

Substitution und Isomerisierung an λ^5 -Triazaphosphininen

Matthias Meyer und Uwe Klingebiel*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 23. September 1987

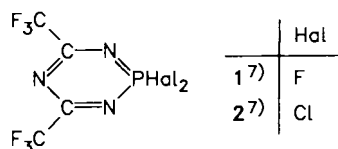
2,2-Difluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (1) reagiert mit CMe_3NH_2 und MeOH unter HF-Abspaltung zu den Substitutionsverbindungen 3 bzw. 4. Freigesetztes HF addiert an 1 unter Bildung des Zwitterions 5. Das stabile 2-Fluor-2-hydroxytriazaphosphinin $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{OH})$ 6 entsteht bei der Reaktion von 1 mit CMe_3OH , $\text{CMe}_3\text{SiMe}_2\text{OH}$ und $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, wobei Fluoralkan bzw. -silan abgespalten wird. 2,2-Dichlortriazaphosphinin 2 reagiert mit $(\text{CMe}_3\text{NH})_2\text{SiMe}_2$ zu $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2(\text{Cl})\text{NHCMe}_3$ (7) und 1 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$ zu $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2\text{P}(\text{F})\text{NRSiMe}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (8), SiMe_3 (9). Aus Heptamethyldisilazan und 1 im molaren Verhältnis 2:1 wird ein Disubstitutionsprodukt 10 mit exocyclischer P=N-Bindung isoliert. Alkoholate, Silanolate und Thiolate reagieren mit 1 unter Mono- (11–17) und Disubstitution (18–23). Methyl- und Ethylgruppenwanderung, unter Ausbildung einer exocyclischen P=O-Bindung (11, 12), wird beobachtet.

Die 1,3,5,2 λ^5 -Triazaphosphinine $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2\text{P}(\text{Hal})_2$ (1, 2) zeigen in Umsetzungen mit Aminen und Alkoholen eine große Reaktionsvielfalt. Die Reaktionen der Dichlorverbindung 2 mit Ammoniak bzw. Methylamin ergeben die 2,2-bis(amino)funktionellen Triazaphosphinine¹⁾. Disilazane und lithiierte Amine reagieren mit Triazaphosphinin unter Me_3SiHal - bzw. LiHal -Abspaltung zu monosubstituierten Amino-triazaphosphininen^{2,3)}. Umlagerungsverbindungen, die unter Öffnung einer endocyclischen P=N-Doppelbindung, Bildung einer exocyclischen P=N-Doppelbindung und Alkylierung des Stickstoffs 1(3) entstehen, werden aus den Umsetzungen mit Heptamethyldisilazan bzw. *N*-Ethylhexamethyldisilazan erhalten²⁾.

Mit Alkoholen, Alkoholaten und Thiolaten sind nur wenige Reaktionen bekannt^{4–6)}. Neben der Bildung alkoxyfunktioneller Triazaphosphinine wird hier auch Ringabbau beobachtet^{4–6)}. Nicht beschrieben sind Reaktionen mit Silanolen.

Ergebnisse

Als Ausgangssubstanzen wurden 2,2-Difluor- bzw. 2,2-Dichlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin verwendet⁷⁾.

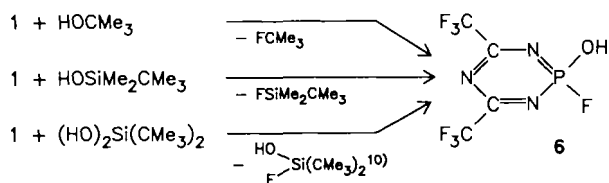
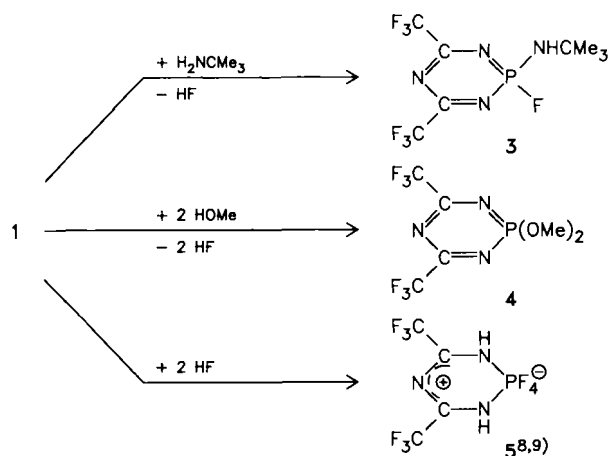


Mit *tert*-Butylamin bzw. Methanol reagiert 1 unter HF-Abspaltung zum monosubstituierten Amino-(3) bzw. disub-

Substitution and Isomerization of λ^5 -Triazaphosphinines

2,2-Difluoro-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinine (1) reacts with CMe_3NH_2 and MeOH with cleavage of HF to give the substituted compounds 3 and 4. By addition of released HF, the hybrid-ionic compound 5 is formed. A stable 2-fluoro-2-hydroxytriazaphosphinine, $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{OH})$ (6), is synthesized by the reaction of 1 with CMe_3OH , $\text{CMe}_3\text{SiMe}_2\text{OH}$, or $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, alkyl fluorides or silyl fluorides being cleaved of. 2,2-Dichlorotriazaphosphinine 2 reacts with $(\text{CMe}_3\text{NH})_2\text{SiMe}_2$ to give $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2\text{P}(\text{Cl})\text{NHCMe}_3$ (7). $\text{N}(\text{CCF}_3\text{N})_2\text{P}(\text{F})\text{NRSiMe}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (8), SiMe_3 (9), is formed by the reaction of 1 with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$. Interaction between 1 and heptamethylsilazane in the molar ratio 1:2 yields the disubstituted product 10 with an exocyclic P=N double bond. The reaction of alkoxides, silanolates, and thiolates with 1 gives mono- (11–17) and disubstituted (18–23) compounds. A migration of methyl and ethyl groups, with formation of an exocyclic P=O bond, is observed (11, 12).

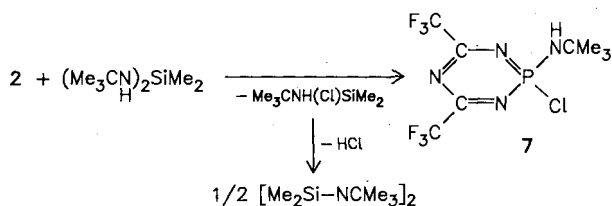
stituierten Methoxy-(4)triazaphosphinin. Als Nebenprodukt wird die Triazaphosphinin-Zwitterionverbindung 5 erhalten, die als HF-Addukt von 1 beschrieben wurde^{8,9)} und aus 1 mit freigesetztem HF entsteht.



Mit *tert*-Butylalkohol und auch mit Silanolen hingegen wird das ungewöhnlich stabile, Fluor-hydroxy-funktionelle Triazaphosphinin 6 gebildet. Eine HF-Abspaltung wird

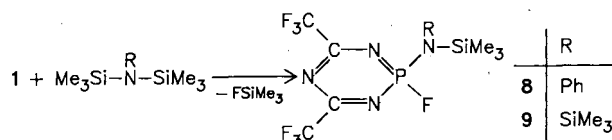
nicht beobachtet. **6** entsteht unter C–O- bzw. Si–O-Bindungsspaltung.

Analog der Reaktion von **1** mit Silandiolen verläuft die Umsetzung von **2** mit einem Diaminosilan zum Aminochlorfunktionellen Triazaphosphinin **7**.

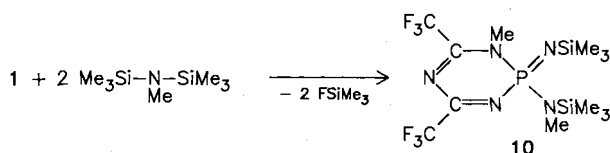


Alkohole, Silanole und Diaminosilane mit voluminösen Alkylresten reagieren also bevorzugt unter Austausch des Halogens am Phosphor mit der funktionellen Einheit des Alkohols, Silanols bzw. Diaminosilans. Nicht nur die Stabilität von **6** und **7**, sondern auch die leichte Bildung von *tert*-Butylfluoralkan, Fluorsilan oder von Fluorsilanol⁽¹⁰⁾ ist ungewöhnlich. Das abgespaltene Aminochlor-silan – $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{CMe}_3$ – ist instabil und wird nach HCl-Eliminierung als Cyclodisilazan isoliert.

Gegenüber den Umsetzungen von **1** mit *N*-Methyl- bzw. *N*-Ethyl-hexamethyldisilazan tritt bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin oder *N*-Phenyl-hexamethyldisilazan keine Umlagerung zu isomeren Verbindungen auf. Sowohl der Phenyl- als auch der Silylsubstituent verbleibt am stärker basischen exocyclisch gebundenen Stickstoff unter Bildung von **8**, **9**.



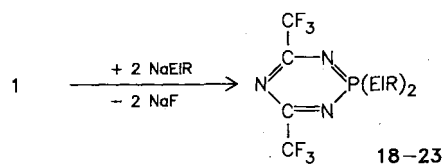
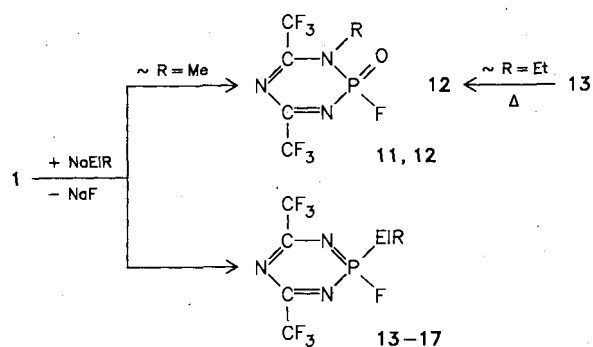
Ein Disubstitutionsprodukt wird bei der Reaktion von Heptamethyldisilazan mit **1** im Molverhältnis 2:1 gebildet. Als umgelagerte Verbindung wird **10** isoliert, bei der eine Methylgruppe eines Substituenten zum Stickstoff 1(3) wandert.



Natriumalkoholate, -silanolate und -thiolate reagieren mit **1** unter NaF-Abspaltung zu Mono- und Disubstitutionsprodukten sowie zu umgelagerten Verbindungen.

Methylat reagiert mit **1** spontan unter Methanid-Ionenwanderung zum Stickstoff 1(3), Öffnung einer P=N-Doppelbindung und Bildung einer P=O-Doppelbindung (**11**), während die Umsetzung mit Ethylat zunächst zur nicht umgelagerten Verbindung **13** führt. Wird **13** langsam erwärmt, so tritt ab 120°C die Umlagerung zu **12** ein. Außer den

sicherlich nicht zu vernachlässigenden sterischen Gründen ist die Ursache für die Umlagerung der Energiegewinn, der bei der Bildung einer P=O- gegenüber einer P=N-Doppelbindung auftritt, zu diskutieren. Die leichte Wanderung der Me^- - und Et^- -Ionen, im Vergleich zu Protonen, Silyl- und Arylgruppen, verdeutlicht den anionischen Charakter der Isomerisierung. Alkylgruppenwanderung wird auch in offenkettigen Alkoxy(phosphoranyliden)-sulfamiden beobachtet^(11–13). Eine Umlagerung in die isomeren Verbindungen tritt bei der Umsetzung von **1** mit Phenolat nicht auf. Wiederum verbleibt, wie schon bei der Reaktion mit *N*-Phenyl-disilazan beobachtet, der Phenylsubstituent am basischen Atom. Ebenfalls keine Isomerisierung erfolgt in Reaktionen mit Thiolaten (**16**, **17**). Auch die Disubstitutionsreaktionen liefern keine umgelagerten Verbindungen.



		EL	R			EL	R
11	18	O	Me	16	22	S	Me
12, 13	19	O	Et	17	23	S	Et
14	20	O	Ph				
15	21	O	$\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$				

Die den NMR-Spektren von **3**–**23** zu entnehmenden Daten sind im Exp. Teil aufgeführt.

Das ³¹P-NMR-Signal von **6** zeigt eine auffällige Hochfeldverschiebung von –4,5 ppm. Außerdem ist ein stark acides Proton vorhanden ($\delta^1\text{H} = 12$). Beides ist ein Indiz für einen hohen P=O-Doppelbindungsanteil. Die umgelagerten Verbindungen **10**, **11** und **12** zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum ebenfalls hochfeldverschobene Signale, bedingt durch die exocyclische Doppelbindung zum Stickstoff (**10**) bzw. Sauerstoff (**11**, **12**). Charakteristisch für die Umlagerungsprodukte sind die nicht mehr äquivalenten CF₃-Gruppen, C-Atome 4 und 6 sowie die daraus resultierenden, unterschiedlichen ⁴J_{PF}- und ³J_{CP}-Kopplungsgrößen.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter trockenem N_2 ausgeführt. – Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100% mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringer Intensität). – 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY-Kernresonanzgerät. – ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker AM 250-Kernresonanzgerät. – Die Reinheit von **3**–**23** wurde NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch überprüft.

Verbindungen 3 und 4: Zur Lösung von 30 mmol $N(CCF_3N)_2PF_2$ (**1**) in 40 ml *n*-Hexan werden bei $-20^\circ C$ langsam 30 mmol *tert*-Butylamin bzw. 60 mmol Methanol, jeweils in 30 ml *n*-Hexan, getropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Produkte werden nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. durch fraktionierte Sublimation (**3**) bzw. Destillation (**4**) erhalten.

2-(tert-Butylamino)-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (3): Subl.-P. $80^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 5.8 g (60%). – MS: m/z (%) = 326 (40 M^+), 311 (100, $[M - CH_3]^+$). – 1H -NMR: δ = 1.3 CMe_3 , 3.9 NH ($^5J_{HF}$ = 0.7 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 169.4 C–N, 117.7 CF_3 , 57.7 CC_3 , 31.2 CC_3 (J_{CF} = 278.3, $^3J_{CP}$ = 26.6, $^4J_{CF}$ = 1.6, $^2J_{CF}$ = 38.5 Hz). – ^{19}F -NMR: δ = -36.4 PF, -75.2 CF_3 (J_{FP} = 962, $^4J_{FP}$ = 5.6 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = 33.0.

2,2-Dimethoxy-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (4): Sdp. $110^\circ C/8$ mbar, Ausb. ca. 60%. – MS: m/z (%) = 297 (40, M^+), 267 (20, $[M - 2 CH_3]^+$), 228 (35, $[M - CF_3]^+$), 69 (100, CF_3^+). – 1H -NMR: δ = 3.8 CH_3 ($^3J_{HP}$ = 12.2 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 170.0 C–N, 118.0 CF_3 , 55.7 CH_3 (J_{CF} = 278.8, $^3J_{CP}$ = 26.2, $^2J_{CF}$ = 36, $^2J_{CP}$ = 6.3 Hz). – ^{19}F -NMR: δ = -75.02 CF_3 ($^4J_{FP}$ = 5.4 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = 28.3.

Verbindungen 6 und 7: Zu 30 mmol **1** bzw. 30 mmol **2** in 100 ml Diethylether wird die äquimolare Menge *tert*-Butyldimethylsilanol bzw. Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan in 50 ml Diethylether getropft (Eisbad-Kühlung). Nach Auftauen wird 2 h gerührt und anschließend von ungelösten Bestandteilen dekantiert. Das Lösungsmittel wird bei 10 mbar entfernt. Die Produkte werden durch Sublimation rein erhalten.

2-Fluor-2-hydroxy-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (6): Subl.-P. $120^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 6.4 g (80%). – MS: m/z (%) = 542 (1.5, 2 M^+), 271 (100, M^+). – IR (KBr): 2570 cm^{-1} (POH). – 1H -NMR: δ = 12.1 OH. – ^{13}C -NMR: δ = 155.8 C–N, 116.7 CF_3 (J_{CF} = 279.3, $^3J_{CP}$ = 23.3, $^2J_{CP}$ = 41.3 Hz). – ^{19}F -NMR: δ = -32 PF, -73.1 CF_3 (J_{FP} = 955.2, $^4J_{FP}$ = 4.8, $^5J_{FF}$ = 0.6 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = -4.5 .

2-(tert-Butylamino)-2-chlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (7): Subl.-P. $70^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 3.0 g (30%). – MS: m/z (%) = 342 (100, M^+), 327 (10, $[M - CH_3]^+$). – 1H -NMR: δ = 0.8 CMe_3 , 3.5 NH ($^4J_{HP}$ = 1.2 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 169.1 C–N, 118.5 CF_3 , 56.2 CC_3 , 36.6 CC_3 (J_{CF} = 279, $^3J_{CP}$ = 27, $^2J_{CF}$ = 38.2, $^2J_{CP}$ = 7, $^2J_{CP}$ = 2.2, $^3J_{CP}$ = 5.3 Hz). – ^{19}F -NMR: δ = 74.8 CF_3 ($^4J_{FP}$ = 5.8 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = 41.5.

Verbindungen 8–10: Zu 30 mmol **1** in 50 ml *n*-Hexan wird unter Köhlen auf $-20^\circ C$ langsam die äquimolare Menge *N*-Phenylhexamethyldisilazan bzw. Tris(trimethylsilyl)amin und die doppelt molare Menge Heptamethyldisilazan getropft. Nach Auftauen wird 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden die Produkte durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

2-Fluor-2-phenyl(trimethylsilyl)amino]-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (8): Sdp. $73^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 5.0 g (40%). – MS: m/z (%) = 418 (20, M^+), 403 (30, $[M - CH_3]^+$),

326 (40, $[M - CH_3 - Ph]^+$), 307 (10, $[M - Ph - CH_3 - F]^+$), 77 (100, Ph^+). – 1H -NMR: δ = 0.3 $SiMe_3$, 7.3 Ph ($^5J_{HF}$ = 1.2 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 169.8 C–N, 117.8 CF_3 , 136.3, 130.1, 129.9, 128.6 Ph, 0.15 SiC_3 (J_{CF} = 279, $^4J_{CF}$ = 1.7, $^3J_{CF}$ = 26.6, $^2J_{CF}$ = 38.2, $^3J_{CF}$ = 2.7, $^2J_{CP}$ = 4.2, $^2J_{CP}$ = 3.0, $^3J_{CP}$ = 4.1, $^4J_{CP}$ = 2.7, $^5J_{CP}$ = 3.0, $^3J_{CP}$ = 2.1, $^4J_{CF}$ = 1.1 Hz). – ^{19}F -NMR: δ = -37.8 PF, -75.3 CF_3 (J_{FP} = 963.6, $^4J_{FP}$ = 5.6 Hz). – ^{29}Si -NMR: δ = 21.3 Hz ($^2J_{SiP}$ = 7.2 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = 34.9.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (9): Sdp. $51^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 5.5 g (45%). – MS: m/z (%) = 414 (90, M^+), 399 (10, $[M - CH_3]^+$), 341 (20, $[M - SiMe_3]^+$), 73 (100, $SiMe_3^+$). – 1H -NMR: δ = 0.38 $SiMe_3$ ($^5J_{HF}$ = 1.2 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 168.4 C–N, 117.0 CF_3 , 2.8 SiC_3 (J_{CF} = 279, $^4J_{CF}$ = 1.6, $^3J_{CP}$ = 26.5, $^2J_{CF}$ = 38.1, $^3J_{CF}$ = 2.8, $^2J_{CP}$ = 5.9, $^3J_{CP}$ = 2.3, $^4J_{CF}$ = 4.0, J_{CSi} = 58.6 Hz). – ^{19}F -NMR: δ = -15.8 PF, -75.4 CF_3 (J_{FP} = 977, $^4J_{FP}$ = 5.8 Hz). – ^{29}Si -NMR: δ = 16.5 ($^2J_{SiP}$ = 0.5 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = 36.8.

1,2-Dihydro-1-methyl-2-[methyl(trimethylsilyl)amino]-2-(trimethylsilylimino)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (10): Sdp. $60^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 5.9 g (45%). – MS: m/z (%) = 439 (100, M^+). – 1H -NMR: δ = 3.3 MeC–N, 2.2 MeSi–N, 0.3 $SiMe_3P$ –N, -0.1 $SiMe_3P=N$ ($^3J_{HP}$ = 16, $^3J_{HP}$ = 6.3, $^5J_{HP}$ = 0.5, $^5J_{HP}$ = 0.3, $^5J_{HF}$ = 1.8 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 157.3 C–N, 158.4 C=N, 118.2 CF_3C –N, 118.4 $CF_3C=N$, 31.3 CH_3C –N, 30.6 $CH_3C=N$, 2.5 $SiC_3P=N$, 1.3 $SiC_3P=N$ (J_{CF} = 279.2, $^3J_{CP}$ = 4.1 $CF_3C=N$; J_{CF} = 275.6, $^3J_{CP}$ = 26.0 $CF_3C=N$; $^2J_{CF}$ = 35.6 C–N; $^2J_{CF}$ = 38 C=N; $^3J_{CP}$ = 4.6 C–Si–N=P; $^3J_{CP}$ = 1.2 C–Si–N–P; $^2J_{CP}$ = 2.0 CH_3 ; $^3J_{CP}$ = 3.9 Hz CH_3). – ^{19}F -NMR: δ = -68.2 CF_3C –N ($^4J_{FP}$ = 2.1 Hz), -74.0 $CF_3C=N$ ($^4J_{FP}$ = 4.1 Hz). – ^{29}Si -NMR: δ = -8.2 $SiN=P$ ($^2J_{SiP}$ = 23.2 Hz), 15.5 $SiN-P$ ($^2J_{SiP}$ = 6.9 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = -11.2 .

Verbindungen 11 und 13–23: Zu 30 mmol **1** in 50 ml Toluol werden unter Köhlen auf $-25^\circ C$ Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumphenolat, Natriummethan- und -ethanthiolat sowie Natrium-*tert*-butyldimethylsilanolat in 30 ml Toluol sowohl in äquimolarer als auch doppelt molarer Menge getropft. Nach Auftauen wird 2 h gerührt. Die Produkte werden zur Abtrennung vom NaF i. Hochvak. in einer Falle gesammelt und anschließend fraktioniert destilliert.

2-Fluor-1,2-dihydro-1-methyl-2-oxo-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (11): Sdp. $125^\circ C/30$ mbar, Ausb. 4.2 g (50%). – MS: m/z (%) = 285 (100, M^+). – 1H -NMR: δ = 3.7 CH_3 ($^3J_{HP}$ = 7.2, $^4J_{HF}$ = 0.9, $^5J_{HF}$ = 1.6 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 164.9 C=N, 160.3 C–N, 117.7 $CF_3C=N$, 117.4 CF_3C –N, 33.4 CH_3 (J_{CF} = 279.1, $^3J_{CP}$ = 6.4 CF_3C –N; J_{CF} = 279.2, $^3J_{CP}$ = 29.6, $^4J_{CF}$ = 1.8 $CF_3C=N$; $^2J_{CF}$ = 38.5 Hz C–N; $^2J_{CF}$ = 40.3, $^2J_{CP}$ = 6.0 C=N; $^2J_{CP}$ = 4.1, $^3J_{CF}$ = 4.0 Hz CH_3). – ^{19}F -NMR: δ = -33.7 PF, -68.4 CF_3C –N, -75.4 $CF_3C=N$ (J_{FP} = 1015, 4J = 3.1 CF_3C –N; $^4J_{FP}$ = 4.8 $CF_3C=N$; $^5J_{FF}$ = 0.4 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = -7.0 .

2-Ethoxy-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (13): Sdp. $97^\circ C/10$ mbar, Ausb. 3.5 g (40%). – MS: m/z (%) = 299 (10, M^+), 280 (8, $[M - F]^+$), 202 (100, $[M - CF_3 - Et + H]^+$). – 1H -NMR: δ = 4.5 CH_2 , 1.5 CH_3 ($^3J_{HH}$ = 7.1, $^3J_{HP}$ = 9.2, $^4J_{HF}$ = 2.0 Hz). – ^{13}C -NMR: δ = 171.9 C–N, 118.2 CF_3 , 70.3 CH_2 , 16.0 CH_3 (J_{CF} = 278, $^4J_{CF}$ = 1.8, $^3J_{CP}$ = 28.2 CF_3 ; $^2J_{CF}$ = 38.3, $^4J_{CF}$ = 1.3 Hz C–N). – ^{19}F -NMR: δ = -40.0 PF₂, -75.1 CF_3 (J_{FP} = 971.7, $^4J_{FP}$ = 5.9 Hz). – ^{31}P -NMR: δ = 29.4.

2-Fluor-2-phenoxy-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin (14): Sdp. $38^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 4.6 g (45%). – MS: m/z (%) = 347 (80, M^+), 328 (10, $[M - F]^+$), 278 (70, $[M - CF_3]^+$),

77 (100, Ph⁺). — ¹H-NMR: δ = 7.3 Ph. — ¹³C-NMR: δ = 172.4 C-N, 117.8 CF₃, 148.7, 131.2, 128.8, 120.3 Ph (J_{CF} = 279.0, ³J_{CP} = 28.4, ⁴J_{CF} = 1.8 CF₃; ²J_{CF} = 39.6 C-N; ²J_{CP} = 7.3, ³J_{CP} = 4.3, ⁴J_{CP} = 1.5, ⁵J_{CP} = 2.0 Hz Ph). — ¹⁹F-NMR: δ = -42.5 PF₃, -75.0 CF₃ (J_{FP} = 963.3, ⁴J_{FP} = 5.9 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 27.8.

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (15): Sdp. 125°C/0.01 mbar, Ausb. 4.6 g (40%). — MS: *m/z* = 370 (10, [M - CH₃]⁺), 328 (60, [M - CMe₃]⁺), 263 (10), 57 (100, CMe₃⁺). — ¹H-NMR: δ = 0.4 SiMe₂, 1.0 CMe₃. — ¹³C-NMR: δ = 170.7 C-N, 117.8 CF₃, 24.8 CC₃, 18.2 CC₃, -4.0 SiMe₂ (J_{CF} = 279.9, ³J_{CP} = 29.1 CF₃; ²J_{CF} = 38.3 Hz C-N). — ¹⁹F-NMR: δ = -31.4 PF₃, -75.2 CF₃ (J_{FP} = 953.8, ⁴J_{FP} = 6.0 Hz). — ²⁹Si-NMR: δ = 38.3 (²J_{SiP} = 11.8 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 19.6.

2-Fluor-2-(methylthio)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (16): Sdp. 40°C/0.01 mbar, Ausb. 4.9 g (55%). — MS: *m/z* (%) = 301 (100, M⁺). — ¹H-NMR: δ = 2.4 CH₃ (³J_{HP} = 20.3, ⁴J_{HP} = 1.3 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 170.6 C-N, 117.5 CF₃, 11.5 CH₃ (J_{CF} = 279.0, ⁴J_{CF} = 3.0, ³J_{CP} = 25.7 CF₃; ²J_{CF} = 39.0, ²J_{CP} = 7.0, ³J_{CF} = 4.3, ⁴J_{CF} = 1.3 C-N; ²J_{CP} = 4.4, ³J_{CP} = 1.4 Hz CH₃). — ¹⁹F-NMR: δ = -21.8 PF₃, -75.8 CF₃ (J_{FP} = 1100.0, ⁴J_{FP} = 5.5 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 74.0.

2-Fluor-2-(ethylthio)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (17): Sdp. 45°C/0.01 mbar, Ausb. ca. 58%. — MS: *m/z* (%) = 315 (100, M⁺). — ¹H-NMR: δ = 0.8 CH₃, 2.2 CH₂ (³J_{HH} = 7.7, ³J_{HP} = 20, ⁴J_{HP} = 1.4, ⁴J_{HF} = 1.2, ⁵J_{HF} = 0.6 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 170.5 C-N, 118.5 CF₃, 28.7 CH₂, 15.3 CH₃ (J_{CF} = 279.1, ³J_{CP} = 25.7, ⁴J_{CF} = 1.4 CF₃; ²J_{CF} = 37.8, ²J_{CP} = 4.4 C-N; ²J_{CP} = 4.9, ³J_{CF} = 1.8 Hz CH₂; ³J_{CP} = 7.2 Hz CH₃). — ¹⁹F-NMR: δ = 20.0 PF₃, -74.7 CF₃ (J_{FP} = 1109.0, ⁴J_{FP} = 5.6 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 72.6.

2,2-Dimethoxy-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (18): Sdp. 110°C/8 mbar, Ausb. 4.9 g (55%). — MS: *m/z* (%) = 297 (40, M⁺), 267 (20, [M - 2 CH₃]⁺), 228 (35, [M - CF₃]⁺), 69 (100, CF₃⁺). — ¹H-NMR: δ = 3.8 CH₃ (³J_{HP} = 12.2 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 170.0 C-N, 118.0 CF₃, 55.7 CH₃ (J_{CF} = 278.8, ³J_{CP} = 26.2 CF₃; ²J_{CF} = 36 C-N; ²J_{CP} = 6.3 Hz CH₃). — ¹⁹F-NMR: δ = -75.0 CF₃ (⁴J_{FP} = 5.4 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 28.3.

2,2-Diethoxy-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (19): Sdp. 85°C/0.01 mbar, Ausb. 3.7 g (38%). — MS: *m/z* (%) = 325 (100, M⁺). — ¹H-NMR: δ = 4.5 CH₂, 1.6 CH₃ (³J_{HH} = 7.1, ³J_{HP} = 9.0 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 169.8 C-N, 118.0 CF₃, 67.0 CH₂, 15.9 CH₃ (J_{CF} = 279.0, ³J_{CP} = 26.1 CF₃; ²J_{CF} = 38 C-N). — ¹⁹F-NMR: δ = 75.1 CF₃ (⁴J_{FP} = 5.5 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 25.0.

2,2-Diphenoxy-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (20): Sdp. 104°C/0.01 mbar, Ausb. 3.8 g (30%). — MS: *m/z* (%) = 421 (60, M⁺), 402 (10, [M - F]⁺), 352 (20, [M - CF₃]⁺), 77 (100, Ph⁺). — ¹H-NMR: δ = 7.3 Ph. — ¹³C-NMR: δ = 170.7 C-N, 115.0 CF₃, 149.1, 130.8, 127.6, 121.0 Ph (J_{CF} = 279, ³J_{CP} = 27 CF₃; ²J_{CF} = 39.2, ⁴J_{CF} = 1.3, ²J_{CP} = 3.5 C-N; ²J_{CP} = 7.6, ³J_{CP} = 4.3, ⁴J_{CP} = 1.5, ⁵J_{CP} = 1.9 Hz, Ph). — ¹⁹F-NMR: δ = -75.0 CF₃ (⁴J_{FP} = 5.5 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 22.4.

2,2-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (21): Sdp. 90°C/0.01 mbar, Ausb. 4.4 g (30%). — MS: *m/z* (%) = 482 (2, [M - CH₃]⁺), 440 (20, [M - CMe₃]⁺), 366 (5, M - OSiMe₂CMe₃), 57 (100, CMe₃⁺). — ¹H-NMR: δ = 0.23 SiMe₂, 0.9 CMe₃. — ¹³C-NMR: δ = 167.5 C-N, 118.0 CF₃, 25.0, 18.0 CMe₃, 4.1 SiMe₂ (J_{CF} = 280.0, ³J_{CP} = 29.9 CF₃; ²J_{CF} = 38.5 Hz C-N). — ¹⁹F-NMR: δ = -75.5 CF₃ (J_{FP} =

5.8 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 7.9. — ²⁹Si-NMR: δ = 30.8 (²J_{SiP} = 9.5 Hz).

2,2-Bis(methylthio)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (22): Sdp. 80°C/0.01 mbar, Ausb. 2.9 g (30%). — MS: *m/z* (%) = 329 (100, M⁺). — ¹H-NMR: δ = 2.4 (³J_{HP} = 18 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 169.1 C-N, 117.6 CF₃, 11.6 CH₃ (J_{CF} = 279.4, ³J_{CP} = 24 CF₃; ²J_{CF} = 37.8, ²J_{CP} = 9.7 C-N; ⁴J_{CF} = 1.3, ²J_{CP} = 4.7 Hz CH₃). — ¹⁹F-NMR: δ = -75.1 CF₃ (⁴J_{FP} = 5.6 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 81.9.

2,2-Bis(ethylthio)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (23): Sdp. 70°C/0.01 mbar, Ausb. 3.4 g (32%). — MS: *m/z* (%) = 357 (10, M⁺), 329 (60, [M - SEt + H]⁺), 235 (100, [M - 2 SEt]⁺). — ¹H-NMR: δ = 0.8 CH₃, 2.3 CH₂ (³J_{HH} = 7.5, ³J_{HP} = 17.9 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 162.2 C-N, 118.7 CF₃, 26.6 CH₂, 15.7 CH₃ (J_{CF} = 279.4, ³J_{CP} = 29.9 CF₃; ²J_{CF} = 37.7, ²J_{CP} = 9.6 C-N; ³J_{CP} = 4.2, ²J_{CP} = 5.8 Hz Et). — ¹⁹F-NMR: δ = -75.0 CF₃ (⁴J_{FP} = 5.4 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 79.4.

Verbindung 12: 20 mmol 13 werden in einem 25-ml-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Innenthermometer im Ölbad langsam erwärmt. Bei 120°C wird 1 h gerührt und das Produkt durch fraktionierte Destillation bei 0.01 mbar gereinigt.

1-Ethyl-1,2-dihydro-2-fluor-2-oxo-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (12): Sdp. 80°C/0.01 mbar, Ausb. 3.1 g (35%). — MS: *m/z* (%) = 299 (18, M⁺), 280 (40, [M - F]⁺), 230 (20, [M - CF₃]⁺), 202 (100, [M - CF₃-Et + H]⁺). — ¹H-NMR: δ = 4.5 CH₂, 1.5 CH₃ (³J_{HH} = 7.1, ³J_{HP} = 9.2, ⁴J_{HF} = 2.0, ⁴J_{HP} = 1.4, ⁵J_{HF} = 0.2 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 171.9 C-N, 118.2 CF₃, 70.3 CH₂, 16.0 CH₃ (J_{CF} = 278.0, ⁴J_{CF} = 1.8, ³J_{CP} = 28.2 CF₃; ²J_{CP} = 38.3, ⁴J_{CF} = 1.3 Hz C-N). — ¹⁹F-NMR: δ = -40.0 PF₂, -75.1 CF₃ (J_{FP} = 971.7, ⁴J_{FP} = 5.9 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 29.4.

CAS-Registry-Nummern

1: 62473-04-5 / 2: 54316-93-7 / 3: 62982-73-4 / 4: 112042-67-8 / 5: 62495-24-3 / 6: 112042-68-9 / 7: 112042-69-0 / 8: 112042-70-3 / 9: 62982-78-9 / 10: 112042-71-4 / 11: 112042-72-5 / 12: 112042-73-6 / 13: 112042-74-7 / 14: 112042-75-8 / 15: 112042-76-9 / 16: 112042-77-0 / 17: 112042-78-1 / 19: 112042-79-2 / 20: 112042-80-5 / 21: 112042-81-6 / 22: 112042-82-7 / 23: 112042-83-8 / Heptamethyldisilazan: 920-68-3 / *tert*-Butyldimethylsilanol: 18173-64-3 / *N*-Phenylhexamethyldisilazan: 4147-89-1 / Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan: 17940-08-8 / Tris(trimethylsilyl)amin: 1586-73-8

- G. Schöning, O. Glemser, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3231. Die Bezeichnung Phosphorin wurde von der IUPAC in Phosphinin geändert: W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 409.
- G. Schöning, O. Glemser, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1148.
- M. Meyer, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1987.
- V. P. Kukhar, T. N. Kasheva, E. S. Kozlov, *J. Gen. Chem. USSR* **43** (1973) 741.
- A. Schmidtpeter, N. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **372** (1970) 214.
- P. P. Kornuta, N. V. Kolotilo, L. N. Markovskii, *Zh. Obsch. Khim.* **52** (1982) 590.
- G. Schöning, O. Glemser, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2960.
- G. Schöning, O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 117.
- P. P. Kornuta, N. V. Kolotilo, L. N. Markovskii, *Zh. Org. Khim.* **19** (1983) 772.
- U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 678.
- W. Grosse-Böwing, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1971.
- H.-W. Roesky, W. Grosse-Böwing, *Chem. Ber.* **104** (1971) 3204.
- G. Schöning, U. Klingebiel, O. Glemser, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3756.

[263/87]