

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>

OXIDATIVE ADDITION VON HEXAFLUORACETON AN DIE PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN $t\text{BuP}(\text{X})\text{Net}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$)

Rudolf Francke^a; Gerd-Volker Rösenthaller^a; Robert Di Giacomo^b; Dainis Dakternieks^b

^a Fachbereich 2 der Universität, Bremen ^b Department of Inorganic Chemistry, University of Melbourne, Victoria, Australien

To cite this Article Francke, Rudolf , Rösenthaller, Gerd-Volker , Giacomo, Robert Di and Dakternieks, Dainis(1984) 'OXIDATIVE ADDITION VON HEXAFLUORACETON AN DIE PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN $t\text{BuP}(\text{X})\text{Net}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$)', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 1, 107 — 115

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077616

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077616>

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.

OXIDATIVE ADDITION VON HEXAFLUORACETON AN DIE PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN $t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$)

RUDOLF FRANCKE,^a GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER,^{a*}
ROBERT DI GIACOMO^b und DAINIS DAKTERNIEKS^b

^aFachbereich 2 der Universität, Postfach 330 440, D-2800 Bremen

^bDepartment of Inorganic Chemistry, University of Melbourne, Parkville,
Victoria 3052, Australien

(Received October 30, 1983)

The compounds $t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2$ react with hexafluoroacetone to give 1,3,2λ⁵-dioxaphospholanes $t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$). ¹H-, ¹⁹F- and ¹³C-NMR-spectra show that there are no ligand exchange processes at room temperature. The phosphorane with $\text{X} = \text{Cl}$ hydrolysis to form the chiral phosphonic acid ester $t\text{BuP}(\text{O})(\text{NEt}_2)[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}]$.

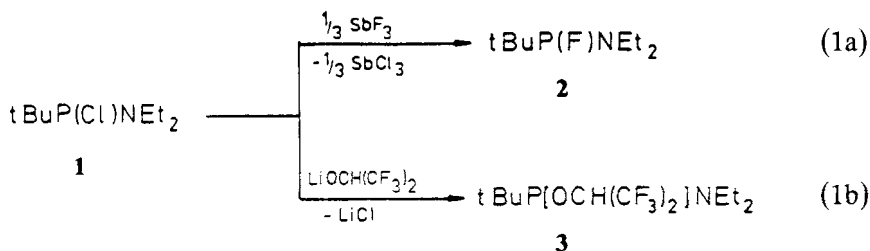
Die Verbindungen $t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2$ setzen sich mit Hexafluoraceton um zu 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholanen $t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$). ¹H-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren bei Raumtemperatur zeigen, daß Substituentenumordnungsprozesse "eingefroren" sind. Das Phosphoran mit $\text{X} = \text{Cl}$ hydrolysiert zu dem chiralen Phosphonsäureester $t\text{BuP}(\text{O})(\text{NEt}_2)[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}]$.

Bisher sind nur wenige Alkoxyphosphorane mit einer P—C-Bindung beschrieben worden, in denen bei Raumtemperatur keine Substituenten-Umordnungsvorgänge mehr ablaufen, z.B. $\text{MeP}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$ ¹ und $t\text{BuPP}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2][\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_3\text{O}]$.² Bei letzterer monocyclischer Verbindung sind sicherlich die raumerfüllenden $t\text{Bu}$ - und $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppen verantwortlich für die dynamischen Eigenschaften; denn ersetzt man den $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Rest durch Fluor, sind Pseudorotationsprozesse wie auch bei anderen Phosphoranen mit dem $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ -Fünfring bis -100° nicht "einzufrieren." Auch Amino-Substituenten verringern die Anzahl der Permutationsmöglichkeiten.^{4–6} In dieser Arbeit werden die Eigenschaften der durch oxidative Addition von Hexafluoraceton an die Aminophosphine $t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$) entstehenden Phosphorane beschrieben.

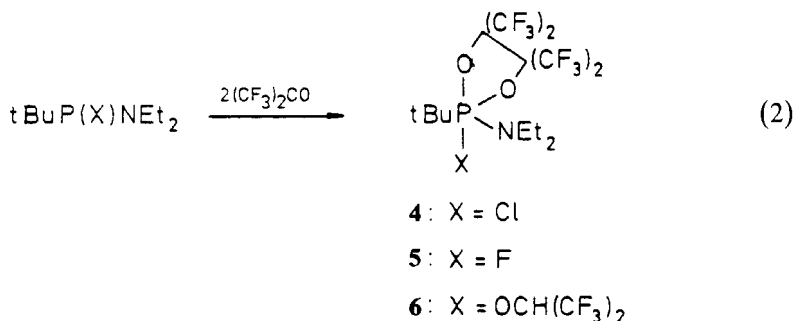
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ausgehend von Chlor-diethylamino-*tert*-butylphosphin (**1**) wurden durch Fluorierung mit Antimontrifluorid das Fluorderivat **2** [Gl. (1a)] und durch Reaktion mit Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat der entsprechende Phosphor(III)-Ester **3** [Gl. (1b)] dargestellt.

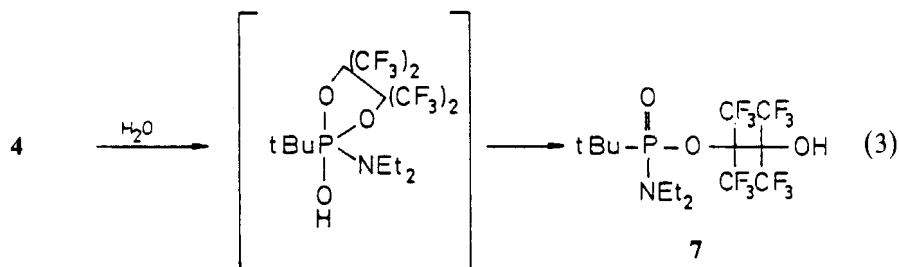
*Korrespondenzautor: Prof. Dr. G.-V. Rösenthaller, Fachbereich 2 der Universität, Postfach 330 440, D-2800 Bremen.



Die beiden neuen Verbindungen sind farblose, sauerstoffempfindliche Flüssigkeiten, die über vier Tage hinweg Hexafluoraceton unter Bildung der monocyclischen Phosphorane 4–6 anlagern [Gl. (2)].



Verbindung 4 und 5 sind bei Raumtemperatur Feststoffe, von denen 4 außerordentlich hygroskopisch ist. In der Hoffnung ein monocyclisches Hydroxyphosphoran zu erhalten, wurde 4 in Diethylether gezielt hydrolysiert. Das Produkt war allerdings der in sehr guten Ausbeuten entstandene Phosphonsäureester 7 [Gl. (3)].⁷



Die *Massenspektren* der Phosphor(III)-Verbindungen 2 und 3 weisen die Molekülonen auf, typische Fragmente sind für 5 $\text{M}^+ - \text{F}$ und $\text{M}^+ - \text{OCH(CF}_3)_2$. Die Bruchstücke mit der höchsten Intensität sind in beiden Fällen $\text{M}^+ - t\text{Bu}$. Versuche, das Fragmentierungsmuster des Phosphorans 4 zu erhalten, schlugen fehl. Offensichtlich durch die Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit waren nur die Bruchstücke des Hydrolyseprodukts 7 M^+ , $\text{M}^+ - \text{Me}$, $\text{M}^+ - \text{F}$, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ und Et_2N^+ (100% Häufigkeit) zu beobachten. Bei dem Zerfall der Phospholane 5 und 6 traten die Molekülonen M^+ nicht auf. Bruchstücke höchster Masse waren $\text{M}^+ - \text{CF}_3$, $\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{N}$ und $t\text{Bu}^+$ (100% Häufigkeit).

TABELLE I

¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen 1-7 (δ in ppm, J in Hz)

Verbindungen	δ_H^a				δ_F^a		
	C(CH ₃) ₃ (³ <i>J</i> _{PH})	CH ₃ (³ <i>J</i> _{HH})	CH ₂ (³ <i>J</i> _{PH})	OCH(CF ₃) ₂ (³ <i>J</i> _{PH} , ³ <i>J</i> _{HH})	OC(CF ₃) ₂	OCH(CF ₃) ₂	δ_P^a
<i>t</i> BuP(X)NEt ₂ X = Cl, 1	1.13 (14.4)	1.10 (7.2)	3.10 (12.0)				+150.7
X = F, 2	1.03 ^b (18.8)	1.11 (7.2)	3.20 ^c (9.2)				+181.8 ^d
X = OCH(CF ₃) ₂ , 3	1.06 (14.0)	1.07 (7.5)	3.1 ^e	4.37 (8.4, 6.6)		-73.56 -75.34	+171.34
<i>t</i> BuP(X)NEt ₂ (pfp) ^f X = Cl, 4	1.45 (26.5)	1.14 (6.9)	3.33 ^e		-68.4 ^g		+14.9
X = F, 5	1.22 ^h (20.4)	1.06 (7.5) 1.11 (7.5)	2.88 ⁱ , 2.97 ⁱ 3.15 ^j (14.8) 3.53 ^k (14.8)		-71.70 ^{l,m} -73.13 ^m -72.41 ^m -73.57 ^m		-13.3
X = OCH(CF ₃) ₂ , 6	1.55 (23.4)	1.27 (7.6)	3.42 ^e	5.15 (6.3, 5.5)	-67.1 ^m -68.6 ^m -68.9 ^m	-72.3 -72.4	-13.0
<i>t</i> BuP(O)NEt ₂ [OC(CF ₃) ₂ C(CF ₃) ₂ OH] 7	1.28 (19.0)	1.18 (7.0)	3.15 ^e		-68.41 ^m -69.70 ^m -70.87 ^m		+47.2

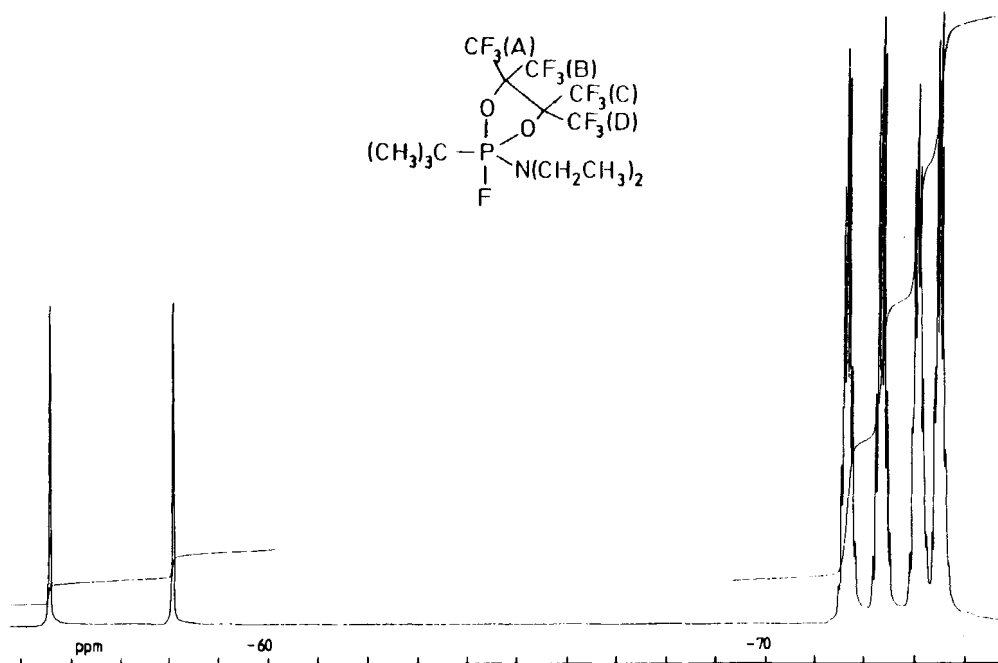
^aHochfeld von TMS, CCl₃F und 85% H₃PO₄ negativ angegeben.^b⁴*J*_{PH} = 1.2.^c⁴*J*_{PH} = 3.4.^d δ_F (PF) = -142.8 (¹*J*_{PF} = 940.0).^eKomplexes Spektrum, Linienschwerpunkt angegeben.^fpfp = OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O.^gBei 22°C breites Signal, bei 60°C zwei Multipletts δ_F = -67.8 (6F), -68.3 (6F), -68.2 (6F), -69.1 (3F).^h⁴*J*_{PH} = 7.4.ⁱÜberlagerung von zwei Signalen, ³*J*_{PH} nicht ermittelbar.^j⁴*J*_{PH} = 3.8.^k²*J*_{HH} = 7.1, ³*J*_{HH} = 7.5.^l δ_F (PF) = -56.9 (¹*J*_{PF} = 850).^mMultipletts, ^{4,5}*J*_{FF} = 12.3.

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

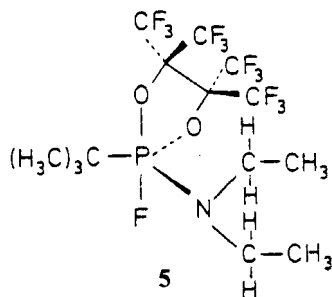
Die ^{31}P -NMR-Verschiebungswerte (Tabelle I) der Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Derivate sind typisch für diese Verbindungsklassen.⁸ Charakteristisch⁹ im Hochfeldbereich liegt der $\delta_{\text{F}}(\text{PF})$ -Wert von -142.8 ppm. Alle drei Phosphine besitzen wegen ihrer drei unterschiedlichen Liganden und der hohen Inversionsbarriere an Phosphor¹⁰ ein chirales Zentrum, das die magnetische Inäquivalenz der Methylenprotonen in der $(\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B)_2\text{N}$ -Gruppe bewirken sollte. Aber nur in Verbindung **3** liegt ein komplexes Spektrum für den CH_2 -Bereich vor, was auf ein ABM_3X -Spektrum deute kann. Allerdings ließe sich das Aussehen dieses Teilspektrums mit der Annahme interpretieren, daß die Rotation der Diethylaminogruppe um die P—N-Achse langsam gegenüber der NMR-Zeitskala wird und zwei magnetisch unterschiedliche Ethylgruppen entstehen. Jedoch tritt nur *ein* Triplett für die Methylreste der Et_2N -Gruppierung auf. Mit Hilfe der dynamischen ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde die Koaleszenztemperatur an **3** mit $T_{\text{K}} = 268$ K bestimmt.¹¹ Das chirale Zentrum an Phosphor induziert in **3** auch zwei magnetisch unterschiedliche CF_3 -Reste in der $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppe, wie die Signale bei $\delta_{\text{F}} = -73.6$ und -75.3 ppm zeigen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **5** und **6** zeigen im Bereich der Ring- CF_3 -Gruppe recht deutlich, daß die Substituentenumordnung an pentakoordiniertem Phosphor vollständig gehindert ist (Tabelle I). Es würde sich *ein* Signal ergeben, wenn alle CF_3 -Reste durch einen Austauschprozeß hoher Aktivierungsenergie, schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala, äquilibriert würden. Zwei Signale treten auf, wenn nur noch eine Umordnung mit niedriger Aktivierungsbarriere möglich ist, so daß zwei Paare von CF_3 -Gruppen nicht mehr magnetisch gleich sind.¹² Im Falle von **5** ist auch dieser Prozeß "eingefroren" und vier Multipletts entsprechend vier nicht äquivalenten CF_3 -Reste werden beobachtet (Abbildung 1). Bei Verbindung **6** sind es drei Signale für die Ring- CF_3 -Reste, da sich offensichtlich zwei Signale überlagern. Jedoch machen zwei Multipletts für die prochirale $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppierung deutlich, daß an Phosphor ein chirales Zentrum vorhanden ist, somit also fünf verschiedene Substituenten.² Phosphoran **4** weist bei Raumtemperatur ein breites Signal auf, ähnlich dem von $\text{PhPF}(\text{NEt}_2)[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]^4$, das bei 60°C in zwei Multipletts übergeht. Ein Abkühlen auf 0°C bewirkt bei **4** ein Auftreten von drei Signalen im Integrationsverhältnis 1 : 2 : 1 wie bei **6**. Verschiebungswert und Kopplungskonstante δ_{F} bzw. $^1J_{\text{PF}}$ von **5** zeigen, daß sich Fluor in axialer, die *t*Bu- und Et_2N -Gruppierung in äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide an Phosphor befinden.¹³

Offenbar ist außer der Pseudorotation auch die Rotation der Et_2N -Gruppe um die P—N-Achse gehindert, so daß zwei magnetisch nicht gleiche CH_3CH_2 -Gruppen vorhanden sind, denn in dem ^1H -NMR-Spektrum sind sowohl zwei Triplets für zwei unterschiedliche CH_3 -Gruppen als auch vier Multipletts für *vier* nicht äquivalente Methylenprotonen zu beobachten, von denen sich zwei Signale teilweise überlagern. Würde eine freie Rotation um die P—N-Bindung auftreten, wären wegen des chiralen Zentrums an Phosphor und der Planarität an Stickstoff die beiden Methylengruppen identisch, aber mit unterschiedlichen Protonen H_A und H_B . Die beiden Ethylreste werden sich wohl, wie auch in anderen Fällen, in axialer Richtung anordnen.^{6,14} Zumindest die Multipletts bei $\delta_{\text{H}} = 3.53$ und 3.15 ppm sind Dubletts ($^3J_{\text{PH}}$) von Quartetts ($^3J_{\text{HH}}$) von Dubletts ($^2J_{\text{HH}}$), während sich die Signale bei

ABBILDUNG 1 ¹⁹F-NMR-Spektrum von Verbindung **5** bei 338.68 MHz.

$\delta_{\text{H}} = 2.88$ und 2.97 ppm teilweise überlagern, sodaß eine Ermittlung von $^2J_{\text{HH}}$, $^3J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{PH}}$ nicht möglich ist.



Wahrscheinlich sind die beiden, zu tiefem Feld verschobenen Signale der Ethylgruppe, die in Richtung des Fluoratoms weist, die zu hohem Feld gelegenen derjenigen, die nahe des Fünfrings liegt, zuzuordnen. Letzterer Ethylrest ist durch den Phospholanring sehr abgeschirmt.

Die ¹³C-NMR-Spektren von **1**, **2**, **3**, **5** und **6** ergänzen die Aussagen von ¹H- und ¹⁹F-NMR-Daten (Tabelle II). So findet man für **5** zwei unterschiedliche CH₃-, CH₂- und C(CF₃)₂-Signale (eine C(CF₃)₂-Gruppierung an dem axialen, die zweite an dem äquatorialen Sauerstoffatom). Wegen mangelnder Auflösung waren nur zwei CF₃-Resonanzen, die sich überlagern, beobachtbar. Bei **6** waren zwei unterschiedliche C(CF₃)₂-Gruppen zu finden und sechs Signale für CF₃-Reste, wobei eine eindeutige

TABELLE II

 $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Daten von **1**, **2**, **3**, **5** und **6** (δ in ppm, J in Hz; Verschiebungswerte hochfeld von TMS negativ angegeben)

Verbindung	$(\text{CH}_3\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ($^2J_{\text{FC}}$)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ($^1J_{\text{FC}}$)	$(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ ($^2J_{\text{FC}}$)	$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ ($^2J_{\text{FC}}$)	$[(\text{CF}_3)_2\text{CO}]_2$ ($^2J_{\text{FC}}$)	$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ ($^1J_{\text{FC}}$)	$[(\text{CF}_3)_2\text{CO}]_2$ ($^1J_{\text{FC}}$)
$t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2$ X = Cl, 1	14.4 ^a	26.1 (19.0)	37.6 (33.7)	44.6 (16.1)				
X = F, 2	15.6	25.6 (19.1)	35.1 ^b (23.4)	43.2 (19.1)				
X = OCH(CF₃)₂, 3	15.1	25.6 (22.5)	35.5 (12.6)	44.0 (26.4)	76.2 ^c (20.6)		122.8 (285.3)	
$t\text{BuP}(\text{X})\text{NEt}_2(\text{pfp})^{\text{d}}$ X = F, 5	13.3 14.2	27.1	39.0	43.4 44.5 (14.3)		81.8 ^e (31.1) 83.4 ^e (31.1)		120.7 ^f (285.2)
X = OCH(CF₃)₂, 6	13.7	28.9	39.6	44.5	75.3 ^g (12.6)	82.4 ^h (24.0) 83.5 ^h (24.0)	120.8 ⁱ 121.4 ⁱ 121.6 ⁱ 121.8 ⁱ	120.3 ^f (295.4)

^a $^3J_{\text{FC}} = 4.0$.^b $^2J_{\text{FC}} = 14.6$.^c $^2J_{\text{FC}} = 31.9$.^d pfp = $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$.^e $^2J_{\text{FC}} = 10.8$.^f Sich überlappende Signale.^g $^2J_{\text{FC}} = 40.1$.^h $^2J_{\text{FC}} = 9.7$.ⁱ $^1J_{\text{FC}} = 290.9$, Überlagerung von $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ - und $[(\text{CF}_3)_2\text{CO}]_2$ -Signalen.

Zuordnung zu Ring-CF₃- und CF₃-Resten in der (CF₃)₂CHO-Gruppierung nicht möglich war.

Der Phosphonsäureester **7** sollte im ¹⁹F-NMR-Spektrum vier Signale für vier magnetisch nicht äquivalente CF₃-Reste aufweisen, da die Verbindung ein chirales Zentrum an Phosphor besitzt. Jedoch sind nur drei Multipletts auffindbar, da sich zwei Signale überlagern.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Handhabung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 577 bzw. Shimadzu-IR 400 Spektrometer aufgenommen; Feststoffe als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten. (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). NMR-Spektren wurden an dem Spektrometer WH-360 der Firma Bruker bei 360.00 (¹H; Standard TMS), 338.68 (¹⁹F; Standard CCl₃F), 90.52 (¹³C; Standard TMS) und 145.72 MHz (³¹P; Standard 85% H₃PO₄) erhalten, Massenspektren an dem Varian MAT CH-7 Spektrometer bei 70 eV. Lösungsmittel bei ¹⁹F-NMR-Tiefstemperaturmessungen war Toluol-d₆. Verbindung **1** wurde nach Ref. 15, LiOCH(CF₃)₂ nach Ref. 16 dargestellt.

Darstellung von 2 und 3 (Tabelle III). In einem Zweihalskolben mit Destillationsaufsatz wurde zu Antimontrifluorid bzw. Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylat langsam **1** gegeben, erwärmt und vom Antimontrichlorid bzw. Lithiumchlorid abdestilliert.

Darstellung von 4, 5 und 6. In einem dickwandigen Glasgefäß mit Teflonspindelhahn wurde zu dem entsprechenden Diethylaminophosphin bei -196°C Hexafluoracetone kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Produkte wurden entweder durch Kristallisation und/oder Destillation gereinigt.

Fluor-diethylamino-tert-butylphosphin (2). IR (Flüssigkeit): 2980, sst (CH₃); 2930, sst (CH₃); 2860, st (CH₃); 1460, st, 1377, st, 1345, m, 1290, m, 1270, st, 1200, st, 1170, st, 1095, m, 1068, m, 1035, sst, 950, st, 935, st, 913, m, 832, m, 815, m, 805, st, 790, st, 710, st, 680, st [cm⁻¹]. MS (Quellentemp. 20°C) m/e: 179 (M⁺, 10%), 122 (M⁺-C(CH₃)₃, 100), 108 (C₃H₆FNP⁺, 10), 94 (C₂H₄FNP⁺, 9), 74 (EtNP⁺, 8), 72 (Et₂N⁺, 3), 57 (C(CH₃)₃⁺, 22) und andere Fragmente. C₈H₁₉FNP (179.22): Ber.: C, 53.61; H, 10.69; F, 10.60. Gef.: C, 52.95; H, 10.41; F, 9.95.

2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy-diethylamino-tert-butyl-phosphin (3). IR (Flüssigkeit): 2968, st (CH₃); 2935, m (CH₃); 2890, m (CH₃); 2860, m (CH₃); 1455, m, 1369, st, 1287, st (CF₃); 1264, st (CF₃); 1220, sst (CF₃); 1190, sst (CF₃); 1120, st, 1103, sst, 1025, st, 943, m, 898, m, 870, st, 830, schw, 805, schw, 790, schw, 770, st, 685, st [cm⁻¹]. MS (Quellentemp. 20°C) m/e: 327 (M⁺, 7%), 312 (M⁺-F, 3), 270 (M⁺-C(CH₃)₃, 100), 160 (M⁺-OCH(CF₃)₂, 8), 72 (Et₂N⁺, 28), 69 (CF₃⁺, 3), 57 (C(CH₃)₃⁺, 57) und andere Fragmente. C₁₁H₂₀F₆NOP (327.25): Ber.: C, 40.37; H, 6.16; F, 34.83. Gef.: C, 40.28; H, 6.38; F, 33.90.

2-Chlor-2-diethylamino-2-tert-butyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (4). IR (Flüssigkeit): 3960, m (CH₃); 3920, m (CH₃); 3890, m (CH₃); 2870, m (CH₃); 1465, m, 1376, m, 1300-1200, sst (CF₃); 1148, st, 1120, st, 1090, sst, 1018, st, 945, st, 878, st, 800, st, 740, st, 710, st [cm⁻¹]. C₁₄H₁₉ClF₁₂NO₂P (527.77): Ber.: C, 31.86; H, 3.63; F, 43.20; P, 5.87. Gef.: C, 32.31; H, 3.85; F, 42.60; P, 5.97.

2-Fluor-2-diethylamino-2-tert-butyl-4,4,5,5-tetrakis(trimethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (5). IR (Flüssigkeit): 2975, st (CH₃); 2938, m (CH₃); 2913, m (CH₃); 2880, m (CH₃); 1483, m, 1468, m, 1450, m, 1404, m, 1383, m, 1350, m, 1300-1200, sst (CF₃); 1152, st, 1123, sst, 1065, m, 952, st, 880, st, 823, st, 806, st, 780, st, 743, st, 733, st, 725, st, 708, st, 679, st [cm⁻¹]. MS (Quellentemp. 25°C) m/e: 454 (M⁺-C(CH₃)₃, 12%), 442 (M⁺-CF₃, 3), 439 (M⁺-Et₂N, 9), 122 (Et₂NPF⁺, 8), 97 (C₂F₃O⁺, 2), 72 (Et₂N⁺, 3), 69 (CF₃⁺, 4), 57 (C(CH₃)₃⁺, 100) und andere Fragmente. C₁₄H₁₉F₁₃NO₂P (511.26): Ber.: C, 32.89; H, 3.75; F, 48.31; P, 6.06. Gef.: C, 33.18; H, 3.77; F, 47.80; P, 6.04.

[2',2',2'-Trifluor-1'-(trifluormethyl)ethoxy]-2-diethylamino-2-tert-butyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (6). IR (Flüssigkeit): 3075, m (CH₃); 3035, m (CH₃); 3010, m (CH₃); 2873, m (CH₃); 1480, m, 1365, m, 1350, m, 1300-1180, sst (CF₃); 1153, st, 1140, st, 1125, st, 1102, st, 1033, st, 995, schw, 958, st, 893, m, 882, st, 863, m, 818, m, 805, m, 688, m [cm⁻¹]. MS (Quellentemp. 25°C) m/e: 602

TABELLE III

Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Verbindungen 2–7

Produkt	Reaktanden g (mmol)	Reaktionsdauer bei Raumtemp.	Sdp.[°C]/Torr Schmp. [°C]	Ausbeute g (%)
<i>t</i> BuP(X)NEt ₂ X = F, 2	1: 9.78 (50) SbF ₃ : 3.28 (18)	15 min.	61/19	6.20 (69)
X = OCH(CF ₃) ₂ , 3	1: 4.84 (28) LiOCH(CF ₃) ₂ : 5.44 (28)	1 h	60/10	7.83 (85)
<i>t</i> BuP(X)NEt ₂ (pfp) ^a X = Cl, 4	1: 3.72 (19) (CF ₃) ₂ CO: 6.31 (38)	4 d	53 ^b	5.95 (59)
X = F, 5	2: 3.10 (17) (CF ₃) ₂ CO: 5.75 (35)	4 d	89/3 ^c	6.51 (74)
X = OCH(CF ₃) ₂ , 6	3: 5.37 (16) (CF ₃) ₂ CO: 5.45 (33)	4 d	73/2 ^d	8.15 (75)
<i>t</i> BuP(O)NEt ₂ [OC(CF ₃) ₂ C(CF ₃) ₂ OH] 7	6: 1.42 (3) H ₂ O: 0.05 (3)	1 d	114	1.32 (96)

^apfp = OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O.^bAus *n*-Hexan umkristallisiert.^cAus Acetonitril umkristallisiert, anschließend Vakuumdestillation.^dZersetzung.

(M⁺—C(CH₃)₃, 9%), 590 (M⁺—CF₃, 2), 587 (M⁺—NEt₂, 7), 492 (M⁺—OCH(CF₃)₂, 3), 327 (M⁺—OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O, 2), 270 (Et₂NPOCH(CF₃)₂⁺, 82), 122 (Et₂NPF⁺, 21), 97 (C₂F₃O⁺, 9), 72 (Et₂N⁺, 9), 69 (CF₃⁺, 7), 57 (C(CH₃)₃⁺, 100) und andere Fragmente. C₁₇H₂₀F₁₈NO₃P (659.29): Ber.: C, 30.97; H, 3.06; F, 55.87; P, 4.70. Gef.: C, 31.15; H, 3.19; F, 55.70; P, 4.88.

tert-Butyl-diethylamino-phosphonsäure-[3,3,3-trifluor-1,1,2-tris(trifluormethyl)-2-hydroxy-propyl]ester (7). Verbindung 6 und Wasser wurden in 10 ml Diethylether 1d bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. IR (KBr-Preßling): 3420, m (breit, OH); 3070, m (CH₃); 1362, m, 1255, sst (CF₃); 1230, sst (CF₃); 1208, sst (CF₃); 1182, m, 1150, m, 1135, 1110, st, 1033, m, 980, schw, 933, m, 878, m, 823, m, 790, m, 630 schw [cm⁻¹]. MS (Quellentemp. 50°C) m/e: 509 (M⁺, 6%), 494 (M⁺—CH₃, 10), 490 (M⁺—F, 1), 452 (M⁺—C(CH₃)₃, 2), 440 (M⁺—CF₃, 6), 192 (*t*BuPO₂(NEt₂)⁺, 4), 176 (*t*BuP(O)NEt₂⁺, 7), 120 (Et₂NP(O)H, 35), 72 (Et₂N⁺, 100), 69 (CF₃⁺, 2), 57 (C(CH₃)₃⁺, 24) und andere Fragmente. C₁₄H₂₀F₁₂NO₃P (509.27): Ber.: C, 33.02; H, 3.96; F, 44.77; P, 6.08. Gef.: C, 33.48; H, 4.08; F, 44.50; P, 5.91.

DANK

Dem Fonds der *Chemischen Industrie* sei für Sachmittel, Dr. W. Offermann und J. Stelten für die Aufnahme von NMR-Spektren sowie I. Erxleben für die Messung von Massenspektren gedankt.

LITERATUR

1. D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **12**, 413 (1978).
2. D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **112**, 2380 (1979).
3. J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 918.
4. H. B. Eikmeyer, K. C. Hodges, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 2077 (1978).
5. J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, R. Starke und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 450.

6. R. G. Cavell, S. Pirakitigoon und L. van de Griend, *Inorg. Chem.*, **22**, 1378 (1983).
7. Phosphonsäureester mit halbverestertem Perfluorpinacol beschreiben V. N. Volkovitskij, I. L. Knunyants und E. G. Bykhovskaya, *Zh. Vses. Khim. Obshch.*, **18**, 114 (1973); ein entsprechender Phosphinsäureester wird von D. Schomburg, O. Stelzer, N. Weferling, R. Schmutzler, und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **113**, 1566 (1980) angegeben.
8. J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, London, New York, Hagerstown, San Francisco, 78ff. (1976).
9. J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **13**, 363 (1970).
10. K. Mislow, *Trans. N.Y. Academy of Sciences*, **35**, 227 (1973)
11. D. Dakternieks und R. D. Giacomo, unveröffentlichte Untersuchungen.
12. S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1973**, 2303.
13. R. Schmutzler in *Halogen Chemistry* (Ed. V. Gutmann), Academic Press, London, New York, Vol. 2, S. 76ff. (1967).
14. C. G. Moreland, G. O. Doak, L. B. Littlefield, N. S. Walker, J. W. Gilje, R. W. Braun und A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2161 (1976).
15. O. J. Scherer und W. Gick, *Chem. Ber.*, **103**, 71 (1970).
16. R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. Gilbert und D. K. Huggins, *Inorg. Chem.*, **9**, 2590 (1970).