

Neue Phospholen- und Phosphepin-Derivate aus λ^3 -Phosphorverbindungen und Hexafluoraceton oder perfluorierten α -Diketonen[☆]

Alexander Kadyrov^a, Ion Neda^b, Thomas Kaukorat^b, Ralf Sonnenburg^b, Axel Fischer^b, Peter G. Jones^b und Reinhard Schnutzel^{*b}

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences^a, ul. Vavilova 28, 117813 Moscow (Russian Federation)

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Received June 2, 1994 (revised version received February 9, 1996)

Key Words: Phospholenes / Phosphepines / Ring expansion reactions / Perfluorinated diketones

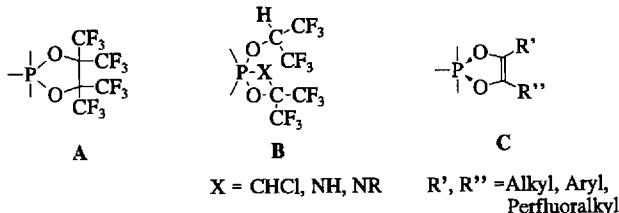
New Phospholene and Phosphepine Derivatives from λ^3 -Phosphorus Compounds and Hexafluoroacetone or Perfluorinated α -Diketones^{*}

The reaction of the bis(2-chloroethyl)amino-substituted benzoxazaphosphorinone **1** with hexafluoroacetone (HFA) proceeds with insertion of the carbonyl group of HFA into the heterocycle of **1** to form the oxazaphosphepinedione **2**. Triethyl phosphite (**3**) and triphenyl phosphite (**4**) react with the perfluorinated diketones **5** and **6** with formation of the petaoxyphosphoranes **7–10** containing a dioxaphospholene ring system. The reaction of the (2-chloroethyl)amino- and bis(2-chloroethyl)amino-substituted 1,3,5,2-triazaphosphorinaniones **11–14** with the perfluorinated diketone $C_2F_5C(O)C(O)CF_3$ (**15**) furnishes spirophosphorane derivatives with the dioxaphospholene ring system, **16** and **17**, in two cases only. Compound **1** and 2-[bis(2-chloroethyl)amino]-4*H*-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-one (**18**) react

with the perfluorinated α -diketones **5** and **6** with insertion of the diketones into the heterocycle of **1** and **18** with formation of compounds **19–22** containing dioxo- and oxazaphosphepine ring systems. The expected oxidative addition of the diketones to λ^3P with formation of spirophosphoranes was not observed. Compounds **19–22** were obtained as mixtures of isomers (**19a/b–22a/b**). Single crystal X-ray structure analyses were conducted on **2** and **9**. The seven-membered ring of **2** displays a "tub" conformation, with the O and benzo C atoms lying out of the plane of the other four atoms. The two independent molecules of **9** are similar, but differ in the degree of distortion from trigonal-bipyramidal geometry of phosphorus.

Phosphor(III)-Verbindungen reagieren mit Hexafluoracetin (HFA) im allgemeinen unter Bildung von Phosphoraten des Typs **A**^[1]. Sind am Phosphoratom CHCl-, NH- oder NR-Substituenten gebunden, entstehen mit HFA bevorzugt perfluorierte Oxa- λ^5 -phosphetidin-Derivate des Typs **B**^[1–3]. λ^3 -Phosphorderivate addieren α -Diketone oxidativ unter Bildung von Dioxo- λ^5 -phospholenen des Typs **C**^[4] (vgl. Schema 1).

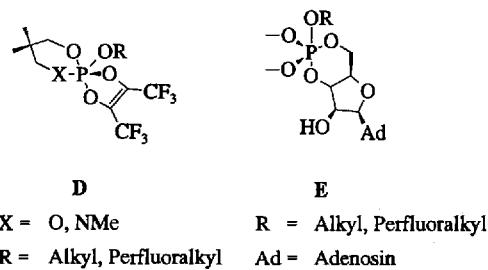
Schema 1. Strukturen von Dioxaphospholan- (**A**), Oxaphosphetan- bzw. Oxazaphosphetidin- (**B**) und Dioxaphopholen-Derivaten (**C**)



Fluorphosphane und Fluorphosphite reagieren mit Hexafluorbiacetyl unter Bildung stabiler, cyclischer Dioxaphopholen-Ringsysteme^[5,6]. Erstmals gelang es uns^[7], λ^3 - und λ^5 -Diazaphosphetidin-Derivate durch Addition von

Hexafluorbiacetyl an das Diaza- λ^3 -diphosphetidin $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{NSiMe}_3]_2$ ^[8] zu synthetisieren. Bentrude et al.^[9,10] berichteten über die Darstellung und Konformationsanalyse von Spirophosphoranen des Typs **D** (Schema 2) durch oxidative Addition von Hexafluorbiacetyl an 1,3,2-Dioxa- und Oxazaphosphorinan-Derivate.

Schema 2. Strukturen von Spirophosphoran-Derivaten der Typen **D** und **E**



Die Darstellung von Spirophosphoranen des Typs **E** hat in den letzten Jahren großes Interesse gefunden, da diese in enzymatischen Reaktionen und bei der Steuerung des Zellmetabolismus eine wichtige Rolle als aktivierte Zwischenstufe mit trigonal-bipyramidal konfiguriertem Phosphor

spielen^[9,10]. Bei der Phosphodiesterase-katalysierten Hydrolyse von cyclischen Adenosin-3',5'-monophosphat-Derivaten (cAMP) wird z.B. ein Mechanismus angenommen, bei dem ein Intermediat mit pentakoordiniertem Phosphor-Atom durch sein axial/äquatoriales Substitutionsmuster die Wirkungsweise der Phosphodiesterase steuert^[11].

Die mögliche Steigerung der Selektivität und Aktivität von Wirkstoffen sowie die spezifische Beeinflussung physikalischer, chemischer und biologischer Eigenschaften durch gezielten Einbau von Fluor-Atomen oder fluorhaltigen Gruppen in Naturstoffe oder naturstoffanaloge Verbindungen ist von ständig zunehmender Bedeutung. Der teilweise ungewöhnliche Einfluß des Fluors auf die biologische Aktivität wird dabei generell noch nicht vollständig verstanden.

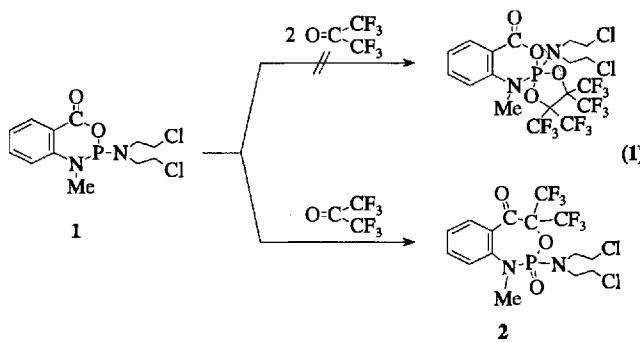
Unser Interesse gilt der Synthese von Bis(2-chlorethyl)-amino-substituierten, fluorhaltigen Spirophosphoran-Derivaten; denn es ist bekannt, daß z.B. cyclische Oxazaphosphorane mit der (2-Chlorethyl)amino-Gruppierung eine bedeutende Rolle als Agenzien mit alkylierendem Effekt im biologischen Milieu spielen, da sie mit DNS und RNA reagieren^[12].

Ergebnisse und Diskussion

In Fortführung unserer Arbeiten^[13-18] uber die oxidative Addition von HFA an Phosphorinone mit dreifach koordiniertem Phosphor-Atom schien es interessant, weitere Umsetzungen mit HFA sowie analoge Additionsreaktionen mit perfluorierten α -Diketonen an diesen Systemen zu studieren.

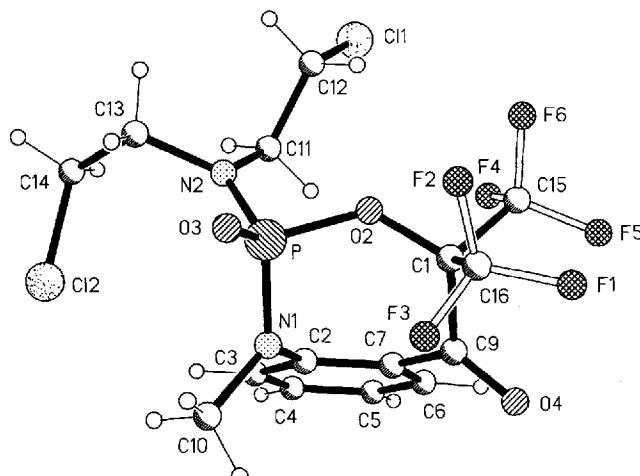
Darstellung von 2

Entgegen den bisherigen Beobachtungen (vgl. Lit.^[13-18]) reagiert das Oxazaphosphorinon **1** mit HFA nach Gl. (1) nicht zu dem erwarteten Bis(2-chlorethyl)amino-substituierten Spirophosphoran. Durch Insertion eines Moleküls HFA findet vielmehr eine Erweiterung des Phosphorinon-Rings durch Umlagerung ($P-O \rightarrow P=O$), Knüpfung einer C-C-Bindung und Bildung von 2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,2-dihydro-1-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-3-methyl-3,1,2-benzoxazaphosphhepin-5(4H)-on-2-oxid (**2**) statt.



Gleches Reaktionsverhalten wurde bisher ausschließlich bei Dioxaphosphorinon-Derivaten^[19,20] und einem Diaza-phosphetidinthion-Derivat^[21] beobachtet. Mit der Bildung von **2** wurde erstmals ein Oxazaphosphhepin-Ringsystem zugänglich, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Abb. 1).

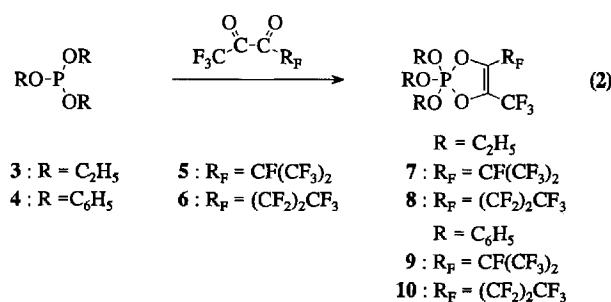
Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **2** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: P–O(3) 145.8(2), P–O(2) 161.57(14), P–N(2) 163.6(2), P–N(1) 164.3(2), Cl(1)–C(12) 179.1(2), Cl(2)–C(14) 179.4(2), O(2)–C(1) 140.4(2); O(3)–P–O(2) 117.17(8), O(3)–P–N(2) 113.95(9), O(2)–P–N(2) 96.31(8), O(3)–P–N(1) 111.54(9), O(2)–P–N(1) 101.34(8), N(2)–P–N(1) 115.23(9), C(1)–O(2)–P 129.47(12), C(2)–N(1)–P 118.26(13), O(2)–C(1)–C(9) 116.3(2), C(7)–C(2)–N(1) 117.8(2), C(2)–C(7)–C(9) 120.7(2), C(7)–C(9)–C(1) 117.9(2)



Die tetraedrische Koordinationsgeometrie am Phosphor-Atom ist verzerrt. Die Winkel liegen zwischen 96.31(8)° [O2—P—N2] und 117.17(8)° [O3—P—O2]. Der Bindungswinkel C1—O2—P ist mit 129.47(12)° stark aufgeweitet; Grund dafür könnte der partielle Doppelbindungscharakter der P—O-Bindung oder die starre Ringgeometrie im Bereich N1—C2—C7—C9 sein. Der Siebenring besitzt eine wannenartige Konformation: während P, N1, C1 und C9 nahezu in einer Ebene liegen (mittlere Abweichung von dieser Ebene 6.3 pm), liegen O2 43.3 und C2 und C7 101.7 bzw. 107.2 pm auf der gleichen Seite außerhalb dieser Ebene. Die für die potentielle biologische Aktivität von 2 wichtigen Chlor-Kohlenstoff-Bindungsabstände betragen 179.1(2) pm [Cl(1)—C12] und 179.4(2) pm [Cl(2)—C(14)].

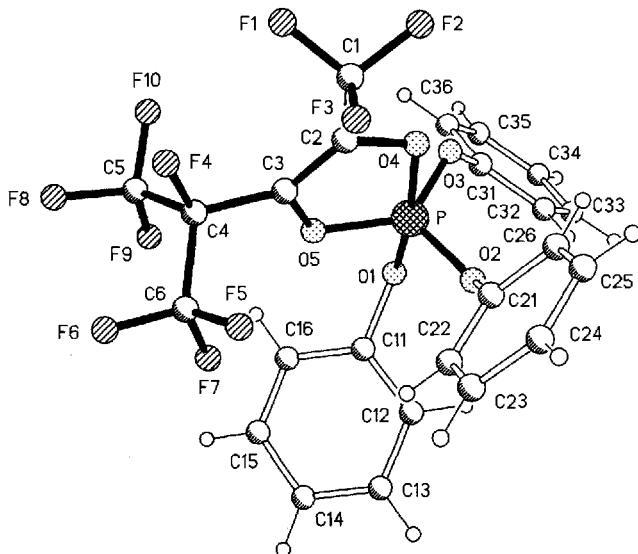
Darstellung von 7–10

Die Umsetzung von **3** und **4** mit den perfluorierten Diketonen **5** und **6** lieferte nach Gl. (2) die stabilen und im Vakuum destillierbaren Pentaoxyphosphorane **7–10**. Die Umsetzung erfolgte bei Raumtemperatur nach bekanntem Mechanismus^[4,19] unter Bildung des Dioxaphospholen-Ringsystems.



Die Identität von **7–10** folgt zweifelsfrei aus den Elementaranalysen sowie aus EI-MS- und NMR-Untersuchungen (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) sowie im Falle der Verbindung **9** aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2). Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte für **7–10** sind für Verbindungen mit penta koordiniertem Phosphor charakteristisch^[22].

Abb. 2. Eines der unabhängigen Moleküle von Verbindung **9** im Kristall. Die Räden sind willkürlich gewählt. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P–O(2) 158.1(3), P–O(3) 158.6(3), P–O(1) 162.7(2), P–O(5) 163.5(3), P–O(4) 171.7(3), P'–O(5') 158.0(3), P'–O(2') 159.0(3), P'–O(4') 162.8(2), P'–O(3') 163.7(3), P'–O(1') 173.3(2); O(2)–P–O(3) 114.05(14), O(2)–P–O(1) 94.29(13), O(3)–P–O(1) 91.60(13), O(2)–P–O(5) 115.85(14), O(3)–P–O(5) 129.92(14), O(1)–P–O(5) 88.72(13), O(2)–P–O(4) 94.84(13), O(3)–P–O(4) 84.27(13), O(1)–P–O(4) 170.86(14), O(5)–P–O(4) 87.70(13), O(5')–P'–O(2') 116.2(2), O(5')–P'–O(4') 92.66(13), O(2')–P'–O(4') 92.77(14), O(5')–P'–O(3') 122.8(2), O(2')–P'–O(3') 120.72(14), O(4')–P'–O(3') 89.64(13), O(5')–P'–O(1') 85.80(13), O(2')–P'–O(1') 91.47(13), O(4')–P'–O(1') 175.74(14), O(3')–P'–O(1') 87.86(12)

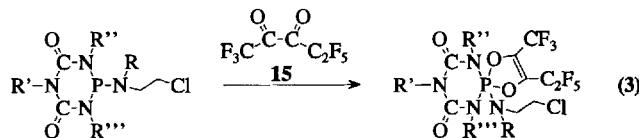


Phospholen **9** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen, die leichte konformative Unterschiede aufweisen. In beiden Molekülen besitzen die Phosphor-Atome verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, die Phosphor-Atome liegen 3.9 (P) bzw. 4.6 pm (P') außerhalb der Äquatorebene (die Ebenen sind definiert durch O2, O3 und O5 bzw. O2', O3' und O5'). Beide unabhängigen Moleküle zeigen eine Berry-Verzerrung in Richtung einer quadratischen Pyramide, die Winkel zwischen den axialen Bindungen betragen 170.86(14) [O1–P–O4] und 175.74(14) $^\circ$ [O1'–P'–O4']. Die exocyclischen Atome O2 und O2' sind pseudoapikal konfiguriert. Die Verzerrung wird an dem aufgeweiteten äquatorialen Bindungswinkel O3–P–O5 mit 129.92(14) $^\circ$ besonders deutlich, die ebenfalls in der Äquatorebene liegenden Winkel O2–P–O3 und O2–P–O5 sind mit 114.05(14) bzw. 115.85(14) $^\circ$ etwas verengt. Im anderen unabhängigen Molekül ist die Verzerrung nicht so extrem (siehe Legende zu Abb. 2). Die axialen P–O-Bindungsabstände sind, wie bereits für ein anderes Pentaphenoxyphosphoran mit Perfluoralkylresten beobachtet^[23], sehr unterschiedlich: Während im Pentaphenoxyphosphoran die mittlere axiale P–O-Bindungslänge 166.3 pm beträgt^[24], zeigen die

Bindungsabstände in **9**, P–O1 und P–O4, Werte von 162.7(2) bzw. 171.7(3) pm. Wie in Lit.^[23] sind auch die äquatorialen P–O-Bindungsabstände unterschiedlich: Die exocyclischen Bindungslängen P–O2 und P–O3 betragen 158.1(3) bzw. 158.6(3) pm, während die endocyclische Bindung mit 163.5(3) pm (P–O5) deutlich länger ist. Möglicherweise vergrößern die stark elektronenziehenden Perfluoralkylgruppen den Beitrag der Resonanzstruktur $\text{P}^+–\text{O}^-$, im Gegensatz zur kovalenten Phosphoranstruktur. Die dadurch verminderte Möglichkeit zu $d_\pi–p_\pi$ -Wechselwirkungen schwächt die P–O-Bindungen und führt zu deren Verlängerung. Im Gegensatz dazu werden die anderen äquatorialen Bindungen gestärkt und damit verkürzt. Die Beobachtung unterschiedlicher P–O-Bindungslängen trifft auf beide unabhängige Moleküle zu; zur Vereinfachung wurden nur die Werte des einen unabhängigen Moleküls diskutiert.

Darstellung von **16** und **17**

Bei der Umsetzung von **11** und **12** mit Pentafluorethyl-trifluormethyl- α -diketon **15** bildet sich nicht, wie erwartet^[1–3], in einer [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion das dem Strukturtyp **B** (Schema 1) entsprechende viergliedrige Ringsystem. Vielmehr bilden sich nach Gl. (3) die Spirophosphorane **16** und **17** mit dem 1,3,2-Dioxaphospholen-Ringsystem.



- | | | |
|-----------|--|---|
| 11 | $\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{Me}$, | $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: 16 |
| 12 | $\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{Me}$, | $\text{R} = \text{H}$: 17 |
| 13 | $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$, $\text{R}''' = \text{Ph}$, | $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: k. R. |
| 14 | $\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{Ph}$, | $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: k. R. |

Ausgehend von 2-Chlormethyl-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2- λ^3 -phosphorinan-4,6-dion konnte durch oxidative Addition von Perfluorisopropyl-trifluormethyl- α -diketon bereits ein Spirophosphoran des Typs **F** (Schema 3) dargestellt werden^[2].

Die Umsetzung von **13** und **14** mit **15** nach Gl. (3) gelang nicht. Vermutlich setzen die Phenylsubstituenten die Reaktivität dieser Verbindungen herab, indem sie die Basizität des Phosphor-Atoms verringern. Weiterhin könnte eine sterische Abschirmung des Phosphor-Atoms einen nicht unwesentlichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten nehmen.

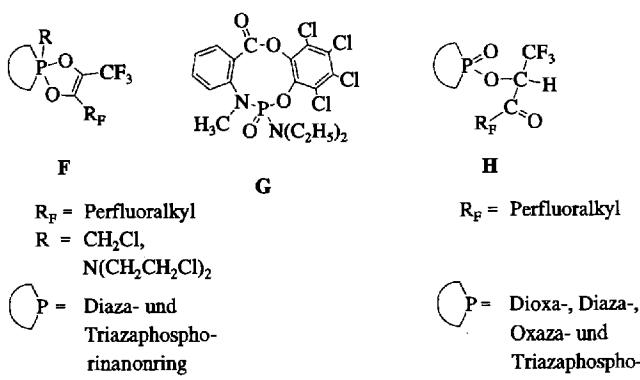
Darstellung von **19a/b–22a/b**

Vor kurzem gelang uns die Insertion von Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (TOB) in das Bis(2-chlorethyl)amino-substituierte Dioxaphosphorinan-Ringsystem von **1** unter Bildung eines neungliedrigen Heterocyclus des Typs **G**^[25] (Schema 3).

Die Identität von **G** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Pudovik et al. berichteten dagegen, daß 2-

FULL PAPER

Schema 3. Strukturen von Spirophosphoran-Derivaten des Typs F, neungliedrigem Heterocyclus G und Phosphorinan-Derivaten des Typs H



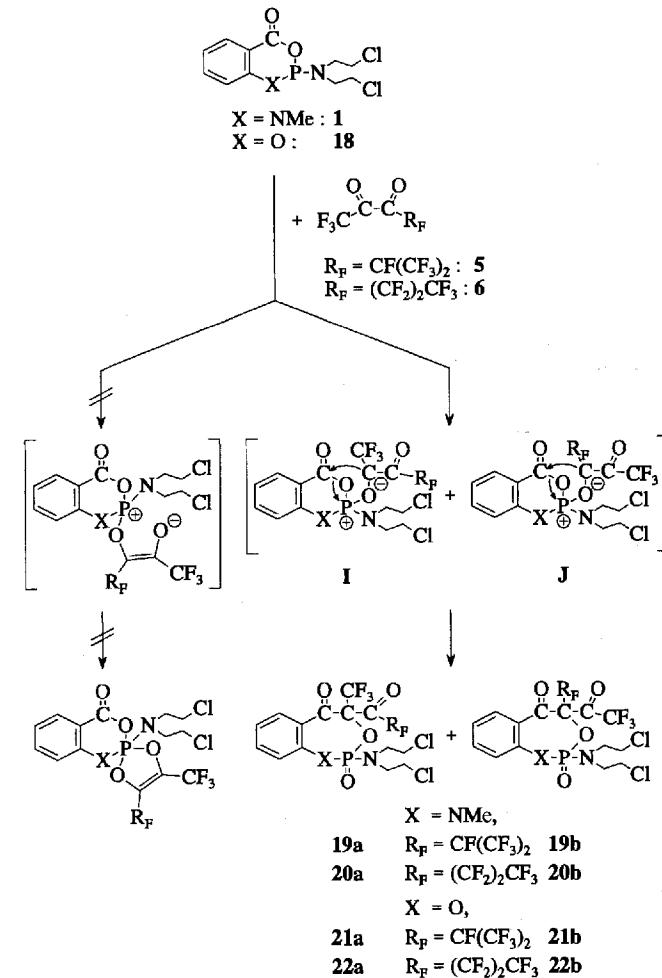
Alkoxy-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on mit TOB unter Bildung eines Pentaoxyspirophosphorans reagiert^[20]. Wie wir vor kurzem nachweisen konnten, führen Umsetzungen von 2,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphorin-4(1*H*)-on-2-oxid und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazaphosphorinan-4,6-dion-2-oxid mit perfluorierten Diketonen unter Insertion einer Carbonylgruppierung in die P–H-Bindung zur Bildung von Verbindungen des Typs H^[26] (Schema 3).

Unseres Wissens sind oxidative Additionsreaktionen von perfluorierten α -Diketonen an 1,3,2-Diosa- und Oxaza-phosphorinone bislang nicht beobachtet worden. Als besonders interessante Reaktion hat sich die Umsetzung von 1 und 18 mit 5 und 6 erwiesen. Dabei bilden sich nach Schema 4 unter milden Bedingungen die Isomerengemische 19a/b–22a/b.

Es fand eine Insertionsreaktion statt. Eine oxidative Addition unter Bildung von Spirophosphoranen (vgl. Schema 4) wurde in keinem Fall beobachtet.

Wenn auch keines der Intermediate I oder J isoliert werden konnte, so erscheint doch die in Schema 4 zusammengefaßte Reaktionssequenz für die Erweiterung des Phosphorinanrings unter Bildung der 1,3,2-Diosa- und Oxaza-phosphorin-Ringsysteme 19a/b–22a/b plausibel. Im Primärschritt der Reaktion wird die C(:O)-Gruppierung unter Bildung von I oder J an Phosphor addiert. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen nach einer Reaktionszeit von 20 min Resonanzen bei δ = +12.52 und +12.80 für die Vorstufen von 19 und 20 bzw. bei +8.16 und +8.50 für die Vorstufen von 21 und 22. Diese Werte sind für Verbindungen vom Typ I bzw. J charakteristisch und stimmen gut mit den Werten ähnlicher Phosphoniumsalze überein^[22]. Die Umlagerung der cyclischen P–O-Bindung ($P–O \rightarrow P=O$) und anschließende Knüpfung einer neuen C–C-Bindung führt zur Erweiterung des Phosphorinanrings unter Bildung eines siebengliedrigen Ringsystems (19a/b–22a/b). Die Identität und Konstitution der Isomerengemische 19a/b–22a/b wurde durch Elementaranalyse sowie durch massenspektrometrische, IR-, 1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Die $\delta(^{31}P)$ -Werte von 19a/b–22a/b liegen im für λ^4P -Verschiebungen erwarteten Bereich^[27]. Die ^{13}C -NMR-Spektren zei-

Schema 4



gen für die endocyclischen und exocyclischen C(:O)-Gruppierungen jedes Isomers unterschiedliche Resonanzsignale. Aufgrund der ^{19}F -NMR-Untersuchungen können die CF_3 -Gruppen der perfluorierten Reste, die am C-Atom des Heterocyclus gebunden sind, von den am exocyclischen C-Atom gebundenen unterschieden werden. Sie werden für jedes Isomer getrennt beobachtet. Die IR-Spektren zeigen für die C(:O)-Gruppierung im Heterocyclus Schwingungen im Bereich von 1700 – 1800 cm^{-1} , für die exocyclische C(:O)-Gruppierung im Bereich von 1600 – 1690 cm^{-1} . Ebenso werden für die Isomere 19a–22a und 19b–22b unterschiedliche P=O-Schwingungen beobachtet. Aus den ^{31}P -NMR-Spektren wurden durch Integration der Resonanzsignale die gleichen prozentualen Anteile der Isomeren a und b der Verbindungen 19–22 bestimmt, wie sie aus den IR-Spektren über die P=O-Schwingungen^[28] ermittelt wurden.

Der Anteil der Isomeren 19a–22a ist weitaus größer als der der Isomeren 19b–22b (Verhältnis ca. 90:10). Als Grund dafür ist die größere Polarisierbarkeit der $CF_3C(:O)$ -gegenüber der $R_FC(:O)$ -Gruppierung in den Diketonen 5 und 6 anzunehmen.

Den Firmen Asta Medica AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe gedankt. A. K. dankt der

Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.
Dr. H.-M. Schiebel vom hiesigen Laboratorium wird für die Aufnahme der Massenspektren und Dipl.-Chem. A. Vollbrecht für die Synthese von **2** gedankt.

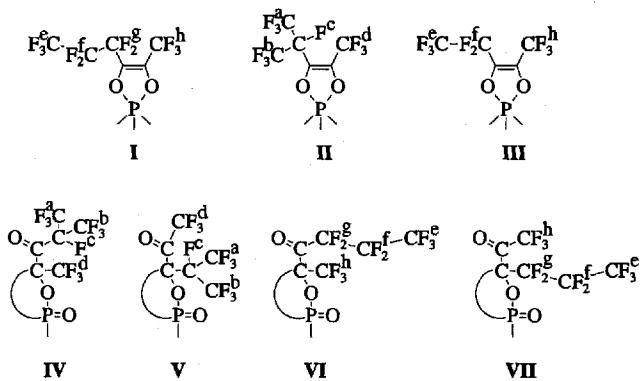
Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details der spektroskopischen Methoden (NMR, IR, MS) entsprechen den in Lit.^[15] angegebenen. Die Bezeichnung "i.Vak." bezieht sich auf einen Druck von 0.1 Torr.

Ausgangsverbindungen: 2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,2-dihydro-1-methyl-4H-3,1,2-benzoxazaphosphorin-4-on (**1**)^[27], 2-[Bis(2-chloroethyl)amino]-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on (**18**)^[29], 2-[Bis(2-chloroethyl)amino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**11**)^[15], 2-[2-Chlorethyl]amino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**12**)^[15], 2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,5-dimethyl-3-phenyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**13**)^[30], 2-[Bis(2-chloroethyl)amino]-1,3,5-triphenyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**14**)^[30], 1,1,1,4,5,5,5-Heptafluor-4-(trifluormethyl)-2,3-pentandion (**5**)^[31], Decafluor-2,3-hexandion (**6**)^[31], Octafluor-2,3-pentandion (**15**)^[31]. Alle weiteren Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich.

Die Zuordnung der ¹⁹F-NMR-Resonanzen sowie der *J*(CF)-, *J*(PF)- und *J*(FF)-Kopplungskonstanten erfolgte wie in Schema 5 angegeben.

Schema 5. Molekülstrukturen für die Zuordnung der ¹⁹F-NMR-Resonanzen



Darstellung von 2: Zu einer Lösung von 0.83 g (2.7 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wurden bei -196°C 4.0 g (24.1 mmol) Hexafluoracetone (HFA) kondensiert. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt und 3 d gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der zurückbleibende Feststoff in 20 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung ca. 12 h bei -35°C zur Kristallisation aufbewahrt. Ausb. 1.15 g (88%), Schmp. 111–113°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 3.24 [d, ³J(PH) = 9.19 Hz, CH₃N], 3.26 und 3.52 (2 m, CH₂CH₂Cl), 7.39–7.71 (m, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 38.06 [d, ²J(PC) = 4.74 Hz, CH₃N], 41.70 (s, CH₂CH₂Cl), 49.31 [d, ²J(PC) = 3.83 Hz, CH₂CH₂Cl], 85.88 [dsept, ²J(PC) = 31.78, ²J(CF) = 28.17 Hz, (CF₃)₂C], 118.48 und 121.25 [2 dq, ¹J(CF) = 280.40 und 280.35, ³J(PC) = 10.47 und 10.65 Hz, (CF₃)₂C], 125.39, 127.67, 130.54, 133.28, 135.12, 142.32 [3 d, 3 s, C₆H₄], 181.28 [s, C(:O)]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz): δ = -68.80 und -73.72 [2 q, ⁴J(FF) = 9.2 Hz, CF₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 4.36 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 486 (5) [M]⁺, 467 (3) [M - F]⁺, 451 (3) [M - Cl]⁺, 437 (100) [M - CH₂Cl]⁺, 374 (20) [M - CH₂CH₂Cl - CH₂Cl]⁺, 346 (10) [M - N(CH₂CH₂Cl)₂]⁺, 133 (10)

[C₆H₄NMeCO]⁺, 105 (15) [C₆H₄NMe]⁺, 63 (10) [CH₂CH₂Cl]⁺. – C₁₅H₁₅Cl₂F₆N₂O₃P (487.2): ber. C 36.98, H 3.10, N 5.57; gef. C 37.01, H 3.28, N 5.73.

Darstellung von 7: Einer Lösung von 4.2 g (14.3 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 10 min bei -10°C 2.3 g (13.9 mmol) Triethylphosphit tropfenweise zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde darauf i.Vak. abkondensiert und der ölige Rückstand i.Vak. destilliert. Ausb. 6.20 g (97%), Sdp. 51–52°C/0.7 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.22 [t, ³J(HH) = 7.10 Hz, CH₂CH₃], 3.97 [dq, ³J(PH) = 2.42, ³J(HH) = 7.12 Hz, CH₂CH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 15.70 [d, ³J(PC) = 8.10 Hz, CH₂CH₃], 64.50 [d, ²J(PC) = 11.30 Hz, CH₂CH₃], 88.50 [dsept, ¹J(CF^c) = 206.70, ²J(CF^{a,b}) = 34.40, ³J(PC) = 12.70 Hz, CF(CF₃)₂], 119.40 [dq, ¹J(CF^d) = 269.12, ³J(PC) = 17.80 Hz, CF₃], 119.80 [dq, ¹J(CF^{a,b}) = 288.12, ²J(CF^c) = 26.81 Hz, CF₃], 126.50 [dd, ²J(CF^c) = 32.92, ²J(PC) = 22.72 Hz, C-CF^c], 130.71 [dq, ²J(CF^d) = 43.10, ²J(PC) = 19.27 Hz, CF^d]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/II): δ = -63.90 [d, ⁴J(PF^d) = 3.08 Hz, F^d], -76.30 [d, ³J(F^{a,b}FC) = 7.61 Hz, F^{a,b}], -186.61 (m, F^c). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = -48.81 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 460 (5) [M]⁺, 402 (100) [M - 2 C₂H₅]⁺, 383 (20) [M - F - 2 C₂H₅]⁺, 359 (40) [M - (OH)₃PF]⁺, 69 (20) [CF₃]⁺. – C₁₂H₁₅F₁₀O₅P (460.2): ber. C 31.32, H 3.29; gef. C 31.44, H 3.25.

Darstellung von 8: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **7** beschrieben. Ansatz: 2.4 g (8.2 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan, 1.3 g (7.8 mmol) Triethylphosphit. Ausb. 3.48 g (97%), Sdp. 54°C/0.7 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.18 [dt, ³J(HH) = 7.10, ⁴J(PH) = 1.50 Hz, CH₂CH₃], 3.94 [dq, ³J(PH) = 2.91, ³J(HH) = 7.10 Hz, CH₂CH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 15.81 [d, ³J(PC) = 8.08 Hz, CH₂CH₃], 64.71 [d, ²J(PC) = 11.28 Hz, CH₂CH₃], 108.21 [tq, ¹J(CF^e) = 267.12, ²J(CF^f) = 37.81 Hz, CF₃], 111.08 [dt, ¹J(CF^g) = 256.12, ²J(CF^f) = 32.09, ³J(PC) = 15.01 Hz, CF₃], 119.41 [dq, ¹J(CF^h) = 270.11, ³J(PC) = 17.19 Hz, CF₃], 117.91 (m, CF₃), 126.01 [dt, ²J(CF^g) = 33.51, ²J(PC) = 4.12 Hz, C-CF₃], 132.21 [dq, ²J(CF^h) = 42.71, ²J(PC) = 3.21 Hz, C-CF₃]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/I): δ = -65.08 [d, ⁴J(PF^b) = 2.81 Hz, F^b], -81.42 [t, ³J(F^cF^f) = 9.01 Hz, F^c], -115.21 (m, F^f), -127.91 [dt, ³J(F^cF^g) = 7.19, ⁴J(PF^g) = 2.82 Hz, F^g]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = -49.0 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 460 (5) [M]⁺, 441 (100) [M - F]⁺, 431 (20) [M - C₂H₅]⁺, 415 (40) [M - C₂H₅O]⁺, 69 (15) [CF₃]⁺. – C₁₂H₁₅F₁₀O₅P (460.2): ber. C 31.32, H 3.29; gef. C 31.81, H 3.51.

Darstellung von 9: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **7** beschrieben. Ansatz: 2.3 g (7.7 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan, 2.1 g (7.6 mmol) Triphenylphosphit. Ausb. 4.18 g (91%), Schmp. 25–27°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.05–7.37 (m, C₆H₅). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/II): δ = -63.9 [d, ⁴J(PF^d) = 3.10 Hz, F^d], -76.2 [d, ³J(F^{a,b}FC) = 7.7 Hz, F^{a,b}], -186.6 (m, F^c). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = -60.7 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 604 (2) [M]⁺, 527 (21) [M - C₆H₅]⁺, 382 (5) [P(OC₆H₅)₃]⁺, 93 (100) [C₆H₅O]⁺, 77 (35) [C₆H₅]⁺, 69 (40) [CF₃]⁺. – C₂₄H₁₅F₁₀O₅P (604.3): ber. C 47.70, H 2.50; gef. C 47.90, H 2.60.

Darstellung von 10: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **7** beschrieben. Ansatz: 2.3 g (7.7 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan, 2.1 g (7.6 mmol) Triphenylphosphit. Ausb. 4.32 g (94%), Sdp. 193°C/0.5 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.17–7.43 (m, C₆H₅). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/I): δ = -65.32 [t, ³J(F^cF^f) = 9.20 Hz, CF₃CF₂], -81.05 (m, CF₂CF₃), -115.10 [dt, ³J(FF) = 10.25, ⁴J(PF) = 7.12 Hz,

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]$, -127.52 [d, $^4J(\text{PF}) = 7.85$ Hz, CF_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = -60.81$ (s). – EI-MS, m/z (%): 527 (100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$]⁺, 233 (10) [$\text{M} - \text{C}_6\text{F}_{10}\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$]⁺, 94 (20) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$]⁺, 69 (40) [CF_3]⁺. – $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_{10}\text{O}_5\text{P}$ (604.3): ber. C 47.70, H 2.50; gef. C 48.93, H 3.03.

Darstellung von 16: Zu einer Lösung von 0.39 g (1.2 mmol) **11** in 15 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemp. 0.3 g (1.2 mmol) **15** getropft, und die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Ausb. 0.41 g (62%), Schmp. 87°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 3.03$ [d, $^3J(\text{PH}) = 8.94$ Hz, CH_3NP], 3.24 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}(\text{:O}))_2$], 3.26 und 3.40 (2 m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 30.99$ (s, CH_3NP), 34.76 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}(\text{:O}))_2$], 41.54 [d, $^3J(\text{PC}) = 1.00$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 53.13 [d, $^2J(\text{PC}) = 4.17$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 106.88 [tq, $^1J(\text{CF}^e) = 261.98$, $^2J(\text{CF}^f) = 36.11$ Hz, CF_3^e], 114.56 (m, CF_2^f), 118.32 [dq, $^1J(\text{CF}^h) = 269.88$, $^3J(\text{PC}) = 18.49$ Hz, CF_3^h], 124.82 [dt, $^2J(\text{CF}^f) = 34.31$, $^2J(\text{PC}) = 6.81$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_2^f$], 130.44 [dq, $^2J(\text{CF}^h) = 42.77$, $^2J(\text{PC}) = 4.52$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_3^h$], 152.69 [d, $^2J(\text{PC}) = 7.21$ Hz, $\text{C}(\text{:O})$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/III): $\delta = -64.97$ [t, $^3J(\text{F}^e\text{F}^f) = 15.17$ Hz, F^e], -84.48 (s, F^h), -117.05 [dq, $^3J(\text{F}^e\text{F}^f) = 15.05$, $^4J(\text{PF}^f) = 2.35$ Hz, F^f]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = -40.20$ (s). – EI-MS, m/z (%): 558 (8) [M^+], 523 (100) [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺, 446 (60) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$]⁺, 418 (90) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$]⁺, 361 (80) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 - \text{MeNCO}$]⁺, 190 (30) [$\text{MeN}(\text{CONMe})_2\text{PO}$]⁺, 174 (40) [$\text{MeN}(\text{CONMe})_2\text{P}$]⁺, 69 (20) [CF_3]⁺. – $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$ (559.2): ber. C 30.07, H 3.06, F 27.18; gef. C 30.21, H 3.17, F 26.90.

Darstellung von 17: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **16** beschrieben. Ansatz: 0.30 g (1.2 mmol) **12** in 15 ml Dichlormethan, 0.30 g (1.2 mmol) **15**. Ausb. 0.40 g (66%), Schmp. 112°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 3.04$ [d, $^3J(\text{PH}) = 8.29$ Hz, CH_3NP], 3.22 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}(\text{:O}))_2$], 3.25 und 3.53 (2 m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.84 (d, br, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 31.17$ (s, CH_3NP), 33.82 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}(\text{:O}))_2$], 44.94 [d, $^2J(\text{PC}) = 3.96$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 45.59 [d, $^3J(\text{PC}) = 2.78$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 107.76 [tq, $^1J(\text{CF}^e) = 263.21$, $^2J(\text{CF}^f) = 35.98$ Hz, CF_3^e], 114.16 (m, CF_2^f), 118.69 [dq, $^1J(\text{CF}^h) = 272.31$, $^3J(\text{PC}) = 18.86$ Hz, CF_3^h], 125.37 [dt, $^2J(\text{CF}^f) = 34.19$, $^2J(\text{PC}) = 6.79$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_2^f$], 130.95 [dq, $^2J(\text{CF}^h) = 43.19$, $^2J(\text{PC}) = 4.77$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_3^h$], 153.12 [d, $^2J(\text{PC}) = 9.66$ Hz, $\text{C}(\text{:O})$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/III): $\delta = -65.05$ [t, $^3J(\text{F}^e\text{F}^f) = 15.27$ Hz, F^e], -84.44 [d, $^4J(\text{PF}^h) = 1.21$ Hz, F^h], -117.28 [dq, $^3J(\text{F}^e\text{F}^f) = 14.57$, $^4J(\text{PF}^f) = 2.40$ Hz, F^f]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = -52.40$ (s). – EI-MS, m/z (%): 496 (30) [M^+], 477 (28) [$\text{M} - \text{F}$]⁺, 461 (100) [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺, 418 (20) [$\text{M} - \text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$]⁺, 361 (30) [$\text{M} - \text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - \text{MeNCO}$]⁺, 174 (70) [$\text{MeN}(\text{CONMe})_2\text{P}$]⁺, 69 (20) [CF_3]⁺. – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$ (496.7): ber. C 29.02, H 2.84, F 30.60; gef. C 28.95, H 2.98, F 30.40.

Darstellung von 19a/19b: Zu 1.1 g (3.7 mmol) **5** in 10 ml Dichlormethan wurde bei 0°C eine Lösung von 1.1 g (3.4 mmol) **1** in 2.5 ml Dichlormethan getropft. Es wurde anschließend 10 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand (gelbes Öl, 1.99 g, 95%) mit Diethylether gewaschen. Ausb. 1.75 g (83%), Sdp. >120°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 3.10$ und 3.16 [2 d, $^3J(\text{PH}) = 7.28$ und 7.43 Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)$, **19b**], 3.18 und 3.26 [2 d, $^3J(\text{PH}) = 7.42$ und 7.50 Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)$, **19a**], 3.32–3.74 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, **19a**, **b**), 7.39–7.70 (m, C_6H_4 , **19a**, **b**). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 36.46$ [d, $^2J(\text{PC}) = 3.19$ Hz, NCH_3 , **19a**, **b**], 40.82 (s, CH_2Cl , **19a**, **b**), 49.10 [d, $^2J(\text{PC}) = 3.20$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, **19a**, **b**], 88.52 [dq, $^2J(\text{CF}^d) = 31.31$, $^2J(\text{PC}) = 6.10$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)$, **19a**], 89.25 [dt, $^2J(\text{CF}^c) = 26.93$,

$^2J(\text{PC}) = 6.92$ Hz, $\text{C}(\text{CF})$, **19b**], 92.32 und 94.25 [2 dsept, $^1J(\text{CF}^c) = 227.98$, $^2J(\text{CF}^a)$ und $^2J(\text{CF}^b) = 32.91$ und 33.29 Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, **19a**, **b**], 125.71 [2 dq, $^1J(\text{CF}^a)$ und $^1J(\text{CF}^b) = 287.91$ und 288.29, $^2J(\text{CF}^c) = 27.21$ und 26.96 Hz, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, **19a**, **b**], 128.31 und 131.81 [2 q, $^1J(\text{CF}^d) = 289.21$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)$ und $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$, **19a**, **b**], 134.25–149.69 (m, C_6H_4 , **19a**, **b**), 180.64 und 182.72 [2 dd, $^2J(\text{CF}^d)$ und $^2J(\text{CF}^e) = 30.31$ und 31.25, $^3J(\text{PC}) = 2.31$ und 2.18 Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$ und $\text{C}(\text{:O})\text{CF}$, **19a**, **b**], 184.51 und 186.25 [2 d, $^3J(\text{PC}) = 2.65$ und 2.79 Hz, $\text{C}(\text{:O})$, **19a**, **b**]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/IV und V): $\delta = -67.32$ (s, F^d , **19b**), -71.32 und -73.81 (2 m, F^a , **19a**, **b**), -72.73 [d, $^4J(\text{PF}^d) = 6.92$ Hz, F^d , **19a**], -183.52 [sept, $^3J(\text{F}^c\text{F}^a)$ = 12.35 Hz, F^c , **19a**], -186.52 [dsept, $^3J(\text{F}^c\text{F}^a)$ = 12.86, $^4J(\text{PF}^c) = 6.25$ Hz, F^c , **19b**]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 5.6$ (s, **19b**), 8.7 (s, **19a**). – EI-MS, m/z (%): 614 (10) [M^+], 595 (10) [$\text{M} - \text{F}$]⁺, 565 (40) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}$]⁺, 545 (8) [$\text{M} - \text{CF}_3$]⁺, 474 (80) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$]⁺, 133 (100) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CONMe}$]⁺, 69 (18) [CF_3]⁺, 49 (22) [CH_2Cl]⁺. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1769$ und 1744 [$\text{C}(\text{:O})\text{CF}$ und $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$, **19a**, **b**], 1698 und 1605 [$\text{Ar}(\text{:O})$, **19a**, **b**], 1314 [$\text{P}(\text{:O})$, **19a**, 90%], 1248 cm^{-1} [$\text{P}(\text{:O})$, **19b**, 10%]. – $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (615.2): ber. C 35.14, H 2.46; gef. C 35.18, H 2.47.

Darstellung von 20a/20b: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **19** beschrieben. Ansatz: 0.6 g (2.0 mmol) **6** in 2 ml Dichlormethan, 0.6 g (1.9 mmol) **1** in 1.5 ml Dichlormethan. Ausb. 0.96 g (82%), Sdp. >120°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 3.12$ und 3.16 [2 d, $^3J(\text{PH}) = 7.34$ und 7.52 Hz, CH_3N , **20b**], 3.19 und 3.23 [2 d, $^3J(\text{PH}) = 7.42$ und 7.56 Hz, CH_3N , **20a**], 3.30–3.65 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, **20a**, **b**), 7.25–7.78 (m, C_6H_4 , **20a**, **b**). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 36.46$ [d, $^2J(\text{PC}) = 4.42$ Hz, PNCH_3 , **20a**, **b**], 41.12 (s, CH_2Cl , **20a**, **b**), 48.81 [d, $^2J(\text{PC}) = 8.12$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, **20a**, **b**], 83.81 [dt, $^2J(\text{CF}^g) = 29.10$, $^2J(\text{PC}) = 5.20$ Hz, $\text{POC}(\text{CF}_2)$, **20b**], 84.50 [dq, $^2J(\text{CF}^h) = 28.36$, $^2J(\text{PC}) = 5.10$ Hz, POCCF_3 , **20a**], 124.20 (m, CF_2CF_3 , **20a**, **b**), 126.42 [dq, $^1J(\text{CF}^h) = 287.25$, $^3J(\text{PC}) = 2.41$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)$, **20a**], 130.22 [d, $^1J(\text{CF}^h) = 289.15$ Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$, **20b**], 131.52, 133.95, 137.25 und 138.25 [4 m, $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_2$, CF_2CF_3 , **20a**; CCF_2 und CF_2CF_3 , **20b**], 139.45–149.35 (m, C_6H_4 , **20a**, **b**), 178.92 [q, $^2J(\text{CF}^h) = 34.25$ Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$, **20b**], 182.25 [t, $^2J(\text{CF}^g) = 30.72$ Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_2$, **20a**]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/VI und VII): $\delta = -71.65$ (s, F^h , **20b**), -72.03 [d, $^4J(\text{PF}^h) = 7.24$ Hz, F^h , **20a**], -81.12 und -81.45 [2 t, $^3J(\text{F}^e\text{F}^f) = 9.45$ und 10.80 Hz, F^e , **20a**, **b**], -112.50 und -120.25 (2 m, F^g , **20a**, **b**), -124.70 und -125.16 (2 m, F^f , **20a**, **b**). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 9.91$ (s, **20a**), 10.51 (s, **20b**). – EI-MS, m/z (%): 614 (3) [M^+], 595 (20) [$\text{M} - \text{F}$]⁺, 565 (15) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}$]⁺, 545 (10) [$\text{M} - \text{CF}_3$]⁺, 474 (100) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$]⁺, 197 (5) [$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}$]⁺, 169 (29) [C_3F_7]⁺, 150 (40) [C_3F_6]⁺, 119 (820) [C_2F_5]⁺, 100 (40) [C_2F_4]⁺, 69 (12) [CF_3]⁺. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1729$ und 1775 [$\text{C}(\text{:O})\text{CF}$ und $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$, **20a**, **b**], 1610 und 1680 [$\text{C}(\text{:O})$, **20a**, **b**], 1320 [$\text{P}(\text{:O})$, **20a**, 90%], 1269 cm^{-1} [$\text{P}(\text{:O})$, **20b**, 10%]. – $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (615.2): ber. C 35.14, H 2.46; gef. C 35.14, H 2.48.

Darstellung von 21a/21b: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **19** beschrieben. Ansatz: 1.2 g (4.1 mmol) **5** in 2 ml Dichlormethan, 1.2 g (3.9 mmol) **18** in 2.5 ml Dichlormethan. Ausb. 2.07 g (88%), Schmp. 86°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 3.00$ –4.40 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.19–8.05 (m, C_6H_4). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/IV und V): $\delta = -70.31$ (s, F^d , **21b**), -72.10 [d, $^4J(\text{PF}^d) = 6.29$ Hz, F^d , **21a**], -72.51 und -72.62 (2 m, F^a , **21a**, **b**), -181.92 [dsept, $^3J(\text{F}^c\text{F}^a)$ = 12.96, $^4J(\text{PF}^c) = 5.96$ Hz, F^c , **21b**], -185.32 [sept, $^3J(\text{F}^c\text{F}^a)$ = 11.69 Hz, F^c , **21a**]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 3.21$ (s, **21b**), 3.62 (s, **21a**). – EI-MS, m/z (%): 601 (5) [M^+], 582 (25) [$\text{M} - \text{F}$]⁺, 461 (100) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$]⁺, 169 (48) [C_3F_7]⁺, 120 (50)

$[C_6H_4CO_2]^+$, 92 (20) $[C_6H_4O]^+$, 69 (40) $[CF_3]^+$. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 und 1745 [C(:O)CF₃ und C(:O)CF, **21a**, **b**], 1620 und 1685 [C(:O), **21a**, **b**], 1300 [P(:O), **21a**, 81%], 1250 [P(:O), **21b**, 19%]. – $C_{17}H_{12}Cl_2F_{10}NO_5P$ (602.1): ber. C 33.91, H 2.01; gef. C 34.26, H 2.16.

Darstellung von 22a/22b: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **19** beschrieben. Ansatz: 1.2 g (4.1 mmol) **6** in 2 ml Dichlormethan, 1.2 g (3.9 mmol) **18** in 2.5 ml Dichlormethan. Ausb. 2.04 g (87%), Sdp. >120°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 3.68–4.52 (m, CH₂CH₂Cl, **22a**, **b**), 7.13–8.04 (m, C₆H₄, **22a**, **b**). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 41.32 (s, CH₂Cl, **22a**, **b**), 49.10 [d, ²J(PC) = 9.12 Hz, CH₂CH₂Cl, **22a**, **b**], 83.64 [dt, ²J(CF^h) = 28.69, ²J(PC) = 6.10 Hz, POCCF₂, **22b**], 86.10 [dq, ²J(CF^h) = 29.40, ²J(PC) = 6.15 Hz, POCCF₃, **22a**], 102.41–105.10 (m, CF₂CF₃, **22a**, **b**), 127.35 [dq, ¹J(CF^h) = 290.15, ³J(PC) = 3.12 Hz, CCF₃, **22a**], 129.15 [q, ¹J(CF^h) = 288.16 Hz, C(:O)CF₃, **22b**], 131.64, 132.18, 136.25 und 137.40 [4 m, C(:O)CF₂ und CF₂CF₃, **22a**, **b**], 138.25–149.46 (m, C₆H₄, **22a**, **b**), 179.15 [q, ²J(CF^h) = 33.16 Hz, C(:O)CF₃, **22b**], 180.16 [t, ²J(CF^h) = 32.41 Hz, C(:O)CF₂, **22a**], 185.12 [d, ³J(PC) = 2.96 Hz, C(:O), **22a**, **b**]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz) (vgl. Schema 5/VI und VII): δ = –71.10 (s, F^h, **22b**), –72.51 [d, ⁴J(PF^h) = 7.48 Hz, F^h, **22a**], –80.90 und –81.52 [2 t, ³J(F^hF^h) = 9.00 und 10.20 Hz, **22a**, **b**], –114.10 und –114.32 (2 m, F^g, **22a**, **b**], –125.52 und –126.08 (2 m, F^f, **22a**, **b**). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 4.81 (s, **22a**), 5.42 (s, **22b**). – EI-MS, *m/z* (%): 601 (3) [M]⁺, 461 (100) [M – N(CH₂CH₂Cl)₂]⁺, 169 (25) [C₃F₇]⁺, 138 (45) [C₂F₆]⁺, 120 (28) [C₆H₄CO₂]⁺, 92 (21) [C₆H₄O]⁺, 69 (19) [CF₃]⁺. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 und 1770 [C(:O)CF₃, **22a**, **b**], 1608 und 1668 [C(:O), **22a**, **b**], 1297 [P(:O), **22a**, 85%], 1239 cm^{–1} [P(:O), **22b**, 15%]. –

Tab. 1. Kristalldaten für die Verbindungen **2** und **9**

Verbindung	2	9
Formel	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃ P	C ₂₄ H ₁₅ F ₁₀ O ₅ P
M _r	487.2	604.3
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.70 x 0.65 x 0.35	0.70 x 0.55 x 0.40
Raumgruppe	P ₂ 1/c	P ₁
Temperatur (°C)	-130	-115
Gitterkonstanten :		
<i>a</i> (pm)	1336.6(3)	967.0(3)
<i>b</i> (pm)	1556.7(3)	1730.3(4)
<i>c</i> (pm)	930.9(2)	1731.9(4)
α (°)		117.36(2)
β (°)	94.43(2)	95.25(2)
γ (°)		99.46(2)
<i>V</i> (nm ³)	1.9311	2.4921
<i>Z</i>	4	4
<i>D_x</i> (Mg m ^{–3})	1.676	1.611
<i>F</i> (000)	984	1216
μ (mm ^{–1})	0.50	0.22
$2\theta_{\max}$ (°)	50	50
Zahl der Reflexe :		
gemessen	4800	9387
unabhängig	3410	8793
<i>R</i> _{int}	0.013	0.236
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Refl.)	0.086	0.145
<i>R</i> (<i>F</i>) (beob. Refl.)	0.033	0.060
Zahl der Parameter	263	721
<i>S</i>	1.0	1.1
Max. Δ/σ	<0.001	<0.001
Max. $\Delta\rho$ (e pm ^{–3} x10 ⁶)	0.3	0.5

$C_{17}H_{12}Cl_2F_{10}NO_5P$ (602.1): ber. C 33.91, H 2.01; gef. C 34.50, H 2.20.

Röntgenstrukturanalysen: Datensammlung und -reduktion (vgl. auch Tab. 1): Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haen) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Stoe STADI-4 mit Siemens LT-2 Tieftemperaturzusatz) gebracht. Es wurde mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Gitterkonstanten wurden aus $\pm \omega$ -Werten von 56 (2) bzw. 50 (9) Reflexen im 2 Θ Bereich 20–23° verfeinert. Die Kristalldaten der Verbindungen **2** und **9** sind in Tab. 1 aufgeführt. – **Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf *F*² (Programm SHELLXL-93, G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen) verfeinert. Wasserstoff-Atome wurden mit einem Riding-Modell oder mit starren Methylgruppen berücksichtigt. – Vollständige Einzelheiten der Strukturanalysen wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter der Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-401193 (2) und -401194 (9) angefordert werden.

* Herr Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] M. Witt, K. S. Dhathathreyan, H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 223–313.
- [2] I. Neda, M. Farkens, A. K. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1995**, *50*, 1785–1790.
- [3] F. U. Seifert, G. V. Röschenhaler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1089–1093.
- [4] F. Ramirez, *Synthesis* **1974**, 90–113.
- [5] N. A. Razumova, Zh. L. Evtikhov, L. I. Zubtsova, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, *38*, 2342–2343.
- [6] H. B. Eikmeier, K. C. Hodges, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2077–2085.
- [7] G. V. Röschenhaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3105–3111.
- [8] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 305–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 309–310.
- [9] H. Yu. Jaehoon, A. M. Arif, W. G. Bentruide, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7451–7461.
- [10] Y. Huang, A. E. Sopchik, A. M. Arif, W. G. Bentruide, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4031–4039.
- [11] R. R. Holmes, *Pentacoordinated Phosphorus, Reaction Mechanisms*, Am. Chem. Soc. Monograph no. 176, Bd. II, Chapter 2, und dort zitierte Literatur.
- [12] D. L. Hill, *A Review of Cyclophosphamide*, Charles C. Thomas Publisher, Springfield Ill., 1975.
- [13] I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, **1993**, *78*, 271–287.
- [14] M. Farkens, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 853–859.
- [15] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 443–451.
- [16] I. Neda, T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *69*, 35–40.
- [17] H.-J. Plinta, I. Neda, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *69*, 51–55.
- [18] H.-J. Plinta, I. Neda, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 100–110.
- [19] L. V. Chvertkina, P. S. Khokhlov, V. F. Mironov, *Uspekhi. Khim.* **1992**, *61*, 1839–1863.
- [20] V. F. Mironov, L. A. Burnaeva, I. V. Konovalova, G. A. Kholpushina, R. A. Marleev, P. P. Chernov, A. N. Pudovik, *Zhur. Obshch. Khim.* **1993**, *63*, 25–32.
- [21] M. Gruber, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, *80*, 219–239.
- [22] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, (Eds.: M. Grayson, E. J. Griffith), Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1967, S. 227–457.
- [23] D. Schomburg, H. Hacklin, G. V. Röschenhaler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1988**, *35*, 241–246.

- [²⁴] R. Sarma, F. Ramirez, B. Mc Keever, J. F. Marecek, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 581–587.
- [²⁵] I. Neda, A. Fischer, T. Kaukorat, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1579–1586.
- [²⁶] A. A. Kadyrov, I. Neda, T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72*, 29–38.
- [²⁷] A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1994**, *83*, 135–148.
- [²⁸] J. A. Mosbo, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1549–1555.
- [²⁹] R. Gast, T. Kaukorat, I. Neda, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 867–874.
- [³⁰] M. Farkens, I. Neda, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 445–450.
- [³¹] M. A. Kurikin, L. S. German, Yu. N. Studnev, A. V. Fokin, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 1679–1680.

[211/94]