

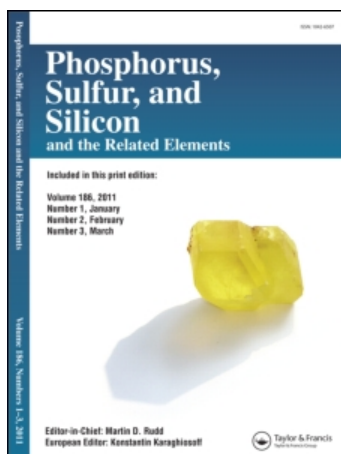
This article was downloaded by:

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>

Reaktionen an Trifluormethyl-Dimethylphosphin: Molekülstruktur Von [3,3,3-Trifluor-2-Hydroxy-2-(Trifluormethyl)]Propylmethyl-Trifluormethyl-Phosphinoxid

Alexander A. Kolomeitsev^a; Yuriy L. Yagupolskij^a; Andreas Gentzsch^b; Enno Lork^b; Gerd-volker Röschenhaler^b

^a Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften, Kiew 94, Ukraine ^b Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, Bremen, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Kolomeitsev, Alexander A. , Yagupolskij, Yuriy L. , Gentzsch, Andreas , Lork, Enno and Röschenhaler, Gerd-volker(1994) 'Reaktionen an Trifluormethyl-Dimethylphosphin: Molekülstruktur Von [3,3,3-Trifluor-2-Hydroxy-2-(Trifluormethyl)]Propylmethyl-Trifluormethyl-Phosphinoxid', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 92: 1, 179 — 187

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408021470

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021470>

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.

REAKTIONEN AN TRIFLUORMETHYL- DIMETHYLPHOSPHIN: MOLEKULSTRUKTUR VON [3,3,3-TRIFLUOR-2-HYDROXY-2- (TRIFLUORMETHYL)]PROPYLMETHYL- TRIFLUORMETHYL-PHOSPHINOXID

ALEXANDER A. KOLOMEITSEV,[†] YURIJ L. YAGUPOLSKIJ,[†]
ANDREAS GENTZSCH,[‡] ENNO LORK[‡] und
GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER^{*‡}

[†]Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften,
Murmanskaya 5, 252660 Kiew 94, Ukraine; [‡]Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie der Universität Bremen, Leobener Straße, D-28359 Bremen
(Bundesrepublik Deutschland)

Prof. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received June 21, 1994)

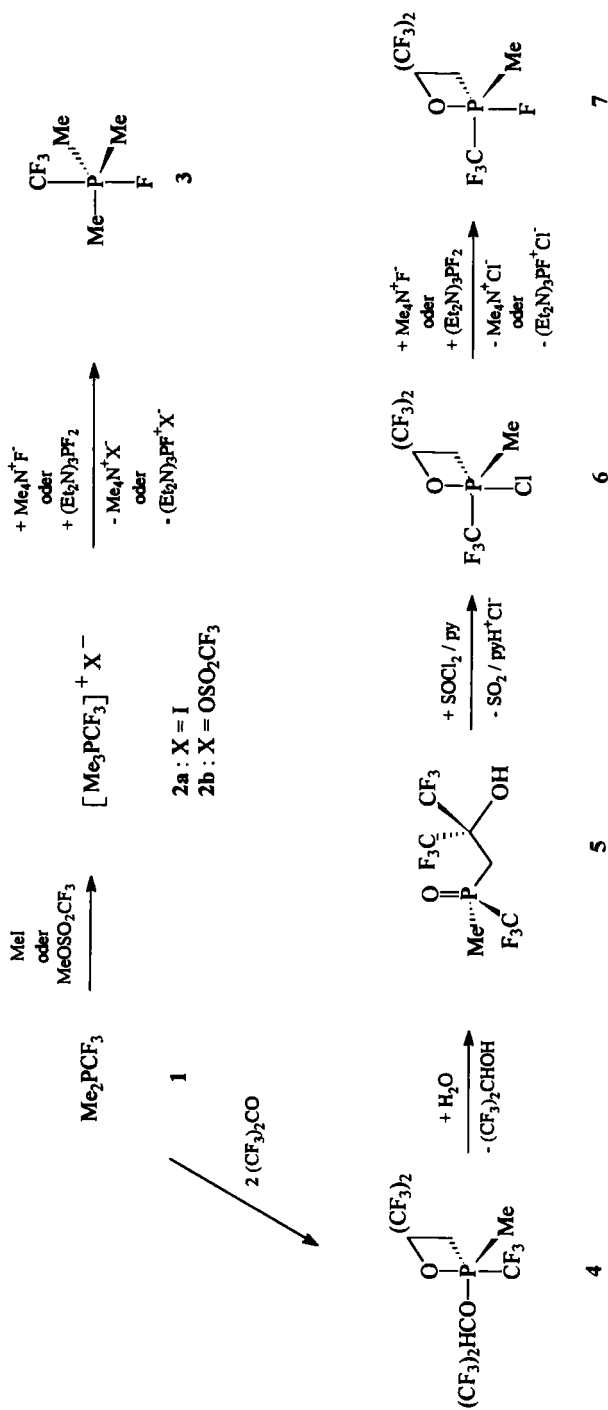
Trifluormethyldimethylphosphine (1) added methyl iodide to give the respective phosphonium iodide 2 which was easily fluorinated using tetramethylammonium fluoride or difluorotris(diethylamino)-phosphorane yielding fluorotrifluoromethyltrimethylphosphorane (3). Hexafluoroacetone and trifluorodimethylphosphine reacted in a 2:1 ratio furnishing 2-methyl-2-[1,1,1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)]ethoxy-2-(trifluoromethyl)-4,4-bis(trifluoromethyl)-1,2λ⁵σ⁵-oxaphosphetane (4) which underwent hydrolysis forming [3,3,3-trifluoro-2-hydroxy-2-(trifluoromethyl)]propylmethyltrifluoromethylphosphine oxide (5). Upon treating compound 5 with SOCl₂/pyridine again an oxaphosphetane, phosphorane 6 was obtained, which could be fluorinated to give the fluorophosphorane 7. The solid state molecular structure of the phosphine oxide 5 showed a distorted tetrahedral geometry at phosphorus and a rather long intermolecular hydrogen bridge —O—H···O = P(O···O = 266.3 pm).

Key words: Trifluorodimethylphosphine, fluorotrifluoromethyltrimethylphosphorane, [3,3,3-trifluoro-2-hydroxy-2-(trifluoromethyl)]propylmethyltrifluoromethylphosphine oxide, molecular structure, fluorination.

EINLEITUNG

Fluor bzw. Trifluormethylgruppen beeinflussen Struktur und Reaktivität von Molekülen in besonderer Weise.¹ Wir waren an dem Verhalten von Dimethyltrifluormethylphosphin,³ das auch aus Chlordimethylphosphin und dem RUPPERT-Reagenz⁴ (CF₃Br/P(NEt₂)₃) gewonnen werden könnte, gegenüber Methyljodid und Methyltrifluormethansulfonat bzw. Hexafluoraceton interessiert, um einen Vergleich zur Reaktionsweise von Trimethylphosphin zu erhalten, welches z.B. mit Hexafluoraceton ein 1,3,2λ⁵σ⁵-Dioxaphospholan² ergibt, das sich oberhalb 80°C in ein 1,2λ⁵σ⁵-Oxaphosphetan² umlagert. Fluorierungen sollten mit Tetramethylammoniumfluorid⁵ bzw. Difluorotris(diethylamino)phosphoran⁵ vorgenommen werden.

*Correspondence to Prof. G.-V. Röschenthaler.



SCHEMA I

DISKUSSION

Dimethyltrifluormethylphosphin (**1**) reagierte mit Methyljodid und Methyltrifluormethansulfonat unter Bildung des festen, farblosen Trifluormethyltrimethylphosphoniumiodids³ (**2a**) bzw. -methansulfonats (**2b**), welches mit wasser- und HF-freiem Tetramethylammoniumfluorid⁵ in Methylenchlorid bei 25°C oder mit Difluortris(diethylamino)phosphoran ohne Lösungsmittel zu Trifluormethyltrimethylfluorophosphoran (**3**) fluoriert werden konnte. Phosphoran **3**, ein flüchtiger Feststoff (Schmp. 19–20°C), war über Tage beständig, im Gegensatz zu Tetramethylfluorophosphoran.⁶ Mit Hexafluoracetone reagierte **1** direkt zu dem Oxaphosphetan **4**, einer Flüssigkeit, die rasch unter Ringöffnung und Abspaltung von Hexafluoropropanol in das Phosphinoxid **5** (Schmp. 131°C) überging. Aus diesem ließ sich mit Hilfe eines Gemisches von SOCl₂/Pyridin (1:1) wieder der Oxaphosphetanring⁷ schließen, wobei das sehr hydrolyseempfindliche Chlorphosphoran **6** (Schmp. 84°C) gebildet wurde. Die Fluorierung mit Me₄N⁺F[−] oder (Et₂N)₃PF₂ verlief glatt zu dem Fluorophosphoran **7** (Schema I).

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** (Abbildung 1) zeigt, daß die Geometrie am Phosphor verzerrt tetraedisch ist. Wie nach dem VSEPR-Modell erwartet wird, sind die Winkel O(1)—P(1)—C(2) und O(1)—P(1)—C(3) (116.8 und 115.2°) größer als der ideale Tetraederwinkel. Für O(1)—P(1)—C(1) und C(1)—P(1)—C(2) wurden 107.6 bzw. 103.1° gefunden (Tabelle I). Die P—C-Bindungen sind länger, wenn elektronegative Atome oder Gruppen an den fraglichen Kohlenstoff gebunden sind, P—C(2)(CH₃) 177.6, P—C(3)[CH₂C(CF₃)₂OH] 180.8 und P—C(1)(CF₃) 185.9 pm. Eine relativ lange intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung (Abbildung 2 und) wurde zu O(2)···O(1a) = 266.3 pm gefunden mit einem Winkel O(1a)—H(1)—O(2) von 157.6°.

Die vorgeschlagenen Strukturen der Verbindungen **3–7** werden durch die NMR-spektroskopischen Daten bestätigt (siehe Tabelle II). Die ³¹P-Verschiebungswerte der Phosphorane **3**, **4**, **6** und **7** liegen im Erwartungsbereich. Der kleine Kop-

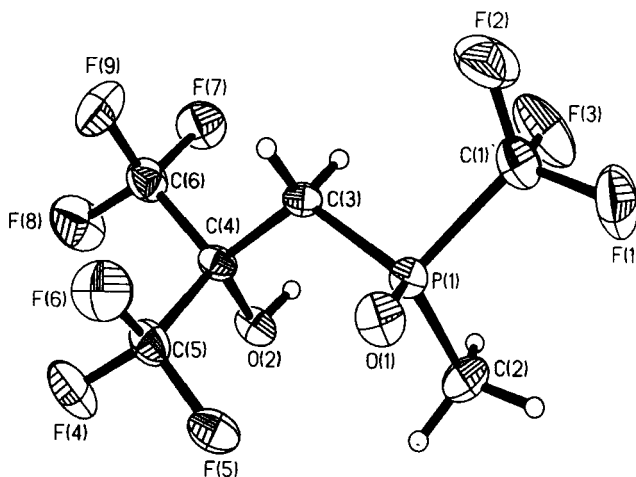


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **5**.

TABELLE I
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 5

P(1)-O(1)	148.6(2)	P(1)-C(1)	185.9(3)
P(1)-C(2)	177.6(3)	P(1)-C(3)	180.8(3)
C(1)-F(1)	133.3(4)	C(1)-F(2)	133.0(4)
C(1)-F(3)	132.2(4)	C(3)-C(4)	153.9(4)
C(4)-O(2)	139.5(3)	C(4)-C(5)	154.0(4)
C(4)-C(6)	155.3(4)	C(5)-F(4)	134.4(4)
C(5)-F(5)	133.8(4)	C(5)-F(6)	132.2(4)
C(6)-F(7)	134.0(4)	C(6)-F(8)	131.9(4)
C(6)-F(9)	133.4(4)		
O(1)-P(1)-C(1)	107.6(1)	O(1)-P(1)-C(2)	116.8(1)
C(1)-P(1)-C(2)	103.1(1)	O(1)-P(1)-C(3)	115.2(1)
C(1)-P(1)-C(3)	100.0(1)	C(2)-P(1)-C(3)	111.7(1)
P(1)-C(1)-F(1)	110.2(2)	P(1)-C(1)-F(2)	111.1(2)
F(1)-C(1)-F(2)	105.8(3)	P(1)-C(1)-F(3)	113.8(2)
F(1)-C(1)-F(3)	108.5(3)	F(2)-C(1)-F(3)	107.2(3)
P(1)-C(3)-C(4)	119.2(2)	C(3)-C(4)-O(2)	114.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)	112.0(2)	O(2)-C(4)-C(5)	105.0(2)
C(3)-C(4)-C(6)	107.2(2)	O(2)-C(4)-C(6)	108.6(2)
C(5)-C(4)-C(6)	110.0(2)	C(4)-C(5)-F(4)	112.7(2)
C(4)-C(5)-F(5)	109.8(2)	F(4)-C(5)-F(5)	106.5(2)
C(4)-C(5)-F(6)	112.0(3)	F(4)-C(5)-F(6)	108.4(3)
F(5)-C(5)-F(6)	107.1(2)	C(4)-C(6)-F(7)	109.9(2)
C(4)-C(6)-F(8)	112.5(3)	F(7)-C(6)-F(8)	107.2(3)
C(4)-C(6)-F(9)	112.3(2)	F(7)-C(6)-F(9)	106.9(3)
F(8)-C(6)-F(9)	107.7(2)		

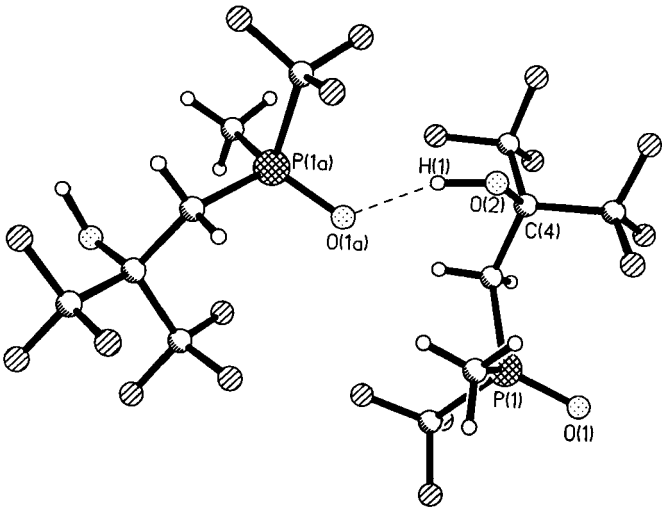


ABBILDUNG 2 Zwei Moleküle von 5 mit Wasserstoff-Brücke.

TABELLE II
¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen 3–7 (J in Hz angegeben)

Verbindung	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ CH ₃ (² J _{PH})	CH ₂ ^b	P- CF_3 (² J _{PF})	$\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$ C(CF ₃) ₂	P-F	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$
3 ^c	1.42 (15.8)	–	-81.6 (5.4)		+16.9 (606.6) ^d	-74.4
4 ^e	1.95 (13.2)	3.85-4.20	-81.3 (69.4)	-79.0-82.0		-32.3
5 ^f	1.95 (14.3)	2.40-2.80	-80.2 (89.4)	-82.3 ^g		+44.3
6	2.50 (23.2)	4.30-4.80	-73.8 ^h	-82.0, -81.3		-37.8
7	1.15 (30.7)	0.85-1.50	-76.3 ⁱ , j (138.1)	-82.3, -83.1	-55.2 (781.6)	-18.5

^aHochfeld von TMS, CCl₃F und 85%iger H₃PO₄ negativ angegeben. ^bABX-System, nicht aufgelöst. ^cZwischen +30 und -70°C vermessen in CH₂Cl₂/C₆D₆ (10:1); ¹J_{FH} = 9.0, ¹J_{FH} = 0.7, ²J_{PF} = 23.2, ³J_{PF} = 5.1 [OCH(CF₃)₂]; ¹⁹F: δ = -78.0, -80.6 (OCH(CF₃)₂), A₃B₃-System). ¹H: δ = 10(OH).

^dBreites Signal. ¹J_{F...F} = 4.3 (CF₃...F₃C), ¹J_{PF} = 11.7, ¹J_{F...F} = 4.7 (CF₃...F₃C).

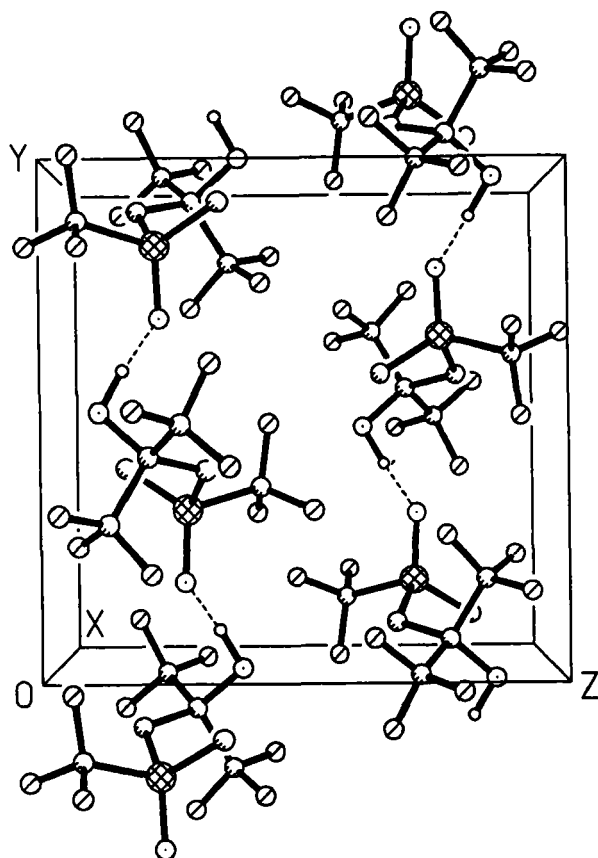


ABBILDUNG 3 Elementarzelle von 5.

plungswert ${}^2J_{\text{PF}} = 5.4$ Hz in 3 bestätigt die Anordnung der CF_3 -Gruppe in axialer Position (siehe ${}^2J_{\text{PF}} = 6.0$ Hz von $\text{Me}_3\text{P}(\text{CF}_3)_2$, Lit. 8). Überraschend weit zu tiefem Feld verschoben ist das Signal der P—F-Gruppierung ($\delta_{\text{F}} = +18.5$, ${}^1J_{\text{PF}} = 606.6$ Hz). Einen ähnlichen Wert beobachtet man auch für Trimethylfluorpentafluorpropenylphosphoran,⁹ $\text{Me}_3\text{PF}(\text{CF}=\text{CF}\text{CF}_3)$, ($\delta_{\text{F}} = +20$, (PF, ${}^1J_{\text{PF}} = 540.0$ Hz)). Die ${}^2J_{\text{PF}}$ -Werte von 69.4 (4), 140.5 (6) und 138.1 Hz (7) zeigen, daß offenbar im Grundzustand die CF_3 -Gruppen in 4 wohl axial an Phosphor in einer trigonalen Bipyramide, in 6 und 7 wahrscheinlich äquatorial gebunden sind.¹⁰

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

MS: Spektrometer CH-7A der Fa. Varian MAT bei 70 eV. IR-Spektren: Spektrometer FT-IR/FTS 7-80 der Fa. Bio-Rad; Messungen an kapillaren Filmen zwischen NaCl-Platten bzw. an KBr-Preßlingen. NMR: Spektrometer AC 80 der Fa. Bruker bei 80.13 MHz (${}^1\text{H}$, Standard TMS), 75.39 MHz (${}^{19}\text{F}$, Standard CCl_3F), 32.44 MHz (${}^{31}\text{P}$, Standard 85%ige H_3PO_4).

Verbindungen 1, 2a, $\text{Me}_4\text{N}^+\text{F}^-$ sowie $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PF}_2$ wurden nach Literaturverfahren dargestellt.^{3,5}

Dimethyltrifluormethylphosphin (1). Zu einer Lösung von Chlordimethylphosphin¹¹ (4.1 g, 42.5 mmol) und 12.0 g (80.5 mmol) Bromtrifluormethan in 18 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden bei –50°C 10.5 g (42.5 mmol) Hexaethylphosphorigsäuretriamid innerhalb 20 min. getropft, für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen und fraktionierend destilliert. Es wurden 4.8 g (86%) Verbindung **1**³ erhalten.

NMR: ¹H: δ = 1.12 (²J_{PH} = 3.5 Hz); ¹⁹F: δ = –71.0 (²J_{PF} = 64.5 Hz); ³¹P: δ = –27.5

Trifluormethyltrimethylphosphonium-trifluormethansulfonat (2b). Zu einer Lösung von 4.9 g (30 mmol) Methyltrifluormethansulfonat in 15 ml CH₂Cl₂ wurden 3.9 g (3 mmol) **1** gegeben, für 12 h bei 20°C gerührt und mit 15 ml Pentan verdünnt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an **2b** 7.4 g (84%) (Schmp. 199–200°C, Zers.)

NMR (CDCl₃): ¹H: δ = 2.31 (²J_{PH} = 15.4 Hz); ¹⁹F: δ = –67.2 (²J_{PF} = 93.3 Hz), –78.2 Hz; ³¹P: δ = +42.7.

C₅H₉F₆O₃PS (263.18) Ber. C 20.42 H 3.08 F 38.80 P 10.57

Gef. C 21.13 H 3.08 F 38.90 P 10.17

Fluor-trifluormethyl-trimethylphosphoran (3). Zu 1.60 g (5.9 mmol) **2a** in 15 ml CH₂Cl₂ wurden bei Raumtemperatur 0.82 g (8.8 mmol) Me₄N⁺F[–] gegeben und 15 min. gerührt. Die fraktionierende Kondensation der flüchtigen Bestandteile ergab 0.82 g (85%) **3** (Schmp. 19–21°C). Ein Gemisch von 1.97 g (6.7 mmol) **2b** und 1.91 g (6.7 mmol) (Et₃N)₃PF₂ wurde bei 25°C 12 h gerührt und das Phosphoran **3** (1.03 g, 93.6%) im Vakuum abkondensiert von 2.30 g (99.1%) [(Et₃N)₃PF]⁺ –OSO₂CF₃; NMR: ¹H: δ = 1.20 (CH₃, t, 18H, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 3.20 (CH₂, dq, 12H, 12.8 Hz); ¹⁹F: δ = –78.1 (CF₃), –83.05 (PF, d, ²J_{PF} = 967 Hz); ³¹P: δ = 40.9.

MS (Gaseinlaß): m/z (%) = 164 (M⁺, –), 149 (M⁺–Me, 5), 145 (M⁺–F, 45), 130 (M⁺–F–Me, 10), 99 (M⁺–Me–CF₃, 21), 76 (Me₃P⁺, 100), 95 (M⁺–CF₃, 52), 69 (CF₃⁺, 33) und andere Fragmente.

C₄H₉F₄P (164.08) Ber. C 29.28 H 5.53 F 46.31 P 18.88

Gef. C 30.12 H 5.30 F 46.50 P 18.80

2-Methyl-2,4,4-tris(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)]ethoxy-1,2λ⁵σ⁵-oxaphosphetan (4). Zu 1.50 g (12 mmol) **1** wurden in Vakuum 4.00 g (24 mmol) Hexafluoracetone kondensiert und nach dem Auftauen auf Raumtemperatur für 24 h gerührt. Die fraktionierende Destillation ergab 2.20 g (41%) **4** bei 56°C/15 mm.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 2998 schw, 2975 schw (ν_{CH}); 1417 schw (δ_{CH}), 1381 st; 1319 st; 1297 st; 1266 st; 1191 st, 1134 st, 1112 st (ν_{CF}); 958 st; 931 st; 904 st; 876 st; 796 m; 754 m; 734 m; (ν_{P-C} , ν_{P-O-C}); 690 st; 668 st. MS (Quellentemp. 140°C): m/z (%) = 462 (M⁺, 1), 443 (M⁺–F, 28), 393 (M⁺–CF₃, 100), 343 (M⁺–CF₃–CF₂, 14), 295 (M⁺–OCH(CF₃)₂, 29), 245 (M⁺–CF₂–OCH(CF₃)₂, 22), 209 (POCC(CF₃)₂, 47), 145 (F₃C(H₃C)P(O)CH₂⁺, 28), 130 ((CH₃)₂PCF₃⁺, 22), 103 (C₂F₃P⁺, 57), 81 (C₂F₃⁺, 38), 69 (CF₃⁺, 35) und andere Fragmente.

C₆H₆F₁₅O₂P (462.00) Ber. C 23.39 H 1.31 F 61.67 P 6.70

Gef. C 23.47 H 1.37 F 61.30 P 6.72

[3,3,3-Trifluor-2-hydroxy-2-(trifluormethyl)]propyl-methyl-trifluormethylphosphinoxid (5): In 5 ml CHCl₃ wurden 9.70 g (21 mmol) **4** gelöst und für 3 d unter Rühren der Luft ausgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben 6.02 (92%) **5** (Schmp. 131°C) zurück.

Röntgenstrukturanalyse von 5 (siehe Tabelle III). C₆H₆F₉O₂P kristallisiert aus Chloroform orthorhombisch, P2₁2₁2₁ mit a = 912.6 (4), b = 1065.1 (4), c = 1082.7 (4) pm, Z = 4, D_c = 1.970 Mg/m³. Größe des vermessenen Einkristalls 0.7 × 0.6 × 0.5 mm. Siemens P4 Diffraktometer mit MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), 153 K, 5.0 < 2θ < 55.0°, 2θ - ω Scan mit 4.99 bis 29.30°/min in ω . Von 2759 Reflexen waren 2226 unabhängig, davon wurden 1958 ($F > 4.0\sigma(F)$) als beobachtet eingestuft. Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Siemens SHELXTL PIUS (VMS) gelöst und zu R = 0.0378, R_w = 0.0451 Index verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Gewichte waren durch die Gleichung $W^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$ gegeben. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.47 e Å^{–3}.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 3094 schw, 2932 sschw (ν_{CH}); 1410 schw (δ_{CH}), 1312 schw; 1258 st; 1223 st, 1194 st (ν_{CH}), 1102 m (ν_{CF} , $\nu_{P=O}$); 1038 st; 963 m; 934 schw; 833 st (ν_{PC}); 688 st. MS (Quellentemp. 40°C): m/z (%) = 312 (M⁺, –), 293 (M⁺–F, 3), 243 (M⁺–CF₃, 100), 193 (M⁺–CF₃–CF₂, 38), 145

TABELLE III
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungs-
parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5386(1)	1695(1)	7223(1)	20(1)
O(1)	5310(2)	3086(2)	7293(2)	28(1)
C(1)	6512(4)	1283(3)	5850(3)	30(1)
F(1)	7829(2)	1816(2)	5933(2)	53(1)
F(2)	5915(3)	1732(2)	4820(2)	52(1)
F(3)	6689(3)	62(2)	5693(2)	57(1)
C(2)	6303(3)	913(3)	8448(3)	32(1)
C(3)	3687(3)	922(2)	6822(3)	21(1)
C(4)	2549(3)	663(2)	7839(3)	21(1)
O(2)	3036(2)	- 153(2)	8759(2)	27(1)
C(5)	2106(3)	1870(3)	8527(3)	29(1)
F(4)	1024(2)	1678(2)	9349(2)	47(1)
F(5)	3250(2)	2311(2)	9165(2)	33(1)
F(6)	1691(3)	2767(2)	7759(2)	50(1)
C(6)	1188(3)	72(3)	7203(3)	33(1)
F(7)	1559(2)	-1018(2)	6669(2)	42(1)
F(8)	121(2)	170(2)	7990(2)	55(1)
F(9)	644(2)	806(2)	6316(2)	47(1)

*äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der
Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

($\text{F}_3\text{C}(\text{H}_3\text{C})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$, 20), 123 ($\text{H}_3\text{P}(\text{O})(\text{F})\text{CH}_2\text{CO}^+$, 73), 101 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{H}^+$, 34), 95 ($\text{FP}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$, 25), 81 (C_2F_3^+ , 71), 79 ($\text{H}_3\text{CP}(\text{F})\text{CH}_2^+$, 40), 69 (CF_3^+ , 48), 65 (H_3CPF^+ , 40) und andere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2\text{P}$ (312.07) Ber. C 23.09 H 1.94 F 54.79 P 9.93

Gef. C 23.27 H 1.94 F 54.40 P 9.89

2-Chlor-2-methyl-2,4,4-tris(trifluormethyl)-1,2 $\lambda^5\sigma^5$ -oxaphosphetan (6). Zu 0.38 g (3.2 mmol) SOCl_2 und 0.32 g (4 mmol) Pyridin in 10 ml Acetonitril wurde bei 0°C 1.00 g (0.32 mmol) 5 in 10 ml Acetonitril innerhalb 0,5 h gegeben. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen. Die vereinigten Pentanphasen wurden eingengt. Zurück blieben 0.87 g (82%) 6 (Schmp. 84°C).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3094 schw, 3007 schw, 2956 schw (ν_{CH}); 1412 schw (δ_{CH}) 1335 m; 1316 st; 1223 st, 1175 st, 1118 (ν_{CF}); 1088 m; 1038 m; 957 m; 899 schw; 833 st; 742 schw (ν_{PC} , $\nu_{\text{P-O-C}}$); 687 schw, 663 m, 578 st. MS (Quellentemp. 30°C) = m/z (%) (bezogen auf ^{35}Cl) = 330 (M^+ , 3), 311 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 12), 295 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 261 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 82), 245 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CF}_2$, 54), 211 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{CF}_2$, 6), 195 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - 2\text{CF}_2$, 18), 145 ($\text{F}_3\text{CP}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$, 66), 97 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{O}^+$, 44), 95 ($\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{F})\text{CH}_2^+$, 41), 81 (C_2F_3^+ , 84), 69 (CF_3^+ , 51), 65 (CH_3PF , 33) und andere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClF}_6\text{OP}$ (330.52) Ber. C 21.80 H 1.52 F 51.73 P 9.37

Gef. C 22.07 H 1.55 F 51.70 P 9.25

2-Fluor-2-methyl-2,4,4-tris-3-(trimethyl)-1,2 $\lambda^5\sigma^5$ -oxaphosphetan (7). Zu 0.31 g (1.0 mmol) 6 in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 0.19 (2.0 mmol) $\text{Me}_4\text{N}^+\text{F}$ gegeben und 15 min. bzw. mit 0.29 g (1.0 mmol) Et_3N , PF_2

versetzt und ohne Lösungsmittel 12 gerührt. Die fraktionierende Kondensation der flüchtigen Bestandteile ergab 0.20 g (66%) **7** (Schmp. 48°C).

C₆H₅F₁₀OP (314.06) Ber. C 22.95 H 1.60 F 60.49 P 9.86
Gef. C 22.83 H 1.65 F 60.50 P 9.90

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei gedankt für finanzielle Unterstützung, insbesondere für A.A.K. Der Fa. Hoechst AG, Knapsack-Hürth und Frankfurt, wird für wertvolle Chemikalienspenden gedankt.

LITERATUR

1. A. Skaucke in *Fluorine-Containing Molecules* (Ed. J. F. Liebman, A. Greenberg und W. R. Dolbier, Jr.) VCH Publishers, New York, 1988, 43 ff.
2. F. Ramirez, G. P. Smith und J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6726 (1968).
3. R. N. Haszeldine und B. O. West, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3631.
4. W. Volbach und I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5509 (1983).
5. A. A. Kolomeitsev, F. V. Seifert und G.-V. Röschenthaler, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
6. H. Schmidbaur, K. H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler und J. Weidlein, *Chem. Ber.*, **106**, 1126 (1973).
7. H. Kischkel und G.-V. Röschenthaler, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 371 (1986) und dort zitierte Literatur.
8. R. G. Cavell, J. A. Gibson und K. I. The, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7841 (1977).
9. U. von Allwörden und G.-V. Röschenthaler, *Chemiker-Ztg.*, **112**, 69 (1988).
10. R. G. Cavell, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Ed. J. G. Verkade, L. D. Quin) VCH Publishers, Deerfield Beach, 1987, pp. 231.
11. H. E. Ulmer, L. C. D. Groeneweghe und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 82 (1961).