

Über die Reaktion von trifluormethyl-substituierten Azomethiniminen mit Nucleophilen^{1,2)}

Klaus Burger*, Willy Thenn und Helmut Schickaneder

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 17. Oktober 1974

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**1a**) addiert Alkohole unter Bildung von 1-[1-Alkoxy-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)pyrazolidinen **2**, dagegen führt die Umsetzung mit Äthanthiol unter Reduktion des Azomethininim-Systems zum 5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]pyrazolidin (**3**). Phosphite liefern mit **1** [7,7,7-Trifluor-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphorane **4**. Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen werden diskutiert, für die Iminophosphoran-Bildung wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

On the Reaction of Trifluoromethyl-substituted Azomethine Imines with Nucleophiles^{1,2)}

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluoromethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanide (**1a**) adds to alcohols to yield 1-[1-alkoxy-2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluoromethyl)pyrazolidines **2**. On the contrary the reaction with ethanethiol gives 5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluoromethyl)-1-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]pyrazolidine (**3**) with reduction of the azomethine imine system. Phosphites react with **1** to give [7,7,7-trifluoro-2,2,6-tris(trifluoromethyl)-1,5-diaza-5-heptenylidene]phosphoranes **4**. The spectral data of the new compounds are discussed, a reaction mechanism for the iminophosphorane formation is proposed.

2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanide **1** sind die isolierbaren 1:1-Addukte der „criss-cross“-Cycloaddition von elektronenreichen Olefinen an Hexafluoraceton-azin^{1,3)}. Das Reaktionsverhalten des Azomethininim-Systems gegenüber Alkoholen, Äthanthiol und Phosphiten wird im folgenden beschrieben⁴⁾.

Reaktion mit Alkoholen und Äthanthiol

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**1a**) vermag 1 mol Methanol bzw. Äthanol, bei mehrstündigem Erhitzen auf 85°C im Einschlußrohr, unter Bildung von 1-[1-Methoxy- bzw. 1-Äthoxy-2,2,2-trifluor-1-(tri-

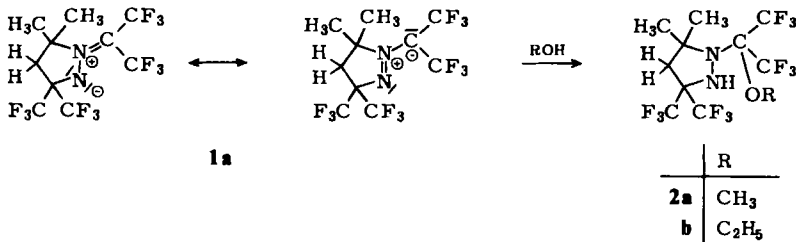
¹⁾ Reaktionen mit Hexafluoraceton-azin, VI. Mittel. — V. Mittel.: K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975), vorstehend.

²⁾ K. Burger, vorgetragen beim 5. Europäischen Symposium für Fluorchemie, Avimoro/Schottland, September 1974.

³⁾ K. Burger, W. Thenn und A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 474 (1974).

⁴⁾ Kurzmitteil.: K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder und H. Peuker, Angew. Chem. 86, 483 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 476 (1974).

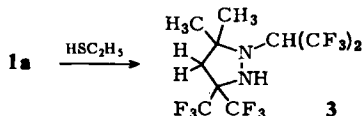
fluormethyl)äthyl]-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)pyrazolidinen aufzunehmen. Die Struktur der Addukte **2a, b** wird eindeutig durch die spektralen Daten abgesichert.



Die NH-Funktion wird durch eine IR-Absorption bei 3250 (**2a**) bzw. 3260 cm⁻¹ (**2b**) bewiesen. In den ¹H-NMR-Spektren erscheint das Signal für R = Methyl bei δ = 3.53 ppm als Septett mit einer Kopplungskonstante ⁵J_{FCCOCH} ≈ 1.0 Hz. Damit ist die Position des nucleophilen Angriffs zweifelsfrei gegeben. Die Methylengruppe für R = Äthyl in **2b** tritt als breites Quartett bei δ = 3.87 ppm auf, aus dem die Kopplungskonstante ⁵J_{FH} nicht mehr exakt entnommen werden kann, der Wert ist deutlich kleiner als 1 Hz. Die Massenspektren von **2** zeigen jeweils das Fragment *m/e* = [M - C(CF₃)₂OR]⁺ mit der Intensität von 100%.

Die Reaktion 1 → 2 ist bei längerem Erhitzen von **2** bei Normaldruck reversibel. Methanol-Addukte haben sich schon früher als stabile Lagerform und bequeme neutrale Quelle für Azomethinimine in der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe bewährt⁵⁾.

Die Reaktion von **1a** mit Äthanthiol liefert nicht die analogen Thioalkoholaddukte; vielmehr erfolgt Reduktion des Azomethinimin-Systems zum 5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]pyrazolidin (**3**). Beispiele für die Reduktion von Azomethiniminen durch katalytische Hydrierung⁶⁾ sowie durch Metallhydride⁷⁾ sind beschrieben.



Reaktion mit Phosphiten

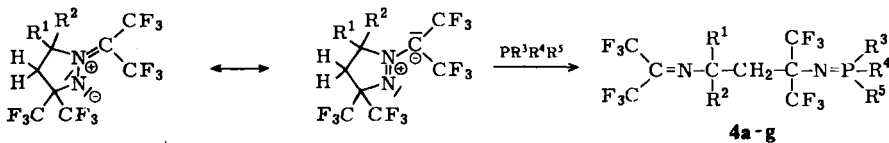
Bei mehrstündigem Erhitzen auf 80–90°C oder bei mehrwöchigem Stehenlassen bei Raumtemperatur mit Phosphiten liefern die trifluormethyl-substituierten Azomethinimine **1** Iminophosphorane des Typs **4**. Die Hexafluorisopropylidenamino-Funktion in den Verbindungen **4a–g** verursacht eine IR-Absorption im Bereich von 1705 bis

⁵⁾ R. Huisgen, R. Grashey, R. Laur und H. Leitermann, *Angew. Chem.* **72**, 416 (1960); R. Huisgen, *ebenda* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963). – Vgl. auch: E. Schmitz, *Chem. Ber.* **91**, 1495 (1958).

⁶⁾ H. Dorn und A. Otto, *Chem. Ber.* **101**, 3287 (1968).

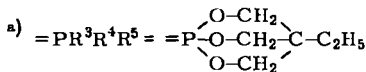
⁷⁾ B. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3670 (1969).

1695 cm^{-1} ⁸⁻¹⁰⁾ von nur mittlerer bis geringer Intensität. Das Strukturelement ist aber anhand des massenspektrometrischen Zerfallsmusters der Verbindungen 4 einwandfrei zu identifizieren; der Zerfall $[\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CN}]^+$ tritt jeweils als einer der Hauptfragmentierungswege auf (Tab. 1).



	R ¹	R ²
1a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C(CH ₃)=CH ₂

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
4a	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
b	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
c	CH ₃	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂
d	CH ₃	CH ₃	a)		
e	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
f	CH ₃	C(CH ₃)=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
g	CH ₃	C(CH ₃)=CH ₂	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅



Tab. 1. Charakteristische Peaks (m/e) in den Massenspektren der Verbindungen 4 (Elektronenenergie: 70 eV)

	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g
M^+	508	550	592	546	614	534	576
$[\text{M} - \text{F}]^+$	489	531	—	527	595	515	557
$[\text{M} - \text{CF}_3]^+$	439	481	523	477	545	465	507
$[\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CN}]^+$	344	386	428	382	450	370	412
$[\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CNCR}^1\text{R}^2]^+$	302	344	386	340	408	302	344
	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g
$[\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CNCR}^1\text{R}^2\text{CH}_2]^+$	288	330	372	326	394	288	330
$[(\text{CF}_3)_2\text{CNCR}^1\text{R}^2\text{CH}_2]^+$	220	220	220	220	220	246	246
$[(\text{CF}_3)_2\text{CNCR}^1\text{R}^2]^+$	206	206	206	206	206	232	232
$[\text{PR}^3\text{R}^4\text{R}^5]^+$	124	166	—	162	230	124	166

⁸⁾ W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **30**, 1398 (1965).

⁹⁾ R. F. Swindell, D. B. Babb, T. J. Quellerie und M. Shreeve, Inorg. Chem. **1972**, 242.

¹⁰⁾ K. Burger, W. Thenn, J. Fehn, A. Gieren und P. Narayanan, Chem. Ber. **107**, 1526 (1974).

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) zeigen Signale für drei magnetisch äquivalente *P*-Alkoxyreste für **4a–d, f** und **g**. Die Signale der Methylenprotonen an C-3 sind durch eine Kopplung mit dem Phosphor über vier Bindungen dublettiert. Die Kopplungskonstante ⁴J_{P=NCC} erreicht in den untersuchten Verbindungen **4** Werte bis 4.0 Hz. Die Größe der Kopplungskonstante ⁴J_{PH} der diastereotopen Methylenprotonen an C-3 in den Verbindungen **4f** und **g** ist mit 4.0 bzw. 3.5 und ca. 1 Hz deutlich verschieden; dies spricht für die Stereospezifität der Kopplung, wie sie auch für ³J_{PH}¹¹⁾ gefunden wurde. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante wurde nicht bestimmt. Für ⁴J_{PNCCH} werden Werte von 0.6 bis 1.2 Hz¹²⁾, für ⁴J_{POCCH} Werte bis 2.7 Hz^{13,14)} angegeben. Für **4b** und **g** liegt die Kopplungskonstante ⁴J_{POCCH} bei ca. 1 Hz, in 5-alkylsubstituierten 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen im Bereich von 1–2 Hz¹⁵⁾.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten^{a)} der Verbindungen **4**, δ (ppm) und *J* (Hz)

4	R ¹ , R ²	CH ₂	R ³ , R ⁴ , R ⁵
a	R ¹ = R ² = CH ₃ 1.56 (s) 6H	2.37 (d, 2.9)	R ³ = R ⁴ = R ⁵ = OCH ₃ 3.67 (d, 11.5) 9H
b	R ¹ = R ² = CH ₃ 1.56 (s) 6H	2.35 (d, 2.5)	R ³ = R ⁴ = R ⁵ = OC ₂ H ₅ 1.25 (tt, 7.2, 1.0) 9H 4.00 (qq, 7.2, 7.2) 6H
c	R ¹ = R ² = CH ₃ 1.58 (s) 6H	2.40 breit	R ³ = R ⁴ = R ⁵ = OCH(CH ₃) ₂ 1.27 (d, 6.0) 18H 4.58 (hh, 7.8, 6.0) 3H
d^{b)}	R ¹ = R ² = CH ₃ 1.48 (s) 6H	2.28 (d, 3.7)	R ³ , R ⁴ , R ⁵ = (OCH ₂) ₃ CC ₂ H ₅ 0.72–1.05 (m) 3H 1.08–1.40 (m) 2H 4.38 (d, 7.0) 6H
e	R ¹ = R ² = CH ₃ 1.54 (s) 6H	2.32 breit	R ³ = OC ₂ H ₅ , R ⁴ = R ⁵ = C ₆ H ₅ 1.21 (t, 6.9) 3H 3.81 (qq, 7.0, 6.9) 2H 7.15–7.95 (m) 10H
f	R ¹ = CH ₃ , R ² = C(CH ₃)=CH ₂ 1.70–1.90 6H 4.77 (s) 1H 4.87 (q, 1.0) 1H	2.24 [d, (-) 15.2, ca. 1.0 breit] 1H 2.72 [dd, (-) 15.2, 4.0] 1H	R ³ = R ⁴ = R ⁵ = OCH ₃ 3.67 (d, 11.5) 9H
g	R ¹ = CH ₃ , R ² = C(CH ₃)=CH ₂ 1.80 (s, breit) 6H 4.75 (s) 1H 4.85 (q, 1.0) 1H	2.22 [d, (-) 15.0, ca. 1.0 breit] 1H 2.68 [dd, (-) 15.0, 3.5] 1H	R ³ = R ⁴ = R ⁵ = OC ₂ H ₅ 1.27 (tt, 7.0, 1.0) 9H 4.03 (qq, 7.2, 7.0) 6H

^{a)} Aufgenommen mit dem Gerät Varian A 60, TMS als innerer Standard, CCl₄ als Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt.

^{b)} In CDCl₃ als Lösungsmittel.

¹¹⁾ J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire und J. B. Robert, *Tetrahedron* **28**, 819 (1972).

¹²⁾ F. Kaplan, G. Singh und H. Zimmer, *J. Phys. Chem.* **67**, 2509 (1963).

¹³⁾ C. E. Griffin und S. K. Kundu, *J. Org. Chem.* **34**, 1532 (1969), und dort zit. Lit.

¹⁴⁾ L. D. Hall und R. B. Malcolm, *Can. J. Chem.* **50**, 2102 (1972); siehe auch: G. Mavel, in *E. F. Mooney, Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Bd. 5b, S. 37ff., Academic Press, London, New York 1973.

¹⁵⁾ K. Burger, E. Burgis, J. Albanbauer und L. Schabl, unveröffentl. Ergebnisse.

Die Kopplung $^4J_{PH}$ sowie das massenspektrometrische Zerfallsmuster (Tab. 1) beweisen die Orientierung des Einbaus der Olefine $H_2C=CR^1R^2$ in das Molekül im Sinne von Struktur 4.

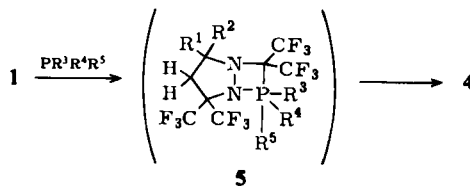
Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen 4 zeigen ähnliche Werte für die chemische Verschiebung wie die früher beschriebenen [5,5,5-Trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]phosphorane¹⁰⁾ und stellen eine zusätzliche Absicherung der Imino-phosphoran-Struktur dar.

Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten^{a)} der Verbindungen 4¹⁶⁾

4	a	b	c	d	e
δ (ppm)	+15.1	+16.8	+19.4	+29.7	-4.9

^{a)} Aufgenommen mit dem Bruker Gerät HX 90, 85 proz. H_3PO_4 als externer Standard, Lösungsmittel Benzol.

Wir halten das Durchlaufen der Stufe eines [3 + 1]-Cycloadditionsproduktes 5¹⁷⁾ bei der Reaktion 1 \rightarrow 4 für den wahrscheinlichsten Weg. Für die nachfolgende Öffnung des Verringheterocyclus mit pentakoordiniertem Phosphor zum [7,7,7-Trifluor-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphoran 4 gibt die Literatur zahlreiche Analogien¹⁸⁻²¹⁾. Für die Annahme einer Zwischenstufe mit pentakoordiniertem Phosphor spricht zusätzlich, daß die sehr glatt verlaufende Reaktion 1 \rightarrow 4 im Falle der Umsetzung mit Triphenylphosphin nicht mehr gelingt.



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

¹⁶⁾ Wir danken Herrn Univ.-Doz. Dr. J. Firl für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.

¹⁷⁾ [3 + 1]-Cycloadditionen siehe: K. Burger, J. Fehn und E. Müller, Chem. Ber. 106, 1 (1973).

¹⁸⁾ H. J. Bestmann und F. Seng, Angew. Chem. 75, 475 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 393 (1963); Tetrahedron 21, 1373 (1965).

¹⁹⁾ R. Huisgen und J. Wulf, Chem. Ber. 102, 1848 (1969).

²⁰⁾ E. Ciganek, J. Org. Chem. 35, 3631 (1970).

²¹⁾ L. L. Muller und J. Hamer, 1,2-Cycloaddition Reactions, S. 305ff., Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1967.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmp. sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord, die ¹⁹F-NMR-Spektren mit dem Gerät Jeol C 60 HL mit Trifluoressigsäure als externem Standard aufgenommen.

1-[1-Alkoxy-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)pyrazolidine 2: 5.76 g (15 mmol) **1a**¹⁾ werden mit 20 mmol wasserfreiem Alkohol im geschlossenen Rohr 24 h auf 85°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Eluierungsmittel: Hexan) gereinigt.

1-[1-Methoxy-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)pyrazolidin (2a): 5.76 g (15 mmol) **1a** und 0.64 g (20 mmol) wasserfreies Methanol geben 4.05 g (65%) **2a** vom Schmp. 37–38°C.

IR (KBr): 3250 cm⁻¹ (νNH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.43 s (6H), 2.34 s (2H), 3.53 h (J = 1.0 Hz, 3H), 4.52 ppm breit (austauschbar mit D₂O, 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –5.0 (6F), –8.0 ppm (6F).

C₁₁H₁₂F₁₂N₂O (416.2) Ber. C 31.74 H 2.91 N 6.73 Gef. C 31.81 H 2.99 N 6.59

1-[1-Äthoxy-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)pyrazolidin (2b): 5.76 g (15 mmol) **1a** und 0.92 g (20 mmol) wasserfreies Äthanol geben 4.85 g (75%) **2b** vom Schmp. 42–43°C.

IR (KBr): 3260 cm⁻¹ (νNH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.23 t (J = 7.1 Hz, 3H), 1.42 s (6H), 2.32 s (2H), 3.87 q (J = 7.1 Hz, 2H), 4.47 ppm breit (austauschbar mit D₂O, 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –5.3 (6F), –8.3 ppm (6F).

C₁₂H₁₄F₁₂N₂O (430.3) Ber. C 33.50 H 3.28 N 6.51 Gef. C 33.50 H 3.35 N 6.94

5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]pyrazolidin (3): 5.76 g (15 mmol) **1a** und 1.86 g (30 mmol) wasserfreies Äthanthiol geben 1.75 g (30%) **3** vom Schmp. 44–45°C.

IR (KBr): 3220 cm⁻¹ (νNH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.26 s (6H), 2.34 s (2H), 3.78 h (J = 7.1 Hz, 1H), 4.35 ppm breit (austauschbar mit D₂O, 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –4.5 (6F), –11.2 ppm d (J = 7.1 Hz, 6F).

C₁₀H₁₀F₁₂N₂ (386.2) Ber. C 31.10 H 2.61 N 7.25 Gef. C 31.26 H 2.49 N 7.82

[7,7,7-Trifluor-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphorane 4: 7.68 g (20 mmol) **1** werden mit der äquimolaren Menge Phosphit im geschlossenen Rohr 12 h auf 80–90°C (Methode A) oder 20 h in Benzol unter Rückfluß (Methode B) erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wird i. Vak. fraktioniert.

Trimethoxy-[7,7,7-trifluor-4,4-dimethyl-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphoran (4a): 7.68 g (20 mmol) **1a** geben mit 2.48 g (20 mmol) Trimethylphosphit nach Methode A 9.80 g (96%) **4a** vom Sdp. 70–71°C/0.1 Torr.

IR (Film): 1705 cm⁻¹ (νC=N). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –2.8 (6F), –11.9 ppm (breit, 6F).

C₁₃H₁₇F₁₂N₂O₃P (508.3) Ber. C 30.72 H 3.37 N 5.51 Gef. C 30.72 H 3.47 N 6.01

Triäthoxy-[7,7,7-trifluor-4,4-dimethyl-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphoran (4b): 3.84 g (10 mmol) **1a** geben mit 1.66 g (10 mmol) Triäthylphosphit nach Methode A 5.00 g (91%) **4b** vom Sdp. 92°C/0.25 Torr.

IR (Film): 1700 cm⁻¹ (νC=N). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –3.7 (6F), –12.6 ppm (breit, 6F).

C₁₆H₂₃F₁₂N₂O₃P (550.4) Ber. C 34.92 H 4.21 N 5.09 Gef. C 34.91 H 4.33 N 5.58

Triisopropoxy-[7,7,7-trifluor-4,4-dimethyl-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]-phosphoran (4c): 3.84 g (10 mmol) **1a** geben mit 2.08 g (10 mmol) Triisopropylphosphit nach Methode A 5.05 g (85%) **4c** vom Sdp. 90°C/0.15 Torr.

IR (Film): 1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -4.8$ (6F), -13.0 ppm (breit, 6F).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (592.4) Ber. C 38.52 H 4.93 N 4.73 Gef. C 38.41 H 4.97 N 5.07

4-Äthyl-1-[7,7,7-trifluor-4,4-dimethyl-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]-2,6,7-trioxa-1 λ^5 -phosphabicyclo[2.2.2]octan (**4d**): 3.84 g (10 mmol) **1a** geben mit 1.62 g (10 mmol) 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan nach Methode A 3.90 g (71%) **4d** vom Schmp. 100–104°C (Hexan).

IR (KBr): 1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) sehr schwach.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (546.3) Ber. C 35.17 H 3.51 N 5.13 Gef. C 35.45 H 3.41 N 4.90

Äthoxydiphenyl[7,7,7-trifluor-4,4-dimethyl-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]-phosphoran (**4e**): 3.84 g (10 mmol) **1a** geben mit 2.30 g (10 mmol) Äthoxydiphenylphosphin nach Methode A 4.60 g (75%) **4e** vom Schmp. 44°C (Hexan).

IR (KBr): 1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) sehr schwach. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -5.8$ (6F), -13.1 ppm (breit, 6F).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{OP}$ (614.5) Ber. C 46.92 H 3.77 N 4.56 Gef. C 46.71 H 3.71 N 4.40

Trimethoxy[7,7,7-trifluor-4-methyl-4-(1-methylvinyl)-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphoran (**4f**): 4.10 g (10 mmol) **1b** geben mit 1.24 g (10 mmol) Trimethylphosphit nach Methode B 4.18 g (78%) **4f**²²⁾ vom Sdp. 80°C/0.1 Torr.

IR (Film): 1695 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). — ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = -2.3$ q*) ($^4J_{\text{FF}} = 11.5$ Hz, 3F), -5.2 q*) ($^4J_{\text{FF}} = 11.5$ Hz, 3F), -12.1 ppm (breit, 6F).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (534.3) Ber. C 33.72 H 3.58 N 5.24 Gef. C 33.59 H 3.62 N 5.28

Triäthoxy[7,7,7-trifluor-4-methyl-4-(1-methylvinyl)-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden]phosphoran (**4g**): 4.10 g (10 mmol) **1b** geben mit 1.66 g (10 mmol) Triäthylphosphit nach Methode B 5.15 g (89%) **4g**²²⁾ vom Sdp. 87°C/0.05 Torr.

IR (Film): 1695 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). — ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = -2.9$ q*) ($^4J_{\text{FF}} = 12.0$ Hz, 3F), -6.0 q*) ($^4J_{\text{FF}} = 12.0$ Hz, 3F), -12.6 ppm (breit, 6F).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (576.4) Ber. C 37.51 H 4.37 N 4.86 Gef. C 37.42 H 4.38 N 4.93

^{*)} Mit Feinstruktur.

²²⁾ Die Verbindung wurde vor der Destillation durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Merck „neutral“) mit CCl_4 gereinigt.