

## Über die Reaktion von Hexafluoraceton-azin mit Phosphiten und Tris(dimethylamino)phosphan

Klaus Burger\*, Willy Thenn und Josef Fehn

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München.

D-8000 München 2, Arcisstraße 21, sowie

Alfred Gieren und Poojappan Narayanan

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforchung I,  
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

Eingegangen am 10. Dezember 1973

---

Die Umsetzung von Phosphiten wie auch von Tris(dimethylamino)phosphan mit Hexafluoraceton-azin (1) führt unter Umlagerung zu [5,5,5-Trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]phosphoranen 4.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ -, IR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

### On the Reaction of Hexafluoroacetone Azine with Phosphites and Tris(dimethylamino)phosphane

Phosphites as well as tris(dimethylamino)phosphane react with hexafluoroacetone azine (1) under rearrangement to yield [5,5,5-trifluoro-2,2,4-tris(trifluoromethyl)-1,3-diaza-3-pentenylidene]phosphoranes 4.  $^1\text{H n.m.r.}$ ,  $^{31}\text{P n.m.r.}$ , i.r., and mass spectra of the new compounds are described.

---

Die Chemie des Hexafluoraceton-azins (1)<sup>1,2)</sup> ist noch wenig untersucht; lediglich Reaktionen mit elektronenreichen Olefinen sind beschrieben<sup>3-7)</sup>. Im folgenden berichten wir über das Reaktionsverhalten gegenüber Phosphiten und Tris(dimethylamino)phosphan.

1 reagiert in wasserfreiem Hexan mit Phosphiten wie auch mit Tris(dimethylamino)phosphan zu 1:1-Addukten. Die Verbindungen sind von beträchtlicher thermischer Stabilität und zeigen IR-Absorptionen bei 1720–1725  $\text{cm}^{-1}$  für eine Hexafluoroisopropylidenimino-Funktion<sup>1,8)</sup>. Dieses Strukturelement wird auch durch das Muster des massenspektrometrischen Zerfalls bestätigt. Das Fragment größter Intensität ist, bei allen bisher untersuchten Derivaten (Tab. 1),  $m/e = [\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CN}]^+$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für äquivalente *P*-Alkoxyreste; ebenso sind im Falle der Umsetzung mit Tris(dimethylamino)phosphan die an den Phosphor gebun-

1) W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).

2) K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 502 (1973).

3) S. E. Armstrong und A. E. Tipping, J. Fluorine Chem. 3, 119 (1973).

4) T. P. Forshaw und A. E. Tipping, J. C. S. Perkin 1 1972, 1059.

5) W. J. Middleton, J. Amer. Chem. Soc. 93, 423 (1971).

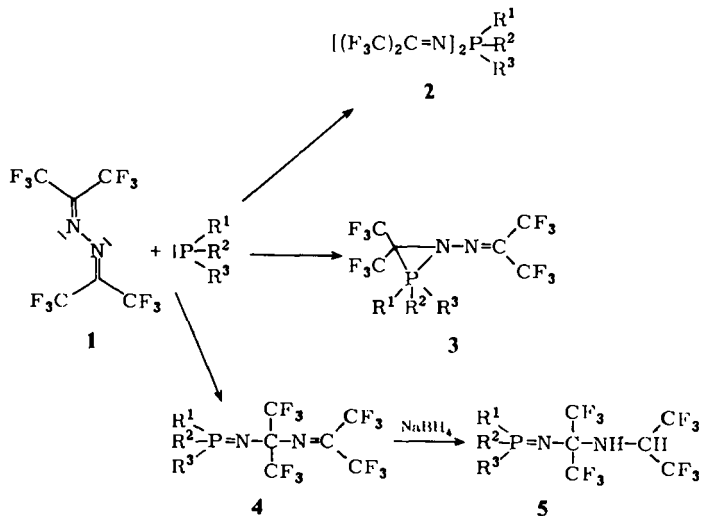
6) T. P. Forshaw und A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C 1971, 2404.

7) T. P. Forshaw und A. E. Tipping, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 816.

8) R. F. Swindell, D. P. Babb, T. J. Quellette und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 1972, 242.



denen drei Dimethylaminogruppen magnetisch gleichwertig (Tab. 2). Diese Ergebnisse lassen drei Strukturmöglichkeiten 2-4 für das 1:1-Addukt offen, sprechen aber gegen eine [1,4]-Cycloaddition.



Tab. 2.  $^1H$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen 4,  $\delta$ (ppm) und  $J$ (Hz)

4	Reste R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)
a	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub>	3.76 (d, 11.7)	9 H
b	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub> R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.64 (d, 11.7) 7.32–8.00 (m)	6 H 5 H
c	R <sup>1</sup> = OCH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.60 (d, 11.7) 7.10–8.00 (m)	3 H 10 H
d	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.31 (tt, 7.5, 1.2) 4.10 (qq, 7.5, 7.5)	9 H 6 H
e	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.28 (t, 7.2) 3.99 (qq, 7.2, 7.0) 7.32–8.00 (m)	6 H 4 H 5 H
f	R <sup>1</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.28 (t, 7.2) 3.94 (qq, 7.2, 7.0) 7.20–8.00 (m)	3 H 2 H 10 H
g	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.25 (d, 6.3) 4.56 (hh, 7.5, 6.3)	18 H 3 H
h	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = $\begin{matrix} -OCH_2 \\ -OCH_2 \\ -OCH_2 \end{matrix} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} CC_2H_5$	0.86 (m) 1.23 (m) 4.49 (d, 6.8)	3 H 2 H 6 H
i	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.58 (d, 9.7)	18 H

<sup>a)</sup> Aufgenommen mit dem Gerät Varian-A60, TMS als interner Standard, CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt.

Tab. 3. Charakteristische Peaks ( $m/e$ ) der Massenspektren der Verbindungen **5**

Reste R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	M <sup>+</sup>	[M - 1] <sup>+</sup>	[M - 2] <sup>+</sup>	[M - F] <sup>+</sup>	[M - R] <sup>±</sup>	[M - F - HF] <sup>+</sup>	[M - CF <sub>3</sub> ] <sup>±</sup>
<b>5a</b> R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub>	454	453		435	423	415	385
<b>5d</b> R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	496	495		477		457	427
<b>5h</b> R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = $\begin{matrix} -\text{OCH}_2 \\   \\ -\text{OCH}_2-\text{CC}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{OCH}_2 \end{matrix}$	492		490	473		453	423
[M - CF <sub>3</sub> - CHF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[M ... (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH] <sup>+</sup>	[R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> PNCF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[PR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>	[POR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> ] <sup>±</sup>	[PR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>		CF <sub>3</sub> <sup>±</sup>
<b>5a</b> 315	288	188	124	109	93		69
<b>5d</b> 330	330		166	137	121		69
<b>5h</b> 353	326		162		69		69

Die Hydrierung der Addukte in Methanol bzw. Äthanol mit überschüssigem Natriumborhydrid führt in hohen Ausbeuten zu Produkten mit einer um zwei erhöhten Mol.-Masse und schließt Strukturvorschlag **2** mit zwei Hexafluorpropylidenimino-Funktionen aus. Die Massenspektren- sowie die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5** sind in den Tab. 3, 4 und 5 zusammengefaßt.

Tab. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **5**,  $\delta$  (ppm) und  $J$  (Hz)

	Reste R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>		CH	NH
<b>5a</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub> 3.70 (d, 11.7)	9 H	4.90 (m)	2.53 (m) <sup>b)</sup>
<b>d</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1.30 (tt, 7.2, 1.2) 4.10 (qq, 7.5, 7.2)	9 H 6 H	4.90 (m)	2.50 (m) <sup>b)</sup>
<b>h</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = (-OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 0.87 (m) 1.23 (m) 4.48 (d, 6.8)	3 H 2 H 6 H	4.25--5.00 (m)	2.43 (m) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> TMS als innerer Standard, CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel.

<sup>b)</sup> Austauschbar mit D<sub>2</sub>O.

Tab. 5.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **4**, **5** und **7**<sup>10)</sup>

Verb.	Reste R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	$\delta$ (ppm)
<b>4a</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub>	+11.4
<b>b</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub> R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-2.5
<b>c</b>	R <sup>1</sup> = OCH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-13.0
<b>d</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+13.7
<b>g</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+15.9
<b>h</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = (-OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+22.7
<b>i</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-10.2
<b>5a</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub>	+10.2
<b>d</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+12.6
<b>h</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = (-OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+20.4
<b>7h</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = (-OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+22.9

<sup>a)</sup> Aufgenommen mit dem Gerät Bruker HX 90, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard, Lösungsmittel Benzol.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der 1:1-Addukte bestätigen zwar ebenfalls das Vorliegen einer (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=N-Funktion, lassen aber noch keine eindeutige Entscheidung zwischen den Strukturen **3** und **4** zu [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H als externer Standard, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = OCH<sub>3</sub>:  $\delta$  = -0.32 ppm (m), -12.45 ppm (m) breit; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\delta$  = -0.78 ppm (m), -12.65 ppm (m) breit]. Die Daten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Tab. 5) sprechen eher für die offene Struktur **4** als für das früher vorgeschlagene 1,2,5-Azaphosphoridin-System **3**<sup>9)</sup>.

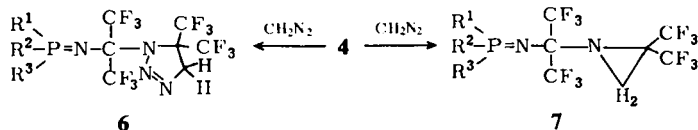
<sup>9)</sup> K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, Angew. Chem. **85**, 542 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 502 (1973).

<sup>10)</sup> Wir danken Herrn Univ.-Doz. Dr. J. Firl für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und Diskussionen.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **4h** brachte die eindeutige Entscheidung zugunsten des offenkettigen Iminophosphoran-Systems **4**<sup>11)</sup>. Verbindungen ähnlichen Typs waren bisher nur ausgehend vom Lithiumsalz des Hexafluoraceton-imids zugänglich<sup>8,12,13)</sup>.

### Reaktion mit Diazomethan

Ebenso glatt wie die Hydrierung verläuft die Addition von Diazomethan an die C=N-Doppelbindung von **4**. Es entstehen dabei Gemische von **6** und **7**. Die für die



Protonen der Methylengruppen im 5,5-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^2$ -1,2,3-triazolinring **6** bzw. im 2,2-Bis(trifluormethyl)aziridinring **7** erhaltenen chemischen Verschiebungen entsprechen den Erwartungswerten<sup>14)</sup>.

Tab. 6. Chemische Verschiebungen der Methylenprotonen in den Verbindungen **6** und **7**<sup>a)</sup>

Verb.	Reste R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	
		CH <sub>2</sub> (Triazolin)	CH <sub>2</sub> (Aziridin)
<b>6a</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub>	4.80	
<b>d</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.74	
<b>h</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = (-OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.75	
<b>7a</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OCH <sub>3</sub>		2.58
<b>d</b>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		2.57
<b>h</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = (-OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		2.57

a) Innerer Standard TMS, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

Da die Triazoline **6** bei Raumtemperatur stabil sind<sup>14)</sup> und die Umsetzungen mit Diazomethan in Äther bei 0°C (1 Tag), dann bei Raumtemperatur erfolgen, ist es wahrscheinlich, daß die Aziridine **7** nicht über die Zwischenstufe **6** durch Ringverengung entstehen, sondern aus einer offenen zwitterionischen Struktur, deren Existenz gesichert ist<sup>15-18)</sup>. Eine Trennung der Verbindungen **6h** und **7h** gelingt durch fraktionierte Kristallisation bzw. Säulenchromatographie an Aluminiumoxid.

11) A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, Publikation in Vorbereitung.

12) R. F. Swindell und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. **1972**, 191.

13) R. F. Swindell und J. M. Shreeve, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 1272.

14) K. Burger, J. Fehn und A. Gieren, Liebigs Ann. Chem. **757**, 9 (1972).

15) A. L. Logothetis, J. Org. Chem. **29**, 3049 (1964).

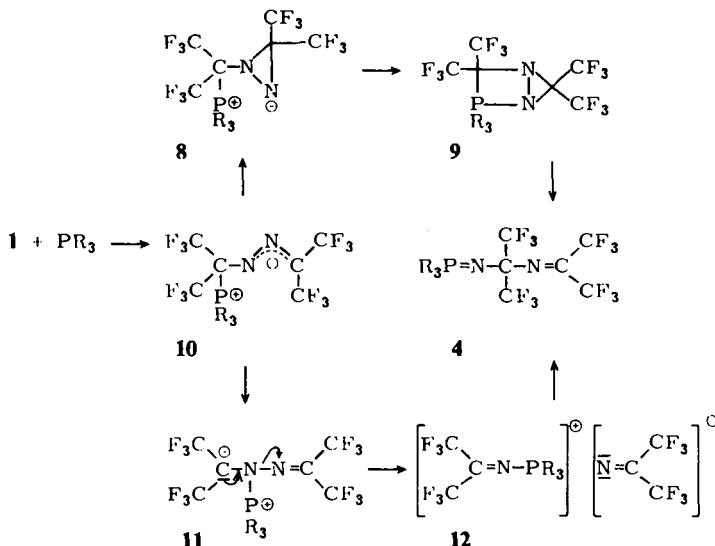
16) W. Steglich und M. Dürr, unveröffentlichte Ergebnisse; M. Dürr, Dissertation, Techn. Univ. München 1970.

17) B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **103**, 993 (1970).

18) B. Eistert und O. Ganster, Chem. Ber. **104**, 78 (1971).

### Mechanistische Betrachtungen

Der nucleophile Angriff des dreibindigen Phosphors an einem der beiden elektrophilen Kohlenstoffatome des Hexafluoraceton-azins ist der einleitende Schritt der Reaktion. Das dadurch entstehende Diazaallyl-Anion **10** kann einen thermisch erlaubten konrotatorischen Ringschluß erfahren, wie er an den Systemen Aziridin  $\rightleftharpoons$  Azomethin-ylid<sup>19)</sup> und Oxiran  $\rightleftharpoons$  Carbonyl-ylid<sup>20)</sup> gesichert ist. Es entsteht ein Diaziridin-Anion **8**, das nun den Phosphor unter Bildung des Vierringsystems **9** pentakoordiniert<sup>21-23)</sup>. Ein synchroner Ablauf dieser drei Schritte könnte in Erwägung gezogen



werden. Austauschreaktionen am tetrakoordinierten Phosphor verlaufen im Normalfall über pentakoordinierte Zwischenstufen<sup>24)</sup>. Für die anschließende Öffnung des Vierringes zum [5,5,5-Trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]-phosphoran **4** gibt die Literatur zahlreiche Analogien<sup>25-27)</sup>.

Eine Alternative zum vorgeschlagenen Mechanismus wäre ein Verlauf über das Ionenpaar **12**\*). Die dem nucleophilen Angriff des Phosphors an den Kohlenstoff

\*1) Wir danken Herrn Prof. F. Ramirez für Diskussionen.

19) R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1753 (1967); H. Hermann, R. Huisgen und H. Mäder, ebenda **93**, 1779 (1971).

20) H. Hamberger und R. Huisgen, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 1190; A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen und V. Markowski, ebenda 1192.

21) F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6726 (1968).

22) N. J. De'ath und D. B. Denny, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 395.

23) E. Vedejs und K. A. J. Snoble, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5778 (1973).

24) D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, Angew. Chem. **85**, 99 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 91 (1973).

25) H. J. Bestmann und F. Seng, Angew. Chem. **75**, 475 (1963); Tetrahedron **21**, 1373 (1965).

26) R. Huisgen und J. Wulf, Chem. Ber. **102**, 1848 (1969).

27) E. Cigunek, J. Org. Chem. **35**, 3631 (1970).

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Phosphorane 4

		Ausb. (%)	Schmp. bzw. Sdp./Torr	IR (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
						C	H	N
	-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluoromethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]phosphoran							
<b>4a</b>	Trimethoxy-	96	83°C/12	1720 <sup>a)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (452.2)	Ber. 23.84 Gef. 24.06	2.38 2.25	6.72 6.72
<b>4b</b>	Dimethoxyphenyl-*	59	73°C/0.15	1720 <sup>a)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (498.2)	Ber. 33.75 Gef. 33.64	2.22 2.31	5.62 5.67
<b>4c</b>	Methoxydiphenyl-*	60	105°C/0.2	1720 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (544.3)	Ber. 41.92 Gef. 41.91	2.40 2.55	5.14 4.98
<b>4d</b>	Triäthoxy-	90	96°C/12	1725 <sup>a)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (494.2)	Ber. 29.18 Gef. 29.11	3.06 3.12	5.67 5.59
<b>4e</b>	Diäthoxyphenyl-*	57	103°C/0.1	1720 <sup>a)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (526.3)	Ber. 36.51 Gef. 36.28	2.80 2.91	5.32 5.39
<b>4f</b>	Äthoxydiphenyl-*	55	131–132°C/0.1 44°C	1720 <sup>b)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (558.3)	Ber. 43.02 Gef. 43.16	2.70 2.78	5.01 5.04
<b>4g</b>	Triisopropoxy-	85	58°C/0.3	1725 <sup>a)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (536.3)	Ber. 33.59 Gef. 33.86	3.94 4.16	5.22 5.39
<b>4h</b>	4-Äthyl-1-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan	65 <sup>c)</sup>	104°C	1720 <sup>b)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (490.2)	Ber. 29.40 Gef. 29.71	2.26 2.40	5.71 5.48
<b>4i</b>	Tris(dimethylamino)-*	57	56°C/10 <sup>-3</sup>	1720 <sup>a)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> F <sub>12</sub> N <sub>5</sub> P (491.3)	Ber. 29.33 Gef. 29.54	3.69 3.91	14.26 14.57

<sup>a)</sup>, <sup>b)</sup> IR-Spektren als Film <sup>a)</sup> bzw. in KBr-<sup>b)</sup> mit dem Perkin-Elmer-Gerät-Infracord aufgenommen.  
<sup>c)</sup> Reaktionsbedingungen: 48 h Rückflußtemp. in Benzol.



Tab. 8. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Phosphorane **5**

-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluoromethyl)-1,3-diazapentyliden]-phosphoran	Ausb. (%)	Schmp. bzw. Sdp./Torr	IR (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analys. C H N
<b>5a</b> Trimethoxy-	85	39°C/0.15	3460 <sup>a)</sup> (Film)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (454.2)	Ber. 23.82 2.44 6.17 Gef. 23.97 2.50 6.15
<b>d</b> Triäthoxy-	80	52°C/0.3	3450 <sup>b)</sup> (Film)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (496.3)	Ber. 29.04 3.49 5.64 Gef. 29.20 3.50 5.41
<b>h</b> 4-Äthyl-1-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluoromethyl)-1,3-diazapentyliden]-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan	75	101°C	3460 <sup>b)</sup> (K.Br)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (492.2)	Ber. 29.28 2.66 5.69 Gef. 29.30 2.69 5.53

Tab. 9. Ausbeuten, Schmelzpunkte und elementaranalytische Daten der Verbindungen **6h** und **7h**

Verb.	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analys. C H N
<b>6h</b> 4-Äthyl-1-[[5,5-bis(trifluoromethyl)-Δ <sup>2</sup> -1,2,3-triazolin-1-yl]-bis(trifluoromethyl)methylimino]-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan	32	159°C (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P (532.5)	Ber. 29.32 2.45 10.56 Gef. 29.03 2.52 10.12
<b>7h</b> 4-Äthyl-1-[(2,2-bis(trifluoromethyl)-1-aziridinyl]bis(trifluoromethyl)methylimino)-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan	43	87–88°C	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (504.4)	Ber. 30.89 2.59 5.55 Gef. 30.89 2.66 5.39

folgende 1,2-Wanderung zu **11** ist im Falle der Umsetzung von Phosphiten mit Ketonen bewiesen<sup>28, 29)</sup>. Heterolytische N—N-Spaltungen im Azinsystem sind ebenfalls beschrieben<sup>30)</sup>.

Den Herren Professoren Dr. G. Kresze und I. Ugi danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie Herrn A. Richter für die sorgfältige Ausführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*[5,5,5-Trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]phosphorane 4*: Zur Lösung von 6.56 g (20 mmol) Hexafluoraceton-azin (**1**) in 40 ml wasserfreiem Hexan werden unter Rühren bei 0°C langsam 20 mmol Phosphit bzw. Tris(dimethylamino)phosphan getropft. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird fraktioniert bzw. umkristallisiert. Die mit \* bezeichneten Verbindungen (Tab. 7) wurden vor der Destillation durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Merck „neutral“) mit CCl<sub>4</sub> gereinigt.

*[5,5,5-Trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diazapentyliden]phosphorane 5*: 20 mmol Phosphoran **4** werden mit 2.29 g (60 mmol) Natriumborhydrid in wasserfreiem Äthanol etwa 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird filtriert und mit Hexan bzw. Äther gewaschen. Das Filtrat wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert, das im Falle **5h** kristallin anfallende Produkt aus Hexan umkristallisiert (Tab. 8).

*Umsetzung von 4 mit Diazomethan*: 30 mmol **4** werden mit einem Überschuß an Diazomethan in Äther bei 0°C (1 d) und dann bei Raumtemp. 1 d stengelassen. Nach Abdestillieren des nicht abreagierten Diazomethans und des Äthers wird fraktioniert kondensiert bzw. kristallisiert. Eine quantitative Trennung der Verbindungen **6h** und **7h** gelingt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Merck „neutral“) mit Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform (10:1) als Eluierungsmittel (Tab. 9).

<sup>28)</sup> F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, J. Org. Chem. **33**, 3787 (1968).

<sup>29)</sup> F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, S. B. Bhatia und A. S. Gulati, J. Org. Chem. **34**, 3385 (1969).

<sup>30)</sup> W. M. Williams und W. R. Dolbier jr., J. Org. Chem. **34**, 155 (1969).