

This article was downloaded by:  
On: 29 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>

### 1-HALOGENPHOSPHORINANE: DARSTELLUNG UND DERIVATE

Henrik Hacklin<sup>a</sup>; Gerd-Volker Röschenthaler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Anorganische Chemie, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen, Bremen 33, Federal Republic of Germany

**To cite this Article** Hacklin, Henrik and Röschenthaler, Gerd-Volker(1988) '1-HALOGENPHOSPHORINANE: DARSTELLUNG UND DERIVATE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 36: 3, 165 — 169

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808079013

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079013>

## 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.

# 1-HALOGENPHOSPHORINANE: DARSTELLUNG UND DERIVATE

HENRIK HACKLIN und GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER\*

Anorganische Chemie, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen,  
Leobener Straße, D-2800 Bremen 33, Federal Republic of Germany

(Received September 11, 1987; in final form October 26, 1987)

1-Chlorophosphorinane (**1**) was obtained in a modified literature procedure by P—N-bond cleavage of 1-diethylaminophosphorinane using dichlorophenylphosphine. Compound **1** and sodium yielded the diphosphine **3**, which resulted, also from the redox disproportionation of the intermediate 1-fluorophosphorinane, besides 1,1,1-trifluoro- $\lambda^5$ -phosphorinane. Bromine and iodine split the P—P-bond in **3** to furnish 1-bromo (**4**) and 1-iodophosphorinane (**5**), respectively. From **1** and LiOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or LiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, the phosphinites **6** and **7** were formed.

1-Chlorophosphorinan (**1**) wurde nach einer modifizierten Literaturmethode durch P—N-Bindungsspaltung von 1-Diethylaminophosphorinan mit Dichlorphenylphosphin erhalten. Verbindung **1** und Natrium ergaben das Diphosphin **3**, das auch neben 1,1,1-Trifluoro- $\lambda^5$ -phosphorinan in einer Redoxdisproportionierungsreaktion aus dem nicht isolierbaren 1-Fluorphosphorinan entstand. Brom und Jod spalten die P—P-Bindung in **3** unter Bildung von 1-Brom- (**4**) bzw. 1-Jod-phosphorinan (**5**). Aus **1** und LiOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder LiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> waren die Phosphiniten **6** und **7** zugänglich.

## EINFÜHRUNG

Dioxaphosphorinane sind wichtige Bausteine biochemisch relevanter Verbindungen (z. B. cyclo-3',5'-Adenosin-bzw. Guanosinmonophosphat). Die Reaktivität und Struktur von 2-Halogen-1,3,2-dioxaphosphorinanen wurden von uns studiert.<sup>1–4</sup> Ausgangsverbindungen für eine ähnliche Untersuchung sollen die in dieser Arbeit beschriebenen 1-Halogenphosphorinane und ihre Derivate sein.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nach einer modifizierten Literaturvorschrift<sup>5</sup> wurden die Ausbeuten an 1-Chlorophosphorinan (**1**) wesentlich verbessert, indem 1-Diethylaminophosphorinan,<sup>5</sup> Vorstufe für **1**, nicht mit gasförmigem Chlorwasserstoff, sondern mit Dichlorphenylphosphin gespalten wurde [Gl. (1)].

Versuche zur Darstellung von 1-Fluorphosphorinanen schlugen fehl. Selbst nicht oxidierende Fluorierungsagentien wie Cäsiumfluorid in Acetonitril bzw. Z-Fluor-1,2,3,3,3-pentafluorpropenyltrimethylphosphoran<sup>6</sup> ergaben aus **1** nicht das gewünschte Produkt, sondern 1,1,1-Trifluorophosphorinan<sup>7</sup> (**2**) und (1'-Phosphorinanyl)-1-phosphorinan (**3**), die durch rasche Redoxdisproportionierung aus dem intermediär gebildeten 1-Fluorphosphorinan entstehen können [Gl. (2)].

Hinweise für eine ähnliche Reaktion sind für Fluordimethylphosphin

beschrieben.<sup>8</sup> Das neue Diphosphin wurde auch anderem Wege erhalten, nämlich durch Umsetzung von **1** mit Natrium [Gl. (3)].

Aus **3** waren 1-Brom- (**4**) und 1-Jodphosphorinan (**5**) zugänglich durch Einwirkung der entsprechenden Halogene unter Spaltung der Phosphor-Phosphor-Bindung [Gl. (4)].

Halogenaustauschreaktionen mit wasserfreien Lithiumhalogeniden<sup>9,10</sup> bzw. mit Halogentrimethylsilanen<sup>14,11</sup> waren nicht erfolgreich. Während **3** und **4** sauerstoffempfindliche Flüssigkeiten sind, ist **5** ein bei 82°C sich zersetzender Feststoff. Mit Hilfe von 2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)-ethoxy-lithium<sup>12</sup> und 2,2,2-Trifluorethoxy-lithium<sup>12</sup> wurden die Phosphinit **6** und **7** dargestellt [Gl. (5)].

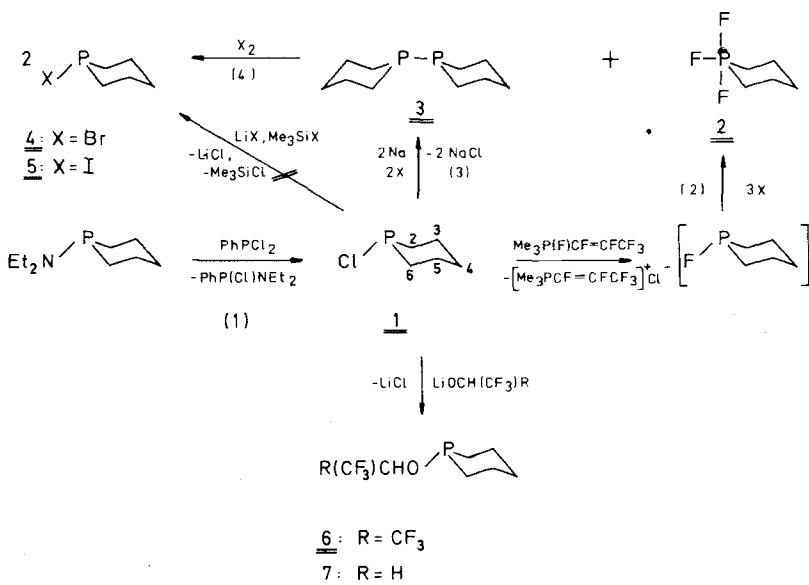
Die 70-eV-Massenspektren von **3**, **5**, **6** und **7** wiesen die Molekülionen  $M^+$  auf. Bei **4** ist  $C_2H_5Br^+$  Ion höchster Masse. Das Diphosphin **3** fragmentiert zu  $M^+-C_2H_4$ ,  $M^+-C_4H_7$ ,  $M^+-C_5H_8$ ,  $C_4H_8P^+$  (100%),  $M^+-C_5H_9P$  und  $C_4H_9P^+$ . Die Bruchstücke  $M^+-HBr$ ,  $C_5H_7P^+$ ,  $Br^+$ ,  $PCH^+$  (100%) bzw.  $I^+$ ,  $M^+-I$  (100%) und  $M^+-C_2H_5I$  sind charakteristisch für die Halogenphosphine. Typische Ionen sind bei **6** und **7**  $M^+-H$  (**7**),  $M^+-CH_3$  (**7**),  $M^+-F$  (**6**, **7**),  $M^+-C_2H_4$  (**6**, **7**),  $M^+-C_3H_6$  (**6**, **7**),  $M^+-C_3H_6$  (**7**),  $M^+-CF_3$  (**6**, **7**),  $H(HO)P(CH_2)_5^+$  (**6**, 100%),  $H(O)P(CH_2)_5^+$  (**6**, **7**),  $OP(CH_2)_5^+$  (**6**, **7**),  $P(CH_2)_5^+$  (**6**, **7**) und  $C_3H_5P^+$  (100%).

Die  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungswerte (Tabelle I) sind typisch für das Tetraalkyl-diphosphin **3** bzw. die Verbindungen **4**–**7**, die an Phosphor einen elektronegativen Substituenten gebunden haben.<sup>13</sup> Der Phosphorkern in **5** ist wegen der geringeren Elektronegativität des Jods stärker abgeschirmt als in 1-Bromphosphorinan **4**. Selbst bei 360 MHz sind nur die Signale der Protonen in 2-, 3-, 5- und 6-Stellungen von denen in 4-Position zu separieren. Aus den  $^{13}C$ -NMR-Daten von **6** und **7** lassen sich Aussagen über die Orientierung der Substituenten an Phosphor treffen, da offensichtlich die Ringinversion eingefroren ist.<sup>14</sup> Als Kriterium wird die beobachtete Abhängigkeit der  $^2J_{PC}$ -Werte von dem Diederwinkel zwischen dem freien Elektronenpaar an Phosphor und dem endocyclischen C3-Kohlenstoffatom verwendet.<sup>15</sup> Da die Kopp-

TABELLE I  
 $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten der Verbindungen **3**–**7** ( $J$  in Hz)

Verbindung	$\delta_H^a$	$\delta_{(4)}^a$	$\delta_P^a$
	$H_{(2,3,5,6)}$	$H_{(4)}$	
<b>3</b>	1.6 <sup>b</sup>	1.2 <sup>b</sup>	-51.0
<b>4</b>	1.8 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>	104.0
<b>5</b>	1.7 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>	35.0
<b>6<sup>c</sup></b>	1.9 <sup>b</sup>	1.3 <sup>b</sup>	154.4
<b>7<sup>d</sup></b>	2.1 <sup>b</sup>	1.2 <sup>b</sup>	136.2

<sup>a</sup> Hochfeld von TMS und 85%  $H_3PO_4$  bzw.  $CCl_3F$  negativ angegeben.  
<sup>b</sup> Multiplett. <sup>c</sup>  $\delta_H[CH(CF_3)_2] = 4.7$  ( $^3J_{PH} = 6.0$ ,  $^3J_{FH} = 6.0$ );  $\delta_F = -76.7$ , ( $^4J_{PF} = 6.0$ ),  $\delta_C = 123.8$  ( $CF_3$ ,  $^1J_{CF} = 284.0$ ,  $^3J_{PC} = 7.0$ ), 77.1 ( $OCH(CF_3)_2$ ,  $^2J_{CF} = 32.0$ ,  $^2J_{PC} = 9.8$ ), 30.2 ( $C_{2,6}$ ,  $^1J_{PC} = 30.2$ ), 21.0 ( $C_{3,5}$ ,  $^2J_{PC} = 1.7$ ), 27.5 ( $C_4$ , -). <sup>d</sup>  $\delta_H(CH_2CF_3) = 5.2$  ( $^3J_{PH} = 5.9$ ,  $^3J_{FH} = 7.3$ ),  $\delta_F = -77.2$  ( $^4J_{PF} = 5.9$ ),  $\delta_C = 125.2$  ( $CF_3$ ,  $^1J_{CF} = 278.0$ ,  $^3J_{PC} = 7.3$ ), 65.8 ( $^2J_{CF} = 32.0$ ,  $^2J_{PC} = 9.8$ ), 30.0 ( $C_{2,6}$ ,  $^1J_{PC} = 18.3$ ), 21.1 ( $C_{3,5}$ , 1.7), 27.9 ( $C_4$ , -).



lungskonstante für **6** und **7** 1.7 Hz beträgt, kann auf eine axiale Anordnung der Alkoxygruppen geschlossen werden. Die  $\delta_{\text{C}}$ -,  $^3J_{\text{PC}}$ - und  $^1J_{\text{PC}}$ -Werte der Ringkohlenstoffkerne stimmen mit denen für 1-Alkyl- und 1-Phenylphosphorinane überein.<sup>15</sup>

## EXPERIMENTELLES

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Massenspektren wurden an einem Varian-MAT-CH7-Spektrometer erhalten, NMR-Spektren an einem Bruker WH 360 Gerät bei 360.08 MHz ( $^1\text{H}$ , Standard TMS), 338.68 MHz ( $^{19}\text{F}$ , Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$ ); 145.72 MHz ( $^{31}\text{P}$ , Standard 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und 90.54 ( $^{13}\text{C}$ , Standard TMS). Die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ,<sup>16</sup>  $\text{Me}_3\text{SiI}$ ,<sup>17</sup>  $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$ ,<sup>12</sup>  $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ ,<sup>12</sup>  $\text{Et}_2\text{NPCI}_2$ ,<sup>18</sup>  $\text{Z}-\text{Me}_3\text{P}(\text{F})\text{CF}=\text{CFCF}_3$ <sup>6</sup> wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

**1-Chlorophosphorinan<sup>5</sup> (1).** Zu 24.00 g (1.0 Mol) Magnesium-Spänen, die über Nacht in einem Trockenschrank bei 50°C im verschlossenen 500-ml-Dreihalskolben mit einer Spatelspitze elementarem Jods vermeint waren, wurden 300 ml Diethylether gegeben und aus einem Tropftrichter 99.00 g (0.43 Mol) 1,5-Dibrompentan ohne Lösungsmittel unter gleichzeitigem Erhitzen mit einem Handföhn zugetropft. Nach Beginn der Reaktion wurden 200 ml Diethylether so zugetropft, daß die Reaktion nicht abklang. Innerhalb von 2 h wurden unter gelindem Sieden 131.23 g (0.57 Mol) 1,5-Dibrompentan zugetropft und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde von nicht umgesetzten Magnesiumspänen befreit und das Reaktionsgefäß mit dem so erhaltenen Zweiphasengemisch mit Eis gekühlt. Dazu tropfte man langsam 42.0 g (0.24 Mol) Diethylaminodichlorphosphan<sup>19</sup> in 50 ml Ether. Nach Entfernen der Kühlung rührte man noch weitere 4 h bei Raumtemperatur. Die obere Phase wurde mittels eines Umfüllstückes von den entstandenen Magnesiumhalogeniden getrennt, eingeengt und in Pentan aufgenommen. Der Rückstand wurde mit 3 × 100 ml Pentan gewaschen und die Pentanphasen vereinigt, auf die Hälfte eingeengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt zur weiteren Abtrennung der Magnesiumhalogenide. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde fraktionierend destilliert und 25.2 g (60% d. Th.) 1-Diethylamino-phosphorinan bei 44°C/3 Torr (Bad-Temp. 80°C) erhalten.

68.5 g (0.40 Mol) dieser Verbindung wurden in einem 300-ml-Glasgefäß mit Teflonspindelhahnverschluß mit 71.2 g (0.40 Mol) Dichlorphenylphosphan zusammengebracht, 3 Tage bei -30°C belassen und die Produkte fraktionierend destilliert. Bei 68°C/14 Torr wurden 52.5 g (98%) **1** und bei 140–143°C/14 Torr 81.9 g (95%) Chlor-phenyl-diethylaminophosphan<sup>19,20</sup> erhalten.

*Versuche zur Fluorierung von 1.* Z-Fluor-1,2,3,3,3-pentafluorpropenyltrimethylphosphoran,<sup>6</sup> 1.1 g (0.005 Mol), und 0.7 g (0.005 Mol) **1** wurden in einem Glasgefäß mit Teflonspindelhahnverschluß bei -196°C zusammengebracht und innerhalb von 10 min auf Raumtemperatur erwärmt. Aus dem Reaktionsgemisch fiel ein farbloser Feststoff aus, nämlich 1.21 g (0.005 Mol)  $[\text{Me}_2\text{PCF}=\text{CF}\text{CF}_3]^+\text{Cl}^-$ ; die verbleibende Flüssigkeit enthielt **2**<sup>3</sup> ( $\delta_{\text{P}} = 3.1$ ,  $^1J_{\text{PF}} = 957$ ,  $^1J_{\text{PF}} = 790$  Hz) und (1-*Phosphorinanyl*-1-*phosphorinan* **3** ( $\delta_{\text{P}} = -50.1$ ) im Verhältnis 1:1 (<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum). Cäsiumfluorid, 1.54 g (0.01 Mol), und 0.7 g (0.005 Mol) **1** in 10 ml Acetonitril wurden für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. In der Reaktionslösung waren **2** und **3** im Verhältnis 1:1 vorhanden.

(1'-*Phosphorinanyl*-1-*phosphorinan* (**3**). Zu 11.6 g (0.05 Mol) **1** in 50 ml Dioxan wurden portionsweise 20 g (0.087 Mol) Natrium gegeben und unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Der ausfallende Niederschlag war intensiv blauviolett gefärbt. Nachdem das Natrium vollständig reagiert hatte, wurde der Niederschlag abfiltriert, mit zweimal 10 ml Dioxan gewaschen und fraktionierend destilliert. Bei 41°C/0.01 Torr wurden 6.2 g (72%) **3** erhalten, eine sehr viskose, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

MS: (Quellentemp. 30°C): m/e (%): 202 ( $\text{M}^+$ , 30), 174 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 4), 147 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ , 7), 134 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$ , 10), 118 ( $\text{P}_2(\text{CH}_2)_4^+$ , 100), 102 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ , 20), 90 ( $\text{P}_2(\text{CH}_2)_2^+$ , 57), 88 ( $\text{HP}(\text{CH}_2)_4^+$ , 48), 78 ( $\text{H}_2\text{P}_2(\text{CH}_2)_2^+$ , 57) und andere Fragmente.

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{P}_2$  Ber. C 59.40 H 9.96 P 30.63  
(202.22) Gef. C 59.31 H 9.94 P 30.71

1-*Bromphosphorinan* (**4**). Verbindung **3**, 2.3 g (0.011 Mol), und 1.8 g (0.011 Mol) Brom in 10 ml Benzol wurden bei 5°C vereinigt und innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die fraktionierende Destillation ergab bei 52°C/0.01 Torr 3.2 g (77%) **4**.

MS (Quellentemp. 120°C): m/e (%): 182/180 ( $\text{M}^+$ , -), 110/108 ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}^+$ , 2), 100 ( $\text{M}^+ - \text{HBr}$ , 21), 98 ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{P}^+$ , 32), 81/79 ( $\text{Br}^+$ , 4), 44 ( $\text{PCH}^+$ , 100), 42 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 58), 40 ( $\text{C}_3\text{H}_4^+$ , 25) und andere Fragmente.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BrP}$  Ber. C 33.18 H 5.57 P 17.11  
(181.02) Gef. C 34.69 H 5.72 P 16.92

1-*Iodphosphorinan* (**5**). Verbindung **3**, 1.0 g (0.005 Mol), und 1.2 g (0.005 Mol) Iod in 10 ml Benzol wurden bis 5°C vereinigt und innerhalb 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Kristallisation ergab 1.8 g (85%) **5** (Fp. 82°C (Zers.)).

MS (Quellentemp. 30°C): m/e (%): 288 ( $\text{M}^+$ , 28), 128 ( $\text{HI}^+$ , 38), 127 ( $\text{I}^+$ , 18), 101 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ , 100), 73 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 20), 61 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ , 5) und andere Fragmente.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{IP}$  Ber. C 26.34 H 4.42 P 13.58 I 55.66  
(228.01) Gef. C 26.40 H 4.45 P 13.72 I 55.46

1-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]phosphorinan (**6**). 2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy-lithium,<sup>12</sup> 4.0 g (0.023 Mol), und 2.9 g (0.021 Mol) **1** wurden 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen und anschließend vom dem entstandenen Lithiumchlorid abdestilliert. Es wurden 5.3 (93%) **6** bei 38°C/36 Torr erhalten.

MS (Quellentemp. 20°C): m/e (%): 268 ( $\text{M}^+$ , 50), 249 ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 3), 240 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 10), 226 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ , 5), 199 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 2), 187 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_3$ , 2), 132 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{F}_4$ , 16), 119 ( $\text{H}(\text{HO})\text{P}(\text{CH}_2)_5^+$ , 100), 118 ( $\text{HOP}(\text{CH}_2)_5^+$ , 28), 117 ( $\text{OP}(\text{CH}_2)_5^+$ , 84), 102 ( $\text{HP}(\text{CH}_2)_5^+$ , 46), 101 ( $\text{PC}_5\text{H}_{10}$ , 51), 100 ( $\text{PC}_5\text{H}_9^+$ , 11), 99 ( $\text{CH}_2\text{F}_2\text{OP}^+$ , 72), 89 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{FP}^+$ , 28), 77 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{P}^+$ , 23), 72 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{P}^+$ , 31), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 24) und andere Fragmente.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{OP}$  Ber. C 35.84 H 4.14 F 42.51  
(268.14) Gef. C 35.61 H 3.98 F 42.40

1-(2,2,2-Trifluorethoxy)-phosphorinan (**7**). 2,2,2-Trifluorethoxy-lithium,<sup>12</sup> 2.5 g (0.024 Mol), und 2.9 g (0.021 Mol) **1** wurden 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen und anschließend von dem entstandenen Lithiumchlorid abdestilliert. Es wurden 3.5 g (82%) **7** bei 35°C/21 Torr erhalten.

MS (Quellentemp. 20°C): m/e (%): 200 ( $\text{M}^+$ , 97), 199 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ , 30), 185 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 26), 181 ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 3), 172 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 33), 162 ( $\text{M}^+ - 2\text{F}$ , 43), 158 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ , 8), 147 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ , 32), 146 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ , 30), 131 ( $\text{CF}_3^+$ , 5), 118 ( $\text{HOP}(\text{CH}_2)_5^+$ , 47), 117 ( $\text{OP}(\text{CH}_2)_5^+$ , 78), 102 ( $\text{HP}(\text{CH}_2)_5^+$ , 45), 101 ( $\text{P}(\text{CH}_2)_5^+$ , 22), 100 ( $\text{P}_5\text{H}_4\text{P}^+$ , 8), 99 ( $\text{CH}_2\text{F}_2\text{OP}^+$ , 85), 90 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{FP}^+$ , 55), 89 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{FP}^+$ , 30), 77 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{FP}^+$ , 48), 72 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{P}^+$ , 100), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 21) und weitere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_3\text{OP}$  Ber. C 42.00 H 6.04 F 28.48  
(200.14) Gef. C 41.31 H 5.97 F 28.20

## DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt. H. H. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium.

## LITERATUR

1. R. Bohlen, H. Hacklin, J. Heine, W. Offermann und G.-V. Röschenharter, *Phosphorus & Sulfur*, **27**, 321 (1986).
2. H. Hacklin, W. Offermann und G.-V. Röschenharter, *Phosphorus & Sulfur*, **25**, 79 (1985).
3. D. Schomburg, H. Hacklin und G.-V. Röschenharter, *Acta Cryst.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
4. H. Hacklin und G.-V. Röschenharter, *Chemiker-Ztg.* **111**, 143 (1987).
5. H. Schmidbauer und A. Mörtl, *Z. Chem.* **23**, 249 (1983).
6. U. von Allwörden und G.-V. Röschenharter, *Chemiker-Ztg.* **109**, 81 (1985).
7. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 421 (1964).
8. F. Seel und K. Rudolph, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 233 (1968).
9. N. G. Feshchenko und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 1399 (1961).
10. H. J. Vetter, *Z. Naturforsch.* **19b**, 72 (1974).
11. V. D. Romanenko, V. I. Tovstenko und L. N. Markovski, *Synthesis*, **1980**, 823.
12. R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. Gilbert und D. K. Huggins, *Inorg. Chem.* **9**, 2590 (1970).
13. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5**, 227 (1967).
14. S. I. Featherman, S. O. Lee und L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **39**, 2899 (1974).
15. S. I. Featherman und L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1955.
16. W. F. William, R. N. Meals und R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1161 (1946).
17. M. E. Jung und M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **42**, 3761 (1977).
18. K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2681 (1959).
19. G. Ewart, D. S. Payne, A. L. Porte und A. P. Lane, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3984.
20. R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5630.