

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-(trifluoromethyl)ethyl] Dialkyl Phosphites

The reaction of 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.

Diethylchlorophosphit¹⁾ (**1b**) setzt sich mit Hexafluoracetone im Sinne einer oxidativen Addition²⁾ zu dem Chlorphosphoran **2b** um, das bei Temperaturen von 80–110°C unter Abspaltung von Ethylchlorid (Arbuzov-Reaktion³⁾) in den cyclischen Phosphorsäureester **3b** übergeht⁴⁾. Ein Einschub des fluorierten Ketons in die Phosphor-Halogen-Bindung, wie im Falle von PF_2X zu $\text{F}_2\text{POC}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br, I}$)⁵⁾, konnte nicht beobachtet werden. Erste Hinweise für die Bildung einer Verbindung des Typs $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{OP(OR)}_2$ ($\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)⁶⁾ fanden wir im System 2-Chlor-1,3,2-dioxaphosphorinan/Hexafluoracetone⁷⁾.

Die Chlorophosphite **1a**¹⁾ 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**.

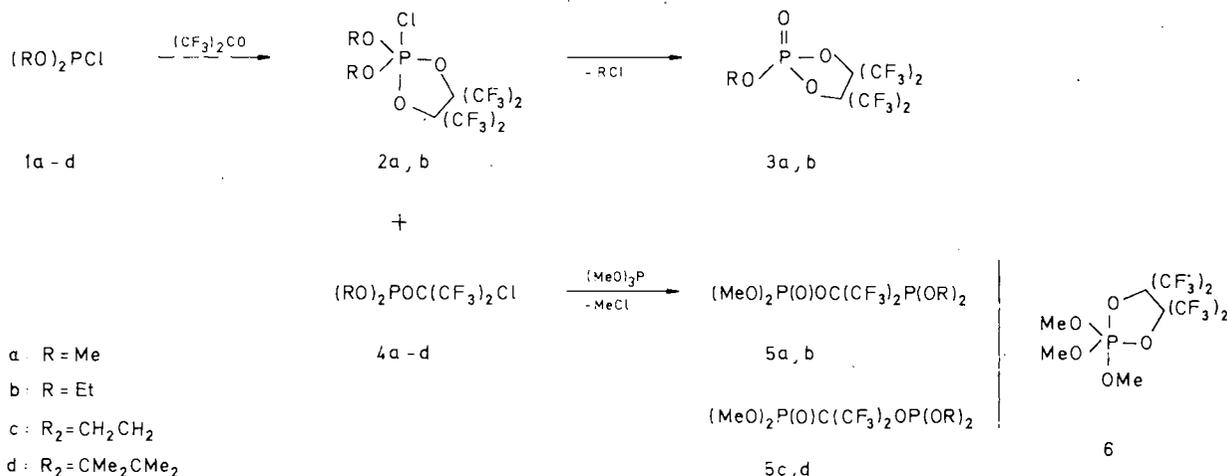
Chlorphosphorane entstanden *nicht* bei der Umsetzung der cyclischen Chlorophosphite **1c**⁸⁾ und **1d**⁹⁾ mit Hexafluoracetone, wohl aber die Insertionsprodukte **4c** und **4d**, die bei Raumtemperatur über längere Zeit neben den Edukten nachweisbar sind (**1c:4c** = 76:24, **1d:4d** = 23:77).

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 $(\text{MeO})_3\text{P}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ ¹⁰⁾ (**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 werden¹¹⁾. Das Phosphat $(\text{EtO})_2\text{P(O)CO}(\text{CF}_3)_2\text{P(OEt)}_2$, das nur ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde, konnte aus $[(\text{EtO})_2\text{P}]_2\text{O}$ und Hexafluoracetone erhalten werden¹²⁾.

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 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%), C_6H_7^+ (**5d**, 100%), CF_3^+ (**5a-d**).

Die ³¹P-NMR-Verschiebungswerte von **4a-d** sind in dem typischen Bereich von Trialkylphosphiten zu finden¹³⁾ ($\delta_{\text{P}} = 133.0-140.5$) (Tab. 1). Der ⁴ J_{PF} -Wert von ca. 12 Hz ist typisch für Kopplungen mit dreiwertigem Phosphor (⁴ J_{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)^{14,15)}. Für **4d** können *cis*- und *trans*- CH_3 -Paare unterschieden werden¹⁶⁾. Um mehr als 30 ppm zu niedrigem Feld verschoben sind die δ_{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 $\delta_{\text{P}} = 0.3$ (⁴ $J_{\text{PF}} < 0.1$ Hz)¹⁷⁾ (Tab. 2). Auch die ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3) bestätigen die Struktur von **5a**

Schema 1



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

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

^{a)} Hochfeld von TMS, CCl₃F und 85% H₃PO₄ negativ angegeben. — ^{b)} $^3J_{\text{HH}} = 7.0$. — ^{c)} Multiplett. — ^{d)} *cis* oder *trans* zu Chlor entsprechend Lit.⁹⁾

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

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

^{a)} Hochfeld von TMS, CCl₃F und 85% H₃PO₄ negativ angegeben. — ^{b)} Methylgruppen der (MeO)₂P(O)-Gruppierung. — ^{c)} Methylgruppen an der (RO)₂P-Gruppierung. — ^{d)} $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\delta = 4.00$ (CH₂, $^3J_{\text{PH}} = 9.0$). — ^{e)} $\delta = 4.00$ (CH₂, M), 4.18 (CH₂, M). — ^{f)} CH₃ *cis* bzw. *trans* zu dem (MeO)₂P(O)C(CF₃)₂-Rest nach Lit.⁹⁾

Tab. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5a–d** (J in Hz, Lösungsmittel CDCl₃)

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

^{a)} Hochfeld von TMS negativ angegeben. — ^{b)} $^5J_{\text{PC}} = 1.4$. — ^{c)} $^2J_{\text{PC}} = 2.5$. — ^{d)} CH₃ *cis* bzw. *trans* zur (MeO)₂P(O)C(CF₃)₂-Gruppierung nach Lit.⁹⁾. — ^{e)} $\delta = 86.2$ [C(CH₃)₂, $^2J_{\text{PC}} = 7.9$].

und **b**. Insbesondere ist $^1J_{\text{PC}}$ von 66.6 bzw. 66.0 Hz charakteristisch für eine Kopplung mit dreiwertigem Phosphor¹⁸⁾. Für das Phosphonat-Phosphit-System **5c** und **d** werden gegenüber **4c** und **d** fast unveränderte ^{31}P -Verschiebungswerte beobachtet. Die δ_{P} -Daten für den (MeO)₂P(O)C(CF₃)₂-Rest kommen dem Wert von (MeO)₂P(O)-C(CF₃)₂OH mit 11.3 ppm¹⁷⁾ recht nahe.

Typisch für eine direkte P^V-C-Kopplung ist der große Wert von 154.0 bzw. 153.0 Hz¹⁸⁾.

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 (^1H , Standard TMS), 75.39 MHz (^{19}F , Standard CCl₃F), 32.44 MHz (^{31}P , 85% H₃PO₄) und WH 360 bei 90.54 MHz (^{13}C , Standard TMS). — MS: Spektrometer Varian-MAT CH-7 bei 70 eV. Die Verbindungen **1a–d** wurden nach Lit.^{1,8,9)} 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°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)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2a), *2-Methoxy-2-oxo-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-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°C belassen. Dann wurden 1.20 g Hexafluoracetone i. Vak. entfernt. Die ^{31}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: ^1H : $\delta = 3.8$ ($^3J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz); ^{19}F : $\delta = -68.5$; ^{31}P : $\delta = -56.7$.

3a: IR: 2979 cm⁻¹ schw, 2876 schw (ν_{CH}); 1332 m; 1253 sst (ν_{PO} , ν_{CF}), 1223 sst, 1114 m (ν_{CF}); 1047 st (ν_{POC}); 957 st, 890 m, 854 m, 800 m, 745 m, 715 st und andere Banden. — MS (Quellentemp. 140°C): m/z (%): 410 (M⁺, 30), 397 (M⁺ - CH, 30), 391 (M⁺ - F, 70), 380 (M⁺ - CH₂O, 100), 341 (M⁺ - CF₃, 89), 311 (M⁺ - CF₃ - CH₂O, 31), 225 (M⁺ - (CF₃)₂CO - F, 100), 69 (CF₃⁺, 100) und andere Fragmente. — NMR: ^1H : $\delta = 4.12$ ($^3J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz); ^{19}F : $\delta = -69.4$ (M), -70.0 (M); ^{31}P : $\delta = 10.4$.

C₇H₅F₁₂O₄P (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)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (2b)^{d)}, *2-Ethoxy-2-oxo-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (3b)*^{d)} 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°C gebracht und 0.71 g flüchtige Produkte abkondensiert. Das ^{31}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°C gebracht, wurden nur **2b** und **3b** (80:20) erhalten. Nach 2 h bei 35°C war **2b** nicht mehr nachweisbar.

2b: ^1H : $\delta = 1.35$ (CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 4.00 (CH₂, $^3J_{\text{PH}} = 9.0$); ^{19}F : $\delta = -68.3$; ^{31}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}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}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°C belassen und 13.60 g (110 mmol) Trimethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min auf -60°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- λ^5 -dioxaphospholan¹⁰ (**6**) und bei $83^\circ\text{C}/0.03$ Torr 15.50 g (38%) **5a** erhalten. — IR: 2945 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°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 (PO_3^+ , 17), 69 (CF_3^+ , 7), 63 (PO_2^+ , 8), 47 (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°C gehalten und 8.50 g (68 mmol) Trimethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min bei -60°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 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°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 (CF_3^+ , 10), 45 (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°C belassen und 16.00 g (0.13 mol) Trimethylphosphit zugegeben. Dann wurde auf -60°C gebracht. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. ergab die Destillation bei 0.5 Torr bei 35°C 15.40 g (0.033 mol) **6** und bei 103°C 8.00 g (0.022 mol, 17%) **5c**. — IR: 2950 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°C): m/z (%): 366 (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 (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°C gehalten, dann wurden 8.90 g (72 mmol) Trimethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wurde auf -60°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°C 10.08 g (24 mmol) **5d** (33%) erhalten. — IR: 2970 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°C): m/z (%): 422 (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 (C_6H_{11} , 100), 69 (CF_3^+ , 20), 55 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$, 25), 41 (C_3H^+ , 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}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert [^{31}P : $\delta = 125.2$ ($J_{\text{PF}} = 12.0$ Hz); ^{19}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}C -NMR-Spektroskopie, S. 530ff., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1984.