

Phosphorylide $Me_3P=C(X)P(F)CF_3$ mit π -Donor-Substituenten $X = F, OMe, OEt$

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

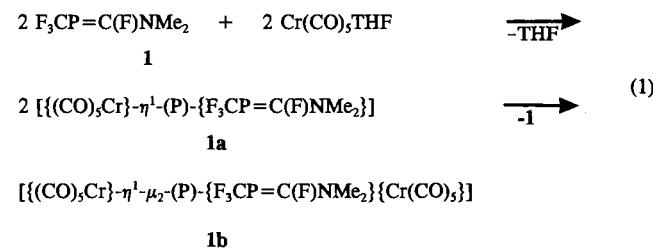
Key Words: Phosphaalkenes / Phosphorus ylides, phosphino-, fluoro-, alkoxy-

Reactive $E=C(p-p)\pi$ Systems, XXXII^[1]. – Phosphorus Ylides $Me_3P=C(X)P(F)CF_3$ with π -Donor Substituents $X = F, OMe, OEt$

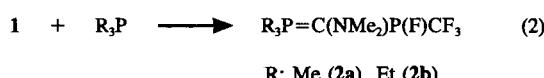
Fluorophosphaalkenes of the type $F_3CP=C(X)F$ react with trimethylphosphane in a 1:1 molar ratio at temperatures below $-20^\circ C$ to give the novel phosphorus ylides $Me_3P=C(X)P(F)CF_3$ in good yields [X = F (4), 70%; OMe (7), 62%; OEt (8), 74%]. Compounds 4, 7 and 8 are stable up to about $10^\circ C$, 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 $F_3C(F)P$ group around the $P^{III}-sp^2C$ bond. The new ylides owe their existence to the electron withdrawing effect of the $F_3C(F)P$ unit which overcompensates the destabilizing influence of the fluorine or alkoxy substituents on the sp^2C atom.

Die stabilen Fluorophosphaalkene $F_3CP=C(F)NR_2$ 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 $F_3CP=C(F)NMe_2$ (1) als P-Donorligand mit $Cr(CO)_5 \cdot THF$ ^[2,3] und liefert den Komplex 1a, der sich in einem langsamem Folgeprozeß überraschend in das Zweikernsystem 1b umwandelt [Gl. (1)].

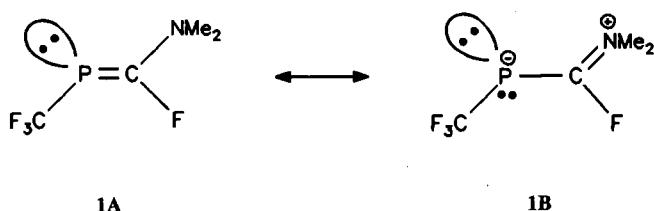


1 zeigt andererseits eine hohe Affinität gegenüber weichen Basen, z. B. Trialkylphosphanen PR_3 ($R = Me, Et$)^[4], und setzt sich bei $20^\circ C$ glatt zu den Ylid-Verbindungen 2a bzw. 2b um, enthält also ein Lewis-acides Zentrum am sp^2C -Atom [Gl. (2)].



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.



1a

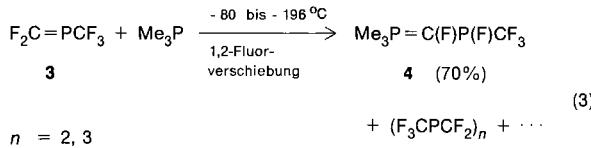
1b

Da C-aminosubstituierte P-Ylide nach theoretischen Berechnungen^[5] gegenüber einem Zerfall in PR_3 und Singulett-Carben $R_2N(H)C$: 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 PM_3

Wird Trimethylphosphan bei tiefen Temperaturen (-80 bis $-196^\circ C$) mit einem Äquivalent 3 (30proz. Lösung in CD_2Cl_2) zusammengebracht, so setzt beim Erwärmen der Mischung auf $-78^\circ C$ eine rasch ablaufende exotherme Reaktion ein, erkennbar an der Verfärbung der Lösung nach gelbbraun. Die unmittelbar anschließende NMR-Untersuchung bei $-40^\circ C$ 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] (CF_3PCF_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)].



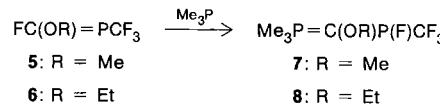
Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** wird als Resonanz der Me_3P -Gruppe ähnlich wie bei **2a** ein Dublett aus Doublets [$^2J(\text{PH})$ und $^4J(\text{PH})$] bei $\delta = 1.3$ registriert. Die $^4J(\text{FH})$ -Kopplung liegt unterhalb der Auflösungsgrenze. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die für **4** 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 Fluorphosphoranylgruppierung $\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{P}$ vereinbar. Die alternative Möglichkeit der Fluorphosphoranbildung [$\text{Me}_3\text{P}(\text{F})$ -] kommt daher nicht in Betracht. Fluorphosphaalkene unterscheiden sich also in ihrem Verhalten gegenüber PR_3 deutlich von den Fluorolefinen. So reagiert Perfluorpropen mit Trialkylphosphanen unter oxidativer Addition zu den entsprechenden Vinylfluorphosphoränen^[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 $+70$ °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 $+10$ °C) ziemlich scharf und bleiben innerhalb des Stabilitätsbereiches des neuen Ylids (bis $+10$ °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 °C sind nicht möglich, da sich **4** unter Bildung von Difluortrimethylphosphoran und einer in Dichlormethan kaum löslichen ölichen 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 Fluorphosphaalkene $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{X})\text{F}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OR}, \text{NR}_2$) nehmen die Alkoxyverbindungen **5** ($\text{R} = \text{Me}$) und **6** ($\text{R} = \text{Et}$) im Vergleich zu den Amino- und Fluor-derivaten 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 Ylidien $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{OMe})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ (**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 hochauflöste 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 F_3CP -Gruppe ergibt sich aus dem ^{31}P -NMR-Spektren von **7** bzw. **8** (Abb. 1).

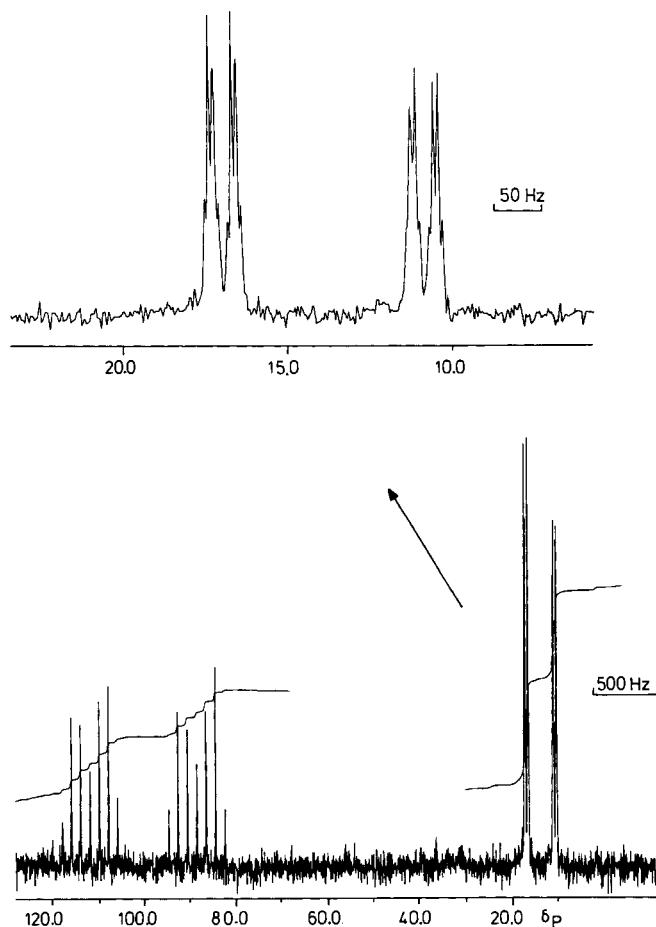


Abb. 1. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **7**

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 $+20^\circ C$ keine Änderung zeigen, ist wie bei Verbindung **4** von einer stark behinderten Rotation der $F_3C(F)P$ -Gruppe um die $P^{III}-sp^2C$ -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 Me_3P -Gruppe hin. Für ΔE (*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 sp^2C -Atome in Fluorphosphaalkenen des Typs $F_3CP=C(X)F$ mit π -Donorsubstituenten X. Die hier beschriebene Reaktion mit Lewis-Basen PR_3 stellt in der Phosphaalken-Chemie einen Sonderfall dar. Zweifellos trägt die elektronenziehende Wirkung der F_3CP -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 Me_3SnF -Eliminierungs-Verfahren^[7] gewonnen. Die Synthese der bekannten Fluorphosphaalkene $F_3C-P=C(OMe)F$ (**5**) und $F_3C-P=C(OEt)F$ (**6**)^[14] wurde modifiziert und optimiert. — NMR: 360 MHz (1H , Standard: TMS), 90.56 MHz (^{13}C , Standard: TMS), Bruker-AM 360; 84.66 MHz (^{19}F , Standard: CCl_3F) und 36.44 MHz (^{31}P , Standard: 85% H_3PO_4), Bruker-WH90. — MS: CH5-Spektrometer der Firma MAT-Finnigan. Hochauflöste 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 $F_3CP(H)CF_2OR$, verwendet als Reagenz statt tertiärer Amine jedoch K_2CO_3 . In einer Ampulle mit angesetztem NMR-Röhrchen werden 2.5 g wasserfreies Kaliumcarbonat in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und bei $-196^\circ C$ die (Trifluormethyl)phosphane $CF_3P(H)CF_2OMe$ bzw. $CF_3P(H)CF_2OEt$ aufkondensiert. Die abgeschmolzene Ampulle wird anschließend 8 h bei $70^\circ C$ 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 $-196^\circ C$). Das Phosphaalken **5** bzw. **6** sammelt sich in der $-196^\circ C$ -Kühlfalle und wird zur Abtrennung von Dichlormethan und Trifluormethan wiederholt durch zwei Kühlfallen kondensiert (Bäder bei -60 und $-196^\circ C$). **5** bzw. **6** wird in der $-60^\circ C$ -Kühlfalle zurückgehalten und lässt sich in reiner Form ohne merkliche Zersetzung bei $-20^\circ C$ aufbewahren. Ausb. **5**: 70%, **6**: 78%.

*Umsetzung des Perfluor-2-phosphapropens **3** mit Me_3P :* 0.15 g (2.0 mmol) Trimethylphosphan werden in einer auf $-196^\circ C$ gekühlten Ampulle mit Rührmagnet und angesetztem NMR-Röhrchen vorgelegt und eine 30proz. Lösung von 0.3 g (2.0 mmol) **3** in CD_2Cl_2 aufkondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und unter kräftigem Schütteln oder Rühren (bei $-78^\circ C$ 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}trimethylphosphan (**4**):* 1H -NMR (CD_2Cl_2 , $-10^\circ C$): $\delta = 1.30$ [dd, $^2J(PH) = 13.5$, $^4J(PH) = 2.0$ Hz]. — ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , $-10^\circ C$)^[15]: $\delta = -59.9$ [dm, $^2J(PF) = 77.5$, $^3J(FF)$, simuliert = 5.0, $^4J(PF) = 4.4$ Hz, CF_3], -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]. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 ,

-10°C): $\delta = 15.6$ [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): $\delta = 11.6$ [ddd, $^1J(\text{PC}) = 59.6$, $^3J(\text{PC}) = 9.8$, $^3J(\text{FC}) = 6.3$ Hz, PCH_3], 111.0 [dddq, $^1J(\text{FC}) = 250.0$, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 126.8$, $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 51.7$, $^2J(\text{FC}) = 51.7$, $^3J(\text{FC}) = 6.9$ 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 alkoxysubstituierten Phosphor-Ylide **7** und **8**: Trimethylphosphoran und 5 ml Dichlormethan werden in einem auf -196°C gekühlten Schlenkgefäß mit Rührmagnet vorgelegt; die Phosphaalkene **5** bzw. **6** werden in geringem Unterschub durch Vakuum-Kondensation eingebracht. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Röhren 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): $\delta = 1.63$ [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): $\delta = -64.4$ [ddd, $^2J(\text{PF}) = 73.5$, $^3J(\text{FF}) = 8.5$, $^4J(\text{PF}) = 5.0$ Hz, 3F, CF_3], -129.4 [dddq, $^1J(\text{PF}) = 855.0$, $^3J(\text{PF}) = 25.0$, $^3J(\text{FF}) = 8.5$ Hz, 1F, PF]. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , -15°C): $\delta = 13.9$ [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): $\delta = 12.8$ [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 [dddq, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 125.0$, $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 44.0$, $^2J(\text{FC}) = 44.0$, $^3J(\text{FC}) = 6.6$ 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) [$\text{M}^+ - \text{COMe}$], 169 (100) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$] 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): $\delta = 1.15$ [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): $\delta = -60.5$ [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): $\delta = 14.8$ [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): $\delta = 13.0$ [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, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 124.8$, $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 44.2$, $^2J(\text{FC}) = 44.2$, $^3J(\text{FC}) = 6.8$ 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) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 195 (57) [$\text{M}^+ - \text{COEt}$], 183 (96) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 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. Röschenthaler, *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]