

Oxidative Addition von Hexafluoraceton und Hexafluorbiacetyl an Phosphor(III)-fluoride RR'PF: Synthese chiraler 1,3,2-Dioxaphospholane und 1,3,2-Dioxaphospholene¹⁾

Hans-Bernhard Eikmeier, Kenneth C. Hodges, Othmar Stelzer und Reinhard Schmutzler*

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 28. September 1977

Hexafluoraceton und Hexafluorbiacetyl reagieren mit Fluorphosphinen und Fluorphosphiten unter Bildung stabiler cyclischer Oxyphosphorane mit dem 1,3,2-Dioxaphospholan- (2) bzw. Dioxaphospholen-Ringsystem (3). ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren werden mitgeteilt. Die Temperaturabhängigkeit der ¹⁹F-NMR-Spektren im Bereich von -90 bis +110°C wird auf der Basis von Pseudorotationsprozessen am Phosphor(V) diskutiert.

Oxidative Addition of Hexafluoroacetone and Hexafluorobiacetyl to Phosphorus(III) Fluorides RR'PF: Synthesis of Chiral 1,3,2-Dioxaphospholanes and 1,3,2-Dioxaphospholenes¹⁾

Hexafluoroacetone and hexafluorobiacetyl react with fluorophosphines and fluorophosphites in an oxidative addition to form stable cyclic oxyphosphoranes containing the 1,3,2-dioxaphospholane (2) or 1,3,2-dioxaphospholene ring system (3). ¹⁹F and ³¹P NMR spectra are reported. The temperature dependency of the ¹⁹F NMR spectra in the range between -90 and +110°C is discussed in the light of pseudorotation processes at phosphorus(V).

In Fortführung unserer Arbeiten^{1,2)} über die oxidative Addition von Hexafluoraceton an Verbindungen des dreiwertigen Phosphors schien es uns interessant, die analogen Additionsreaktionen des Hexafluorbiacetyls zu studieren, die zu P^V-Derivaten des gespannten 1,3,2-Dioxaphospholen-Ringsystems 3 führen sollten. Durch Einsatz asymmetrisch substituierter Phosphor(III)-fluoride RR'PF (R = Ph, *p*-CH₃C₆H₄, R' = Et₂N) sollten mit Hexafluoraceton bzw. Hexafluorbiacetyl chirale Fluorophosphorane entstehen, während mit Fluorphosphiten (RO)_{3-n}PF_n (n = 1: R-R = -CH₂CH₂-, *o*-C₆H₄; n = 2: R = nPr) die Bildung von Tetra- bzw. Trioxyfluorphosphoranen zu erwarten war.

Neben den synthetischen Aspekten dieser Arbeit stand das vergleichende Studium des dynamischen Verhaltens der neu dargestellten cyclischen oder bicyclischen Fluorophosphorane mittels der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie im Vordergrund.

¹⁾ J. A. Gibson, G. V. Rösenthaler und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 918; G. V. Rösenthaler, J. A. Gibson und R. Schmutzler, Chem. Ber. 110, 611 (1977).

²⁾ J. A. Gibson, G. V. Rösenthaler, R. Schmutzler und R. Starke, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 450.

Dioxyphosphorane des Typs **3** wurden von Ramirez und Ugi⁵⁻⁸⁾ dargestellt und eingehend spektroskopisch untersucht. Sie sind als Modellsbstanzten der bei der Umwandlung von ATP⁹⁾ in cyclisches AMP⁹⁾ als Zwischenprodukt diskutierten Oxyphosphorane^{8,10)} von erheblichem biologischen Interesse.

Kernresonanzspektren der Verbindungen **2a–e**, **3a–h**

Die Werte von δ_F und δ_P dieser Verbindungen liegen durchwegs innerhalb eines engen Bereichs (Tab. 1). Die Einführung einer C=C-Doppelbindung anstelle einer C–C-Einfachbindung hat keinen signifikanten Effekt auf $\delta_F(\text{PF})$, $\delta_F(\text{CF}_3)$, δ_P und $^1J_{\text{PF}}$, wie die Gegenüberstellung entsprechender Addukte des HFA und HFB, z. B. **2a/3a**, **2b/3b** etc., zeigt. Die relativ hohen Werte von $\delta_F(\text{PF})$ und $^1J_{\text{PF}}$ weisen den F-Atomen in **3g** und **h** „äquatorialen“ Charakter¹¹⁾ zu.

Tab. 1. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–e** und **3a–h** bei 25°C, Lösungsmittel Dichlormethan

	¹⁹ F-NMR			$T_c^{b)}$ [°C]	³¹ P-NMR $\delta_P^{c)}$
	$\delta_F(\text{PF})^{a)}$	$\delta_F(\text{CF}_3)^{a)}$	$^1J_{\text{PF}}$ [Hz]		
2a ^{d)}	+49.9	+69.1	959		+32.4
b ^{d)}	+59.9	+70.8	871	–1 ^{d)}	+48.5
c	+59.6	+70.4	881	–32	+50.2
d	+39.3	+68.1 70.9	819	ca. +35	+35.2
e	+39.9	+68.0 70.7	826	+55	+34.4
3a	+45.9	+64.7	976	e)	+30.8
b	+57.0	+67.6	883	e)	+47.6
c	+56.6	+67.4	876	e)	+47.9
d	+40.3	+65.1 66.6	821	+62	+34.2
e	+41.5	+65.8 67.5	823	+63	+34.0
f	+59.2	+66.0	907	e)	+54.8
g	+74.3	+67.0	1003	e)	+25.0
h	+66.4	+66.0	1004	e)	+26.9

a) Relativ zu externem CCl₃F.

b) Koaleszenztemperatur.

c) Relativ zu 85proz. H₃PO₄.

d) Lit.¹²⁾

e) Keine Koaleszenz beobachtet bis –90°C.

⁵⁾ F. Ramirez und I. Ugi, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 453; F. Ramirez, J. F. Marecek, I. Ugi und D. Marquarding, Phosphorus **3**, 91 (1973).

⁶⁾ F. Ramirez und H. Kugler, Phosphorus **2**, 203 (1973).

⁷⁾ F. Ramirez, V. A. V. Prasad und J. F. Marecek, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7269 (1974).

⁸⁾ F. Ramirez, J. F. Marecek, I. Ugi, P. Lemmen und D. Marquarding, Phosphorus **5**, 73 (1975).

⁹⁾ ATP = Adenosin-5'-triphosphat; cyclisches AMP = Adenosin-3',5'-cyclophosphat.

¹⁰⁾ D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, Angew. Chem. **85**, 99 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 91 (1973); F. H. Westheimer, Acc. Chem. Res. **1**, 70 (1968).

¹¹⁾ R. Schmutzler in Halogen Chemistry, Herausg. V. Gutmann, Bd. 2, S. 31, Academic Press, New York 1967.

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden im Temperaturbereich von -90 bis $+110^\circ\text{C}$ aufgenommen. Im Falle von **2a**¹²⁾, **3a**, **b**, **c**, **f**, **g**, **h** erwiesen sich die ^{19}F -NMR-Spektren temperaturunabhängig. Für die CF_3 -Gruppen wurde ein scharfes Signal, für die PF -Gruppierung das erwartete Dublett ($^1J_{\text{PF}}$) beobachtet.

Koaleszenzphänomene traten im Fall von **2b–e**, **3d**, **e** auf. Die jeweiligen Koaleszenztemperaturen T_c ¹³⁾ sind in Tab. 1 aufgeführt, während Abb. 1 und 2 die ^{19}F -NMR-Spektren (CF_3 -Teil) von **2d** und **3d** bei verschiedenen Temperaturen zeigen.

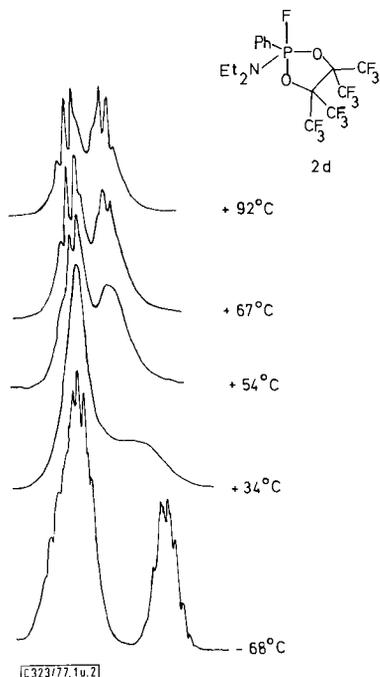


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von **2d** bei verschiedenen Temperaturen

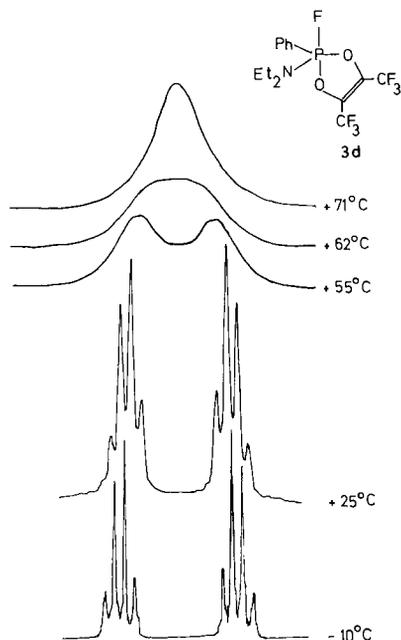


Abb. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von **3d** bei verschiedenen Temperaturen

Die Temperaturabhängigkeit der Effekte in den ^{19}F -NMR-Spektren von **2a**, **b**^{1, 12)} und **2c** läßt sich auf der Basis eines von *Trippett* und Mitarb.¹⁴⁾ vorgeschlagenen Mechanismus plausibel machen. Dies wurde am Beispiel von zu **2b** und **c** analogen Verbindungen bereits gezeigt²⁾. Danach wird die paarweise Äquilibrierung der CF_3 -Gruppen durch eine rasche Abfolge von Austauschprozessen unterschiedlicher Aktivierungsenergie erreicht. Das Auftreten zweier ^{19}F -NMR- CF_3 -Resonanzsignale für die Perfluorpinakolgruppe unterhalb der Koaleszenztemperatur wird durch den Umordnungsprozeß niedriger Aktivierungsenergie bewirkt. Der Austauschprozeß hoher Aktivierungsenergie läuft im Vergleich zur NMR-Zeitskala unter diesen Bedingungen nur noch langsam ab.

¹²⁾ J. A. Gibson und G. V. Rösenthaller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1440.

¹³⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 245, Thieme, Stuttgart 1973.

¹⁴⁾ S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2302.

Bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Spektren der HFB-Addukte **3a**, **b**, **c** und **f** ist zu berücksichtigen, daß die CF_3 -Gruppen koplanar zur Ringebene des 1,3,2-Dioxaphospholenrings angeordnet sind. Es genügt daher bereits ein Austauschprozeß niedriger Aktivierungsenergie zur Äquilibration der chemischen Umgebung der CF_3 -Gruppen. Bis -90°C wird keine Veränderung des ^{19}F -NMR-Spektrums festgestellt. Löslichkeitsprobleme vereitelten die Aufnahme von ^{19}F -NMR-Spektren bei noch niedrigeren Temperaturen.

Bezüglich der Lage zur 1,3,2-Dioxaphospholen-Ringebene befinden sich die CF_3 -Gruppen in **3a–c** in einer analogen Situation wie die Ringkohlenstoffatome z.B. in **2b**^{1,12),} für die im ^{13}C -NMR-Spektrum innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs nur ein Singulett beobachtet wurde^{1,12).}

Für die Verbindungen **3d** und **e**, die ein asymmetrisch substituiertes P-Atom aufweisen, erhält man bei Raumtemperatur im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Dublett für das P-ständige F-Atom sowie ein symmetrisches Spektrum vom A_3B_3 -Typ^{15,16)} für die beiden offensichtlich nicht äquivalenten CF_3 -Gruppen (Abb. 2). Bei Erhöhung der Temperatur werden die CF_3 -Signale verbreitert, Koaaleszenz wird bei 62°C beobachtet. Bei $100\text{--}110^\circ\text{C}$ schließlich sind die beiden Multipletts zu einem scharfen Singulett kollabiert. Die PF-Dubletts erfahren im Temperaturbereich zwischen -10 und $+110^\circ\text{C}$ keine signifikante Veränderung.

Der chirale Charakter des Phosphors sowie die deutlich abgestufte Elektronegativität der Substituenten haben zur Folge, daß zur Äquilibration der chemischen Umgebung der beiden CF_3 -Gruppen mehrere Umordnungsprozesse unterschiedlicher Aktivierungsenergie erforderlich sind.

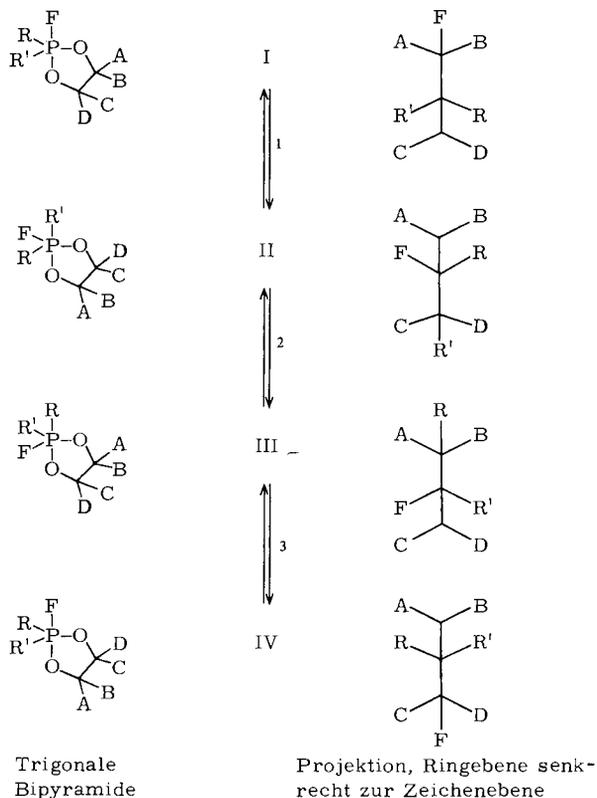
Berücksichtigt man die oben angedeutete symmetrieäquivalente Lage der CF_3 -Gruppen in **3d** und **e** mit den 1,3,2-Dioxaphospholanring-Kohlenstoffatomen, z.B. in **2d**, **e**, so läßt sich anhand von Schema 1 plausibel machen, daß erst die Kombination der intermolekularen Austauschprozesse 1–3 zur Äquilibration der chemischen Umgebung der CF_3 -Gruppen in **3d** und **e** führt.

Die ^{19}F -NMR-Spektren von **2d** und **e** zeigen bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Resonanzsignale für die CF_3 -Gruppen. Bei Abkühlung auf -68°C wird das Auftreten von Feinstruktur beobachtet (Abb. 1). Das Integrationsverhältnis beträgt 3:1. Drei CF_3 -Gruppen weisen in der Grundzustandskonfiguration von **2d** und **e** eine offensichtlich nahezu übereinstimmende chemische Verschiebung δ_{F} auf, die sich deutlich von der verbleibenden vierten CF_3 -Gruppe des Perfluorpinakolrings unterscheidet^{2).} Bei Erhöhung der Temperatur tritt bei ca. $+35^\circ\text{C}$ Koaaleszenz auf, bei $+110^\circ\text{C}$ erhält man ein symmetrisches Dublett von Multipletts höherer Ordnung. Wir führen dieses Erscheinungsbild auf das Vorliegen des A_6B_6 -Spinsystems¹⁶⁾ zweier Paare von äquivalenten CF_3 -Gruppen zurück. Eine paarweise Äquilibration der vier CF_3 -Gruppen in **2d** und **e** mit einem chiralen Phosphoratom ist, wie Schema 1 zeigt, durch die Sequenz

¹⁵⁾ Unter Verwendung des Computerprogramms LAOCOON III (C. W. Haigh in Annual Reports on NMR Spectroscopy, Bd. 4, S. 346, Academic Press, London, New York 1971) wurden folgende Parameter errechnet: $\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)_\text{A} = 68.10$, $\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)_\text{B} = 70.25$, $^5J_{\text{FF}} = 8.7$ Hz.

¹⁶⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 344, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1966.

intramolekularer Isomerisierungen 1–3 möglich. Die ^{19}F -NMR-Signale der PF-Gruppe erfahren im untersuchten Temperaturbereich keine Veränderung.



Schema 1. Pseudorotationsprozesse in 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholanen (R = Ph, *p*-CH₃C₆H₄; R' = NEt₂; A, B, C, D stehen für die CF₃-Gruppen des Perfluoripinalcolrestes)

Der Umordnungsprozeß 1 in Schema 1 ist, wenn als Mechanismus die Berry-Pseudorotation (BPR)¹⁷⁾ angenommen wird, ein „Hochenergie-Prozeß“¹⁸⁾, da Fluor in die energetisch ungünstige äquatoriale Lage gebracht wird. Die Abstufung der Apikophilie¹⁹⁾ der Substituenten F > NR₂ > Ph, *p*-CH₃C₆H₄ läßt erwarten, daß die Platzierung der Ph- bzw. *p*-CH₃C₆H₄-Gruppe in axiale Position zur energiereichsten Spezies (III) innerhalb eines über diskrete trigonal-bipyramidale Zwischenstufen verlaufenden Äquilibrierungsprozesses führt. Die als mechanistische Alternative zu diskutierende Turnstile-Rotation (TR) dürfte ein günstigeres Energieprofil für den Isomerisierungsprozeß I → IV aufweisen^{20a)}. Hält man die Paar-Trio-Kombination (O-O)-

¹⁷⁾ R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).

¹⁸⁾ R. K. Oram und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1300.

¹⁹⁾ P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).

²⁰⁾ ^{20a)} J. A. Altmann, K. Yates und I. G. Csizmadia, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1450 (1976). –

^{20b)} J. Albanbauer, K. Burger, E. Burgis, D. Marquarding, L. Schabl und I. Ugi, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 36.

(F-NEt₂-Ph) bzw. (O-O)(F-NEt₂-*p*-CH₃C₆H₄) konstant, so gelangt man von I über eine Reihe energieärmer TR-Spezies zum Isomeren IV. Dies wurde am Beispiel der dynamischen Stereochemie der zu **2d**, **e**, **3d** und **e** verwandten Δ⁴-1,4,2λ⁵-Oxaphospholine von Albanbauer, Burger, Burgis, Marquarding, Schabl und Ugi^{20b)} ausführlich diskutiert.

Da im Falle von **2d**, **e**, **3d** und **e** Spezies mit Fluor in äquatorialer Position umgangen werden, ist, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, nur ein geringer Einfluß der Isomerisierungsprozesse nach Schema 1 auf ¹J_{PF} und δ_F(PF) zu erwarten. Die Berry-Pseudorotation führt jedoch zur gleichen Aussage, da die hierbei angenommenen diskreten energiereichen Isomeren II und III nur in geringer stationärer Konzentration vorliegen können.

Es sei noch bemerkt, daß die Koaleszenzphänomene von **2d** und **e**, **3d** und **e** im ¹⁹F-NMR-Spektrum unabhängig vom Lösungsmittel sind. Man beobachtet für die reinen Substanzen sowie Acetonitril- und Toluol-Lösungen die gleiche Temperaturabhängigkeit der ¹⁹F-NMR-Spektren. Irreguläre Pseudorotationsprozesse¹⁹⁾, die unter intermediärer Ringöffnung ablaufen, können daher mit einiger Sicherheit als weitere mechanistische Alternative ausgeschlossen werden. Der Energieinhalt des durch Aufbrechen einer der P—O-Bindungen gebildeten zwitterionischen Übergangszustandes oder Zwischenprodukts sollte vom DK-Wert des umgebenden Mediums abhängig sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Gewährung einer Sachbeihilfe, Herrn Dr. F. Kluge, Hoechst AG, für Hexafluorbiacetyl, Herrn Dr. G. R. Coraor, E. I. duPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA, für Hexafluoracetone, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, für wichtige Ausgangsverbindungen. Herrn Dr. V. Wray, Herrn H. Steinert und Herrn Dr. H. M. Schiebel, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, sei für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte dankenswerterweise das JEOL-NMR-Gerät zur Verfügung. Diese Arbeit wurde auch von der N.A.T.O. Scientific Affairs Division (Grant No. 520) in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen im Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden bei allen Präparationen eingehalten. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt²¹⁾.

¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren: JEOL C 60 HL High Resolution NMR-Spektrometer bei 56.4 bzw. 24.3 MHz. Die Kopplungskonstanten wurden den ¹⁹F-NMR-Spektren entnommen, da diese als genauer angesehen wurden. Standard für ¹⁹F-NMR CCl₃F intern, für ³¹P-NMR 85proz. Phosphorsäure extern.

Die Ausgangsverbindungen **1a**–**h** wurden nach den in Tab. 2 zitierten Literaturvorschriften synthetisiert. Hexafluoracetone (HFA) und Hexafluorbiacetyl (HFB) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Darstellung von (Diethylamino)fluor-*p*-tolylphosphin (**1e**) erfolgte in drei Teilschritten über *p*-CH₃C₆H₄P(NEt₂)₂²²⁾ und *p*-CH₃C₆H₄P(NEt₂)Cl (**4**).

²¹⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1966.

²²⁾ H. Schindlbauer, Monatsh. Chem. **96**, 1936 (1965).

Chlor(diethylamino)-*p*-tolylphosphin (**4**)²³⁾: In die Lösung von 101 g (0.38 mol) *p*-CH₃C₆H₄-P(NEt₂)₂²²⁾ in 400 ml Ether wurde 3 h trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der dabei gebildete Feststoff wurde abfiltriert, der Ether abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert.

1. Fraktion: Sdp. 50–60°C/10⁻² Torr; 34 g *p*-CH₃C₆H₄PCl₂ (46%, bez. auf *p*-CH₃C₆H₄-P(NEt₂)₂); ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -165. 2. Fraktion: Sdp. 76–80°C/10⁻² Torr; 38.5 g **4** (44%, bez. auf *p*-CH₃C₆H₄P(NEt₂)₂); ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -141.0.

(Diethylamino)fluor-*p*-tolylphosphin (**1e**): Der Chlor-Fluor-Austausch in **4** wurde in der üblichen Weise^{24, 25)} durchgeführt. 10 g (0.24 mol) NaF und 31.3 g (0.14 mol) **4** in 250 ml Sulfolan wurden 3 h unter Rühren auf 130°C erhitzt. **1e** konnte durch Destillation über eine 30-cm-Vigreuxkolonne abgetrennt werden. Sdp. 83°C/1 Torr; Ausb. 25.4 g (86%, bez. auf **4**). - ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -156.0. - ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂) = +129.5 (*J*_{PF} = 979 Hz).

C₁₁H₁₇FNP (213.2) Ber. C 61.96 H 8.04 F 8.91

Gef. C 58.90 H 7.57 F 8.30 Molmasse 213 (MS)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen **2c–e** und **3a–h**: In ein Glasbombenrohr (60 ml bei Umsetzungen mit HFB, 250 ml bei HFA) wurden bei -196°C jeweils ca. 30 mmol HFB bzw. ca. 70 mmol HFA auf die Ausgangsverbindungen **1a–h** kondensiert.

Tab. 2. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für die Darstellung der Verbindungen **2c–e** und **3a–h** (HFA = Hexafluoraceton, HFB = Hexafluorbiacetyl)

Verb.	Reaktionspartner	g (mmol)	Zeit [h]	Ausbeute g (%)	Sdp. [°C/Torr]	Schmp. [°C]
2c	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ NPF ₂	10.49 (63.6)	72	11.38 (36)	31/0.1	
	HFA	15.90 (95.8)				
2d	PhP(NEt ₂)F ²⁵⁾	6.39 (32.1)	72	13.98 (82)		33
	HFA	10.29 (62.0)				
2e	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ P(NEt ₂)F	6.90 (32.4)	48	4.94 (28) ^{a)}		57
	HFA	10.71 (64.5)				
3a	PhPF ₂ ²⁶⁾	4.20 (28.8)	72	9.11 (93)	42/0.4	
	HFB	5.10 (26.3)				
3b	Et ₂ NPF ₂ ²⁷⁾	4.40 (31.2)	72	8.99 (86)	50/5.5	
	HFB	5.80 (29.9)				
3c	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ NPF ₂	5.20 (31.5)	72	8.03 (71)	41/1.0	
	HFB	5.80 (29.9)				
3d	PhP(NEt ₂)F ²⁵⁾	5.19 (26.1)	24	8.31 (81)	83/0.4	
	HFB	5.10 (26.3)				
3e	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (NEt ₂)F ²⁴⁾	4.98 (23.4)	72	6.09 (64) ^{e)}		43
	HFB	4.19 (21.6)				
3f	nPrOPF ₂ ²⁴⁾	3.49 (27.3)	24	3.87 (44)	26/2.5	
	HFB	4.79 (24.7)				
3g	2-Fluor-1,3,2-dioxaphospholan (1g) ²⁴⁾	2.89 (26.3)	72	6.96 (87)	34/0.1	
	HFB	5.00 (25.8)				
3h	2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphosphol (1h) ²⁴⁾	3.49 (22.1)	168	4.75 (61) ^{a)}		83
	HFB	4.89 (25.2)				

^{a)} Nach Sublimation.

²³⁾ J. Heinze-Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation.

²⁴⁾ R. Schmutzler, Chem. Ber. **96**, 2435 (1963).

²⁵⁾ R. Schmutzler, J. Chem. Soc. **1965**, 5630.

²⁶⁾ R. Schmutzler, Chem. Ber. **98**, 552 (1965).

²⁷⁾ R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 415 (1964).

siert. Nach Abschmelzen des Rohres ließ man es langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach der in Tab. 2 angegebenen Zeit wurde das Bombenrohr i. Vak. unter Kühlung des Inhalts auf -196°C geöffnet. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. kondensierten die flüchtigen Anteile in einer Kühlfalle. Das erhaltene Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert, wobei **2c**, **3a** – **d**, **f**, **g** als farblose Flüssigkeiten erhalten wurden. Kristallin anfallende Rohprodukte (**2d**, **e**, **3e**, **h**) wurden in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -78°C ausgefroren. Nach Abfiltrieren über eine Umkehrfritte wurden die Kristalle bei ca. 10^{-3} Torr bei Temp. in der Nähe des Schmelzpunktes der jeweiligen Verbindung sublimiert.

2-Diallylamino-2,2-difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (**2c**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_{14}\text{NO}_2\text{P}$ (497.2) Ber. C 28.99 H 2.03 F 53.50

Gef. C 29.23 H 2.20 F 53.80 Molmasse 497 (MS)

2-Diethylamino-2-fluor-2-phenyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (**2d**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_{13}\text{NO}_2\text{P}$ (531.3) Ber. C 36.17 H 2.85

Gef. C 36.26 H 3.03 Molmasse 531 (MS)

2-Diethylamino-2-fluor-2-p-tolyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (**2e**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_{13}\text{NO}_2\text{P}$ (545.3) Ber. C 37.45 H 3.14 F 45.29

Gef. C 37.30 H 3.12 F 44.90 Molmasse 545 (MS)

2,2-Difluor-2-phenyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (**3a**)

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_8\text{O}_2\text{P}$ (340.1) Ber. C 35.32 H 1.48 F 44.69

Gef. C 35.34 H 1.57 F 44.40 Molmasse 340 (MS)

2-Diethylamino-2,2-difluor-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (**3b**)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_8\text{NO}_2\text{P}$ (335.1) Ber. C 28.67 H 3.01 F 45.35

Gef. C 28.78 H 3.01 F 45.20 Molmasse 335 (MS)

2-Diallylamino-2,2-difluor-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (**3c**)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{NO}_2\text{P}$ (359.2) Ber. C 33.44 H 2.81 F 42.32

Gef. C 33.61 H 2.98 F 42.20 Molmasse 359 (MS)

2-Diethylamino-2-fluor-2-phenyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (**3d**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_7\text{NO}_2\text{P}$ (393.2) Ber. C 42.76 H 3.85 F 33.82

Gef. C 44.36 H 4.47 F 32.80 Molmasse 393 (MS)

2-Diethylamino-2-fluor-2-p-tolyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (**3e**)

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_7\text{NO}_2\text{P}$ (407.3) Ber. C 44.24 H 4.21 F 32.65

Gef. C 44.53 H 4.10 F 32.40 Molmasse 407 (MS)

2,2-Difluor-2-propoxy-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (**3f**)

$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ (322.1) Ber. C 26.10 H 2.19 F 47.19

Gef. C 25.74 H 2.17 F 47.00 Molmasse 322 (MS)

2-Fluor-4',5'-bis(trifluormethyl)spiro[1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2 λ^5]dioxaphospholen] (**3g**)

$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_7\text{O}_4\text{P}$ (304.1) Ber. C 23.70 H 1.33 F 43.74

Gef. C 23.60 H 1.31 F 44.20 Molmasse 304 (MS)

2-Fluor-4',5'-bis(trifluormethyl)spiro[1,3,2 λ^5 -benzodioxaphosphol-2,2'-[1,3,2 λ^5]dioxaphospholen] (**3h**)

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_7\text{O}_4\text{P}$ (352.1) Ber. C 34.11 H 1.15 F 37.77

Gef. C 33.79 H 1.49 F 37.60 Molmasse 352 (MS)