

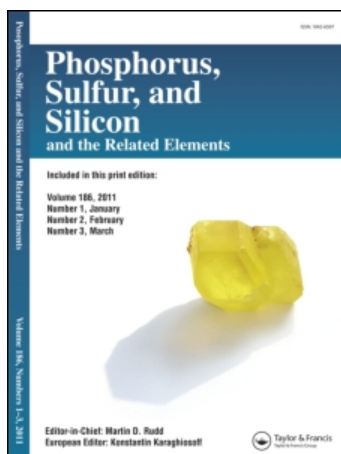
This article was downloaded by:

On: 28 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>

α -HYDROXY- UND α -TRIMETHYLSILOXYPHOSPHONATE AUS 1,1,1,4,4,4-HEXAFLUOR- UND 1,1,1-TRIFLUORBUTAN-2-ON

Uwe Dieckbreder^a; Gerd-Volker Rösenthaller^a

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen, Bremen, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Dieckbreder, Uwe and Rösenthaller, Gerd-Volker(1996) ' α -HYDROXY- UND α -TRIMETHYLSILOXYPHOSPHONATE AUS 1,1,1,4,4,4-HEXAFLUOR- UND 1,1,1-TRIFLUORBUTAN-2-ON', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 116: 1, 101 – 107

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608040473

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608040473>

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.

α -HYDROXY- UND α -TRIMETHYLSILOXYPHOSPHONATE AUS 1,1,1,4,4,4-HEXAFLUOR- UND 1,1,1-TRIFLUORBUTAN-2-ON

UWE DIECKBREDER und GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER*

*Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen, Leobener
Strasse, D-28359 Bremen, Bundesrepublik Deutschland*

(Received 18 April 1996)

Diethylphosphite reacted with 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane-2-one (**1**) and 1,1,1-trifluorobutane-2-one (**2**) to give the α -hydroxyphosphonates, **3** and **4**. Diethyl(trimethylsilyl)phosphite formed the corresponding trimethylsiloxy derivatives, **5** and **6**. Triethylphosphite and **1** were found to furnish a mixture of phosphate **7** obtained also from compound **3** in a base catalyzed rearrangement, and 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-ethoxy-2-butene (**8**).

Keywords: 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane-2-one; 1,1,1-trifluoro-butane-2-one; phosphites; α -hydroxy-phosphonates; 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-ethoxy-2-butene

EINLEITUNG

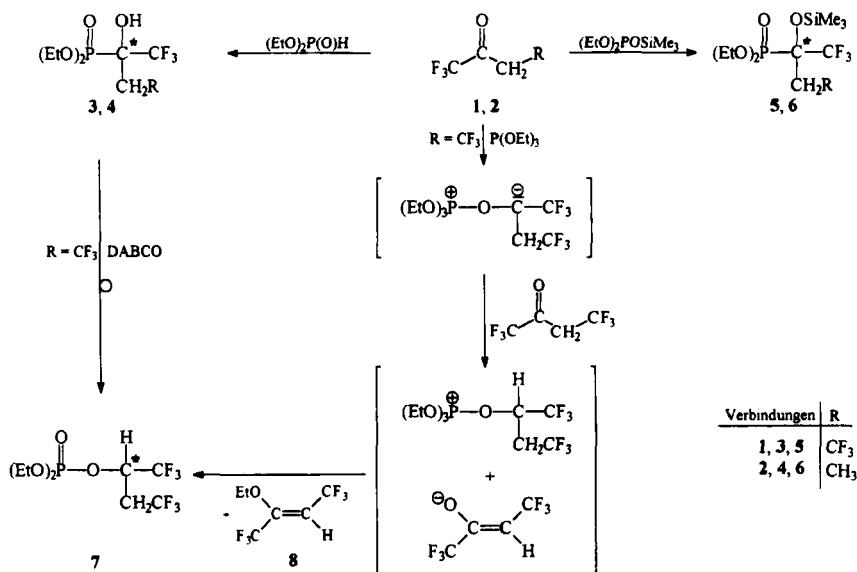
Das Verhalten von Hexafluoracetone gegenüber Phosphor(III)-Verbindungen ist gut untersucht. So werden bei der Reaktion mit Trialkylphosphiten 1,3,2 $\lambda^5\sigma^5$ -Dioxaphospholane,¹ mit Dialkylphosphiten α -Hydroxyphosphonate oder die hierzu isomeren Phosphate erhalten.^{1,2} Trimethylsilylphosphite ergeben α -Trimethylsiloxyphosphonate,^{1,3} die in der Lage sind, Trimethylfluorsilan abzuspalten, oder Dioxaphospholane und deren Zerfallsprodukte.³ 1,1,1-Trifluoracetone setzt sich mit Trialkylphosphiten im Gegensatz zu Hexafluoracetone ausschließlich zu 1,3,4 $\lambda^5\sigma^5$ -Dioxaphospholanen um,⁴ während mit PH-funktionellen Verbindungen chirale $\text{PC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ -Systeme gebildet

*Corresponding author.

werden.^{5,6} Silylierte Phosphite reagieren mit 1,1,1-Trifluoraceton oder (*E*)-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-trimethylsiloxy-3-penten-2-on zu silylierten Phosphonaten.^{5,7}

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei der Reaktion von 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan-2-on⁸ (1) und 1,1,1-Trifluorbutan-2-on⁸ (2) mit Diethylphosphit wurden die chiralen α -Hydroxyphosphonate 3 und 4 (Schema 1) erhalten, deren vollständige basenkatalysierte Umwandlung mittels DABCO in das entsprechende Phosphat 7 nur im Falle von 3 beobachtet und NMR-spektroskopisch registriert wurde. Diethyl(trimethylsilyl)phosphit setzte sich mit den beiden Butan-2-onen zu den silylierten chiralen α -Hydroxyphosphonaten 5 und 6 um (Schema 1). Ein unterschiedliches Verhalten zeigten die beiden Ketone gegenüber Triethylphosphit. Während Verbindung 2 unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht die erwarteten 1,3,4 $\lambda^5\sigma^5$ -Dioxaphospholane⁴ wie bei 1,1,1-Trifluoraceton ergab, trat im Falle von 1 ein äquimolares Gemisch aus dem Phosphat 7 und 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-ethoxy-2-buten⁹ (8) auf (Schema 1). Die neuen Verbindungen 4, 5, 6 und 7 sind farblose Flüssigkeiten, 3 ist ein farbloser Feststoff.



SCHEMA I

Die Bildung der Phosphonate läßt sich verstehen, wenn man einen nukleophilen Angriff des Phosphors an dem durch die CF₃-Gruppe aktivierten Ketokohlenstoff annimmt, wobei wohl im Falle von (EtO)₂P(O)H das in geringer Konzentration vorhandene Tautomere (EtO)₂POH aktiv wird. Die entstehende 1,3-dipolare Zwischenstufe stabilisiert sich entweder durch eine 1,4-Prototropie oder 1,4-Silatropie zu den entsprechenden Produkten.^{3,5,6} Triethylphosphit und die Enolform des Butanons **1** können zunächst ein Phosphonium Enolat [(EtO)₃PH]⁺ [O(CF₃)C=C(H)CF₃]⁻ ergeben. Ein weiteres Molekül von Verbindung **1** wird über den Ketosauerstoff den Phosphonium-Phosphor angreifen. Das so an C-2 gebildete Carbanion wird protoniert und das Enolat O-ethyliert im Sinne einer modifizierten ARBUZOV-Reaktion. Produkte sind schließlich das Phosphat **7** und der Vinylether **8** (Schema 1).

Die NMR-Spektren (Tabelle 1 und 2) der Phosphonate **3/5** sowie **4/6** sind erwartungsgemäß sehr ähnlich. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen jeweils magnetische Inäquivalenz der zu dem chiralen Zentrum α-ständigen Methylenprotonen. Bedingt durch den prochiralen Phosphor sind die Methylenprotonen der Ethoxygruppen ebenfalls diastereotop. In den ¹⁹F-NMR-Spektren von **3** und **5** sind bemerkenswert weitreichende Kopplungen ⁵J_{FF} von 6.6 Hz (**3**) bzw. von 5.7 Hz (**5**) zu beobachten. Quartetts von Quartetts findet man in den ³¹P-Signalen (**3**: ³J_{PF} = 4.4, ⁴J_{PF} = 1.8 Hz; **5**: ³J_{PF} = 5.7, ⁴J_{PF} = 1.8 Hz). Die δ_P-Werte liegen im Erwartungsbereich.¹⁰ Die direkten P-C-Kopplungskonstanten sind mit 160–170 Hz charakteristisch für Phosphonate mit sp³-hybridisiertem Kohlenstoff.¹¹

TABELLE I ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR Daten der Verbindungen **3–6** (J in Hz angegeben)

	H ₃ C (³ J _{HH})	δ _H ^a CH ₂	CH ₂ (³ J _{FH})	δ _F ^a CF ₃ (³ J _{PF} , ⁵ J _{FF})	δ _P ^a
3 (R = CF ₃) ^b	1.34 (7.1)	3.3–4.4 ^c	2.4–3.2 ^d (10.4)	–74.8 (4.4, 6.6)	13.8
5 (R = CF ₃) ³	1.23 (7.1)	3.9–4.4 ^b	2.5–3.0 ^c (10.2)	–72.7 (5.7, 5.7)	13.2
4 (R = CH ₃) ^f	1.23 (7.1)	3.9–4.4 ^b	1.7–2.2 ^a	–73.8 ^g (4.4, –)	16.9
6 (R = CH ₃) ^h	1.22 (7.2)	3.8–4.4 ^b	1.6–2.2 ^c	–73.2 ⁱ	15.2

^aHochfeld von TMS, CCl₃F und 85% H₃PO₄ negativ angegeben.

^bδ_H = 4.2 (OH); δ_F = –60.0 ((CH₂CF₃), ⁴J_{PF} = 1.8).

^cABMX₃-System, nicht aufgelöst.

^dABMX₃-System, nicht vollständig aufgelöst.

^eδ_H = 0.10 (SiMe₃); δ_F = –60.2 (CH₂CF₃, ⁴J_{PF} = 1.8).

^fδ_H = 0.99, (CH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.0), δ_H = 4.2 (OH).

^g⁴J_{HF} = 1.1, ⁵J_{HF} = 1.1.

^hδ_H = 0.99 (CH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.8).

ⁱ³J_{HF} = 7.8.

TABELLE II ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen 3–6 (J in Hz, δ_c hochfeld von TMS negativ angegeben)

	H_3C ($^3J_{\text{CP}}$)	CH_2O ($^2J_{\text{CP}}$)	F_3C ($^1J_{\text{CF}}$, $^2J_{\text{CP}}$)	P-C ($^1J_{\text{CP}}$, $^2J_{\text{CF}}$)	CH_2	R ($^3J_{\text{CP}}$)
3 ($\text{R}=\text{CF}_3$)	16.1 (6.5)	64.7, 65.1 ^a (7.0)	123.5 (278.2; 14.5)	75.4 ^b (163.0; 32.0)	36.1 ^c	124.4 ^d (7.6)
5 ($\text{R}=\text{CF}_3$) ^e	16.0 (6.5)	63.6, 64.1 ^a (7.5)	124.3 (277.5; 12.0)	75.4 ^f (168.0; 31.0)	37.0 ^g	123.4 ^h (7.5)
4 ($\text{R}=\text{CH}_3$)	16.1 (5.3)	63.6, 64.1 ^a (7.5)	124.7 (286.8; 10.1)	72.9 (160.7; 28.9)	25.6	7.1 (6.3)
6 ($\text{R}=\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_3$) ⁱ	16.1	63.1, 63.41 ^a (7.1)	124.4 (275.0; 9.5)	78.9 (169.0; 28.0)	26.3	7.7 –

^a Diastereotope Kohlenstoff-Kerne.^b $^3J_{\text{FC}} = 2.5$.^c $^2J_{\text{FC}} = 31.0$.^d $^1J_{\text{FC}} = 285.4$.^e $\delta_c = 1.1$ (SiMe_3).^f $^3J_{\text{FC}} = 2.0$.^g $^2J_{\text{FC}} = 29.5$.^h $^1J_{\text{FC}} = 286.5$.ⁱ $\delta_c = 1.5$ (SiMe_3).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Maßnahmen 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: FT-IR FRS 7-80 Spektrometer der Fa. Bio-Rad, feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als kapillarer Film zwischen NaCl-Fenstern. NMR: Spektrometer AC 80 der Fa. Bruker bei 80.13 MHz (^1H , interner Standard TMS), 75.39 MHz (^{19}F , interner Standard CCl_3F), 32.44 MHz (^{31}P , externer Standard 85%ige H_3PO_4) bzw. Spektrometer WH 360 der Fa. Bruker bei 90.54 MHz (^{13}C , interner Standard TMS). Die Verbindungen 2 und $(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3$ wurden nach Literaturverfahren hergestellt.^{12,13}

Darstellungsmethode für 3 und 4: Diethylphosphit (1.40 g, 10 mmol) und 10 mmol 1 oder 2 wurden 2 h bei 50°C gerührt. Anschließend wurde fraktionierend destilliert bzw. umkristallisiert.

Diethyl-[1-hydroxy-3,3,3-trifluormethyl)propyl]phosphonat (3):

Der Feststoff wurde zweimal aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2.7 g (85%). Schmp. 63°C. MS: (Quellentemp. 60°C) m/z (%): 318 (M^+ , 2), 317 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 30), 291 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 35), 275 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$, 35), 263 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_5$, 70), 243 ($(\text{HO})_3\text{PC}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CHCF}_2^+$, 85), 225 ($\text{HOP}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CHCF}_2^+$, 55), 205 ($\text{HOP}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CCF}^+$, 35), 179 ($\text{F}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHCF}_3^+$, 25) 157 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})\text{F}^+$, 25), 137 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})^+$, 35), 129 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{HO})_2\text{PF}^+$, 30)

109 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{HO})\text{P}(\text{O})^+$, 100), 101 ($(\text{HO})_3\text{PF}^+$, 55), 91 ($\text{H}_2\text{CCHP}(\text{O})\text{OH}^+$, 30), 81 ($(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})^+$, 70), 69 (CF_3^+ , 15), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, 25) und weitere Fragmente. *IR*: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3239 (breit, ν_{OH}); 3159 m; 2988 schw, 2885 schw (ν_{CH}); 1382 m; 1273 st, 1256 st, 1190 m, 1168 sst, 1143 st (ν_{CF}); 1060 st; 1026 st; 909 sst; 762 sst; 650 st.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}$ (318.15) Ber.C 30.20 H 4.12 F 35.8 P 9.74

Gef.C 30.29 H 4.18 F 35.8 P 9.68

Diethyl-[1-hydroxy-1-(trifluormethyl)propyl]phosphonat (4):

Ausbeute: 1.85g (74%), Sdp. 75°C (10^{-3} mbar). *MS*: (Quellentemp. 20°C) m/z (%): 263 (M^+-H , 2), 236 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4$, 6), 221 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4$, 39), 208 ($\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_4$, 3), 157 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{F})\text{OH}^+$, 18), 138 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}^+$, 72), 129 ($(\text{HO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PF}^+$, 52), 111 ($(\text{HO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}^+$, 72), 109 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{HO})\text{P}(\text{O})^+$, 100), 101 ($(\text{HO})_3\text{PF}^+$, 95), 93 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{H}^+$, 42), 81 ($(\text{HO})_2\text{P}^+(\text{O})$, 71), 69 (CF_3^+ , 7), 65 ($\text{HOP}(\text{O})\text{H}^+$, 74), 57 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$, 44), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, 38) und weitere Fragmente. *IR*: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3241 (breit, ν_{OH}); 2989 m; 2951 schw, 2917 schw, 2875 schw (ν_{CH}); 1464 m; 1395 m, 1250 (sst, ν_{PO}); 1182 sst, 1146 m, 1104 schw (ν_{CF}); 1052 st; 1027 sst; 979 schw; 903 sst; 739 sst; 730 sst; 650 m; 581 st.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}$ (264.08) Ber.C 36.39 H 6.11 F 21.6 P 11.73

Gef.C 37.90 H 6.00 F 20.8 P 10.80

Darstellungsmethode für **5** und **6**: Diethylphosphit (2.10 g, 10 mmol) und 10 mmol **1** oder **2** wurden 1 h bei 25°C gerührt. Anschließend wurde fraktionierend destilliert.

Diethyl-[3,3,3-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsiloxy)propyl]phosphonat (5):

Ausbeute: 3.47g (89%), Sdp. 84°C (10^{-3} mbar). *MS*: (Quellentemp. 20°C) m/z (%): 375 (M^+-CH_3 , 40), 347 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4$, 25), 319 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-2\text{C}_2\text{H}_4$, 70), 147 ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2^+$, 20), 139 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})\text{H}^+$, 60), 138 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}^+$, 60), 121 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5^+$, 85), 111 ($(\text{HO})_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$, 40), 91 ($\text{H}_2\text{CCP}(\text{O})\text{OH}^+$, 25), 81 ($(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})^+$, 30), 73 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, 100), 65 ($\text{HP}(\text{O})\text{OH}^+$, 30), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, 35) und weitere Fragmente. *IR*: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 2985 st; 2912 m (ν_{CH}); 1686 schw, 1479 schw, 1445 m (δ_{CH}); 1431 m; 1381 m (ν_{POC}); 1335 m; 1256 (sst, ν_{CF}); 1181 sst (ν_{PO}); 1138 st, 1053 sst; 1022 sst; 977 m; 942 m; 850 st; 760 m; 667 schw; 647 m; 582 st.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{O}_4\text{PSi}$ (390.33) Ber.C 33.85 H 5.42 F 29.2 P 7.94

Gef.C 33.67 H 5.36 F 29.2 P 8.17

Diethyl[1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsiloxy)propyl]phosphonat (6):

Ausbeute: 2.47 g (82%), Sdp. 56°C (10^{-3} mbar). *MS*: (Quellentemp. 140°C) *m/z* (%): 321 ($M^+ - CH_3$, 30), 316 ($M^+ - HF$, 10), 293 ($M^+ - CH_3 - C_2H_4$, 13), 265 ($M^+ - CH_3 - 2 C_2H_4$, 20), 210 ($((C_2H_5O)_2POSi(CH_3)_3)^+$, 30), 147 ($((CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2)^+$, 100) 139 ($(C_2H_5O)_2P(OH)H^+$, 50), $(C_2H_5O)_2P(O)H^+$, 35), 121 ($C_2H_5O(C_2H_5)P(O)^+$, 50), 111 ($(HO)_2P(OC_2H_5)H^+$, 35), 83 ($HP(OH)_3^+$, 25), 73 ($Si(CH_3)_3^+$, 100) 65 ($HP(O)OH^+$, 25), 57 ($C_4H_9^+$, 35), 45 ($C_2H_5O^+$, 30) und weitere Fragmente. *IR*: $\tilde{\nu}(cm^{-1})$: 2983s; 2908 schw (ν_{CH}); 1445 m (δ_{CH}); 1392 m; 1369 schw; 1309 m; 1255 sst (ν_{CF}); 1172 sst (ν_{PO}); 1112 m, 1051 sst (ν_{CO}); 1027 sst; 973 m; 946 schw; 916 schw; 872 sst; 846 sst; 794 schw; 759 m; 715 st;

$C_{11}H_{24}F_3O_4PSi$ (336.36) Ber.C 39.28 H 7.19 F 16.9 P 9.21

Gef.C 39.85 H 7.13 F 15.4 P 8.08

Diethyl-[3,3,3-trifluor-1-(trifluormethyl)propyl]phosphat (7) und *2-Ethoxy-1,1,1,4,4,4-hexafluorbut-2-en (8)*: Zu 1.70 g (10 mmol) Triethylphosphit werden 3.60 g (20 mmol) **1** kondensiert und 2 d bei 25°C gerührt. Die fraktionierende Destillation ergab 1.92 g (60%) **7**, Sdp. 58°C (10^{-3} mbar) und 1.43 g (68%) **8**, Sdp. 72°C. Zu 0.32 g (1.0 mmol) **3** wurden 0.10 g DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) in 5 ml Diethylether gegeben und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch wurde eine vollständige Umlagerung zu Phosphat **7** registriert. *MS* (**7**): (Quellentemp. 140°C) *m/z* (%): 318 (M^+ , 10), 303 ($M^+ - CH_3$, 10), 291 ($M^+ - C_2H_3$, 95), 263 ($M^+ - C_2H_3 - C_2H_4$, 100), 243 ($M^+ - 2 C_2H_4 - F$, 20), 155 ($((C_2H_5O)_2P(OH)_2)^+$, 40) 145 ($C_4H_2F_5^+$, 65), $(C_2H_5O)_2P(O)H^+$, 35), 127

$(C_2H_5OP(OH)_3)^+$, 30), 109 ($C_2H_5OP(O)H^+$, 35), 99 ($P(OH)_4^+$, 65), 81 ($OP(OH)_2^+$, 45), 65 ($HOP(O)H^+$, 20), 45 ($C_2H_5O^+$, 30) und weitere Fragmente. *NMR* (**7**): 1H : δ = 1.24 (CH_3 , 6 H, t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz), 2.3–2.9 (CH_2 , 2 H, m, ABMX₃-System), 3.8–4.3 (CH_2 , 4 H, m, ABM₃X-System), 4.9 (CH , 1 H, m); ^{19}F : δ = –64.7 (CH_2CF_3 , tq, $^3J_{HF} = 10.0$, $^5J_{FF} = 1.6$ Hz), –83.3 ($CHCF_3$, dq, $^3J_{HF} = 6.1$, $^5J_{FF} = 1.6$ Hz); ^{31}P : δ = –3.3. *MS* (**8**): (Quellentemp. 140°C) *m/z* (%): 208 (M^+ , 15), 193 ($M^+ - CH_3$, 8), 180 ($M^+ - C_2H_4$, 40), 161 ($M^+ - C_2H_4 - F$, 45), 143 ($C_4F_5^+$, 20), 139 ($M^+ - CF_3$, 25), 112 ($C_3F_4^+$, 5), 45 ($C_2H_5O^+$, 40), 29 ($C_2H_5^+$, 100) und weitere Fragmente. *NMR* (**8**): 1H : δ = 1.33 (CH_3 , 3 H, t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz), 4.10 (CH_2 , 2 H), 5.65 (CH , 1 H, q, $^3J_{HF} = 7.8$); ^{19}F : δ = –58.7 ($=C(H)CF_3$, dq, $^3J_{HF} = 7.8$, $^5J_{FF} = 1.8$ Hz), –74.5 ($=C(OEt)CF_3$, qq, $^5J_{FF} = 1.8$, $J_{HF} = 0.8$ Hz).

Danksagung

Wir danken Dr. A. Marhold, BAYER AG, Leverkusen, für die freundliche Überlassung von Verbindung **1** und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] M. Witt, K. S. Dhathathreyan und H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Radiochem.* **30**, 223 (1986).
- [2] J. Heine und G.-V. Rösenthaller, *Chemiker-Ztg.* **113**, 186 (1989).
- [3] J. Heine und G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch.* **43b**, 196 (1988) und dort zitierte Literatur.
- [4] A. M. Kibardin, T. Kh. Gazizov, Yu. Ya. Efremov, V. N. Zinin, R. Z. Muzin und A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 910 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [5] R. Francke und G.-V. Rösenthaller, *Chemiker-Ztg.* **111**, 307 (1987).
- [6] R. Francke, J. Heine und G.-V. Rösenthaller, *Chemiker-Ztg.* **112**, 146 (1988).
- [7] R. Francke und G.-V. Rösenthaller, *Phosphorus & Sulfur*, **36**, 125 (1988).
- [8] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1273 (1954).
- [9] R. N. Haszeldine und K. Leedham, *J. Chem. Soc.*, 3491 (1952).
- [10] S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski: *³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, pp. 52–58 (1993).
- [11] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, New York, pp. 530 (1984).
- [12] A. Sykes, J. C. Tatlow und C. R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 835 (1956).
- [13] M. Sekine, K. Okimoto, K. Yamada und T. Hata, *J. Org. Chem.* **46**, 2097 (1981).