

# Additionen von Trimethylsilylphosphiten an Pentafluoraceton

Frank U. Seifert\* und Gerd-Volker Röschenthaler\*

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen, Leobener Straße, D-28334 Bremen (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juni 1993; akzeptiert den 28. August 1993)

## Abstract

1,1,1,3,3-Pentafluoropropane-2-one (**3**) (pentafluoroacetone) is readily obtained from 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane-2-ol by dehydrofluorination using lithium bis(trimethylsilyl)amide, followed by isomerization of 1,1,3,3,3-pentafluoropropene-2-ol. Pentafluoroacetone adds trimethylsilylphosphites to yield  $\alpha$ -trimethylsiloxyphosphonates which, upon thermolysis, furnish (*Z*)-1,3,3,3-tetrafluoropropenyldialkylphosphites and (*Z*)-1,3,3,3-tetrafluoro-2-trimethylsiloxypropene.

## Zusammenfassung

1,1,1,3,3-Pentafluoropropan-2-on (**3**) (Pentafluoraceton) ist auf präparativ einfache Weise aus 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol durch Dehydrofluorierung mittels Lithiumbis(trimethylsilyl)amid und anschließende Isomerisierung des 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen-2-ols zugänglich. 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen-2-ol addiert Trimethylsilylphosphite unter Bildung von  $\alpha$ -Trimethylsiloxyphosphonaten. Die Thermolyse der Phosphonate führt ausschließlich zu (*Z*)-1,3,3,3-Tetrafluorpropenyldialkylphosphaten bzw. zu (*Z*)-1,3,3,3-Tetrafluor-2-trimethylsiloxypropen.

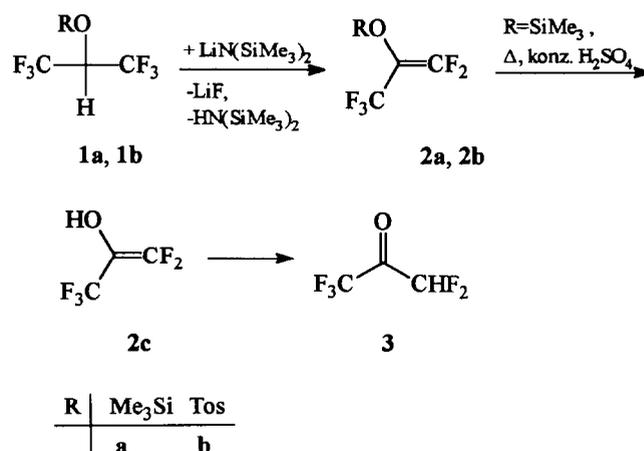
## Einleitung

Pentafluoraceton (**3**) ist das thermodynamisch stabilere Tautomere von Pentafluorpropenol [1]. Die Keto–Enol-Tautomerisierung wird durch Säuren oder Basen katalysiert, dabei kann eine Aldolkondensation beobachtet werden [2, 3]. Die Phosphorchemie von **3** ist bisher nicht bearbeitet, so daß wir als erste Reaktionen die Addition von silylierten Phosphiten studiert haben. Zunächst lag es nahe, eine einfache Synthese für **3** zu finden. Die Umsetzung von **3** mit Trimethylsilylphosphiten **4** sollte zu den entsprechenden partiell fluorierten (*Z/E*)-1,3,3,3-Tetrafluorpropenylphosphaten **6** führen. Die Darstellung fluorierter [4] und teilweise fluorierter [5] Enole als vielseitige Synthesebausteine in der fluororganischen Chemie erklärt die Bemühungen, neue einfache Darstellungsmethoden zu finden.

## Diskussion der experimentellen Ergebnisse

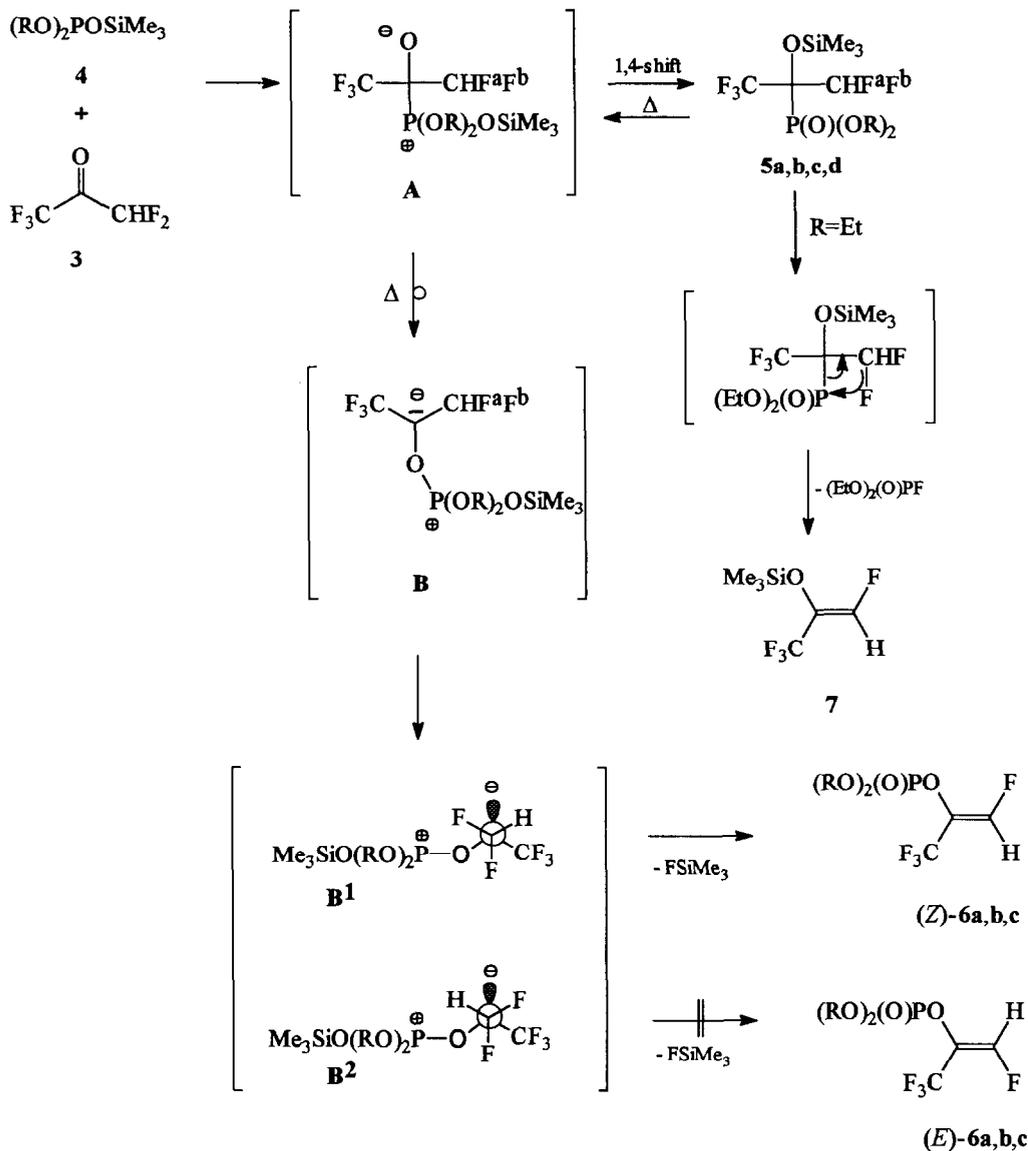
Die Dehydrofluorierung von O-substituierten 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropanolderivaten **1a,b** ( $(\text{CF}_3)_2\text{-CHOR}$  (**1a**: R = SiMe<sub>3</sub>, **1b**: R = Tos) mittels Lithium-

bis(trimethylsilyl)amid führt zu 1,1,3,3,3-Pentafluor-2-trimethylsiloxypropen (**2a**) [2] bzw. 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen-2-(*p*-toluolsulfonat) (**2b**) (Schema 1). Der Vorteil des wenig nukleophilen, aber noch ausreichend basischen Lithiumbis(trimethylsilyl)amids ist der, daß unter milden Bedingungen die HF-Abspaltung erfolgt und keine Nebenreaktionen an der CF<sub>2</sub>-Gruppe und am Enolsauerstoff stattfinden [6].



Schema 1.

\*Autoren für Korrespondenz.



Schema 2.

Verbindung **2a** läßt sich in konzentrierter Schwefelsäure hydrolysieren, wobei bei 80 °C 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen-2-ol (**2c**) in 87%-iger Ausbeute entsteht, welches dann zu Pentafluoraceton (**3**) umgelagert wird [2] (Schema 1). Die Zuordnung der zur CF<sub>3</sub>-Gruppe *cis*- und *trans*-ständigen vinylichen Fluorkerne von **6** und **7** im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum [2] erfolgt aufgrund der größeren Kopplungskonstante des Fluorkerns in *cis*-Stellung (<sup>4</sup>J<sub>FF*cis* > <sup>4</sup>J<sub>FF*trans*) zum CF<sub>3</sub>-Rest (Tabelle 1).</sub></sub>

Die Addition der Trimethylsilylphosphite **4a-d** (**4a**: R = Me, **4b**: R = Et, **4c**: R = SiMe<sub>3</sub>, **4d**: R = -CMe<sub>2</sub>-) an **3** erfolgt am elektrophilen Ketokohlenstoff unter Ausbildung einer 1,3-dipolaren Zwischenstufe, die aus 1,4-Wanderung der Trimethylsilylgruppe  $\alpha$ -Trimethyl-

siloxyphosphonate (**5**) ergibt. Diese sind das einzige Produkt, wobei Arbuzov- oder Perkow-Reaktionsprodukte nicht beobachtet werden (Schema 2). Verbindungen **5** sind farblose Flüssigkeiten, die im Vakuum destilliert werden können. Verbindung **5d** ist ein weißer Feststoff, der im Vakuum bei 60 °C sublimiert. In den NMR-Spektren der Verbindungen **5a-d** (Tabelle 2) sind die Signale für die CHF<sub>2</sub>-Gruppe von besonderem Interesse. Aufgrund der Nähe zum chiralen Kohlenstoff sind die Fluorkerne inäquivalent. Die CF<sub>3</sub>-Gruppe ergibt ein Signal im Bereich von -75 ppm, die CHF<sub>2</sub>-Gruppe eines bei -130 ppm, der AB-Teil eines ABM<sub>3</sub>X-Systems. Im AB-Teil wird das Fluoratom, welches zu tieferem Feld verschoben ist, als F<sup>a</sup> bezeichnet, das zu

TABELLE 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1a** und **1b** bzw. **2a** und **2b** ( $J$ -Werte in Hz)

| Verb.     | R               | $\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$                               |   |                       | $\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ |                                      |               |                  |
|-----------|-----------------|--|---|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------|------------------|
|           |                 | $\text{CF}_3$<br>( $^4J_{\text{FFa}}$ , $^4J_{\text{FFb}}$ ) | $\text{F}^{\text{a}}$<br>( $^2J_{\text{FFb}}$ ) | $\text{F}^{\text{b}}$ | $\text{SiMe}_3$                | $\text{CH}$<br>( $^3J_{\text{HF}}$ ) | $\text{CH}_3$ | $=\text{CH}$     |
| <b>1a</b> | $\text{SiMe}_3$ | -76.3<br>(-, -)  |   |                       | 0.08                           | 3.45<br>(5.8)                        |               |                  |
| <b>1b</b> | Tos             | -73.1<br>(-, -)  |   |                       |                                | 5.13<br>(5.5)                        | 2.35          | 7.5 <sup>b</sup> |
| <b>2a</b> | $\text{SiMe}_3$ | -68.7<br>(9.5, 24.3)   | -95.5<br>(57.6)                                 | -105.3                | 0.21                           |                                      |               |                  |
| <b>2b</b> | Tos             | -64.9<br>(9.0, 19.6)   | -79.4<br>(17.9)                                 | -88.4                 |                                |                                      | 2.35          | 7.5 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup>Messungen in  $\text{CDCl}_3$ , Hochfeld von TMS,  $\text{CCl}_3\text{F}$  als externem Standard negativ angegeben.

<sup>b</sup>Multiplett.

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

| Verb.     | R               | $\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ |  |  |  | $\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$   |   |   | $\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$ |
|-----------|-----------------|--------------------------------|--|--|--|--|---|---|--------------------------------|
|           |                 | $\text{SiMe}_3$                | $\text{CH}_3$<br>( $n$ , $^nJ_{\text{HP}}$ ) | $\text{CH}_2$<br>( $^2J_{\text{HP}}$ , $^3J_{\text{HH}}$ ) | $\text{CHF}_2$<br>( $^2J_{\text{HF}}$ , $^2J_{\text{HFb}}$ , $^3J_{\text{HP}}$ , $^4J_{\text{HF}}$ ) | $\text{CF}_3$<br>( $^4J_{\text{FFa}}$ , $^4J_{\text{FFb}}$ , $^3J_{\text{FP}}$ ) | $\text{F}^{\text{a}}$<br>( $^2J_{\text{FbFb}}$ , $^3J_{\text{FbP}}$ ) | $\text{F}^{\text{b}}$<br>( $^3J_{\text{FbP}}$ ) |                                |
| <b>5a</b> | Me              | 0.20                           | 3.80<br>(3, 9.6)                             |  | 5.9<br>(53.7, 53.4, 4.2, 0.8)  | -76.1<br>(9.4, 9.7, 3.5)   | -130.8<br>(290.6, 5.9)  | -134.9<br>(7.3)                                 | 11.7                           |
| <b>5b</b> | Et              | 0.14                           | 1.25   | 4.15<br>(9.0, 7.0)   | 5.90<br>(53.4, 53.3, 3.7, 1.1)   | -74.9<br>(10.7, 9.3, 4.0)  | -129.3<br>(291.2, 9.0)  | -133.8<br>(10.3)                                | 9.1                            |
| <b>5c</b> | $\text{SiMe}_3$ | 0.20                           | 0.30   |  | 6.10<br>(53.3, 52.5, 4.2, 1.1)   | -74.4<br>(10.6, 9.4, 4.4)  | -128.2<br>(291.1, 10.4)   | -133.0<br>(11.9)                                | -10.1                          |
| <b>5d</b> | $\text{CMe}_2$  | 0.17                           | 1.45<br>(4, 4.7)<br>1.35<br>(4, 2.3)         |  | 6.27<br>(53.1, 53.0, -, -)   | -74.3<br>(8.9, 9.3, 4.8)   | -129.9<br>(-, 10.1) <sup>b</sup>                                      | -130.0<br>(12.2) <sup>b</sup>                   | 25.7                           |

<sup>a</sup>Standards in  $\text{CDCl}_3$ , extern:  $^1\text{H}$ : (TMS),  $^{19}\text{F}$ : ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $^{31}\text{P}$ : ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%). Werte zu hohem Feld negativ angegeben.

<sup>b</sup>Spinsystem höherer Ordnung;  $\text{F}^{\text{b}}$  zeigt Dublettaufspaltung von 3.8 Hz,  $\text{F}^{\text{a}}$  keine Kopplung mit Phosphor.

höherem Feld verschobene als  $\text{F}^{\text{b}}$ . Die Fluor-Fluor-Kopplungskonstante über zwei Bindungen ( $^2J_{\text{FbFb}}$ ) liegt bei 290 Hz, und die relativen chemischen Verschiebungen  $\delta\nu$  sind sehr klein, so daß die äußeren Linien des AB-Systems sehr intensitätsschwach sind. Im Falle von **5d** ist  $\delta\nu=8$  Hz, so daß die äußeren Linien des AB-Systems nicht mehr zu beobachten sind. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der  $\text{CHF}_2$ -Gruppe hat sich somit dem  $\text{A}_2$ -Spinsystem angenähert und zeigt im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im  $\text{F}^{\text{a}}$ -Teil keine Phosphor-Fluor-Kopplung, im  $\text{F}^{\text{b}}$ -Teil eine Dublett-Aufspaltung von 3.8 Hz. Die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefundenen Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{PF}}$  sind im AB-Systemteil nicht repräsentiert (siehe Tabelle 2).

Aus den Verbindungen **5** entstehen durch Erhitzen unter Abspaltung von Fluortrimethylsilan bei 80 °C die thermodynamisch stabileren Propenylphosphate **6a,b,c** und zwar nur die (*Z*)-Isomere, die als Produkte einer

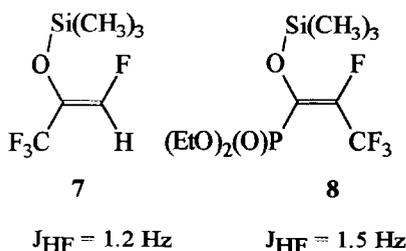
bei Raumtemperatur nicht beobachteten Perkow-Reaktion angesehen werden können. Die Abspaltung von Fluortrimethylsilan verläuft wahrscheinlich im ersten Schritt über eine 1,4-Silylgruppenwanderung an den Phosphorylsauerstoff mit anschließender Phosphonat-Phosphat-Isomerisierung (Zwischenstufe **B**). Die (*Z*)-Isomere werden aus der sterisch begünstigten Konformation **B**<sup>1</sup> gebildet (Schema 2). Die Thermolyse von **5a,b,c** erfolgt im Vergleich zu entsprechenden  $\alpha$ -Trimethylsilyloxyphosphonatderivaten des Hexafluoracetons bei deutlich niedrigeren Temperaturen [7]. Die  $\text{CHF}_2$ -Gruppe zeigt offenbar größere Reaktivität [8]. Im Fall der Verbindung **4d** wurden nicht weiter identifizierte Produktgemische erhalten. Erhitzt man **5b** in einem Stahlzylinder auf 140 °C [9], kann man überraschenderweise aus **5b** Fluordiethylphosphat und (*Z*)-1,3,3,3-Tetrafluor-2-trimethylsilyloxypropen (**7**) erhalten, eine farblose Flüssigkeit, die aus dem Produktgemisch durch

TABELLE 3.  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen 6a–c und 7 ( $J$ -Werte in Hz)

| Verb. | $\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$               |  |  | $\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$                             |                                       | $\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$ |
|-------|--|--|--|--|---------------------------------------|--------------------------------|
|       | $\text{CH}_3$<br>( $n$ , $^nJ_{\text{HP}}$ ) | $\text{CH}_2$<br>( $^3J_{\text{HP}}$ , $^3J_{\text{HH}}$ ) | $\text{CH}$<br>( $^2J_{\text{HF}}$ , $^4J_{\text{HP}}$ , $^4J_{\text{HF}}$ ) | $\text{CF}_3$<br>( $^4J_{\text{FP}}$ , $^4J_{\text{FP}}$ ) | $=\text{CF}$<br>( $^4J_{\text{FP}}$ ) |                                |
| 6a    | 3.82<br>(3, 9.2)                             |  | 7.05<br>(70.4, 3.1, 1.3)   | -75.1<br>(5.9, 1.4)  | -146.5<br>(6.2)                       | -4.6                           |
| 6b    | 1.35<br>(4, 1.2)                             | 4.20<br>(8.2, 7.1)   | 7.10<br>(70.6, 3.1, 1.2)   | -75.0<br>(6.0, 1.4)  | -146.8<br>(6.7)                       | -7.2                           |
| 6c    | 0.30   |  | 7.10<br>(70.7, 3.2, 1.1)   | -74.7<br>(6.0, 1.5)  | -146.8<br>(6.8)                       | -24.8                          |
| 7     | 0.27 <sup>b</sup>                            |  | 6.93<br>(73.6, -, 1.2)   | -76.8<br>(6.4, -)  | -160.8<br>(-)                         |                                |

<sup>a</sup>Standards in  $\text{CDCl}_3$ , extern:  $^1\text{H}$  (TMS),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%). Werte zu hohem Feld negativ angegeben.

<sup>b</sup> $J_{\text{HF}} = 1.2$  Hz (Raumkopplung).



Schema 3.

fraktionierende Kondensation abgetrennt wird. Die Propenylphosphate 6a–e konnten als farblose Flüssigkeiten im Vakuum destilliert werden. Die (*Z*)-Konfiguration der Propenylphosphate 6a–c und der Verbindung 7 wird durch die Fluor–Fluor- und die Fluor–Phosphor-Kopplung über vier Bindungen bestätigt [10]. Die *trans*-Kopplung ist mit 5–10 Hz deutlich kleiner als die *cis*-Kopplung von 20–30 Hz. Die  $^4J_{\text{PF}}$ -Kopplung weist die umgekehrte Tendenz auf ( $^4J_{\text{trans}} > ^4J_{\text{cis}}$ ) und wird mit 6–7 Hz gefunden. Ein zusätzlicher Beweis für die (*Z*)-Konfiguration läßt sich aus dem  $^4J_{\text{HF}}$ -Wert erhalten, der für  $\text{CF}_3$ -Gruppen *cis*-ständig zu Wasserstoff kleiner als 2 Hz gefunden wird [11]. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 7 findet sich für den zur  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe *cis*-ständigen Fluorkern eine zusätzliche Dezett-Aufspaltung (siehe Tabelle 3), die auch in einer ähnlichen Verbindung, nämlich 8 [9, 12] beobachtet wurde (Schema 3) und wohl auf eine Raumkopplung des vinyllischen Fluorkerns mit den Protonen der Trimethylsilylgruppe zurückzuführen ist.

### Experimenteller Teil

Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Göttingen durchgeführt. Die Massenspektren wurden an einem Spektrometer des Typs CH 7A der Firma

Varian MAT bzw. Finnigan MAT 8200 bei verschiedenen Ionisierungsenergien (25–70 eV) aufgenommen. Die in % angegebenen Signalintensitäten beziehen sich auf den jeweiligen Basispeak mit 100%. IR-Spektren wurden an einem Nicolet 5DX FT-IR-Spektrometer erhalten. Feststoffe wurden als KBr-Verreibungen, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten, flüchtige Verbindungen in einer 10 cm Gasküvette mit NaCl-Fenstern vermessen. Die IR-Daten sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben (Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sch = schwach, ssch = sehr schwach). Die Kernresonanzspektren wurden an einem AC-80 Spektrometer [ $^1\text{H}$  (80.13 MHz),  $^{19}\text{F}$  (75.39 MHz),  $^{31}\text{P}$  (32.44 MHz)] der Firma Bruker erhalten. Als Referenzsubstanzen dienten: TMS extern ( $^1\text{H}$ ),  $\text{CCl}_3\text{F}$  extern ( $^{19}\text{F}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%-ig extern ( $^{31}\text{P}$ ).

### Allgemeine Methoden

Die Umsetzungen wurden wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Substanzen in handelsüblichen Glasapparaturen (Duran 50) in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs durchgeführt. Schwerflüchtige Verbindungen wurden durch eine Spritze mit Stahlkanüle unter Stickstoffatmosphäre eingefüllt. Leichtflüchtige Verbindungen wurden in einer Standardvakuumapparatur durch Abkühlen von dickwandigen Glasgefäßen auf  $-196$  °C einkondensiert. Nach beendeter Reaktion erfolgte das Öffnen der Gefäße bei  $-196$  °C an der Vakuumapparatur, wodurch leichtflüchtige Bestandteile abkondensiert wurden. Die in dem Glasgefäß verbleibenden nicht kondensierbaren Produkte wurden, wie im einzelnen beschrieben, aufgearbeitet.

**1, 1, 3, 3, 3-Pentafluor-2-trimethylsilyloxypropen (2a)**

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre werden 2.75 g (91.7 mmol) 15%-iges NaH in Paraffin bei 0 °C in 60 ml trockenem Diethylether vorgelegt und 15.40 g (91.7 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Erneutes Abkühlen auf 0 °C und Zugabe von 9.96 g (91.7 mmol) Chlortrimethylsilan liefert 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trimethylsilyloxypropan (**1a**) und NaCl. Nach Abtrennen des NaCl wird **1a** (mit Lösungsmittel) zu 16.9 g (100.8 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (ohne Lösungsmittel) gegeben. Die Lösung wird 4 h bei 40 °C gerührt und der Fortgang der Reaktion <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch im Wasserstrahlvakuum vom LiF-Niederschlag abgezogen und destilliert (Ausbeute 14.3 g = 71% an **2a**).

**1, 1, 3, 3, 3-Pentafluorpropen-2-(p-toluolsulfonat) (2b)**

Bei 0 °C werden 30.6 g (182.1 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol mit 28.9 g (151.8 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 61 ml trockenem Chloroform gelöst und 24.0 g (307.5 mmol) Pyridin zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über 2 h gerührt, dann auf 125 g Eis und 43 ml konz. Salzsäure gegeben und im Scheidetrichter die organische Phase abgetrennt. Im Ölpumpenvakuum wird das Chloroform abgetrennt, wobei ein farbloser kristalliner Feststoff zurückbleibt. Dieser wird in Ether gelöst und mit 33.3 g (200.3 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid bei -20 °C umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie verfolgt und nach Beendigung der Reaktion das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt. Als stationäre Phase dient Kieselgel M60 Merck und Dichlormethan als Fließmittel, wobei **2b** einen R<sub>F</sub>-Wert von 0.58 zeigt. Ausbeute 31.2 g = 70% (bezogen auf *p*-Toluolsulfonylchlorid). Verbindung **2b** konnte nicht analysenrein erhalten werden, da auch nach der chromatographischen Trennung noch 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-(*p*-toluolsulfonat) mit 5% im Produkt enthalten ist.

**1, 1, 3, 3, 3-Pentafluorpropen-2-ol (2c)**

Verbindung **2a** (8.5 g, 38.6 mmol) wird auf 80 °C heiße konz. Schwefelsäure getropft, wobei die Reaktionslösung aufschäumt und dann für 1 h auf 120 °C erhitzt wird. Verbindung **2c** (4.97 g, 33.58 mmol) destilliert bei 52 °C in 87%-iger Ausbeute.

**Allgemeine Darstellungsmethode für 5 (siehe Tabelle 4)**

Die Silylphosphite **4** werden im Vakuum bei 0.1 Torr in einer Hahnfalle vorgelegt und mit der äquimolaren Menge an 1,1,3,3,3-Pentafluorpropan-2-on (**3**) bei

TABELLE 4. Reaktionsbedingungen für die Darstellung von **5**

| Verb.     | Edukte<br>[g(mmol)]    | Sdp.<br>[°C(mmHg)] | Ausbeute<br>[g(%)] |
|-----------|------------------------|--------------------|--------------------|
| <b>5a</b> | <b>4a</b> 1.97 (10.81) | 49(0.01)           | 2.82 (79)          |
|           | <b>3</b> 1.60 (10.81)  |                    |                    |
| <b>5b</b> | <b>4b</b> 5.20 (24.70) | 56(0.01)           | 8.32 (94)          |
|           | <b>3</b> 3.66 (24.70)  |                    |                    |
| <b>5c</b> | <b>4c</b> 4.44 (14.86) | -                  | 6.50 (98)          |
|           | <b>3</b> 2.20 (14.86)  |                    |                    |
| <b>5d</b> | <b>4d</b> 2.07 (8.78)  | -                  | 3.06 (91)          |
|           | <b>3</b> 1.30 (8.78)   |                    |                    |

Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn der Druck in der Vakuumanlage seinen Ausgangswert erreicht. Die  $\alpha$ -Trimethylsilyloxyphosphonate (**5**) werden bei 0.01 Torr destilliert oder als analysenreine Substanzen erhalten.

**Analytische Daten**

[1,1,3,3,3-Pentafluor-2-(trimethylsilyloxy)propyl]-2-phosphonsäuredimethylester (**5a**): MS (150 °C) *m/e* (%): 315 (M<sup>+</sup> - Me, 58); 182 ((MeO)<sub>2</sub>POSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 8); 167 (MeOP(O)OSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 37); 147 (Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100); 109 ((MeO)<sub>2</sub>PO<sup>+</sup>, 73); 89 (OSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 82); 79 (PO<sub>3</sub><sup>+</sup>, 52); 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 48); 59 (SiOMe<sup>+</sup>, 33); 51 (CF<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, 26) und andere Fragmente. IR (flüssig): 2964 (st), 2861 (sch)  $\nu$ (C-H); 1452 (m)  $\delta$ (C-H); 1407 (m)  $\nu$ (POC); 1384 (m)  $\delta_s$ (C-H); 1272 (sst)  $\nu$ (C-F); 1188 (sst)  $\nu$ (P=O); 1083 (sst)  $\nu$ (C-O); 1039 (sst); 976 (s); 848 (sst); 762 (st). C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>PSi (330.26): Gefunden: C, 29.37; H, 4.81; F, 28.0; P, 8.37%. Berechnet: C, 29.09; H, 4.88; F, 28.8; P, 9.40%.

[1,1,3,3,3-Pentafluor-2-(trimethylsilyloxy)propyl]-2-phosphonsäurediethylester (**5b**): MS (150 °C) *m/e* (%): 343 (M<sup>+</sup> - Me, 28); 315 (M<sup>+</sup> - Me - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 30); 287 (M<sup>+</sup> - Me - 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 100); 259 (-, 17); 231 (-, 27); 147 (Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 67); 139 (H<sub>2</sub>PO(OEt)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 23); 121 (-, 42); 111 (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>Et<sup>+</sup>, 35); 109 (EtOP(O)OH<sup>+</sup>, 36); 83 (H<sub>4</sub>PO<sub>3</sub><sup>+</sup>, 34); 79 (PO<sub>3</sub><sup>+</sup>, 28); 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 52); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 22); 65 (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 31); 51 (CF<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, 31); 45 (EtO<sup>+</sup>, 23); 29 (Et<sup>+</sup>, 26) und weitere Fragmente. IR (flüssig): 2986 (m); 2908 (sch)  $\nu$ (C-H); 1385 (sch)  $\delta_s$ (C-H); 1257 (sst)  $\nu$ (C-F); 1189 (sst)  $\nu$ (P=O); 1025 (sst)  $\nu$ (POC); 980 (m); 944 (m); 850 (st); 761 (m). C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>PSi (358.31): Gefunden: C, 33.26; H, 5.69; F, 25.3; P, 8.79%. Berechnet: C, 33.52; H, 5.63; F, 26.5; P, 8.64%.

[1,1,3,3,3-Pentafluor-2-(trimethylsilyloxy)propyl]-2-phosphonsäurebis(trimethylsilyl)ester (**5c**): MS (50 °C) *m/e* (%): 431 (M<sup>+</sup> - Me, 86); 359 (431<sup>+</sup> - Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>, 12); 317 (-, 20); 225 (P(O)(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 56); 207 (-, 18); 159 (-, 17); 147 (Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 35); 137 (-, 19); 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100) und andere Fragmente. IR (flüssig, NaCl-Fenster): 2962 (m); 2903 (sch)  $\nu$ (C-H); 1410

(sch)  $\delta(\text{C-H})$ ; 1256 (st)  $\nu(\text{C-F})$ ; 1188 (st)  $\nu(\text{P=O})$ ; 1127 (m); 1091 (st); 1056 (st); 948 (sch); 847 (sst); 762 (st).  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{F}_5\text{O}_4\text{PSi}_3$  (446.57): Gefunden: C, 31.85; H, 6.33; F, 21.9; P, 6.87%. Berechnet: C, 32.28; H, 6.32; F, 21.3; P, 6.90%.

2-[1,1,3,3,3-Pentafluor-2-(trimethylsilyloxy)propyl]-2-oxo-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2- $\lambda^5\sigma^4$ -dioxaphospholan (**5d**): MS (60 °C) *m/e* (%): 384 ( $\text{M}^+$ , 2); 369 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 6); 287 ( $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{C}_6\text{H}_{10}$ , 67); 105 (-, 29); 83 ( $\text{H}_3\text{PO}_3^+$ , 100); 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 16); 59 ( $\text{OSiMe}^+$ , 27); 55 (-, 29) und andere Fragmente. IR (fest): 2989 (sch)  $\nu(\text{C-H})$ ; 1382 (sch)  $\delta_s(\text{C-H})$ ; 1290 (m); 1261 (m); 1220 (m); 1187 (sst)  $\nu(\text{P=O})$ ; 1124 (m)  $\nu(\text{POC})$ ; 1085 (m)  $\nu(\text{C-O})$ ; 956 (m); 921 (sst); 889 (st); 809 (m); 787 (m); 763 (m); 725 (m); 609 (sst).

#### Darstellungsmethoden für 6 und 7 (siehe Tabelle 5)

Die Verbindungen **5** werden in einem Kolben vorgelegt und auf 100 °C erwärmt, wobei bei 80 °C eine merkliche Gasentwicklung einsetzt. Bis zur Beendigung der Reaktion wird erwärmt und das Produkt im Falle von **6b** destilliert. Verbindung **6c** kann, nachdem alle flüchtigen Produkte im Wasserstrahlvakuum abgezogen sind, analysenrein erhalten werden. Verbindung **5a** gibt kein einheitliches isolierbares Produkt **6a**, weshalb **6a** nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Verbindung **7** wird durch Erhitzen von **5b** in einem Stahlzylinder auf 140 °C erhalten und destillativ vom Produktgemisch abgetrennt.

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluorpropenyl-2-diethylphosphat (**6b**): MS (150 °C) *m/e* (%): 266 ( $\text{M}^+$ , 3); 239 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ , 27); 238 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 25); 210 ( $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_4$ , 69); 191 ( $210^+ - \text{F}$ , 22); 190 ( $210^+ - \text{HF}$ , 20); 137 ( $(\text{EtO})_2\text{PO}^+$ , 19); 109 ( $\text{EtOP}(\text{O})\text{OH}^+$ , 100); 91 ( $109^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 30); 81 ( $\text{PO}_3\text{H}_2^+$ , 72); 45 ( $\text{EtO}^+$ , 10); 29 ( $\text{Et}^+$ , 36) und weitere Fragmente. IR (flüssig): 3114 (sch)  $\nu(\text{C-H vinyl.})$ ; 2990 (st); 2940 (sch)  $\nu(\text{C-H})$ ; 1718 (st)  $\nu(\text{C=C})$ ; 1381 (st)  $\delta(\text{C-H})$ ; 1296 (st); 1210 (sst); 1162 (sst); 1082 (sst)  $\nu(\text{C-O})$ ; 1031 (sst); 965 (st); 925 (st); 785 (m); 724 (st).  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_4\text{O}_4\text{P}$  (266.13): Gefunden: C, 31.44; H, 4.23; F, 28.1; P, 11.82%. Berechnet: C, 31.59; H, 4.17; F, 28.6; P, 11.64%.

TABELLE 5. Reaktionsbedingungen für die Darstellung von 6 und 7

| Verb.     | Edukte<br>[g(mmol)]     | Sdp.<br>[°C(mmHg)] | Ausbeute<br>[g(%)] |
|-----------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| <b>6a</b> | <b>5a</b> 1.50 (4.54)   | –                  | –                  |
| <b>6b</b> | <b>5b</b> 4.62 (12.89)  | 46(0.01)           | 3.28 (95)          |
| <b>6c</b> | <b>5c</b> 1.34 (3.00)   | –                  | 1.01 (95)          |
| <b>7</b>  | <b>5b</b> 12.30 (34.33) | 73(760)            | 1.06 (15)          |

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluorpropenyl-2-bis(trimethylsilyl)-phosphat (**6c**): MS (140 °C) *m/e* (%): 354 ( $\text{M}^+$ , 3); 339 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 30); 225 ( $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})^+$ , 44); 159 (-, 17); 147 ( $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$ , 100); 89 ( $\text{Me}_3\text{SiO}^+$ , 10); 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 74); 59 ( $\text{MeSiO}^+$ , 8) und andere Fragmente. IR (flüssig): 3112 (sch)  $\nu(\text{C-H vinyl.})$ ; 2964 (st); 2905 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 1717 (st)  $\nu(\text{C=C})$ ; 1382 (st)  $\delta(\text{C-H})$ ; 1299 (sst); 1259 (sst); 1209 (sst); 1148 (sst); 1065 (sst)  $\nu(\text{P-O-C})$ ; 928 (st); 860 (sst); 765 (sst).  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{F}_4\text{O}_4\text{PSi}_2$  (354.38): Gefunden: C, 30.26; H, 5.66; F, 19.3; P, 9.30%. Berechnet: C, 30.50; H, 5.40; F, 21.4; P, 8.70%.

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluor-2-trimethylsilyloxypropen (**7**): MS (CI/iso-Butan positiv, Gaseinlaß) *m/e* (%): 221 ( $\text{M}^+ + \text{F}$ , 35); 203 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 50); 202 ( $\text{M}^+$ , 65); 187 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 58); 183 ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 100); 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}^+$ , 74); und weitere Fragmente. MS (CI/isoButan negativ, Gaseinlaß) *m/e* (%): 220 ( $\text{M}^- - \text{H} + \text{F}$ , 50); 129 ( $\text{C}_3\text{HF}_4\text{O}^-$ , 100) und weitere Fragmente. IR (gasförmig): 3142 (sch)  $\nu(\text{C-H vinyl.})$ ; 2970 (st); 2912 (sch)  $\nu(\text{C-H})$ ; 1708 (sst)  $\nu(\text{C=C})$ ; 1400 (sst)  $\delta(\text{C-H})$ ; 1317 (st); 1262 (sst); 1208 (sst); 1166 (sst); 1086 (sst); 926 (sst); 854 (sst); 757 (st); 727 (st).  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_4\text{OSi}$  (202.22): Gefunden: C, 35.22; H, 5.00; F, 35.4%. Berechnet: C, 35.64; H, 4.98; F, 37.5%.

#### Dank

Diese Arbeit wurde durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der Firma Chemetall GmbH unterstützt. Unser Dank gilt Frau I. Erxleben und Herrn Dr. P. Schulze für die Aufnahmen von Massenspektren.

#### Literatur

- 1 J. Murto, *Finn. Chem. Lett.*, (1980) 43.
- 2 R.A. Bekker, G.G. Melikyan, B.L. Dyatkin und I.L. Knunyants, *Zh. Org. Khim.*, 11 (1975) 1600.
- 3 U. Utebaev, E.G. Abduganiev, E.M. Rokhlin und I.L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 387.
- 4 C.P. Qian und T. Nakai, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 4119.
- 5 T. Ishihara, Y. Yamasaki und T. Ando, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 79; T. Ishihara, T. Maekawa, Y. Yamasaki und T. Ando, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 300.
- 6 T. Kubota, Y. Kondoh, T. Okyama und T. Tanaka, *Nippon Kagaku Kaishi*, 9 (1989) 1576.
- 7 A.M. Kibardin, T.Kh. Gazizov und A.N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 1982.
- 8 R.E. Banks, *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1979, p. 29.
- 9 D.W. Wiley und H.E. Simmons, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1876.
- 10 J. Heine und G.-V. Rösenthaller, *Chem.-Ztg.*, 112 (1988) 245.
- 11 T.E. Nickson, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 3870.
- 12 F.U. Seifert und G.-V. Rösenthaller, unveröffentlichte Untersuchungen.