

# Abfangreaktionen für unbeständige [1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]dialkylphosphite

Joachim Heine und Gerd-Volker Rösenthaler\*

Anorganische Chemie, Fachbereich 2 (Biologic/Chemie) der Universität Bremen,  
Leobener Straße, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 7. September 1987

## Trapping Reactions for Unstable [1-Chloro-2,2,2-trifluoro-1-(trifluormethyl)ethyl] Dialkyl Phosphites

The reaction of  $\text{ClP(OR)}_2$  **1a–d** ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ;  $\text{R–R} = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CMe}_2\text{CMe}_2$ ) with hexafluoroacetone yields the thermally unstable phosphites  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{OP(OR)}_2$  **4a–d** besides other products. Trimethyl phosphite converts **4a–d** into the phosphates  $(\text{MeO})_2\text{P(O)OC}(\text{CF}_3)_2\text{P(OR)}_2$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) **5a** and **b** and the phosphonates  $(\text{MeO})_2\text{P(O)C}(\text{CF}_3)_2\text{OP(OR)}_2$  ( $\text{R–R} = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CMe}_2\text{CMe}_2$ ) **5c** and **d**, compounds formed in an Arbuzov reaction.

Diethylchlorophosphit<sup>1)</sup> (**1b**) setzt sich mit Hexafluoracetone im Sinne einer oxidativen Addition<sup>2)</sup> zu dem Chlorphosphoran **2b** um, das bei Temperaturen von 80–110°C unter Abspaltung von Ethylchlorid (Arbuzov-Reaktion<sup>3)</sup>) in den cyclischen Phosphorsäureester **3b** übergeht<sup>4)</sup>. Ein Einschub des fluorierten Ketons in die Phosphor-Halogen-Bindung, wie im Falle von  $\text{PF}_2\text{X}$  zu  $\text{F}_2\text{POC}(\text{CF}_3)_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br, I}$ )<sup>5)</sup>, konnte nicht beobachtet werden. Erste Hinweise für die Bildung einer Verbindung des Typs  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{OP(OR)}_2$  ( $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )<sup>6)</sup> fanden wir im System 2-Chlor-1,3,2-dioxaphosphorinan/Hexafluoracetone<sup>7)</sup>.

Die Chlorophosphite **1a**<sup>1)</sup> bzw. **1b** und Hexafluoracetone, im Verhältnis 1:2 bei –10 bzw. –40°C umgesetzt, bildeten die Chlorphosphorane **2a** bzw. **2b**, die Einschubprodukte **4a** bzw. **4b** und im Falle von **2a** auch den cyclischen Phosphorsäureester **3b** (**2a**:**4a** = 30:70, **2b**:**3b**:**4b** = 19:9:44). Die Phosphite **4a** und **4b** waren thermisch nicht sehr beständig. Die Destillation des Gemisches **2a/4a** ergab nur **3a**. Auch **4b** konnte nicht isoliert werden. Führte man die entsprechende Umsetzung bei 0°C durch, waren **2b** und **3b** (80:20) nachweisbar, nach zwei Stunden bei 35°C nur noch **3b**.

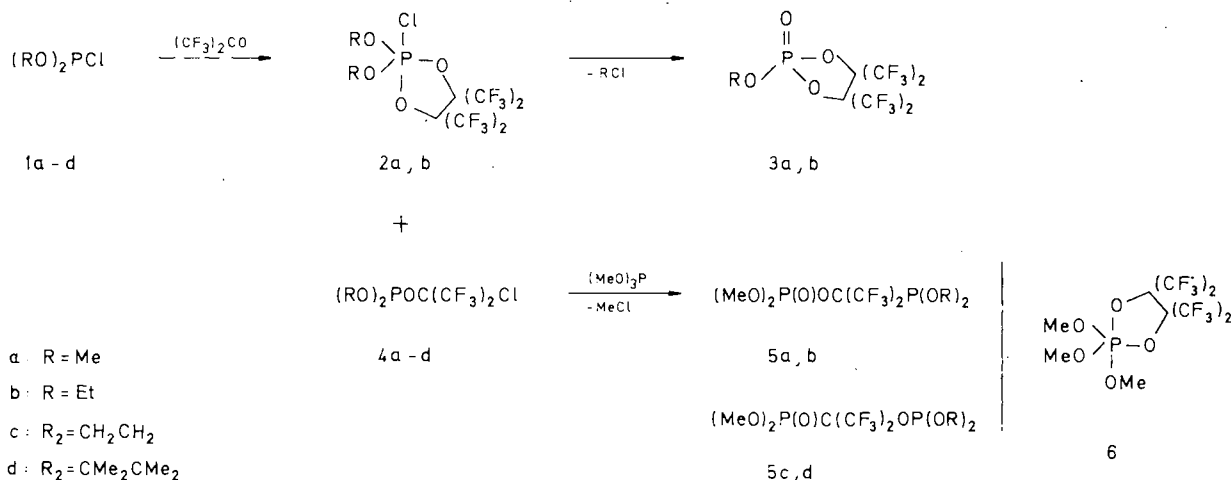
Chlorphosphorane entstanden *nicht* bei der Umsetzung der cyclischen Chlorophosphite **1c**<sup>8)</sup> und **1d**<sup>9)</sup> mit Hexafluoracetone, wohl aber die Insertionsprodukte **4c** und **4d**, die bei Raumtemperatur über längere Zeit neben den Edukten nachweisbar sind (**1c**:**4c** = 76:24, **1d**:**4d** = 23:77).

Mit Hilfe von Trimethylphosphit ließen sich die unbeständigen Verbindungen **4a–d** unter Ausnutzung der reaktiven Cl–C-Funktion und Methylchlorid-Abspaltung in destillierbare Phosphate **5a** und **5b** bzw. Phosphonate **5c** und **5d** überführen. Dabei entstand das Phosphoran  $(\text{MeO})_3\text{P}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ <sup>10)</sup> (**6**). Die Bildung der Phosphonate läßt sich zwanglos mit der Annahme einer Arbuzov-Reaktion verstehen, während die Phosphate wohl erst nach einer bisher nicht beschriebenen Umlagerung zugänglich werden<sup>11)</sup>. Das Phosphat  $(\text{EtO})_2\text{P(O)CO}(\text{CF}_3)_2\text{P(OEt)}_2$ , das nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde, konnte aus  $[(\text{EtO})_2\text{P}]_2\text{O}$  und Hexafluoracetone erhalten werden<sup>12)</sup>.

Die Phosphate **5a** und **5b** weisen in den 70-eV-Massenspektren als Ionen höchster Masse  $\text{M}^+ + \text{H}$  auf. Bei den Phosphonaten **5c** und **5d** tritt  $\text{M}^+$  auf sowie  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  (**5a–d**),  $(\text{MeO})_2\text{PO}^+$  [**5a, b, c** (100%), **5d**],  $(\text{MeO})_2\text{P}^+$  [**5a** (100%), **5b, c, d**],  $(\text{EtO})_2\text{P}^+$  (**5b**, 100%),  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  (**5d**, 100%),  $\text{CF}_3^+$  (**5a–d**).

Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungswerte von **4a–d** sind in dem typischen Bereich von Trialkylphosphiten zu finden<sup>13)</sup> ( $\delta_{\text{P}} = 133.0–140.5$ ) (Tab. 1). Der <sup>4</sup> $J_{\text{PF}}$ -Wert von ca. 12 Hz ist typisch für Kopplungen mit dreiwertigem Phosphor (<sup>4</sup> $J_{\text{PF}}$  für  $\text{XP}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$  [ $\text{X} = \text{H, OC(O)CF}_3, \text{OSiMe}_3, \text{F, Cl, Br, I}$ ] 8.0–19.0 Hz)<sup>14,15)</sup>. Für **4d** können *cis*- und *trans*- $\text{CH}_3$ -Paare unterschieden werden<sup>16)</sup>. Um mehr als 30 ppm zu niedrigem Feld verschoben sind die  $\delta_{\text{P}}$ -Werte des Phosphonitrestes in **5a** und **b** gegenüber denen der Ausgangsverbindungen **4a** und **4b**; der entsprechende Wert für den Phosphatrest liegt in der Nähe von  $(\text{MeO})_2\text{P(O)OCH}(\text{CF}_3)_2$  mit  $\delta_{\text{P}} = 0.3$  (<sup>4</sup> $J_{\text{PF}} < 0.1$  Hz)<sup>17)</sup> (Tab. 2). Auch die <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tab. 3) bestätigen die Struktur von **5a**

Schema 1



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

(RO) <sub>2</sub> POC(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}}$ CH <sub>3</sub> ( $^3J_{\text{PH}}$ )	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}}$ CH <sub>2</sub> ( $^3J_{\text{PH}}$ )	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}}$ CF <sub>3</sub> ( $^4J_{\text{PF}}$ )	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}}$
R = Me <b>4a</b>	3.60 (10.5)		-78.8 (11.8)	+138.0
R = Et <b>4b</b>	1.30 <sup>b)</sup>	4.0 (7.8)	-78.8 (12.2)	+137.3
R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <b>4c</b>	4.0–4.7 <sup>c)</sup>		-79.0 (10.7)	+133.0
R <sub>2</sub> = CMe <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> <b>4d</b>	1.32 ( <i>cis</i> ) <sup>d)</sup> 1.52 ( <i>trans</i> ) <sup>d)</sup>		-78.8 (12.3)	+140.5

<sup>a)</sup> Hochfeld von TMS, CCl<sub>3</sub>F und 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> negativ angegeben. — <sup>b)</sup>  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ . — <sup>c)</sup> Multiplett. — <sup>d)</sup> *cis* oder *trans* zu Chlor entsprechend Lit.<sup>9)</sup>

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5a–d** ( $J$  in Hz)

Verbin- dung	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}}$ CH <sub>3</sub> ( $\lambda^5\sigma^4\text{P}$ ) <sup>b)</sup> ( $^3J_{\text{PH}}$ )	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}}$ CH <sub>3</sub> ( $\lambda^3\sigma^3\text{P}$ ) <sup>c)</sup> ( $^3J_{\text{PH}}$ )	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}}$ CF <sub>3</sub>	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}}$ $\lambda^3\sigma^3\text{P}$ ( $^2J_{\text{PP}}$ , $^4J_{\text{PF}}$ )	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}}$ $\lambda^5\sigma^4\text{P}$ ( $^3J_{\text{PF}}$ )
<b>5a</b>	3.78 (11.7)	3.80 (12.8)	-69.45	+173.3 (1.9; $n = 3, 10.1$ )	-4.4
<b>5b</b>	3.80 (11.6)	1.30 <sup>d)</sup>	-69.40	+167.2 (1.6; $n = 3, 9.8$ )	-4.7
<b>5c</b>	3.83 (11.0)	<sup>e)</sup>	-70.40	+133.8 (1.0; $n = 4, 19.7$ )	+8.8 (2.9)
<b>5d</b>	3.93 (11.2)	1.28 ( <i>cis</i> ) <sup>f)</sup> 1.41 ( <i>trans</i> ) <sup>f)</sup>	-70.20	+142.3 (1.2; $n = 4, 21.5$ )	+9.4 (3.0)

<sup>a)</sup> Hochfeld von TMS, CCl<sub>3</sub>F und 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> negativ angegeben. — <sup>b)</sup> Methylgruppen der (MeO)<sub>2</sub>P(O)-Gruppierung. — <sup>c)</sup> Methylgruppen an der (RO)<sub>2</sub>P-Gruppierung. — <sup>d)</sup>  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ,  $\delta = 4.00$  (CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PH}} = 9.0$ ). — <sup>e)</sup>  $\delta = 4.00$  (CH<sub>2</sub>, M), 4.18 (CH<sub>2</sub>, M). — <sup>f)</sup> CH<sub>3</sub> *cis* bzw. *trans* zu dem (MeO)<sub>2</sub>P(O)C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Rest nach Lit.<sup>9)</sup>

Tab. 3.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5a–d** ( $J$  in Hz, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>)

Verbin- dung	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}}$ CH <sub>3</sub> ( $\lambda^5\sigma^4\text{P}$ ) ( $^2J_{\text{PC}}$ )	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}}$ CH <sub>3</sub> E( $\lambda^3\sigma^3\text{P}$ ) ( $^2J_{\text{PC}}$ )	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}}$ CH <sub>2</sub> O ( $^2J_{\text{PC}}$ )	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}}$ C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $^1J_{\text{PC}}$ , $^2J_{\text{CF}}$ , $^2J_{\text{PC}}$ )	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}}$ CF <sub>3</sub> ( $^1J_{\text{CF}}$ )
<b>5a</b>	54.3 (7.0)	E = O, 55.8 ( $n = 2, 26.4$ )	—	83.4 (66.6, 28.5, 2.0)	121.6 (287.0)
<b>5b</b>	55.0 (6.6)	E = CH <sub>2</sub> , 16.8 ( $n = 3, 6.5$ )	65.8 (25.5)	84.6 (66.0, 29.0, 3.0)	122.0 (288.5)
<b>5c</b>	54.6 (7.0) <sup>b)</sup>	—	63.7 (8.3)	78.2 (154.0, 30.6, —)	120.8 (289.0)
<b>5d</b> <sup>d)</sup>	55.1 (6.9) <sup>c)</sup>	E = C(CH <sub>3</sub> ) 24.8 ( <i>cis</i> ) <sup>d)</sup> 25.5 ( <i>trans</i> ) <sup>d)</sup> ( $n = 3, 3.7$ )	—	78.9 (153.0, 27.4, 3.7)	121.7 (289.0)

<sup>a)</sup> Hochfeld von TMS negativ angegeben. — <sup>b)</sup>  $^5J_{\text{PC}} = 1.4$ . — <sup>c)</sup>  $^5J_{\text{PC}} = 2.5$ . — <sup>d)</sup> CH<sub>3</sub> *cis* bzw. *trans* zur (MeO)<sub>2</sub>P(O)C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppierung nach Lit.<sup>9)</sup>. — <sup>e)</sup>  $\delta = 86.2$  [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{PC}} = 7.9$ ].

und **b**. Insbesondere ist  $^1J_{\text{PC}}$  von 66.6 bzw. 66.0 Hz charakteristisch für eine Kopplung mit dreiwertigem Phosphor<sup>18)</sup>. Für das Phosphonat-Phosphit-System **5c** und **d** werden gegenüber **4c** und **d** fast unveränderte  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungswerte beobachtet. Die  $\delta_{\text{P}}$ -Daten für den (MeO)<sub>2</sub>P(O)C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Rest kommen dem Wert von (MeO)<sub>2</sub>P(O)-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH mit 11.3 ppm<sup>17)</sup> recht nahe.

Typisch für eine direkte P<sup>V</sup>-C-Kopplung ist der große Wert von 154.0 bzw. 153.0 Hz<sup>18)</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln, Dr. G. Siegemund, Hoechst AG, Frankfurt-Höchst, für die freundliche Überlassung von Chemikalien gedankt.

## Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. — IR: Spektrometer Perkin-Elmer 577, kapillarer Film zwischen NaCl-Platten (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). — NMR: Spektrometer AW 80 Bruker bei 80.13 MHz ( $^1\text{H}$ , Standard TMS), 75.39 MHz ( $^{19}\text{F}$ , Standard CCl<sub>3</sub>F), 32.44 MHz ( $^{31}\text{P}$ , 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und WH 360 bei 90.54 MHz ( $^{13}\text{C}$ , Standard TMS). — MS: Spektrometer Varian-MAT CH-7 bei 70 eV. Die Verbindungen **1a–d** wurden nach Lit.<sup>1,8,9)</sup> dargestellt.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Die Reaktanden wurden, sofern nicht anders beschrieben, im Hochvak. in dickwandige Glasgefäße mit Teflonspindelhahn-Verschläüssen bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert und erwärmt. Flüchtige Edukte und Produkte wurden i. Vak. entfernt oder i. Vak. destilliert.

*2-Chlor-2,2-dimethoxy-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (2a)*, *2-Methoxy-2-oxo-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (3a)*, *[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-dimethyl-phosphit (4a)*: 3.28 g (25 mmol) **1a** und 8.50 g (51 mmol) Hexafluoracetone wurden 12 h bei  $-10^\circ\text{C}$  belassen. Dann wurden 1.20 g Hexafluoracetone i. Vak. entfernt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt **2a** und **4a** im Verhältnis 30:70 an. Die Destillation bei  $67^\circ\text{C}/18$  Torr ergab 3.40 g (33%) **3a**.

**2a**: NMR:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.8$  ( $^3J_{\text{PH}} = 15.0$  Hz);  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -68.5$ ;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = -56.7$ .

**3a**: IR: 2979 cm<sup>-1</sup> schw, 2876 schw ( $\nu_{\text{CH}}$ ); 1332 m; 1253 sst ( $\nu_{\text{PO}}$ ,  $\nu_{\text{CF}}$ ), 1223 sst, 1114 m ( $\nu_{\text{CF}}$ ); 1047 st ( $\nu_{\text{POC}}$ ); 957 st, 890 m, 854 m, 800 m, 745 m, 715 st und andere Banden. — MS (Quellentemp.  $140^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 410 (M<sup>+</sup>, 30), 397 (M<sup>+</sup> - CH, 30), 391 (M<sup>+</sup> - F, 70), 380 (M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>O, 100), 341 (M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>, 89), 311 (M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub>O, 31), 225 (M<sup>+</sup> - (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO - F, 100), 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100) und andere Fragmente. — NMR:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 4.12$  ( $^3J_{\text{PH}} = 12.5$  Hz);  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -69.4$  (M),  $-70.0$  (M);  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 10.4$ .

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>P (410.1) Ber. C 20.50 H 0.74 F 55.60  
Gef. C 20.56 H 0.83 F 55.10

*2-Chlor-2,2-diethoxy-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (2b)*<sup>d)</sup>, *2-Ethoxy-2-oxo-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (3b)*<sup>d)</sup> und *[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-diethyl-phosphit (4b)*: 1.20 g (8.0 mmol) **1b** und 2.58 g (15 mmol) Hexafluoracetone wurden innerhalb von 10 min auf  $-40^\circ\text{C}$  gebracht und 0.71 g flüchtige Produkte abkondensiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstands ergab ein Verhältnis von **1b**:**2b**:**3b**:**4b** = 28:19:9:44. Wurden die Edukte über 12 h auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht, wurden nur **2b** und **3b** (80:20) erhalten. Nach 2 h bei  $35^\circ\text{C}$  war **2b** nicht mehr nachweisbar.

**2b**:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.35$  (CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 4.00 (CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PH}} = 9.0$ );  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -68.3$ ;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = -59.4$ .

*2-[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2-dioxaphospholan (4c)*: 1.00 g (8.0 mmol) **1c** und 2.00 g (12 mmol) Hexafluoracetone wurden 28 h bei Raumtemp. belassen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Gemisches ergab ein Verhältnis von **1c**:**4c** = 76:24.

2-[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**4d**): 1.80 g (10 mmol) **1d** und 1.66 g (10 mmol) Hexafluoracetone wurden innerhalb von 10 min auf Raumtemp. erwärmt. Dann wurden 0.60 g flüchtige Produkte i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vermessen: **1d**:**4d** = 23:77.

[1-(Dimethoxyphosphino)-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-dimethyl-phosphat (**5a**): 14.60 g (68 mmol) **1a** und 20.0 g (120 mmol) Hexafluoracetone wurden 30 min bei  $-10^\circ\text{C}$  belassen und 13.60 g (110 mmol) Trimethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min auf  $-60^\circ\text{C}$  gebracht. Anschließend wurden 10.00 g flüchtige Bestandteile  $[(\text{CF}_3)_2\text{CO}, \text{CH}_3\text{Cl}]$  i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde destilliert. Bei  $33^\circ\text{C}/0.03$  Torr wurden 13.00 g (30 mmol) 2,2,2-Trimethoxy-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2- $\lambda^5$ -dioxaphospholan<sup>10</sup> (**6**) und bei  $83^\circ\text{C}/0.03$  Torr 15.50 g (38%) **5a** erhalten. — IR: 2945  $\text{cm}^{-1}$  m, 2840 m, 2825 schw ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1450 m ( $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1290 sst, 1270 sst, 1225 st, 1200 sst ( $\nu_{\text{P-O}}$  und  $\nu_{\text{C-F}}$ ); 1130 st, 1035 sst, 950 m, 875 m, 850 st, 820 m, 810 m, 780 m, 755 st und weitere Banden. — MS (Quellentemp.  $20^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 369 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 16), 353 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 10), 337 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_2$ , 9), 323 ( $\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$ , 5), 276  $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2^+$ , 3], 109  $[(\text{MeO})_2\text{PO}^+$ , 53], 97  $[\text{MeOP}(\text{O})\text{F}^+$ , 10], 93  $[(\text{MeO})_2\text{P}^+$ , 100], 79 ( $\text{PO}_3^+$ , 17), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 7), 63 ( $\text{PO}_2^+$ , 8), 47 ( $\text{PO}^+$ , 13) und weitere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2$  (368.1) Ber. C 22.84 H 3.29 F 30.97  
Gef. C 22.75 H 3.10 F 31.30

[1-(Diethoxyphosphino)-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-dimethyl-phosphat (**5b**): 10.70 g (68 mmol) **1b** und 11.30 g (68 mmol) Hexafluoracetone wurden 30 min bei  $-10^\circ\text{C}$  gehalten und 8.50 g (68 mmol) Trimethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min bei  $-60^\circ\text{C}$  belassen. Danach wurden 9.50 g  $(\text{CF}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{Cl}$  i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde destilliert. Bei  $37^\circ\text{C}/0.3$  Torr wurden 8.00 g (17 mmol) **6** und bei  $92^\circ\text{C}/0.3$  Torr 7.10 g (28%) **5b** erhalten. — IR: 2960  $\text{cm}^{-1}$  st, 2940 st, 2900 m, 2840 m ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1440 m, 1365 m ( $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1300–1200 sst ( $\nu_{\text{P-O}}$  und  $\nu_{\text{C-F}}$ ); 1120 sst, 1010 sst; 910 st, 875 m, 845 st, 765 m, 720 m, 705 m, 690 schw, 680 schw und weitere Banden. — MS (Quellentemp.  $20^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 397 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 13), 381 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 5), 367 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ , 6), 351 ( $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ , 20), 339 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ , 9), 323 ( $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$ , 10), 276  $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2^+$ , 8], 127  $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ , 19], 121  $[(\text{EtO})_2\text{P}^+$ , 100], 109  $[(\text{MeO})_2\text{PO}^+$ , 47], 93  $[(\text{MeO})_2\text{P}^+$ , 73], 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 10), 45 ( $\text{EtO}^+$ , 6) und weitere Fragmente.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2$  (396.2) Ber. C 27.29 H 4.07 F 28.77  
Gef. C 27.01 H 3.90 F 29.20

2-[1-(Dimethoxyphosphinyl)-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2-dioxaphospholan (**5c**): 16.60 g (0.13 mol) **1c** und 22.00 g (0.13 mol) Hexafluoracetone wurden 2 h bei  $-20^\circ\text{C}$  belassen und 16.00 g (0.13 mol) Trimethylphosphit zugegeben. Dann wurde auf  $-60^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. ergab die Destillation bei 0.5 Torr bei  $35^\circ\text{C}$  15.40 g (0.033 mol) **6** und bei  $103^\circ\text{C}$  8.00 g (0.022 mol, 17%) **5c**. — IR: 2950  $\text{cm}^{-1}$  m, 2900 schw, 2850 schw ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1440 m ( $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1370 st, 1300–1200 sst ( $\nu_{\text{P-O}}$ ,  $\nu_{\text{C-F}}$ ); 1120 st, 1050–1000 sst ( $\nu_{\text{P-O}}$ ), 970 st, 940 st, 920 st, 860 m, 840 m, 810 m, 770 st, 750 m, 710 st, 680 m, 630 m und weitere Banden. — MS (Quellentemp.  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 366 ( $\text{M}^+$ , <1), 352 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2$ , 14), 351 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 8), 339 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ , 30), 274  $[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2^+$ , 8], 254  $[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2^+$ , 17], 189 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ , 23), 173 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_4\text{P}$ , 50), 109  $[(\text{MeO})_2\text{PO}^+$ , 100], 107  $[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}^+$ , 39], 93  $[(\text{MeO})_2\text{P}^+$ , 52], 91  $[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}^+$ , 28], 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 15), 44 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ , 31) und andere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2$  (366.1) Ber. C 22.97 H 2.75 F 31.14  
Gef. C 23.00 H 2.71 F 31.00

2-[1-(Dimethoxyphosphinyl)-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**5d**): 13.20 g (72 mmol) **1d** und 12.00 g (72 mmol) Hexafluoracetone wurden 10 min bei  $-10^\circ\text{C}$  gehalten, dann wurden 8.90 g (72 mmol) Trimethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wurde auf  $-60^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde bei 0.35 Torr destilliert. Bei  $35 - 38^\circ\text{C}$  wurden 11.00 g eines 2:1-Gemisches aus **1d** und **6**, bei  $118^\circ\text{C}$  10.08 g (24 mmol) **5d** (33%) erhalten. — IR: 2970  $\text{cm}^{-1}$  m, 2920 schw, 2840 schw ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1455 m, 1440 m ( $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1390 m, 1370 st, 1280 sst, 1205 sst, 1140 st ( $\nu_{\text{P-O}}$ ,  $\nu_{\text{C-F}}$ ); 1110 st, 1050 st ( $\nu_{\text{P-O}}$ ); 1030 st, 950 st, 910 st, 830 st, 805 m, 775 st, 760 st, 725 m, 710 st, 650 m, 620 m, 580 st und weitere Banden. — MS (Quellentemp.  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 422 ( $\text{M}^+$ , 2), 407 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 1), 392 ( $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$ , 1), 340 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$ , 5), 339 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$ , 10), 323 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ , 5), 306 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ , 22), 276  $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2^+$ , 10], 256  $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2^+$ , 2], 147 ( $\text{C}_3\text{F}_5\text{O}^+$ , 20), 125  $[(\text{MeO})_2\text{PO}_2^+$ , 13], 109  $[(\text{MeO})_2\text{PO}^+$ , 9], 93  $[(\text{MeO})_2\text{P}^+$ , 84], 83 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , 100), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 20), 55 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ , 25), 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , 32) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2$  (422.2) Ber. C 31.29 H 4.30 F 27.00  
Gef. C 30.96 H 4.24 F 28.10

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 3743-07-5 / **1b**: 589-57-1 / **1c**: 822-39-9 / **1d**: 14812-59-0 / **2a**: 111557-88-1 / **2b**: 111557-89-2 / **3a**: 111557-90-5 / **3b**: 41003-79-6 / **4a**: 111557-91-6 / **4b**: 111557-92-7 / **4c**: 111557-93-8 / **4d**: 111557-94-9 / **5a**: 111557-95-0 / **5b**: 111557-96-1 / **5c**: 111557-97-2 / **5d**: 111557-98-3 / **6**: 6509-88-2 /  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ : 684-16-2

- Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 5846, 096 [8346, 096] [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 195221].
- Über den Mechanismus, insbesondere die C–C-Bindungsknüpfung, wird ausführlich berichtet in M. Witt, K. S. Dhathathreyan, H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Radiochem.* **30** (1986) 223.
- J. Michalski, A. Skowronska, R. Bodalski in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Ed.), S. 255, VCH Publishers, Deerfield Beach 1987.
- V. N. Volkovskii, I. L. Knunyants, E. G. Bykhovskaya, *Zh. Vses. Khim. Obshchest.* **18** (1973) 112 [*Chem. Abstr.* **78** (1973) 148035w].
- M. Lustig, W. E. Hill, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1448.
- Die Verbindung wurde  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert [ $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 125.2$  ( $J_{\text{PF}} = 12.0$  Hz);  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = -80.3$ ], zerfiel aber langsam bei Raumtemperatur in die Edukte.
- H. Hacklin, G.-V. Rösenthaller, *Chemiker-Ztg.* **111** (1987) 143.
- H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5491.
- A. Zwierzak, *Can. J. Chem.* **45** (1967) 2501.
- E. Evangelidou-Tsolis, F. Ramirez, J. F. Pilot, *Phosphorus* **4** (1974) 109.
- Eine Phosphonat-Phosphat-Umlagerung  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})(\text{CF}_3)_2\text{OH} \rightarrow (\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$  wurde von A. F. Janzen, R. Pollitt, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 1987, beschrieben.
- V. L. Foss, N. V. Lukashev, Yu. E. Tsvetkov, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 2183.
- V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5** (1967) 227.
- G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **450** (1979) 79.
- R. Bohlen, G.-V. Rösenthaller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513** (1984) 199.
- D. Besserre, S. Coffi-Nketsia, *Org. Magn. Res.* **13** (1980) 235.
- J. Heine, G.-V. Rösenthaller, unveröffentlichte Untersuchungen.
- H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, S. 530ff., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1984.