

Reaktive E=C(p-p) $\pi$ -Systeme, XXIII<sup>1)</sup>

# Unerwartete Isomerisierung des Perfluorisopropylidenphosphans $F_3CP=C(CF_3)_2$ zum Perfluorisopropenylphosphan $F_3CPF(F_3C)C=CF_2$

Joseph Grobe\* und Duc Le Van

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Eingegangen am 27. Dezember 1989

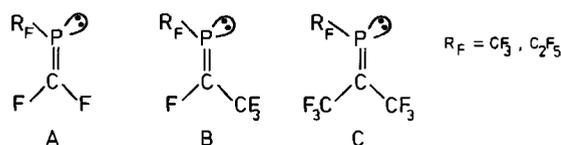
**Key Words:** Perfluorophosphaalkenes / Stannyl(perfluoroalkyl)phosphanes,  $Me_3SnF$  elimination / Perfluoro effect / 1,3-Fluorine shift

**Reactive E=C(p-p) $\pi$ -Systems, XXIII<sup>1)</sup>.** – Unexpected Isomerization of Perfluoroisopropylidene phosphane  $F_3CP=C(CF_3)_2$  to the Perfluoroisopropenyl phosphane  $F_3CPF(F_3C)C=CF_2$

Elimination of  $Me_3SnF$  from the stannylphosphane  $Me_3Sn-(F_3C)PCF(CF_3)_2$  (**2**) by gas-phase pyrolysis at 220°C surprisingly yields the isopropenyl phosphane  $F_3CPF(CF_3)=CF_2$  (**5**) instead of the expected isopropylidene derivative

$F_3CP=C(CF_3)_2$  (**4**). In a similar manner, HF elimination from the phosphane  $HP(CF_3)CF(CF_3)_2$  (**3**) by passing its vapour over KOH pellets leads to **5**. The formation of **5** is due to a spontaneous isomerization of the labile intermediate **4**.

Die 1984 von uns eingeführte Gasphasenthermolysen der Stannylphosphane  $Me_3SnPR_F R'_F$  ( $R_F, R'_F = CF_3, C_2F_5$ ) erlaubt in einfacher Weise die Darstellung der labilen Perfluorophosphaalkene **A** und **B** in reiner Form und eine gründliche Untersuchung ihrer Eigenschaften<sup>2-4)</sup>. Wie andere Phosphaalkene<sup>5)</sup> weisen diese Derivate eine nahe Verwandtschaft zu entsprechenden Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Fall also zu Fluorolefinen, auf<sup>6,7)</sup>.

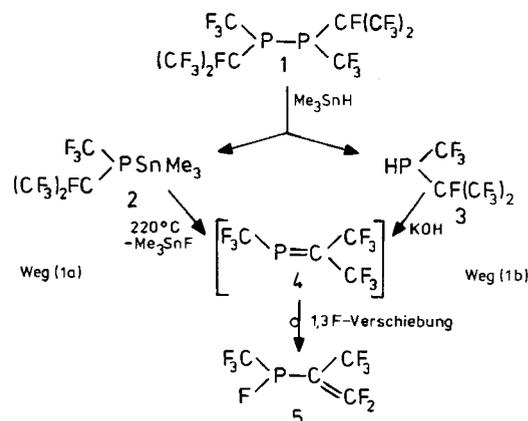


Nach Brundle et al.<sup>8)</sup> ergibt sich bei ungesättigten Fluorkohlenstoff-Verbindungen beim Übergang vom Tetrafluorethen  $F_2C=CF_2$  zu Perfluor-2-buten  $(F_3C)FC=CF(CF_3)$  eine bemerkenswerte Änderung der elektronischen Struktur. Während Ethen und Tetrafluorethen angenähert gleiche erste Ionisierungspotentiale (10.6 bzw. 10.53 eV) für das  $\pi$ -Orbital besitzen, unterscheiden sich die zweiten Ionisierungspotentiale aus dem  $\sigma$ -Gerüst um 3.1 eV; der „Perfluoreffekt“ führt also zu einer erheblichen Stabilisierung der  $\sigma$ -Bindungen. Im Gegensatz dazu weisen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbital in *trans*-Perfluor-2-buten gegenüber dem entsprechenden Kohlenwasserstoff eine angenähert gleiche Absenkung um ca. 2.3 eV auf.

Daß ähnliche Konsequenzen des Perfluoreffekts auch bei Heteroalkenen auftreten, zeigt sich qualitativ in der unterschiedlichen Reaktivität der Phosphaalkene **A** und **B**<sup>2-4)</sup>. Um diese Hinweise durch weitere Fakten abzusichern, haben wir uns um die Darstellung des bisher unbekanntes Derivates **C** mit  $R_F = CF_3$  bemüht. MNDO-Rechnungen<sup>9)</sup> an den Verbindungen **A**–**C** mit  $R_F = CF_3$  ergeben eine Polaritätszunahme im Sinne  $P(\delta^+)C(\delta^-)$  in der Reihe **A** < **B** < **C** und eine Umkehrung der Energieabfolge von  $\pi$ - und  $n$ -Orbital: **A**(HOMO/LUMO:  $\pi/\pi^*$ ), **C**(HOMO/LUMO:  $n/\pi^*$ ).

Zur Darstellung von  $F_3CP=C(CF_3)_2$  (**4**) wird die bewährte Methode der thermischen Eliminierung von  $Me_3SnF$  (Weg 1a) verwendet. Sie setzt die Synthese ausreichender Mengen des Stannyl-

phosphans  $Me_3SnP(CF_3)CF(CF_3)_2$  (**2**) voraus, das durch Spaltung des entsprechenden Diphosphans  $(F_3C)_2CF(F_3C)P-P(CF_3)-CF(CF_3)_2$  (**1**) mit  $Me_3SnH$  zugänglich sein sollte<sup>10)</sup>.



Setzt man **1** im Molverhältnis 1:1 bei 0°C mit  $Me_3SnH$  um, so bilden sich innerhalb weniger Minuten quantitativ **2** und das sekundäre Phosphan  $(F_3C)_2CF(F_3C)PH$  (**3**). **3** läßt sich aus dem Produktgemisch durch Vakuumkondensation leicht abtrennen. Wegen der bereits bei 0°C einsetzenden Abspaltung von  $Me_3SnF$  gelingt dagegen die Reinisolierung von **2** nicht. Zur Erzeugung des Perfluorophosphaalkens **4** wird deshalb eine 30proz. Lösung von **2** in Toluol bei  $10^{-2}$  Torr durch ein auf 220°C erhitztes Thermolyserohr gesaugt. Das Produktgemisch wird in zwei Kühlfallen ( $-78$  und  $-196^\circ C$ ) kondensiert. In der  $-78^\circ C$ -Falle werden das Lösungsmittel und evtl. nicht umgesetztes **2** zurückgehalten. Die NMR-Überprüfung dieser Fraktion ergibt, daß **2** im Unterschied zu den analogen Vertretern  $Me_3SnP(CF_3)_2$ <sup>2a)</sup>,  $Me_3SnP(C_2F_5)_2$ <sup>3)</sup> und  $Me_3SnP(CF_3)C_2F_5$ <sup>4)</sup> bereits beim ersten Durchgang durch die Heizzone vollständig thermolysiert wird. In der  $-196^\circ C$ -Kühlfalle scheidet sich ein farbloses, glasartiges Kondensat ab, das beim Aufschmelzen ( $-196 \rightarrow +20^\circ C$ ) – anders als die Phosphaalkene **A** und **B** – überraschend nicht polymerisiert. Die gaschromatogra-

phische Untersuchung beweist das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung. Das für ein Phosphaalken ungewöhnliche Verhalten des Produktes findet im Rahmen der spektroskopischen Untersuchung eine einfache Erklärung:

a) Das Massenspektrum (Gaseinlaß, 70 eV) beweist die Bildung einer Verbindung der Molmasse  $m/z = 250$ ; der Molekülpeak tritt mit der relativen Intensität von 45% auf und spricht für das erwartete Phosphaalken **4** oder eine der konstitutionsisomeren Verbindungen  $F_2C=PCF(CF_3)_2$  bzw.  $F_3CP(F)C(CF_3)=CF_2$  (**5**).

b) Das IR-Gasspektrum enthält eine starke, für  $\nu(C=C)$  charakteristische Bande bei  $1688\text{ cm}^{-1}$ . Die für  $\nu(P=C)$  typische Absorption liegt nach Literaturangaben<sup>(11)</sup> bei ca.  $1300\text{ cm}^{-1}$ , so daß das Spektrum nur mit der Bildung von **5** vereinbar ist.

c) Die eindeutige Identifizierung des Produktes als Perfluorpropenylphosphan-Derivat **5** gelingt durch NMR-Untersuchungen. Die in Abb. 1 wiedergegebenen  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren entsprechen hinsichtlich der Lage und Kopplungsmuster der Signale dem Isomeren **5**; das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt diese Zuordnung in vollem Umfang.

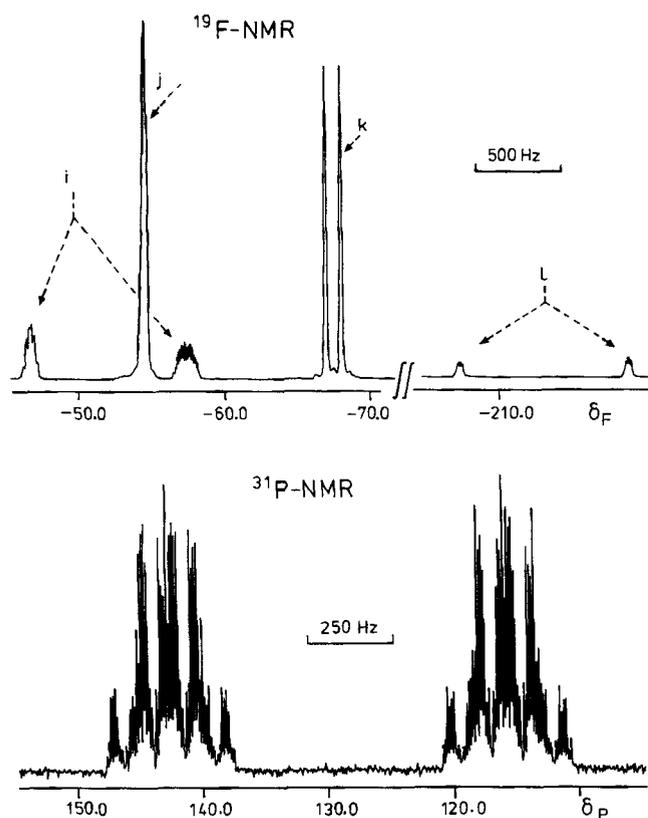


Abb. 1. Oben:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **5**; i:  $\text{CF}_2$ , j:  $\text{CCF}_3$ , k:  $\text{PCF}_3$ , l: PF. Unten:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **5**

Die  $\text{Me}_3\text{SnF}$ -Eliminierung aus **2** führt also wider Erwarten nicht zu **4** oder  $F_2C=PCF(CF_3)_2$ , sondern zum thermodynamisch stabileren Konstitutionsisomeren **5**. Die Tatsache, daß bei der Reaktion (1a) nicht das Phosphaalken  $F_2C=PCF(CF_3)_2$  gebildet wird, steht im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen<sup>(2,4)</sup>, nach denen die  $\text{Me}_3\text{SnF}$ -Abspaltung bevorzugt unter Beteiligung der größeren oder der substituierten  $R_F$ -Gruppe erfolgt;  $\text{CF}_3$ -Gruppen werden erst bei höheren Temperaturen in den Eliminierungsprozeß einbezogen.

Das Vinylphosphan **5** entsteht mit hoher Wahrscheinlichkeit durch 1,3-Fluorverschiebung aus dem primären Thermolyseprodukt **4**. Für die Isomerisierung ist möglicherweise die hohe Ther-

molysstemperatur ( $220^\circ\text{C}$ ) verantwortlich. Um diese Frage zu klären, wurde die Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SnF}$  aus **2** bei  $20^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) als Abfangreagenz für **4** durchgeführt<sup>(12)</sup>. Das dabei resultierende Produktgemisch besteht aus nicht umgesetztem DMB,  $\text{Me}_3\text{SnF}$ , **5** und einer kleinen Menge von Oligomeren des Diens. Das erwartete [2 + 4]-Cycloaddukt von **4** wird nicht gebildet. Die partielle Oligomerisierung von DMB ist – wie in einem separaten Versuch bewiesen – auf die Lewis-Acidität von **5** zurückzuführen.

**4** läßt sich bei der langsamen Raumtemperatur-Thermolyse von **2** weder spektroskopisch noch durch Abfangreaktionen nachweisen. Seine Umwandlung in **5** kann daher nur ein intramolekularer Isomerisierungsprozeß sein, der sich unmittelbar an die  $\text{Me}_3\text{SnF}$ -Eliminierung anschließt. Nachweisbare Konzentrationen von **4** werden daher nicht erreicht. Eine unabhängige Bestätigung dieses Ergebnisses gelingt unter Nutzung der Methode der HF-Abspaltung aus dem Phosphan **3** in Anlehnung an frühere Arbeiten von Nixon et al.<sup>(13)</sup> zur Erzeugung der Phosphaalkene  $F_3CP=CF_2$  und  $HP=CF_2$ .  $HP(CF_3)CF(CF_3)_2$  (**3**) wird im Vakuum verdampft und durch ein mit KOH-Plätzchen gefülltes Rohr in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle gesaugt. Das so gesammelte Produktgemisch besteht nach Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen bei  $-60^\circ\text{C}$  zu 88% aus **3** und zu 12% aus **5**. Trotz der milden Bedingungen gelingt auch hier der Nachweis der Zwischenstufe **4** nicht.

Die Isomerisierung von **4** zu **5** ist das erste Beispiel einer 1,3-Fluorverschiebung bei Fluorphosphaalkenen. Über eine analoge 1,3-H-Wanderung, bei der durch Basenkatalyse aus Phosphaalkenen Vinylphosphane entstehen, berichteten vor kurzem Lutsenko und Mitarbeiter<sup>(14)</sup>. Inzwischen ist auch ein Beispiel für den umgekehrten Prozeß, die Umlagerung eines Vinylphosphans in das entsprechende Phosphaalken, bekannt<sup>(15)</sup>. Es handelt sich um die thermische Isomerisierung von  $\text{MesP(H)C(Me)=CH}_2$  zu  $\text{MesP=CMe}_2$ . Für 1,3-Fluor-Wanderungen verzeichnet die Literatur seit 1985 drei Beispiele:

- Die Umlagerung des bisher nicht faßbaren Bis(trifluormethyl)sulfens  $(F_3C)_2C=SO_2$  in 2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)ethansulfonylfluorid  $F_2C=C(CF_3)SO_2F$ <sup>(16)</sup>,
- die spontane Umwandlung von Bis(trifluormethyl)keten  $(F_3C)_2C=C=O$  in das isomere Carbonsäurefluorid  $F_2C=C(CF_3)C(=O)F$ <sup>(17)</sup> und
- die Ethylenphosphoran/Ethenylfluorphosphoran ( $\lambda^5\sigma^4\text{P} \rightarrow \lambda^5\sigma^5\text{P}$ )-Umlagerung<sup>(18)</sup>.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen zeigen erneut die nahe Verwandtschaft zwischen Fluorolefinen und Fluorheteroalkenen auf. Sie sind überall dort von Bedeutung, wo Verbindungen mit dem Strukturelement  $E=C(CF_3)_2$  dargestellt werden sollen oder in einem Syntheseprogramm als Zwischenstufen eine Rolle spielen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden mit Hilfe einer Standard-Vakuumparatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen in der Regel Mehrarm-Ampullen mit Zerschlagventil und seitlich angesetztem NMR-Röhrchen, die unter Vakuum beschickt und unter Kühlung auf  $-196^\circ\text{C}$  abgeschmolzen werden. Die verwendeten Lösungsmittel und deuterierten Verbindungen (für NMR-Messungen) werden sorgfältig getrocknet und entgast. –  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR: WH 90 der Fa. Bruker [Meßfrequenz:  $90.02\text{ MHz}$  ( $^1\text{H}$ , Standard TMS),  $84.66$  ( $^{19}\text{F}$ , Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $36.44$  ( $^{31}\text{P}$ , Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )];  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AM 360,  $90.56\text{ MHz}$ , Standard

TMS. — Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Fa. MAT-Finigan. — IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 683, 10-cm-Gaszelle (KBr-Fenster).

Die neuen Verbindungen **1–3** und **5** besitzen bei Raumtemperatur hohe Dampfdrücke und sind extrem sauerstoffempfindlich; **1**, **3** und **5** entzünden sich spontan an der Luft. **2** zersetzt sich bereits oberhalb 0°C. An dieser Empfindlichkeit scheitert die elementaranalytische Charakterisierung. Die Identität der neuen Verbindungen ist jedoch durch die spektroskopischen Daten eindeutig gesichert.

**1,2-Bis(heptafluorisopropyl)-1,2-bis(trifluormethyl)diphosphan (1)**: In einer dickwandigen Glasampulle werden 20 g Quecksilber vorgelegt; i. Vak. werden dann 7.92 g (20 mmol) (Heptafluorisopropyl)iod(trifluormethyl)phosphan (dargestellt nach Literaturvorschrift<sup>19)</sup>) einkondensiert. Die Ampulle wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen und anschließend 10 h bei 20°C geschüttelt. Das entstandene Diphosphan **1** wird durch fraktionierende Kondensation (Bäder bei –78 und –196°C) gereinigt. Ausb. 5.22 g (97%). — IR (Gas, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1285 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ , 1260 (vs), 1242 (vs), 1175 (s), 1160 (vs), 1150 (vs), 1128 (vs), 990 (m), 950 (s), 932 (s) [ $\nu(\text{CF})$ ], 750 (s), 738 (m), 712 (m) [ $\delta(\text{CF})$ ]. — <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –34.7 [dm, <sup>2</sup>J(PF) = 65.0 Hz, 6F, PCF<sub>3</sub>], –71.1 [m, 12F, CCF<sub>3</sub>], –155.9 [dm, br., <sup>2</sup>J(PF) = 38.2 Hz, 2F, PCF]. — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 538 (3) [ $\text{M}^+$ ], 469 (1) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ], 369 (5) [ $\text{M}^+ - \text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ], 69 (100) [ $\text{CF}_3^+$ ] und weitere Fragmente.

**(Heptafluorisopropyl)(trifluormethyl)(trimethylstannyl)phosphan (2)**: In eine Ampulle werden 4.3 g **1** (8.0 mmol) und 1.33 g Trimethylstannan (8.05 mmol) einkondensiert. Die Ampulle wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen und anschließend langsam auf 0°C erwärmt. Nach 15 min. Rühren wird das Produktgemisch durch fraktionierende Kondensation i. Vak. (Bäder bei –60°C und –196°C) getrennt. **2** sammelt sich in der –60°C-Kühlfalle. Ausb. 3.17 g (91%). **2** zersetzt sich rasch bei Temperaturen oberhalb 0°C unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SnF}$  und **5**, ist aber bei Verdünnung mit Toluol und Kühlung auf –20°C bequem zu handhaben. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , –30°C):  $\delta$  = 0.5 [d, <sup>3</sup>J(PH) = 3.0, <sup>2</sup>J(SnH) = 54.0 Hz, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. — <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , –30°C):  $\delta$  = –37.2 [dm, <sup>2</sup>J(PF) = 63.0 Hz, 3F, PCF<sub>3</sub>], –70.4 (m, 3F, CCF<sub>3</sub>), –71.0 (m, 3F, CCF<sub>3</sub>), –163.0 [dm, <sup>2</sup>J(PF) = 40.0 Hz, 1F, CCF]. — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , –30°C):  $\delta$  = –23.5 (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (30) [ $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SnF}$ ], 185 (11), [ $\text{Me}_3\text{SnFH}^+$ ] und andere Fragmente.

**(Heptafluorisopropyl)(trifluormethyl)phosphan (3)** bildet sich quantitativ bei der Reaktion von **1** mit Trimethylstannan (siehe oben). — IR (Gas, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2358 (s)  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{PH})$ ], 1290 (vs), 1270 (vs), 1236 (vs), 1165 (vs), 1125 (vs), 1115 (vs), 988 (vs), 945 (vs) [ $\nu(\text{CF})$ ], 875 (s) [ $\delta(\text{PH})$ ], 775 (m), 750 (s), 700 (vs) [ $\delta(\text{CF})$ ]. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.3 [ddqm, <sup>1</sup>J(PH) = 232.0, <sup>3</sup>J(FH) = 11.0 und 10.0 Hz]. — <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –45.1 [dm, <sup>2</sup>J(PF) = 77.0 Hz, 3F, PCF<sub>3</sub>], –73.5 (m, br., 3F, CCF<sub>3</sub>), –73.9 (m, br., 3F, CCF<sub>3</sub>), –178.4 [dm, <sup>2</sup>J(PF) = 35.8 Hz, 1F, CCF]. — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –48.3 (m). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 128.9 [qddm, <sup>1</sup>J(FC) = 317.0, <sup>2</sup>J(PC) = 10.5, <sup>3</sup>J(FC) = 8.7 Hz, PCF<sub>3</sub>], 121.4 (qd, <sup>1</sup>J(FC) = 274.2, <sup>2</sup>J(PC) = 25.9 Hz, CCF<sub>3</sub>), 121.2 [qdm, <sup>1</sup>J(FC) = 295.1, <sup>2</sup>J(PC) = 23.0 Hz, CCF<sub>3</sub>], 94.7 [dm, <sup>1</sup>J(FC) = 241.8 Hz, CF]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (35) [ $\text{M}^+$ ], 251 (14) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 201 (1) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ], 69 (100) [ $\text{CF}_3^+$ ] und weitere Fragmente.

**[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)ethenyl]fluor(trifluormethyl)phosphan (5)**: Eine 30proz. Toluollösung von **2** (5 mmol) wird durch ein geheiztes Glasrohr geleitet (Pyrolyseapparat siehe Lit.<sup>7)</sup>). Das dabei gebildete Fluorphosphan **5** wird in der –196°C-Kühlfalle

aufgefangen;  $\text{Me}_3\text{SnF}$  schlägt sich als weißer Feststoff direkt hinter der Heizzone nieder. Ausb. 1.2 g (96%). **5** läßt sich in Anlehnung an Lit.<sup>13)</sup> auch durch HF-Eliminierung mit KOH aus dem Phosphan **3**, allerdings nur im Gemisch mit dem Edukt, darstellen. Bei einmaligem Überleiten des gasförmigen **3** wird ein Umsatz von ca. 12% erreicht. — IR (Gas, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1688 (vs)  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1375 (s), 1345 (vs), 1198 (vs), 1182 (vs), 1165 (vs), 1145 (vs), 1052 (vs), 997 (s), 982 (s) [ $\nu(\text{CF})$ ], 834 (s) [ $\nu(\text{PF})$ ], 735 (m), 698 (w) [ $\delta(\text{CF})$ ]. — <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , –40°C):  $\delta$  = –47.0 [ddq, <sup>2</sup>J(FF) = 32.0, <sup>3</sup>J(PF) = 6.0 Hz, <sup>4</sup>J(FF) = 16.0 Hz, 1F, C=CF (*trans*)], –54.9 [m, <sup>3</sup>J(PF) = 14.0 Hz, 3F, CCF<sub>3</sub>], –57.9 [ddm, <sup>2</sup>J(FF) = 32.0, <sup>3</sup>J(PF) = 50.0 Hz, 1F, C=CF (*cis*)], –67.9 [dm, <sup>2</sup>J(PF) = 90.8 Hz, 3F, PCF<sub>3</sub>], –213.2 [ddqm, <sup>1</sup>J(PF) = 980.0, <sup>2</sup>J(FF) = 22.0 Hz, 1F, PF]. — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  = 129.0 (ddqm). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.5 [ddddq, <sup>1</sup>J(FC) = 306.4 und 325.4, <sup>2</sup>J(PC) = 19.6, <sup>3</sup>J(FC) = 4.5 Hz, CF<sub>2</sub>], 126.6 [qddt, <sup>1</sup>J(FC) = 321.0, <sup>1</sup>J(PC) = 33.5, <sup>2</sup>J(FC) = 21.8, <sup>4</sup>J(FC) = 5.0 Hz, PCF<sub>3</sub>], 121.8 [qddt, <sup>1</sup>J(FC) = 283.5, <sup>2</sup>J(PC) = 17.5, <sup>3</sup>J(FC) = 13.1 und 3.5 Hz, CCF<sub>3</sub>], 84.5 [ddm, br., <sup>1</sup>J(PC) = 33.2, <sup>2</sup>J(FC) = 16.8 Hz, CCF<sub>3</sub>]. Die NMR-Spektren zeigen zwischen –40 und +20°C keine Änderungen. Die Auswertung des <sup>19</sup>F-Spektrums gelingt mit Hilfe von <sup>31</sup>P-Entkopplungsexperimenten. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (45) [ $\text{M}^+$ ], 231 (2) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 181 (75) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ], 143 (48) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{CF}$ ], 131 (2) [ $\text{F}_3\text{CPFC}^+$ ], 119 (6) [ $\text{F}_3\text{CPF}^+$ ], 112 (14) [ $\text{F}_3\text{CP}^+ \text{C}$ ], 100 (7) [ $\text{F}_3\text{CP}^+$ ], 93 (100) [ $\text{F}_3\text{CC}_2^+$ ], 69 (75) [ $\text{CF}_3^+$ ].

CAS-Registry-Nummern

**1**: 125685-63-4 / **2**: 125685-64-5 / **3**: 125685-65-6 / **4**: 125685-66-7 / **5**: 125685-67-8 / ( $\text{F}_3\text{C}_2\text{CFPI}(\text{CF}_3)$ ): 57415-66-4 /  $\text{Me}_3\text{SnH}$ : 1631-73-8

- XXII. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>2a)</sup> J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem.* **96** (1984) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 710. — <sup>2b)</sup> B. Steger, H. Oberhammer, J. Grobe, D. Le Van, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 406. — <sup>2c)</sup> J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 149.
- J. Grobe, J. Szameitat, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 974.
- J. Grobe, M. Hegemann, D. Le Van, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **33** (1989) 259, und dort zitierte Literatur; L. N. Markowski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **45** (1989) 6019, und dort zitierte Literatur.
- J. Grobe, D. Le Van, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 467; J. Grobe, D. Le Van, W. Meyring, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 143; *ibid.* **346** (1988) 361.
- J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze, J. Szameitat, *Phosphorus Sulfur* **28** (1986) 239.
- C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1451.
- U. Althoff, J. Grobe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- S. Ansari, J. Grobe, *Z. Naturforsch., Teil B*, **30** (1975) 531; P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *ibid.* **36** (1981) 48.
- K. Ohno, E. Kurita, M. Kawamura, H. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5614.
- J. Grobe, D. Le Van, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3681.
- H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) C1; **296** (1985) 351; M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513.
- V. L. Foss, Yu. A. Veit, E. G. Neganova, A. A. Borisenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **58** (1988) 2665.
- F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 2397; F. Mercier, F. Mathey, *ibid.* **30** (1989) 5269.
- A. Elsaßer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118** (1985) 116.
- A. V. Fokin, in *Report on the First Regular German-Soviet Symposium on Fluorine Chemistry, Königstein/Taunus, Oct. 8–9*, (G. Siegemund, Hrsg.), Hoechst AG, Frankfurt/Main 1986.
- J. Heine, G.-V. Rösenthaler, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1445.
- I. G. Maslennikov, V. I. Shibaev, A. N. Lavrent'ev, E. G. Sochilin, *Zh. Obshch. Khim.* **46** (1976) 940.

[419/89]