

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DREI STRUKTURISOMERE PHOSPHORANE

Udo Von Allwörden^a; Isaias Tseggai^a; Gerd-Volker Röschenhaller^a
^a Fachbereich 2 der Universität, Bremen

To cite this Article Von Allwörden, Udo , Tseggai, Isaias and Röschenhaller, Gerd-Volker(1984) 'DREI STRUKTURISOMERE PHOSPHORANE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 2, 177 – 186

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077654

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077654>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DREI STRUKTURISOMERE PHOSPHORANE

UDO VON ALLWÖRDEN, ISAIAS TSEGGAI und GERD-VOLKER
RÖSCHENTHALER*

Fachbereich 2 der Universität, Postfach 330440, D-28 Bremen

(Received May 24, 1984; in final form June 25, 1984)

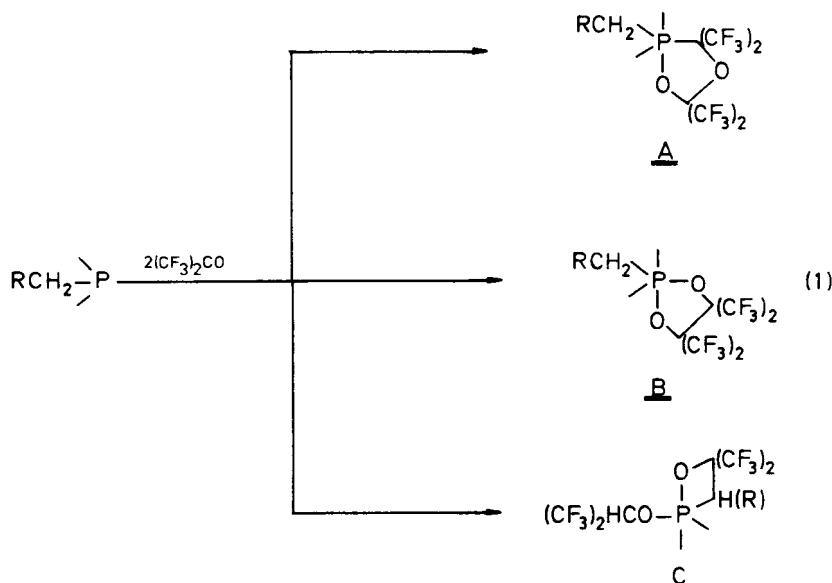
The reactions of the diethylphosphinous ester **2** with chlorine/dilithium perfluoropinacolate or hexafluoroacetone yield the isomeric phosphoranes, the $1,3,2\lambda^5$ -dioxaphospholane **7** and the $1,2\lambda^5$ -oxaphosphetane **6**, respectively. The latter is obtained from the chloro-phosphetane precursor **4**, which is available by thermal rearrangement at elevated temperatures from the $1,3,4\lambda^5$ -dioxaphospholane **3**. Compound **3** reacts with lithium hexafluoroisopropylate to form a third product, isomeric to **6** and **7**. The phosphoranes **6** and **7** exhibit slow substituent permutation indicated by ^1H and ^{19}F NMR spectra. The two chiral centers in the molecule of phosphetane **4** are responsible for the presence of two diastereomers.

Aus dem Diethylphosphinigsäureester **2** werden durch Umsetzung mit Chlor/Dilithiumperfluorpinakolat oder mit Hexafluoraceton die isomeren Phosphorane, das $1,3,2\lambda^5$ -Dioxaphospholan **7** und das $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetan **6** erhalten, das ebenfalls aus dem entsprechenden Chlorphosphetan **4** zugänglich ist. Dieses gewinnt man durch Umlagerung bei höheren Temperaturen aus dem $1,3,4\lambda^5$ -Dioxaphospholane **3**, das seinerseits mit Lithium-hexafluorisopropylat, ein weiteres zu **6** und **7** isomeres Phosphoran ergibt. Bei den Verbindungen **6** und **7** sind Ligandenordnungsprozesse eingeschränkt, wie sich aus den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren ergibt. Im Falle des Phosphetans **4** sind zwei Diastereomere nachweisbar, Folge der im Molekül verbundenen zwei chiralen Zentren.

Phosphor(III)-Verbindungen mit einer Methyl- oder Methylengruppe direkt an Phosphor gebunden können durch oxidative Addition mit Hexafluoraceton drei Strukturisomere, nämlich ein $1,3,4\lambda^5$ - und $1,3,2\lambda^5$ -Dioxaphospholan **A** und **B** sowie ein $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetan **C** bilden¹ (Schema 1).

Bisher sind alle drei von Chlor- und Fluordimethylphosphinen abzuleitenden Ringsysteme dargestellt worden, jedoch nur im Falle des Fluordimethylphosphins durch direkte Reaktion des Phosphins mit Hexafluoraceton.² Chlordinethylphosphin reagiert ausschließlich zu Verbindung **A**, welche thermisch in das Oxaphosphetan **C** überführbar ist.³ Beide Chlorphosphorane lassen sich mit Antimontrifluorid bzw. Cäsiumfluorid fluorieren.³ Die 2-Chlor- bzw. 2-Fluor- $1,3,2\lambda^5$ -dioxaphospholane, Verbindungen des Typs **B**, wurden aus 2-Trimethylsiloxy-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis-(trifluormethyl)- $1,3,2\lambda^5$ -dioxaphospholan durch Umsetzung mit Thionylchlorid oder Phosphorpentafluorid⁴ erhalten.

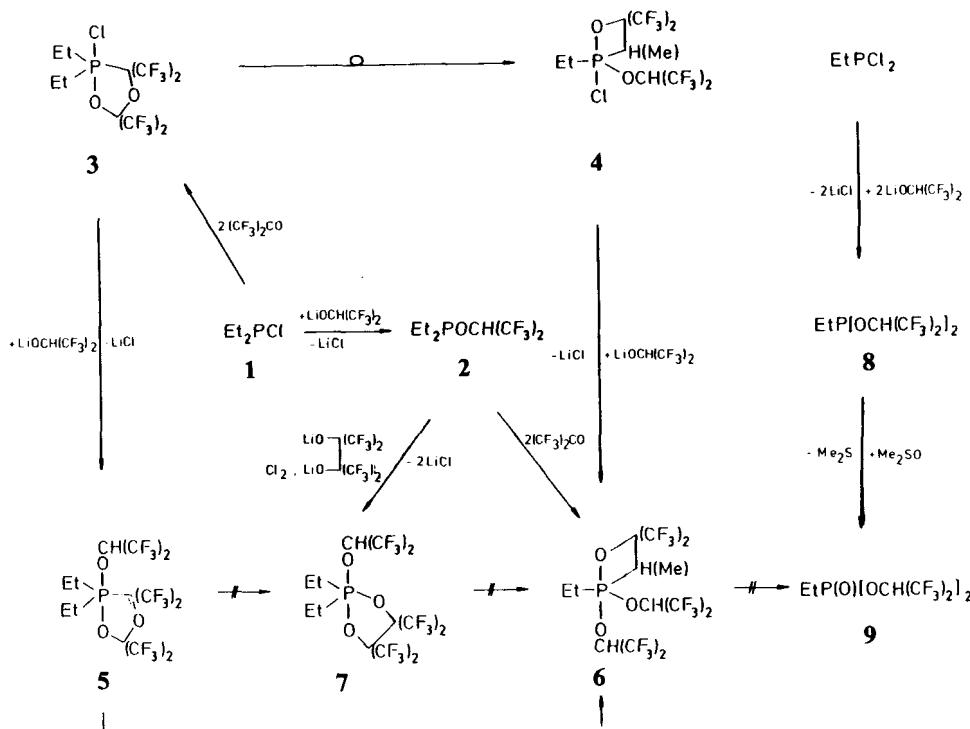
*Korrespondenzautor: Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaler, Fachbereich 2 der Universität, Postfach 330440, D-28 Bremen.



SCHEMA 1

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ausgangssubstanz für das 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholan **5** (Schema 2) war Verbindung **3**, das Additionsprodukt von Chlordinethylphosphin und Hexafluoraceton,⁵ das mit Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat⁶ unter Bildung von Lithiumchlorid das Phospholan **5** ergab (Schema 2). Die farblose, sehr hygroskopische Flüssigkeit ist thermisch *nicht* in das 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan **7**, wohl aber in das isomere 1,2λ⁵-Oxaphosphetan **6** überführbar, welches auch dem Chlorphosphetan **4** und dem schon genannten Lithiummethylat hergestellt werden kann. Verbindung **4** entsteht thermisch aus **3** durch Ringverengung analog zu der entsprechenden Methylverbindung.³ Das dritte Strukturisomere **7** wurde in guten Ausbeuten aus dem Phosphinit **2**, elementarem Chlor und Dilithiumperfluorpinakolat erhalten. Zwischenstufe hierbei ist wohl das acyclische Dichlorphosphoran Et₂PCl₂[OCH(CF₃)₂]. Das Oxaphosphetan **6** ist thermisch bis 200°C beständig und zerfällt *nicht* in die erwarteten Produkte 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-prop-2-en und den Phosphonrsäureester **9**. **6** ist offenbar wesentlich beständiger als das entsprechende Methylderivat.² Die Oxidation des Phosphonits **8** mit Dimethylsulfoxid führt zu **9**. Die 70 eV Massenspektren der Strukturisomere **5**, **6** und **7** zeigen für die Phospholan und Phosphetanstruktur charakteristische Bruchstücke. Molekülionen treten bei allen drei Phosphoranen nicht auf, wohl aber Fragmente M⁺—F (**5**: 4%, **6**: 18%, **7**: 13%). Besonders häufig ist bei dem 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan **7** das Ion M⁺—C₂H₅ (81%) (**5**: 51%, **6**: 18%). Auch M⁺—CF₃ und M⁺—OCH(CF₃)₂ treten mit hoher Intensität auf (**5**: 100%, 60%, **6**: 51%, 80%, **7**: 65%, 100%). Für **5** ist typisch M⁺—C₆F₁₂O₂ (26%), möglicherweise wird die OC(CF₃)₂O(CF₃)₂C-Gruppierung abgespalten. Nur bei **6** findet sich das Bruchstück M⁺—C₅H₃F₆ (C₅H₃F₆ = (CF₃)₂C=CCH₃) entsteht wohl



SCHEMA 2

aus dem Phosphetansystem). CF_3^+ (5: 32%, 6: 38%, 7: 41%) und C_2H_5 (6: 100%, 7: 12%) sind weitere typische Fragmente.

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Phosphor(III)-Verbindungen **2** und **8** (Tabelle I) zeichnen sich durch positive δ_p -Werte bei 175 und 227 ppm aus. Im Falle von **2** werden für die Methylenprotonen der Ethylgruppen in dem 1H -NMR-Spektrum wegen magnetischer Inäquivalenz ein ABM_3X -System erwartet, welches aber nicht aufgelöst werden kann. Bei Verbindung **8** sind die CF_3 -Gruppen einer $(CF_3)_2CHO$ -Gruppierung magnetisch nicht äquivalent, da sie wie die Methylenprotonen der beiden Ethylreste von **2** zu keinem Zeitpunkt die gleiche Umgebung besitzen. Das gleiche gilt für den Phosphonrsäureester **9**.

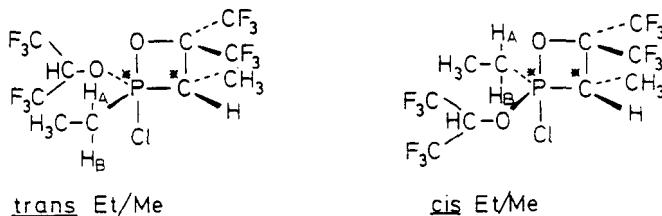
Das $1,3,4\lambda^5$ -Dioxaphospholan **5** besitzt im ^{19}F -Spektrum die Signale, wie sie auch bei Verbindung **3⁵** auftreten. $\delta_F = -66.74$ ($PC(CF_3)_2O$) und -80.50 ($OC(CF_3)_2O$). Der ^{31}P -Verschiebungswert von **5** liegt mit -0.9 ppm zu niedrigerem Feld verschoben verglichen mit dem des isomeren $1,3,2\lambda^5$ -Dioxaphospholans **7** mit -11.20 ppm. Das dritte Strukturisomere **6** hat einen δ_p -Wert von 5.80 ppm, gegenüber dem von **7** zu tieferem Feld verschoben. Verbindung **7** weist zwei Signalgruppen für zwei unterschiedliche CF_3 -Paare im Perfluorpinakolyring auf, da in dem Molekül offen-

TABELLE I
 ^1H , ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **2–9** (δ in ppm, J in Hz)

| Verbindung | $\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ | | | $\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$ | | | $\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$ | |
|----------------------|---|--|---|--------------------------------|--|--|------------------------------------|------------------------------------|
| | CH_3CH_2 ($^nJ_{\text{PH}}$) | $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ ($^nJ_{\text{PH}}, J_{\text{FH}}$) | $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ($^nJ_{\text{PH}}$) | $\text{PC}(\text{CF}_3)_2$ | $[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_2$ | $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ | $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}$ | $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ |
| 2 | 1.58 ($n = 3, 14.2$) ^b 2.07 ^c | 5.71 (9.0, 5.9) | | | | –76.77 | | +175.3 |
| 3^d | 1.34 ($n = 3, 29.5$) 2.87 ^c | | –61.60 | | | –77.75 | –6.4 | |
| 4^f | 0.84 ($n = 3, 29.2$) ^e 2.05 ^c | 5.66 (16.2, 5.7) | 3.86 ($n = 2, 15.5$) 1.15 ($n = 3, 33.0$) ^h | | –74.68 ^j –75.07 ^j | –73.67 ^{k,l} –73.75 ^k | +18.40 +13.50 | |
| 5 | 0.88 ($n = 3, 30.6$) ^g 2.18 ^c | 5.63 (17.75, 5.5) | 4.07 ($n = 2, 33.5$) 1.65 ($n = 3, 32.4$) ⁱ | | –75.17 ^j –75.46 ^j | –78.07 ^{k,m} –78.55 ^k | | |
| 6 | 1.30 ($n = 3, 24.8$) ⁿ 2.70 ^c | 4.44 (9.0, 6.0) | –66.74 | | –72.86 | –80.50 | –0.9 | |
| 7 | 1.20 ^c 2.20 ^c | 5.44 ^e 4.25 ^c 1.41 ^e 4.63 ^e | 1.46 ($n = 3, 28.8$) ^o | | –75.60 ^e –76.14 ^e | –73.70 –74.80 | –5.80 ^e | |
| 8 | 1.06 ($n = 3, 15.9$) ^q 1.74 ($n = 2, 7.3$) 1.36 ($n = 3, 22.8$) ^r 2.15 ($n = 2, 19.0$) | 4.68 (9.50, 5.90) 4.50 (9.5, 5.6) 5.30 (12.6, 5.3) | 1.46 ($n = 3, 28.8$) ^o | –70.18 –70.61 | –74.92 –75.84 | –11.20 +40.10 | | |
| 9 | | | | | –76.90 | +227.30 | | |

^a Hochfeld von TMS, CFCl_3 und 85%iger H_3O_4 negativ angegeben. ^b $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, ^c Komplexes Spinsystem, Linienschwerpunkt bei angegebenen Wert. ^d Siehe Lit. 5. ^e breites Signal, ^f zwei Diastereomere. ^g $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, ^h $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, ⁱ $^3J_{\text{HH}} = 1.7$. ^j $^4J_{\text{HH}} = 1.5$. ^k $^4J_{\text{FF}} = 10.0$. ^l $^4J_{\text{FF}} = 7.5$. ^m $^4J_{\text{FF...F}} = 3.2$. ⁿ $^4J_{\text{PF}} = 2.0$. ^o $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, ^p $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, ^r $^3J_{\text{HH}} = 7.58$, ^s $^3J_{\text{HH}} = 7.45$, ^t $^3J_{\text{HH}} = 7.75$.

bar keine Ligandenpermutationen mehr ablaufen. Komplex sind das ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum von **4** (Abbildung 1 und Abbildung 2). In **4** liegen ein chirales Zentrum an $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Kohlenstoff des Vierringes und ein weiteres an Phosphor vor, der von fünf verschiedenen Liganden umgeben ist.⁷ Deshalb treten zwei Diastereomere⁸ mit *trans*-Et/Me- und *cis*-Et/Me-Anordnung auf, was durch zwei Signale (Integrationsverhältnis 1 : 1) im ^{31}P -Spektrum belegt wird.



Zwei Diastereomere von **4** mit zwei chiralen Zentren (*) an Phosphor und Kohlenstoff

Wahrscheinlich steht die $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppierung im Grundzustand wegen ihrer größeren Raumerfüllung äquatorial in einer trigonalen Bipyramide. Tieftemperatur ^{19}F -NMR-Untersuchungen waren wegen der schlechten Löslichkeit von **4** nicht möglich. (Axial und äquatorial gebundene $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Reste unterscheiden sich beträchtlich im Verschiebungswert⁹). Auch aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 1) kann man entnehmen, daß zwei Diastereomere vorliegen, da entsprechende Signale doppelt auftreten. So ergeben sich für die Methylprotonen des Ethylrestes zwei Doublets von Triplets ($^3J_{\text{PH}}$, $^3J_{\text{HH}}$), für die der $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Gruppe des Phosphetanrings zwei Doublets von Doublets von Quartetts ($^3J_{\text{PH}}$, $^3J_{\text{HH}}$, $^5J_{\text{FH}}$). Offenbar koppelt *eine* CF_3 -Gruppe mit dem *trans*-ständigem CH_3 -Rest (siehe auch Diskussion des Fluorspektrums). Das chirale Zentrum an Phosphor induziert magnetische Inäquivalenz der diastereotopen CH_3 -Protonen, so daß zwei ABM_3X -Systeme vorliegen. Im Bereich der Methin-Protonen sind zwei Doublets von Quartetts ($^2J_{\text{PH}}$, $^3J_{\text{HH}}$) zu beobachten mit sehr unterschiedlichen $^2J_{\text{PH}}$ -Werten (15.5 und 32.4 Hz). Im ^{19}F -Spektrum sind acht Signale für zweimal vier magnetisch unterschiedliche CF_3 -Reste zu beobachten (Abbildung 2), wobei jeweils zwei zu niedrigen (a und b) und zu hohem Feld (g und h) gelegene Resonanzen den Ring- CF_3 -Resten zuzuordnen sind.⁸ Die beiden zu niedrigem Feld gelegenen Signale a und b entsprechen den zu den Ring-Methylgruppen *trans*-ständigen CF_3 -Resten.⁸ ($\{\text{H}\}$ -Entkopplung führt zu einer beträchtlichen Linienverschärfung). Die breiten Signale a und h (vermutlich jeweils *einem* Diastereomeren zugehörig) sind wohl auf "through space"-Wechselwirkung¹⁰ mit einem CF_3 -Rest der $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppierung zurückzuführen, wenn sich diese in äquatorialer und der Vierring in axial/äquatorialer Position befindet. Eine zusätzlich Quartetaufspaltung tritt im Signal a und d auf und ist wohl auch in f und h vorhanden (Abbildung 2). Die "long-range"-Kopplung ist in h deshalb nicht aufgelöst, da noch eine P—F-Kopplung vorliegt, die in Resonanz g ermittelt werden kann ($^4J_{\text{PF}} = 2.0$ Hz). Für das Phosphetan **6** werden im ^{19}F -NMR-Spektrum für die Ring- CF_3 -Reste ebenfalls vier Signale sowie zwei breite Resonanzen für die zwei $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppierung beobachtet (offenbar überlagern sich jeweils zwei der vier erwarteten Signale). Auch im ^1H -Spektrum sind für Ethyl- und Hexafluorisopropoxyprotonen breite Resonanzen zu finden, möglicherweise entstanden durch

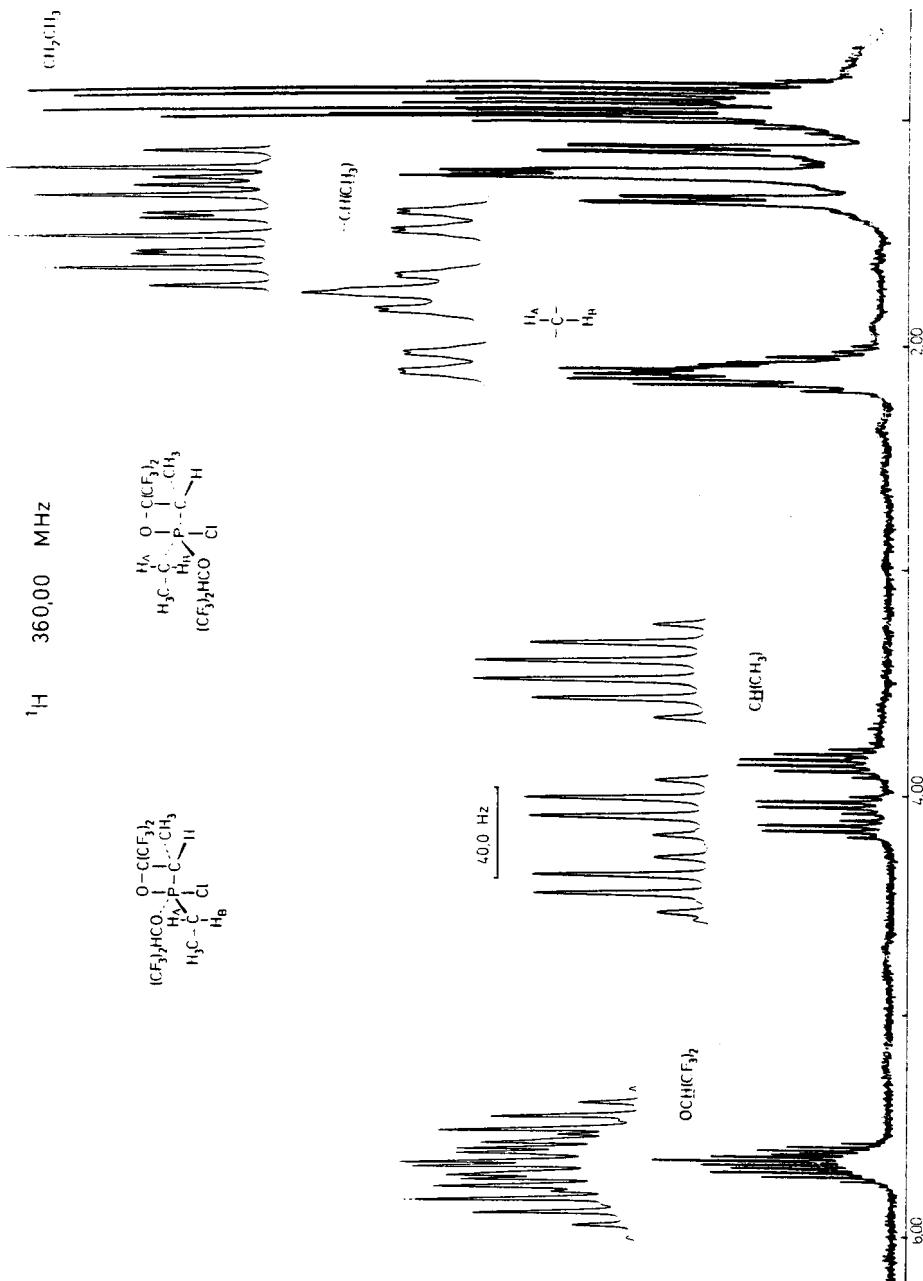


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Spektrum von **4** bei 360,00 MHz.

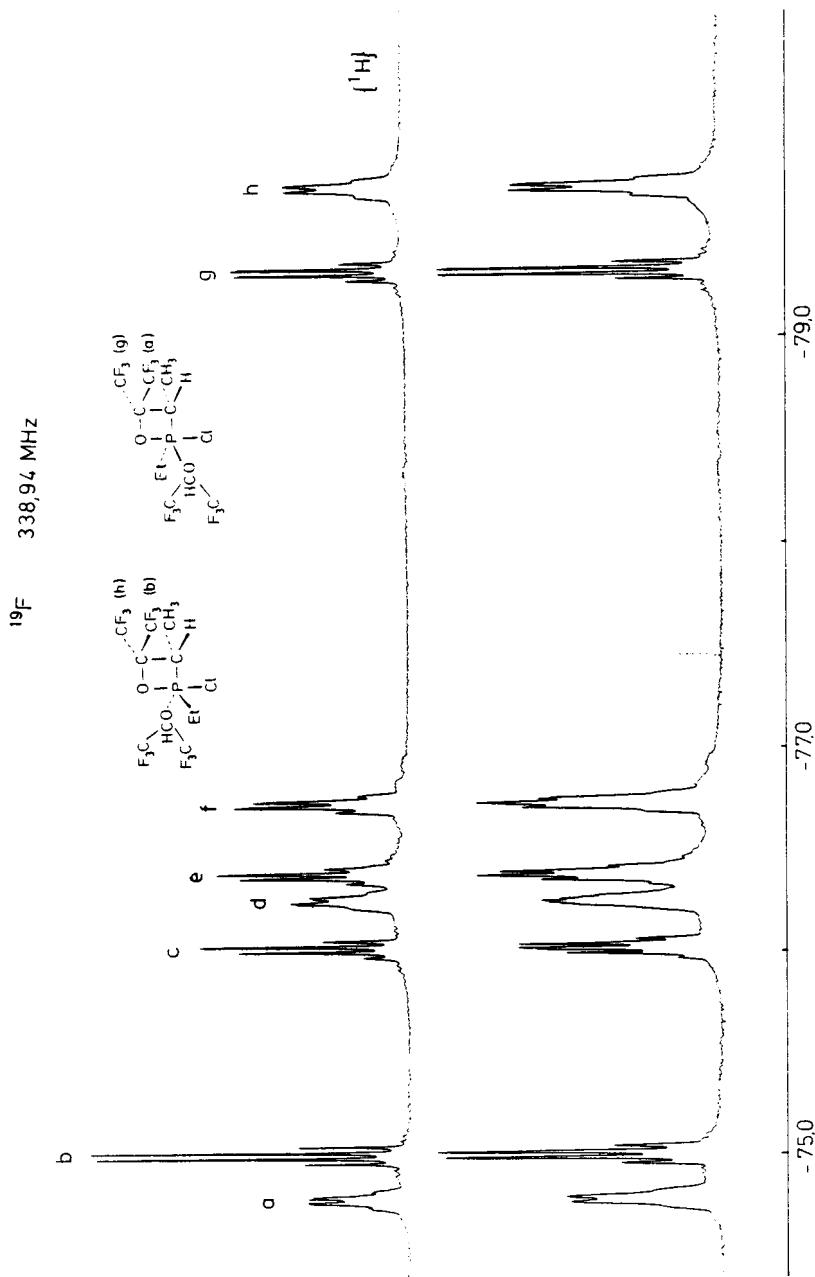
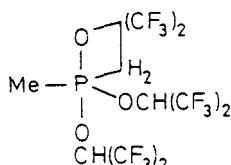


ABBILDUNG 2. ¹⁹F-NMR-Spektrum von **4** bei 338,68 MHz.

Überlagerung von jeweils zwei Signalgruppen. Für Methyl- und Methingruppen der $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Gruppe lassen sich jeweils zwei Signalgruppen unterscheiden. Diese Befunde deuten darauf hin, daß auch im Fall von **6** durch das Aufhören der Substituentenumordnungsvorgänge zwei Diastereomere vorliegen. Die schlechte Auflösung und unvollständige Separierung von Signalgruppen ist wohl darauf zurückzuführen, daß die NMR-Messungen in der Nähe des Koaleszenzpunktes durchgeführt wurden. Auch im ^{31}P -Spektrum zeigte sich nur ein breites Signal. Unterhalb Zimmertemperatur waren die Untersuchungen durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung limitiert. Für die ähnliche Verbindung¹⁰ wurde ein "Einfrieren" der Substituentenumordnungsprozesse bei 0°C gefunden.



EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 577-Gerät aufgenommen (schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark). Kernresonanzspektren an einem Bruker WH-360-Gerät bei 360.00 (^1H , Standard TMS), 338.68 (^{19}F , Standard CFCl_3) und 145.72 MHz (^{31}P , Standard 85% H_3PO_4) erhalten. Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH-7 Gerät bei 70 eV vermessen. Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren hergestellt: **1**,¹¹ **3**,⁵ $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$,⁶ $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]^{12}$ EtPCl_2 ,¹³

Diethylphosphinigsäure-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]ester (2). Zu 4.00 g (0.03 mol) **1** wurden 8.35 g (0.05 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat gegeben und 1 Stunde gerührt. Bei $31\text{--}32^\circ\text{C}/12$ Torr wurden 6.70 g (82%) **2** destilliert. IR: 2960 m (CH_3), 2945 schw (CH_3), 2920 schw (CH_3), 2880 schw (CH_3) 1380 st, 1295 st (CF_3), 1272 st (CF_3), 1225 sst (CF_3), 1205 sst (CF_3), 1132 st, 1110 st, 1020 m, 900 m, 875 m, 795 m [cm^{-1}]. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_6\text{OP}$ (256.13): Ber.: C, 32.82; H, 4.33; F, 44.51. Gef.: C, 32.55; H, 4.25; F, 43.80.

2-Chlor-2-ethyl-2-[2',2',2'-trifluor-1'-(trifluormethyl)ethoxy]-3-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2 λ^5 -oxaphosphetan (4). 3.70 g (0.008 mol) **3** wurden für 3 Stunden auf 100°C erhitzt. Es wurden 100% **4** erhalten. IR: 2980 m (CH_3), 2952 st (CH_3), 2905 m (CH_3), 2876 m (CH_3), 1450 st, 1370 st, 1340 st, 1300–1200 sst (CF_3), 1130 st, 1100 st, 1008 st, 955 m, 934 st, 897 st, 869 st, 850 st, 701 st, 750 st, 738 st, 725 st, 670 st [cm^{-1}]. MS (Quellentemp. 20°C): 456 (M^+ , 1%), 437 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 22), 427 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 28), 421 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 387 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 34), 279 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6\text{ClO}_2\text{P}^+$, 59), 69 (CF_3 , 36). $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_{12}\text{O}_2\text{P}$ (456.60): Ber.: C, 26.29, H, 2.19; F, 49.95. Gef.: C, 26.50, H, 2.40; F, 49.95.

4,4-Diethyl-4-[2',2',2'-trifluor-1'-(trifluormethyl)ethoxy]-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,4 λ^5 -di-oxaphospholan (5). Zu 3.70 g (0.008 mol) **3** wurden 1.74 g (0.01 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat gegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemische wurde fünfmal mit je 20 ml Pentan eluiert. Nach dem Abpumpen des Pentans blieben nach der Sublimation $50^\circ\text{C}/0.01$ Torr 3.90 g (88%) **5** zurück. IR: 3010 schw (CH_3), 2982 m (CH_3), 2948 m (CH_3), 2884 schw (CH_3), 1460 m, 1350 st, 1290 sst (CF_3), 1222 st (CF_3), 1190 sst (CF_3), 1063 st, 960 st, 928 st, 888 st, 868 st, 772 st, 772 st, 750 st, 719 st, 703 st, 683 st [cm^{-1}]. MS (Quellentemp. 60°C): 588 (M^+ , —) 569 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 4%), 559 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$, 51), 519 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 100), 421 ($\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, 60), 256 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}_2$, 27), 79 (PO_3^+ , 32), 69 (CF_3 , 32) und andere Fragmente. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_{18}\text{O}_3\text{P}$ (588.16): Ber.: C, 26.53; H, 1.87; F, 58.16. Gef.: C, 26.37; H, 2.00; F, 58.30.

2-Ethyl-2,2-bis[2',2',2'-trifluor-1'-(trifluormethyl)ethoxy]-3-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2 λ^5 -Oxaphosphetan (6). Zu 4.56 g (0.01 mol) **4** wurden 1.80 g (0.01 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat gegeben und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die Destillation ergab 5.20 g

(92%) Sdp. 43°C/0.1 Torr. Zu 3.50 g (0.013 mol) **2** wurden in ein dickwandiges Glasgefäß mit Teflonhahn 4.54 g (0.027 mol) Hexafluoraceton kondensiert und 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Leichtflüchtige Bestandteile wurden im Vakuum abgepumpt. Die fraktionierende Destillation ergab 5.75 g (71%) **6**. IR: 2990 m (CH_3), 2950 m (CH_3), 2891 m (CH_3), 1460 m, 1376 st, 1348 st, 11312 st, 1290 st (CF_3), 1255–1190 sst (CF_3), 1110 st, 1031 m, 1018 st, 940 st, 900 st, 878 st, 8419 m, 768 st, 735 st, 712 st, 687 st [cm^{-1}]. MS (Quellentemp. 60°C): 588 (M^+ ,), 569 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 18%), 559 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 18), 519 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 51), 421 ($\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, 80), 411 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{F}_6\text{H}_3$, 50), 394 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{F}_6\text{H}_4\text{O}$, 20), 79 (PO_3^+ , 21), 69 (CF_3^+ , 38), 29 (C_2H_5 , 100) und andere Fragmente. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_{18}\text{O}_3\text{P}$ (588.16): Ber.: C, 26.53; H, 1.87; F, 58.16. Gef.: C, 26.61; H, 1.90; F, 58.00. *Umwandlung von 5 in 6:* 2.94 g (0.005 mol) **5** wurden 1 Stunde bei 110°C erhitzt. Es bildete sich 50% **6** (^{19}F -, ^{31}P -NMR-Spektrum).

2,2-Diethyl-2-[2',2',2'-trifluor-1'-(trifluormethyl)ethoxy]-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -di-oxaphospholan (7). Zu 5.60 g (0.022 mol) **2** und 7.70 g (0.022 mol) Dilithium-perfluorpinakolat wurden 0.76 g (0.022 mol) Chlor in ein dickwandiges Glasgefäß mit Teflonspindelhahn kondensiert und 3 Tage bei –50°C stehen gelassen. Die fraktionierende Destillation ergab 8.40 g (67%) **7**, Sdp. 43°C/0.1 Torr. IR: 2960 m (CH_3), 2910 m (CH_3), 2880 m (CH_3), 1458 m, 1445 m, 1408 m, 1378 st, 1300–1200 sst, 1155 st, 1138 st, 1100 st, 1040 st, 984 m, 985 st, 905 st, 880 st, 870 st, 825 st, 760 st, 725 st [cm^{-1}]. MS (Quellentemp. 60°C): 588 (M^+ , –), 569 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 13%), 559 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 81), 519 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 65), 421 ($\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, 100), 394 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{F}_6\text{H}_4\text{O}$, 20), 79 (PO_3^+ , 51), 69 (CF_3^+ , 41), 29 (C_2H_5 , 12) und andere Fragmente. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_{18}\text{O}_3\text{P}$ (588.16): Ber.: C, 26.53; H, 1.87; F, 58.16. Gef.: C, 26.95; H, 2.06; F, 58.90.

Versuch der Thermolyse von 5, 6 und 7. 2.45 g (0.005 mol), **5**, **6** bzw. **7** wurden für 3 Tage auf 200°C erhitzt. Die Proben konnten unverändert zurückgewonnen werden.

Ethylphosphonigsäure-bis[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl]ethyl-ester (8). Zu 9.20 g (0.07 mol) Dichlorethylphosphin wurden 30.45 g (0.175 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat gegeben und für 1 Stunde gerührt. Die Destillation ergab bei 45°C/0.1 Torr 8.70 g (63%) **8**. IR: 2986 m (CH_3), 2952 m (CH_3), 2890 schw (CH_3), 1460 m, 1370 st, 1290 sst (CF_3), 1260 sst (CF_3), 1230 sst (CF_3), 1200 sst (CF_3), 1125 sst, 1109 sst, 1090 sst 1035 st, 1013 st, 900 st, 880 st, 863 m, 835 schw, 750 m, 730 m, 710 m, 689 st [cm^{-1}]. $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}$ (394.11): Ber.: C, 24.30; H, 1.78; F, 57.87. Gef.: C, 24.42; H, 1.88; F, 58.60.

Ethylphosphonsäure-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-ester (9). Zu 5.50 g (0.014 mol) **8** in 20 ml Diethylether wurden 1.20 g (0.014 mol) Dimethylsulfoxid innerhalb einer halben Stunde getropft und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Diethylether wurde abdestilliert. Die anschließende fraktionierende Destillation ergab bei 33°C/0.1 Torr 4.30 g (75%) **9**. IR: 2984 m (CH_3), 2950 st (CH_3), 2888 schw (CH_3), 1460 m, 1370 st, 1288 sst (CF_3), 1230 sst (CF_3), 1200 st (CF_3), 1128 sst, 1088 st, 1037 st, 1014 st, 895 sst, 878 sst, 861 sst, 750 st, 730 st, 710 st, 684 st [cm^{-1}]. $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_{12}\text{O}_3\text{P}$ (410.11): Ber.: C, 23.42; H, 1.71; F, 55.61. Gef.: C, 23.48; H, 1.88; F, 55.70.

DANK

Dem Fond der *Chemischen Industrie* sei für Sachmittel, Herrn J. Stelten für die Aufnahme von NMR-Spektren und Frau I. Erxleben für die Messung von Massenspektren gedankt.

LITERATUR

- R. K. Oram und S. Trippett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1975**, 1300.
- G.-V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 131 (1978).
- J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **110**, 3214 (1977).
- M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 890 (1973).
- V. N. Volkovitskii, I. L. Knunyants und E. G. Bykhovskaya, *Zh. Vses. Khim. Ova.*, **18**, 112 (1973).
- R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. Gilbert und D. K. Huggins, *Inorg. Chem.*, **9**, 2590 (1970).
- R. Luckenbach, "Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus Related Elements", Georg Thieme Publishers, Stuttgart 1973.
- F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6772 (1968).

9. D. Dakternieks, G.-V. Röschenhaller und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **12**, 413 (1978); G.-V. Röschenhaller, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 311 (1978).
10. J. A. Gibson, G.-V. Röschenhaller und V. Wray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1492; G.-V. Röschenhaller, W. Storzer, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **114**, 3609 (1981).
11. K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.*, **92**, 2681 (1959).
12. A. P. Conroy und R. D. Dredner, *Inorg. Chem.*, **9**, 2739 (1970).
13. M. Davis und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 3770.