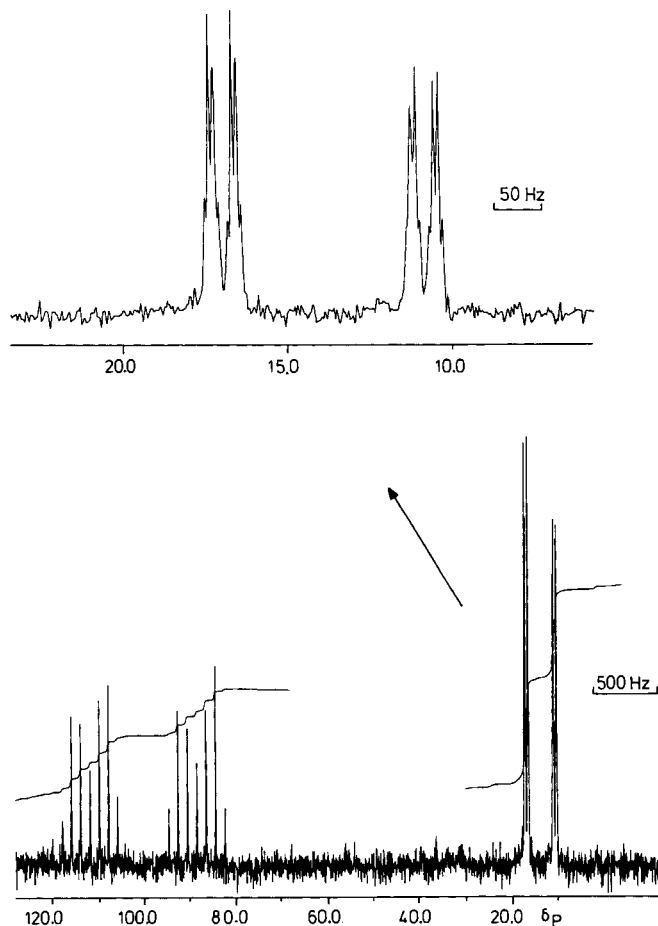


Abb. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **7**

Besonders charakteristisch ist die große ¹J(PF)-Kopplung von 850 Hz. Auch die ²J(PP)-Wechselwirkung von 220 Hz entspricht ungefähr dem Mittelwert der Daten der Ylide **2** und **4**. Da die NMR-Spektren im Temperaturbereich von -40 bis +20 °C keine Änderung zeigen, ist wie bei Verbindung **4** von einer stark behinderten Rotation der F₃C(F)P-Gruppe um die P^{III}-sp²C-Bindung auszugehen. Die große ²J(PP)-Kopplung und die Ergebnisse von MNDO-Berechnungen deuten auf die *cis*-Anordnung des freien Elektronenpaares an P^{III} und der Me₃P-Gruppe hin. für Δ*E*-(*cis,trans*) ergibt sich ein ähnlicher Wert wie bei **4** (ca. 13 kJ mol⁻¹). Die Absicherung der vorliegenden Struktur bedarf allerdings noch einer Röntgenbeugungsanalyse, für die bisher keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten.

Die fluor- bzw. alkoxysubstituierten Phosphorylide beweisen erneut den elektrophilen Charakter der sp²C-Atome in Fluorphosphaalkenen des Typs F₃CP=C(X)F mit π -Donorsubstituenten X. Die hier beschriebene Reaktion mit Lewis-Basen PR₃ stellt in der Phosphaalken-Chemie einen Sonderfall dar. Zweifellos trägt die elektronenziehende Wirkung der F₃CP-Gruppe zur Stabilisierung der Systeme bei

und erniedrigt die Aktivierungsenergie für die 1,2-Fluorwanderung unter Bildung der stabilen PF-Bindung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenk-Kolben oder Mehrarm-Ampullen mit Zerschlagventil und seitlich angesetztem NMR-Röhrchen. Die wasserfreien Lösungsmittel werden vor ihrem Einsatz entgast. Das Perfluor-2-phosphapropen **3** wird nach dem bewährten Me₃SnF-Eliminierungs-Verfahren^[7] gewonnen. Die Synthese der bekannten Fluorphosphaalkene F₃C-P=C(OMe)F (**5**) und F₃C-P=C(OEt)F (**6**)^[14] wurde modifiziert und optimiert. — NMR: 360 MHz (¹H, Standard: TMS), 90.56 MHz (¹³C, Standard: TMS), Bruker-AM 360; 84.66 MHz (¹⁹F, Standard: CCl₃F) und 36.44 MHz (³¹P, Standard: 85% H₃PO₄), Bruker-WH90. — MS: CH5-Spektrometer der Firma MAT-Finigan. Hochaufgelöste Massenspektren: Finnigan MAT 312.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Phosphaalkene **5 und **6**:** Die früher beschriebene Darstellungsmethode^[14] für **5** und **6** eignet sich nicht für die Präparation im g-Maßstab. Das modifizierte Verfahren basiert ebenfalls auf der Eliminierung von HF aus den Vorstufen F₃CP(H)CF₂OR, verwendet als Reagenz statt tertiärer Amine jedoch K₂CO₃. In einer Ampulle mit angesetztem NMR-Röhrchen werden 2.5 g wasserfreies Kaliumcarbonat in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und bei -196 °C die (Trifluormethyl)phosphane CF₃P(H)CF₂OMe bzw. CF₃P(H)CF₂OEt aufkondensiert. Die abgeschmolzene Ampulle wird anschließend 8 h bei 70 °C im Wärmeschrank aufbewahrt. Der Ablauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz des Phosphans wird das Produktgemisch zur Abtrennung von schwerflüchtigen Komponenten (Dimeren des Phosphaalkens) fraktioniert (Bäder bei -20 und -196 °C). Das Phosphaalken **5** bzw. **6** sammelt sich in der -196 °C-Kühlfalle und wird zur Abtrennung von Dichlormethan und Trifluormethan wiederholt durch zwei Kühlfallen kondensiert (Bäder bei -60 und -196 °C). **5** bzw. **6** wird in der -60 °C-Kühlfalle zurückgehalten und läßt sich in reiner Form ohne merkliche Zersetzung bei -20 °C aufbewahren. Ausb. **5**: 70%, **6**: 78%.

Umsetzung des Perfluor-2-phosphapropens **3 mit Me₃P:** 0.15 g (2.0 mmol) Trimethylphosphan werden in einer auf -196 °C gekühlten Ampulle mit Rührmagnet und angesetztem NMR-Röhrchen vorgelegt und eine 30proz. Lösung von 0.3 g (2.0 mmol) **3** in CD₂Cl₂ aufkondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und unter kräftigem Schütteln oder Rühren (bei -78 °C beginnend) bis zur vollständigen Durchmischung der Reaktanden erwärmt. Das Produktgemisch wird anschließend NMR-spektrometrisch untersucht. Danach entsteht das Ylid **4** in ca. 70proz. Ausbeute. Seine Labilität erschwert die weitere Charakterisierung durch analytische und spektroskopische Methoden erheblich. Die Identität von **4** ist jedoch durch eine detaillierte NMR-Untersuchung und durch Vergleich mit den Daten von **2** eindeutig gesichert.

{Fluor[fluor(trifluormethyl)phosphanyl]methylen}trimethylphosphoran (**4**): ¹H-NMR (CD₂Cl₂, -10 °C): δ = 1.30 [dd, ²J(PH) = 13.5, ⁴J(PH) = 2.0 Hz]. — ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, -10 °C)^[15]: δ = -59.9 [dm, ²J(PF) = 77.5, ³J(FF), simuliert = 5.0, ⁴J(PF) = 4.4 Hz, CF₃], -129.3 [dddq, ¹J(PF) = 910, ³J(FF) = 79.5 und 5.0, ³J(PF) = 25.0 Hz, PF], -222.4 [dddq, ²J(PF) = 69.5 und 32.5, ³J(FF) = 79.5, ⁴J(FF), simuliert = 11.5 Hz, CF]. — ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂,

–10°C): δ = 15.6 [dddq, $^2J(\text{PP})$ = 161.5, $^2J(\text{PF})$ = 69.5, $^3J(\text{PF})$ = 25.0, $^4J(\text{PF})$ = 4.4 Hz, Me_3P], 79.2 [dddq, $^1J(\text{PF})$ = 910.0, $^2J(\text{PP})$ = 161.5, $^2J(\text{PF})$ = 77.5 und 32.5 Hz, PCF_3]. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , –10°C): δ = 11.6 [ddd, $^1J(\text{PC})$ = 59.6, $^3J(\text{PC})$ = 9.8, $^3J(\text{FC})$ = 6.3 Hz, PCH_3], 111.0 [ddddq, $^1J(\text{FC})$ = 250.0, $^1J(\text{P}^{\text{VIC}})$ = 126.8, $^1J(\text{P}^{\text{VIC}})$ = 51.7, $^2J(\text{FC})$ = 51.7, $^3J(\text{FC})$ = 6.9 Hz, PCP], 129.6 [qddd, $^1J(\text{FC})$ = 323.1, $^1J(\text{PC})$ = 48.1, $^2J(\text{FC})$ = 19.1, $^3J(\text{PC})$ = 19.1, $^3J(\text{FC})$ = 13.9 Hz, CF_3].

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der alkoxy-substituierten Phosphor-Ylide 7 und 8: Trimethylphosphan und 5 ml Dichlormethan werden in einem auf –196°C gekühlten Schlenkgefäß mit Rührmagnet vorgelegt; die Phosphaalkene 5 bzw. 6 werden in geringem Unterschuß durch Vakuum-Kondensation eingebracht. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Rühren innerhalb 1 h von –78 auf 0°C erwärmt. Nach erneuter Kühlung auf –20°C werden dann alle flüchtigen Bestandteile (Dichlormethan, überschüssiges PMe_3) abkondensiert. Das zurückbleibende weiße Pulver wird mit Hilfe von hochaufgelösten Massen- und NMR-Spektren charakterisiert. Die Ylide 7 bzw. 8 lassen sich bei –30°C über längere Zeit konservieren; bei 25°C setzt unter Gelbfärbung langsam Zersetzung ein. Ansatz: 105 mg (0.65 mmol) 5, 65 mg (0.86 mmol) Me_3P ; Ausb. 96 mg (62%) 7. 264 mg (1.50 mmol) 6, 120 mg (1.58 mmol) Me_3P ; Ausb. 280 mg (74%) 8.

{[Fluor(trifluormethyl)phosphanyl]methoxymethylen}trimethylphosphoran (7): ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.63 [dd, $^2J(\text{PH})$ = 13.0, $^4J(\text{PH})$ = 1.7 Hz, 9H, Me_3P], 3.55 (s, 3H, MeO). – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , –20°C): δ = –64.4 [ddd, $^2J(\text{PF})$ = 73.5, $^3J(\text{FF})$ = 8.5, $^4J(\text{PF})$ = 5.0 Hz, 3F, CF_3], –129.4 [ddq, $^1J(\text{PF})$ = 855.0, $^3J(\text{PF})$ = 25.0, $^3J(\text{FF})$ = 8.5 Hz, 1F, PF]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , –15°C): δ = 13.9 [ddq, $^2J(\text{PP})$, 220.0, $^3J(\text{PF})$ = 25.0, $^4J(\text{PF})$ = 5.0 Hz, CH_3P], 100.1 [ddq, $^1J(\text{PF})$ = 855.0, $^2J(\text{PP})$ = 220.0, $^2J(\text{PF})$ = 73.5 Hz, CF_3P]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , –15°C): δ = 12.8 [ddd, $^1J(\text{PC})$ = 58.1, $^3J(\text{PC})$, $^4J(\text{FC})$ = 11.2 und 6.0 Hz, PCH_3], 66.4 (s, OCH_3), 92.6 [ddddq, $^1J(\text{P}^{\text{VIC}})$ = 125.0, $^1J(\text{P}^{\text{VIC}})$ = 44.0, $^2J(\text{FC})$ = 44.0, $^3J(\text{FC})$ = 6.6 Hz, PCP], 129.6 [qddd, $^1J(\text{FC})$ = 325.0, $^1J(\text{PC})$ = 47.5, $^2J(\text{FC})$ = 23.8, $^3J(\text{PC})$ = 23.8 Hz, CF_3]. – MS (70 eV): m/z (%) = 238 (21) [M^+], 195 (11) [M^+ – COMe], 169 (100) [M^+ – CF_3] und weitere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_4\text{OP}_2$ (M^+) Ber. 238.02995 Gef. 238.03033

{Ethoxy[fluor(trifluormethyl)phosphanyl]methylen}trimethylphosphoran (8): ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.15 [dd, $^3J(\text{HH})$ = 7.1 Hz, 3H, CH_3], 1.61 [dd, $^2J(\text{PH})$ = 13.0, $^4J(\text{PH})$ = 1.8 Hz, 9H, PCH_3], 3.54 [dq, AB-Typ, $^2J(\text{HH})$ = 9.1, $^3J(\text{HH})$ = 7.1 Hz, 1H, H_B von CH_2], 3.79 [dq, AB-Typ, $^2J(\text{HH})$ = 9.1, $^3J(\text{HH})$ = 7.1 Hz, 1H, H_A von CH_2]. – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , –15°C): δ = –60.5 [ddd, $^2J(\text{PF})$ = 74.5, $^3J(\text{FF})$ = 7.5, $^4J(\text{PF})$ = 4.5 Hz, 3F, CF_3], –130.7 [ddq, $^1J(\text{PF})$ = 855.0, $^3J(\text{PF})$ = 22.0, $^3J(\text{FF})$ = 7.3 Hz, 1F, PF]. –

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , –15°C): δ = 14.8 [ddq, $^2J(\text{PP})$ = 223.5, $^3J(\text{PF})$ = 23.0, $^4J(\text{PF})$ = 4.5 Hz, CH_3P], 100.1 [ddq, $^1J(\text{PF})$ = 850.0, $^2J(\text{PP})$ = 223.5, $^2J(\text{PF})$ = 74.5 Hz, CF_3P]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , –20°C): δ = 13.0 [ddd, $^1J(\text{PC})$ = 58.1, $^3J(\text{PC})$, $^4J(\text{FC})$ = 11.3 und 6.8 Hz, PCH_3], 15.7 (s, CCH_3), 74.5 (s, OCH_2), 91.1 [dddq, $^1J(\text{P}^{\text{VIC}})$ = 124.8, $^1J(\text{P}^{\text{VIC}})$ = 44.2, $^2J(\text{FC})$ = 44.2, $^3J(\text{FC})$ = 6.8 Hz, PCP], 129.6 [qddd, $^1J(\text{FC})$ = 324.0, $^1J(\text{PC})$ = 46.6, $^2J(\text{FC})$ = 23.3, $^3J(\text{PC})$ = 23.3 Hz, CF_3]. – MS (70 eV): m/z (%) = 252 (35) [M^+], 223 (15) [M^+ – Et], 195 (57) [M^+ – COEt], 183 (96) [M^+ – CF_3], 76 (100) [Me_3P^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{F}_4\text{OP}_2$ (M^+) Ber. 252.04560 Gef. 252.04488

CAS-Registry-Nummern

3: 72344-34-4 / 4: 138208-09-0 / 5: 107856-11-1 / 6: 107856-12-2 / 7: 138208-10-3 / 8: 138208-11-4 / (F_3CPCF_2)₂: 37896-36-9 / (F_3CPCF_2)₃: 86350-49-4

- [1] [1a] Herrn Professor Alois Haas zum 60. Geburtstag gewidmet. – [1b] XXXI. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 411–414.
 [2] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 655–664.
 [3] J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, R. Fröhlich, A. Schiemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, C29–C33.
 [4] J. Grobe, D. Le van, J. Nientiedt, *New. J. Chem.* **1989**, 13, 363–367.
 [5] H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1331–1349.
 [6] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2573–2577.
 [7] J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 710.
 [8] D. J. Burton, S. Shinya, R. D. Howells, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3689–3690.
 [9] U. von Allwörden, G.-V. Rösenthaller, *Chemiker Ztg.* **1985**, 109, 81; **1988**, 112, 69–76.
 [10] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1393–1402.
 [11] M. S. J. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899–4917.
 [12] A. H. Cowley, M. C. Cushner, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 515–518.
 [13] G. Lange, Dissertation, Universität Münster, **1992**.
 [14] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, 41, 149–161.
 [15] Die ^{19}F -NMR-Signale von 4 erstrecken sich über einen Bereich von ca. 200 ppm. Aus den Tieftemperaturmessungen mit dem WH-90-Spektrometer resultieren daher – auch durch Inhomogenitäten der Probe – relativ ungenaue experimentelle Daten. Die Simulation unter Verwendung der PF-Kopplungen aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum und der zu +11.5 Hz abgeschätzten $^4J(\text{FF})$ -Kopplung führt deshalb nur zu einer angenäherten Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren.

[380/91]