

## Halogen[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsiloxy)-ethyl]phosphane

Helmut Kischkel und Gerd-Volker Rösenthaller\*

Fachbereich 2 der Universität Bremen,  
Postfach 330440, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 18. März 1985

Aus dem Phosphan **2**,  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CF}_3)_2\text{CPX}^1\text{X}^2$  ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{H}$ ), werden mit *N*-Chlor- bzw. *N*-Bromsuccinimid die Phosphane **3b** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{Cl}$ ), **3c** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{Br}$ ), **4b** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$ ) und **4c** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Br}$ ) mit guten Ausbeuten hergestellt. Mit Hilfe von Antimontrifluorid sind aus **3c** und **4c** die Fluorderivate **3a** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{F}$ ) und **4a** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{F}$ ) erhältlich. Das Monobromphosphan **3c** setzt sich mit Dimethylamin zu dem sekundären Aminophosphan **3e** um, mit Trimethylamin wird zu dem Diphosphen **5** dehydrobromiert, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, und dem Cyclotriphosphan **6**. Die NMR-Spektren der Halogenphosphane einschließlich der thermisch labilen Iodphosphane **3d** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{I}$ ) und **4d** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{I}$ ) werden diskutiert.

### Halo[2,2,2-trifluoro-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsiloxy)ethyl]phosphanes

The phosphane **2**,  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CF}_3)_2\text{CPX}^1\text{X}^2$  ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{H}$ ), is converted in good yields by *N*-chloro- or *N*-bromosuccinimide into the phosphanes **3b** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{Cl}$ ), **3c** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{Br}$ ), **4b** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$ ), and **4c** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Br}$ ). Antimony trifluoride fluorinates **3c** and **4c** to give **3a** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{F}$ ) and **4a** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{F}$ ). The monobromophosphane **3c** reacts with dimethylamine to yield the secondary aminophosphane **3e**, with trimethylamine dehydrobromination takes place with formation of the diphosphene **5**, characterized by its NMR spectra, and the cyclotriphosphane **6**. The NMR spectra of the halophosphanes are discussed including the thermically labile iodophosphanes **3d** ( $\text{X}^1 = \text{H}$ ,  $\text{X}^2 = \text{I}$ ) and **4d** ( $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{I}$ ).

Monohalogenphosphane  $\text{RP}(\text{X})\text{H}$ , die sich nicht rasch unter Substituentenaustausch in die entsprechenden Dihalogenphosphane  $\text{RPX}_2$  und Phosphane  $\text{RPH}_2$  umwandeln, wurden bisher nur dann erhalten, wenn der Rest R sehr elektronegativer<sup>1)</sup> ( $\text{R} = \text{CF}_3$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) oder sehr raumerfüllend<sup>2,3)</sup> ist ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ). Die in zwei Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors, nämlich  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OSiMe}_3$  und  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OSiMe}_3$ , enthaltene  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CF}_3)_2\text{C}$ -Gruppierung<sup>4,5)</sup> sollte in der Lage sein, Monohalogenphosphane zu stabilisieren, da sie sowohl elektronenziehend ist als auch einen erheblichen Raumbedarf aufweist. Als Ausgangsverbindung für unsere Umsetzungen diente das Phosphan  $\text{H}_2\text{PC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  (**1**)<sup>6)</sup>, Produkt der Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ .



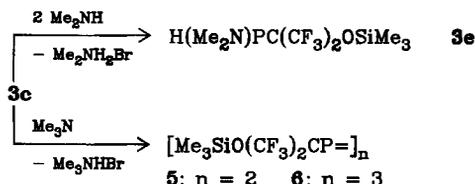
misch so unbeständig (Zerfall nach Gl. (7) und (8);  $X = I$ ), daß nur eine NMR-spektroskopische Charakterisierung vorgenommen werden konnte (vgl. Tab. 1).

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **3** und **4** ( $J$  in Hz)

$\text{X}^1\text{X}^2\text{PC}(\text{CF}_3)_2\text{-OSiMe}_3$			$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$		$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$		$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$	
$\text{X}^1$	$\text{X}^2$		$\text{SiMe}_3$	$\text{PH}$ ( $^1J_{\text{PH}}$ )	$\text{CF}_3$ ( $^3J_{\text{PF}}$ )	$\text{PF}$ ( $^1J_{\text{PF}}$ )		
H	H	<b>2</b>	0.15	3.29 (201.0)	-76.30 (6.0)		-132.00	
H	F	<b>3a</b>	0.25	6.65 <sup>b)</sup> (198.0)	-73.28 <sup>c)</sup> (15.6)	-73.85 <sup>c)</sup> (3.0)	-234.10 (900.0)	+121.50
H	Cl	<b>3b</b>	0.29	5.60 (195.0)	-72.44 <sup>c)</sup> (16.0)	-73.06 <sup>c)</sup> (5.4)		+17.65
H	Br	<b>3c</b>	0.30	5.05 (190.0)	-71.58 <sup>d)</sup> (16.3)	-72.35 <sup>d)</sup> (5.5)		-5.58
H	I	<b>3d</b>	0.40	4.45 (186.0)	-71.86 <sup>c)</sup> (14.8)	-72.64 <sup>c)</sup> (9.4)		-49.97
F	F	<b>4a</b>	0.25		-70.64 (15.4)		-100.51 <sup>e)</sup> (1256.1)	+176.77
Cl	Cl	<b>4b</b>	0.36		-69.04 (18.8)			+155.30
Br	Br	<b>4c</b>	0.35		-68.38 (18.3)			+146.21
I	I	<b>4d</b>	0.44		-68.53 (16.6)			+88.42

<sup>a)</sup> Hochfeld von TMS,  $\text{CCl}_3\text{F}$  und 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  negativ angegeben. — <sup>b)</sup>  $^2J_{\text{FH}} = 41.4$ . — <sup>c)</sup>  $^4J_{\text{FF}} = 9.0$ . — <sup>d)</sup>  $^4J_{\text{FF}} = 9.3$ . — <sup>e)</sup>  $^4J_{\text{F...PF}} = 8.4$ .

Einer der wenigen Vertreter von sekundären Aminophosphanen<sup>9,10</sup>  $\text{R}^1\text{P}(\text{NR}_2^2)\text{H}$  ( $\text{R}^1 = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Mes}$ ;  $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ ) mit  $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OSiMe}_3$  und  $\text{R}^2 = \text{Me}$ , **3e**, wurde aus **3c** und Dimethylamin erhalten. Diese Verbindung ist thermisch bis  $150^\circ\text{C}$  beständig, ohne daß Dimethylamin unter Bildung des Diphosphans  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CF}_3)_2\text{CP}(\text{H})\text{P}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OSiMe}_3$  oder des Diphosphens<sup>11</sup> **5** abgespalten würde.



Ließ man jedoch auf das Monobromphosphan **3c** Trimethylamin einwirken, so war bei Raumtemperatur in der grünlich-gelben Lösung NMR-spektroskopisch das Diphosphan **5** und das Cyclotriphosphan **6** nachweisbar, in das sich **5** langsam umwandelte. Verbindung **6** ist eine sauerstoffempfindliche, destillierbare Flüssig-

keit in der Reihe (RP)<sub>3</sub><sup>11-13</sup> (z. B. R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, *i*C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>). Die Bildung eines Dimeren von **5** wurde nicht beobachtet.

Bei der Dehalogenierung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHPCl<sub>2</sub> mit Magnesium wurde ein Cyclo-triphosphan, aber kein Diphosphen nachgewiesen, das zwei (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-Gruppen wegen unzureichender Raumerfüllung nicht stabilisieren können<sup>14</sup>. Offenbar ist der Raumbedarf einer Me<sub>3</sub>SiO(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-Gruppierung größer, da **5** entstand.

Mit Ausnahme von **3b** sind bei allen 30 eV-Massenspektren der Halogenphosphane Molekül-Ionen, wenn auch mit geringer Intensität, zu beobachten. Bruchstücke M<sup>+</sup> - Me besitzen die Verbindungen **3a-c**, M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub> die Verbindungen **2**, **3b, c** und **4b**. Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> ist Fragment größter Häufigkeit bei **2**, **3a-c**, **4a** und **b**, CF<sub>3</sub><sup>+</sup> bei **4c**. Beim Zerfall des Cyclotriphosphans **6** treten typische Ionen auf, wie M<sup>+</sup>, M<sup>+</sup> - Me, M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>, M<sup>+</sup> - C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>SiO(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>+</sup>, P<sub>3</sub><sup>+</sup>, Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> und CF<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Die Lage der <sup>31</sup>P-NMR-Signale<sup>15</sup> ist abhängig von der Elektronegativität der Substituenten an Phosphor. Wird diese geringer, so verschiebt sich die Resonanz zu höherem Feld (siehe Tab. 1). Dieser Trend ist auch bei CF<sub>3</sub>PX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) sichtbar<sup>16,17</sup>, für CF<sub>3</sub>P(X)H fehlen entsprechende Angaben. Auch die Werte δ<sub>H</sub>(PH) und <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> spiegeln elektronische Einflüsse wider. Mit steigender Elektronegativität der Halogensubstituenten in **3a-d** nimmt die Abschirmung des Wasserstoffs zu. Da der p-Charakter der P-X-Bindung in der Reihe F-I abnimmt, wird eine Verkleinerung des s-Anteils der P-H-Bindung<sup>15</sup> durch Abnahme von <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> deutlich. Die Monohalogenphosphane **3** besitzen am Phosphor ein chirales Zentrum, welches die magnetische Nichtäquivalenz der beiden CF<sub>3</sub>-Gruppen bewirkt, so daß geminale FF-Kopplungen (Quartetts, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> ca. 9 Hz) und unterschiedliche Kopplungen <sup>3</sup>J<sub>PF</sub> auftreten<sup>18</sup>, die eine weitere Dublettaufspaltung ergeben. Der δ<sub>P</sub>-Wert für das Diphosphen **5** liegt bei +539.8 ppm<sup>19</sup>. Das Signal ist in dreizehn Linien aufgespalten, da offenbar <sup>4</sup>J<sub>FP</sub> und <sup>3</sup>J<sub>FP</sub> übereinstimmen (<sup>3,4</sup>J<sub>FP</sub> = 15.0 Hz), wie auch aus dem Triplett (δ<sub>F</sub> = -71.59, <sup>3,4</sup>J<sub>PF</sub> = 15.0 Hz) im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ablesbar ist. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **6** zeigt wie erwartet<sup>11</sup> ein Dublett von Multipletts bei δ<sub>P</sub> = -70.50 (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 185.0 Hz) und ein Triplett von Multipletts bei -93.0, Werte, die denen von (*t*BuP)<sub>3</sub> ähnlich sind<sup>20</sup>. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum weist ein Multiplett bei δ = -70.80 auf.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln, Dr. W. Klose, Hoechst AG, Knapsack-Hürth, für die freundliche Überlassung von Phosphan, Frau I. Erxleben für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn J. Stelten für NMR-Messungen gedankt.

## Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. - IR: Spektrometer Perkin-Elmer 577, 10-cm-Gasküvette mit NaCl-Fenster (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). - NMR: Spektrometer EM 360 der Fa. Varian bei 60.0 MHz (<sup>1</sup>H; Standard TMS); Spektrometer Bruker WP 60 CW und WH 360 bei 56.4 bzw. 338.68 MHz (<sup>19</sup>F; Standard CCl<sub>3</sub>F) und 24.3 bzw. 145.72 MHz (<sup>31</sup>P; Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). - MS: Spektrometer Varian-MAT CH-7 bei 30 eV. - Verbindung **1** wurde nach Lit.<sup>6</sup> dargestellt.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen (Tab. 2):* Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Die Reaktanten wurden, sofern nicht anders beschrieben, im Hochvak. in dickwandige Glasgefäße mit Teflonspindelhahn-Verschläßen bei  $-196^{\circ}\text{C}$  kondensiert und erwärmt, ggf. wurde von Feststoffen abfiltriert und i. Vak. destilliert.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3 und 4

Produkt	Reaktanten g (mmol)	Reakt.-Zeit/ Reaktions- temp. $^{\circ}\text{C}$	Sdp. $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$	Ausb. g (%)
3a	3c: 1.2 (3.4) SbF <sub>3</sub> : 1.2 (6.8)	0.5 h/120	35/0.2	0.9 (93)
3b <sup>a)</sup>	2: 4.0 (15) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> : 2.0 (15)	1 h/10	25/10 <sup>-1</sup>	2.7 (60)
3c <sup>a)</sup>	2: 5.5 (20) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub> <sup>c)</sup> : 3.6 (20)	1 h/0	30/10 <sup>-1</sup>	5.8 (83)
3e	3c: 0.8 (2) Me <sub>2</sub> NH: 0.2 (4)	0.5 h/25	76/20	0.5 (80)
4a	4c: 2.2 (5) SbF <sub>3</sub> : 2.7 (15)	0.5 h/120	67/10 <sup>-1</sup>	1.0 (62)
4b	2: 3.6 (13) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> : 3.5 (26)	1 h/10	26/10 <sup>-1</sup>	2.8 (62)
4c	2: 6.8 (25) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub> <sup>c)</sup> : 8.9 (50)	1 h/0	36/10 <sup>-1</sup>	9.8 (91)

<sup>a)</sup> Reaktion in 30 ml Pentan. — <sup>b)</sup> C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub> = *N*-Chlorsuccinimid. — <sup>c)</sup> C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub> = *N*-Bromsuccinimid.

[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (2): 30.0 g (150 mmol) 1 wurden zu 5.4 g (50 mmol) Chlortrimethylsilan und 8.0 g (50 mmol) Hexamethyldisilazan kondensiert. Dann wurde auf  $40^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 2 Tage bei dieser Temp. belassen. Nach Abfiltrieren des entstandenen Ammoniumchlorids und Destillation bei  $56^{\circ}\text{C}/20$  Torr wurden 38.2 g (94%) 2 erhalten. — MS (Quellentemp.  $180^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z = 272$  ( $\text{M}^+$ , 4%), 271 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ , 5), 257 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 3), 239 ( $\text{M}^+ - \text{PH}_2$ , 4), 203 ( $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ , 12), 199 ( $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ , 5), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}^+$ , 100). — IR: 2960 st, 2900 m ( $\nu_{\text{CH}}$ ); 2330 st ( $\nu_{\text{PH}}$ ); 1410 m, 1365 m, 1340 m; 1260 sst, 1210 sst, 1170 sst ( $\nu_{\text{CF}}$ ); 1070 st, 970 st, 890 st, 845 st, 760 st, 720 m, 690  $\text{cm}^{-1}$  st.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>OPSi (272.1) Ber. C 26.48 H 4.04 F 41.90 Gef. C 26.66 H 4.13 F 41.50

*Umsetzungen von 2 mit Chlor und Brom:* Auf 2.7 g (10 mmol) 2 wurden 10 mmol bzw. 30 mmol Halogen kondensiert. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, und die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden im Hochvak. fraktioniert. Beim Eduktverhältnis 1:1 ergaben sich 10 mmol Halogentrimethylsilan, Hexafluoracetone und Halogenwasserstoff sowie 0.30 g eines gelben, nicht pyrophoren Feststoffes der Zusammensetzung (PH)<sub>x</sub>. Beim Eduktverhältnis 1:3 wurden 10 mmol Halogentrimethylsilan, Hexafluoracetone und Phosphortrihalogenid sowie 20 mmol Halogenwasserstoff gefunden. Me<sub>3</sub>SiCl, Me<sub>3</sub>SiBr, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO wurden <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch, HCl und HBr sowie (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO IR-spektroskopisch charakterisiert.

*Fluor[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (3a):* MS (Quellentemp. 180°C):  $m/z = 290$  ( $M^+$ , 0.1%), 275 ( $M^+ - Me$ , 0.5), 239 ( $C(CF_3)_2OSiMe_3^+$ , 2), 73 ( $Me_3Si^+$ , 100), 69 ( $CF_3^+$ , 51). — IR: 2960 st, 2900 m ( $\nu_{CH}$ ); 2295 schw ( $\nu_{PH}$ ); 1395 m, 1375 m, 1340 m; 1295 st, 1270 sst, 1260 sst, 1230 sst, 1220 sst ( $\nu_{CF}$ ); 1170 m, 1150 m, 1110 m, 980 m, 945 m, 910 st, 900 st, 850 st, 810 m, 760 m, 750 m, 740 m, 690  $cm^{-1}$  m.

$C_6H_{10}F_7OPSi$  (290.1) Ber. C 24.84 H 3.45 F 45.84 Gef. C 24.27 H 3.62 F 45.70

*Chlor[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (3b):* MS (Quellentemp. 200°C):  $m/z = 291$  ( $M^+ - Me$ , 0.1%), 271 ( $M^+ - Cl$ , 0.1), 239 ( $C(CF_3)_2OSiMe_3^+$ , 20), 73 ( $Me_3Si^+$ , 100), 69 ( $CF_3^+$ , 80); Intensitäten bezogen auf  $^{35}Cl$ . — IR: 2960 st, 2900 m ( $\nu_{CH}$ ); 2325 schw ( $\nu_{PH}$ ); 1400 m, 1370 m, 1340 m; 1290 sst, 1260 sst, 1225 sst, 1170 sst, 1150 st ( $\nu_{CF}$ ); 1080 m, 970 st, 890 st, 760 m, 690  $cm^{-1}$  m.

$C_6H_{10}ClF_6OPSi$  (306.6) Ber. C 23.48 H 3.29 F 37.18 Gef. C 23.25 H 3.07 F 37.00

*Brom[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (3c):* MS (Quellentemp. 180°C):  $m/z = 350$  ( $M^+$ , 1%), 349 ( $M^+ - H$ , 1), 335 ( $M^+ - Me$ , 1), 281 ( $M^+ - CF_3$ , 6), 239 ( $C(CF_3)_2OSiMe_3^+$ , 90), 73 ( $Me_3Si^+$ , 100), 69 ( $CF_3^+$ , 20); Intensitäten bezogen auf  $^{79}Br$ . — IR: 2960 st, 2900 m ( $\nu_{CH}$ ); 2330 schw (PH); 1395 m, 1370 m, 1340 m, 1290 sst, 1260 sst, 1230 sst, 1215 sst, 1190 st, 1160 st ( $\nu_{CF}$ ); 1105 m, 970 st, 860 st, 850 st, 760 m, 690  $cm^{-1}$  m.

$C_6H_{10}BrF_6OPSi$  (351.0) Ber. C 20.53 H 2.85 Br 22.76 F 32.48  
Gef. C 20.23 H 2.79 Br 22.43 F 32.00

*(Dimethylamino)[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (3e):* MS (Quellentemp. 180°C):  $m/z = 315$  ( $M^+$ , 2%), 226 ( $M^+ - Me_3SiO$ , 20), 76 ( $Me_2NPH^+$ , 95), 73 ( $Me_3Si^+$ , 81), 69 ( $CF_3^+$ , 3), 44 ( $Me_2N^+$ , 100). — IR: 2960 st, 2900 m ( $\nu_{CH}$ ); 2780 m ( $\nu_{CH}$ ); 2300 m ( $\nu_{PH}$ ); 1395 m, 1365 st, 1350 m; 1295 sst, 1255 sst, 1220 sst, 1205 sst, 1160 st, 1100 st ( $\nu_{CF}$ ); 1060 st, 910 m, 865 sst, 840 sst, 740  $cm^{-1}$  st. — NMR:  $^1H$ :  $\delta = 0.10$  (9H), 2.80 (6H,  $^3J_{PH} = 8.5$  Hz), 5.55 (1H,  $^1J_{PH} = 240.0$  Hz). —  $^{19}F$ :  $\delta = -72.03$ ,  $-72.58$ . —  $^{31}P$ :  $\delta = +48.00$ .

$C_8H_{16}F_6NOPSi$  (315.1) Ber. C 30.49 H 5.08 F 36.18 N 4.44  
Gef. C 30.61 H 5.07 F 36.40 N 4.56

*Difluor[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (4a):* MS (Quellentemp. 180°C):  $m/z = 308$  ( $M^+$ , 0.1%), 239 ( $M^+ - PF_2$ , 4), 73 ( $Me_3Si^+$ , 100), 69 ( $CF_3^+$ , 10). — IR: 2960 st, 2900 m ( $\nu_{CH}$ ); 1410 st, 1395 st, 1340 st; 1270 sst, 1260 st, 1240 st, 1220 sst ( $\nu_{CF}$ ); 1120 m, 990 st, 965 st, 945 m, 910 st, 850 st, 760 st, 750 st, 720  $cm^{-1}$  m.

$C_6H_9F_8OPSi$  (308.1) Ber. C 23.39 H 2.92 F 49.33 Gef. C 23.01 H 2.96 F 49.50

*Dichlor[2,2,2-trifluor-2-(trifluormethyl)-2-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (4b):* MS (Quellentemp. 200°C):  $m/z = 340$  ( $M^+$ , 0.1%), 305 ( $M^+ - Cl$ , 0.1), 271 ( $M^+ - CF_3$ , 0.2), 267 ( $M^+ - Me_3Si$ , 0.2), 239 ( $C(CF_3)_2OSiMe_3^+$ , 30), 101 ( $PCl_2^+$ , 0.5), 73 ( $Me_3Si^+$ , 100); Intensitäten bezogen auf  $^{35}Cl$ .

$C_6H_9Cl_2F_6OPSi$  (341.1) Ber. C 21.13 H 2.66 F 33.42 Gef. C 21.41 H 2.81 F 33.20

*Dibrom[2,2,2-trifluor-2-(trifluormethyl)-2-(trimethylsilyloxy)ethyl]phosphan (4c):* MS (Quellentemp. 170°C):  $m/z = 428$  ( $M^+$ , 0.1%), 427 ( $M^+ - H$ , 0.2), 355 ( $M^+ - SiMe_3$ , 4), 73 ( $Me_3Si^+$ , 50), 69 ( $CF_3^+$ , 100); Intensitäten bezogen auf  $^{79}Br$ .

$C_6H_9Br_2F_6OPSi$  (429.9) Ber. C 16.76 H 2.09 Br 37.17 F 26.52  
Gef. C 17.36 H 2.04 Br 37.34 F 26.90

Bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]diphosphen (5) und Tris-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]cyclotriphosphan (6): Zu 2.0 g (6.0 mmol) 3c wurden 0.40 g (6.0 mmol) Trimethylamin kondensiert, dann wurde 30 min auf  $-15^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden abgepumpt und 10 ml Benzol hinzugegeben, dann wurde auf Raumtemp. erwärmt und entstandenes Trimethylammoniumbromid abfiltriert. Aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ergab sich ein Verhältnis von 5:6 wie 1:1. Dieses Gemisch wurde 1 h auf  $90^{\circ}\text{C}$  erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei  $75^{\circ}\text{C}/10^{-1}$  Torr destilliert. Ausb. an 6: 1.4 g (90%).

5: NMR:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.27$ .  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -71.59$  (T,  $^3J_{\text{PF}} = 15.0$  Hz).  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = +539.83$  ( $^3J_{\text{PF}} = 15.0$  Hz).

6: MS (Quellentemp.  $200^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z = 810$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 795 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 2), 737 ( $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ , 3), 571 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OSiMe}_3$ , 6), 382 ( $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{P}_2\text{C}_2\text{F}_5^+$ , 15), 313 ( $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{PC}^+$ , 8), 301 ( $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{P}^+$ , 2), 239 ( $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2^+$ , 100), 93 ( $\text{P}^+$ , 90), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}^+$ , 90), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 3).  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -70.80$ .  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = -70.50$  (DM,  $^1J_{\text{PP}} = 185.0$  Hz),  $-93.00$  (TM,  $^1J_{\text{PP}} = 185.0$  Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{F}_{18}\text{O}_3\text{P}_3$  (810.0) Ber. C 26.67 H 3.36 F 42.19 Gef. C 26.53 H 3.53 F 40.80

- <sup>1)</sup> R. C. Dobbie, P. D. Gosling und B. P. Straughan, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2368.
- <sup>2)</sup> A. H. Cowley, J. E. Killduff, N. C. Norman und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. **105**, 4845 (1983).
- <sup>3)</sup> H. Escudé, C. Couret, H. Ranaivoujatovo, J. Satgé und Y. Jaud, Phosphorus Sulfur **17**, 221 (1983).
- <sup>4)</sup> D. W. Morton und R. H. Neilson, Organometallics **1**, 289 (1982).
- <sup>5)</sup> A. M. Kibardin, T. K. Gazizov und A. N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. **45**, 1982 (1975) [Chem. Abstr. **84**, 5073v (1976)].
- <sup>6)</sup> G.-V. Rösenthaler, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 311 (1978); A. B. Bruker, E. I. Grinshtein und L. Z. Soborovskii, Zh. Obshch. Khim. **36**, 1133 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 12230f (1966)].
- <sup>7)</sup> A. F. Janzen und C. J. Willis, Inorg. Chem. **6**, 1900 (1967).
- <sup>8)</sup> G.-V. Rösenthaler und H. Kischkel, unveröffentlichte Untersuchungen.
- <sup>9)</sup> H. R. O'Neal und R. H. Neilson, Inorg. Chem. **22**, 814 (1983).
- <sup>10)</sup> Ze-Min Xie und R. H. Neilson, Organometallics **2**, 921 (1983).
- <sup>11)</sup> M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).
- <sup>12)</sup> A. H. Cowley, T. A. Furtch und D. S. Dierdorf, J. Chem. Soc. D **1970**, 523.
- <sup>13)</sup> R. A. Wolcott und J. L. Mills, Inorg. Chim. Acta **30**, L 331 (1978).
- <sup>14)</sup> A. H. Cowley, J. E. Killduff, S. K. Mehrota, N. C. Norman und M. Pakulski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 528.
- <sup>15)</sup> D. G. Gorenstein, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **16**, 1 (1983).
- <sup>16)</sup> J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta, Part A **20**, 1835 (1964).
- <sup>17)</sup> J. Dyer und J. Lee, J. Chem. Soc. B **1970**, 409.
- <sup>18)</sup> W. B. Jennings, Chem. Rev. **75**, 307 (1975).
- <sup>19)</sup> A. H. Cowley, Acc. Chem. Res. **17**, 386 (1984).
- <sup>20)</sup> M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1305 (1976).

[61/85]