Reaktive E=C(p-p) π -Systeme, XXXIV [1]

Addition von Alkoholen oder primären Aminen an Phosphaalkene F₃CP=C(F)OR. Neue Trifluormethylphosphane und -phosphaalkene

Reactive E=C(p-p) π -Systems, XXXIV [1]

Addition of Alcohols or Primary Amines to Phosphaalkenes F₃CP=C(F)OR.

Novel Trifluoromethylphosphanes and Phosphaalkenes

Joseph Grobe*, Duc Le Van und Gudrun Lange

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

Z. Naturforsch. **48b**, 58–67 (1993); eingegangen am 18. September 1992

Phosphaalkenes, NMR Spectra, IR Spectra, MS

The course of the reactions of fluorophosphaalkenes F₃CP=C(F)OR [R = Me (**1**), Et (**2**)] with methanol or ethanol strongly depends on the experimental conditions. Thus at 70 °C a mixture of the 2-phosphapropionic acid ester F₃CP(H)CO₂R [R = Me (**3**), Et (**4**)] and trifluoromethylphosphane H₂PCF₃ is formed [molar ratio: **3** or **4**/H₂PCF₃ $\approx$ 1/1]. If the precursors F₃CP(H)CF₂OR (R = Me, Et) are used as starting materials, the reaction with ROH under the same conditions affords **3** and **4**, respectively, (90 to 95% yield) with only traces of H₂PCF₃. In the presence of *i*Pr₂NH these precursors react with R'OH to give the novel trifluoromethylphosphaalkenes F₃CP=C(OR)OR' [R/R': Me/Me (**6**); Et/Et (**7**); Me/Et (**8**)]. With Et₂NH, **3** undergoes an addition/elimination process yielding the interesting *push/pull* system Et₂N(F)C=P–CO₂Me (**5**). **1** and **2** react with primary amines R'NH₂ (R' = *t*Bu, Me) with stereoselective formation of the fairly labile phosphaalkenes F₃CP=C(OR)NHR' [R/R': Me/*t*Bu (**9**), Et/*t*Bu(**10**), Me/Me (**11**)] with *trans*-positions for CF₃ and NHR'. The new compounds **3–11** were characterized by spectroscopic investigations (¹H, ¹⁹F, ³¹P, ¹³C NMR; IR, MS) and determination of M⁺ or typical fragment ions [M⁺–OR] by high resolution mass spectrometry.

C-Halogensubstituierte Phosphaalkene sind wichtige Schlüsselverbindungen auf dem Weg zu neuartigen PC-Mehrfachbindungssystemen [2]. Dies gilt aus präparativen Gründen insbesondere für die Vertreter mit Fluor- oder Chlorsubstituenten.

Aus unseren Untersuchungen an Fluorphosphaalkenen der Typen **A–D** folgt, daß die Reaktivität solcher Spezies hauptsächlich durch die sp²-C-Substituenten bestimmt wird [3–5]. So beobachtet man beim Übergang von **A** nach **D** eine Abnahme des olefinischen Charakters und eine Änderung der Polarität der PC-Doppelbindung.

Verbindungen des Typs **A** verhalten sich wie die reaktiven Alkyl- oder Arylphosphaalkene [4, 6, 7], während Vertreter des Typs **B** beständiger und nahezu unpolar sind [8, 9]. So wird die Richtung der Addition von Partnern HX an **B** von den Eigenschaften der Gruppe X (Hart/Weich-Charakter) bestimmt; als Produkte entstehen regioselektiv entweder P(H)C(X)- oder P(X)C(H)-Derivate [9]. Dagegen weisen Verbindungen des Typs **D** wegen der Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das π -System praktisch keinen olefinischen Charakter auf [10] und ähneln durch Umkehrung der PC-Polarität eher den „inversen“ Phosphaalkenen [11]:

Die Eigenschaften von Verbindungen des Typs **C** sind bisher wenig erforscht. Sie dürften eine Zwischenstellung zwischen den Vertretern **B** und **D** einnehmen, eine Vermutung, die außer durch die ³¹P-NMR- und PE-Daten durch folgende experimentellen Befunde gestützt wird [12]:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Grobe.

- Verbindungen des Typs **C** dimerisieren im Unterschied zu denen des Typs **D** langsam zu Diphosphetanen,
- reagieren mit elektronenarmen 1,3-Dienen zu den entsprechenden Diels/Alder-Addukten und
- liefern in Analogie zu den Vertretern **B** und **D** mit Trimethylphosphan die Phosphorylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{OR})\text{P}(\text{F})\text{CF}_3$ [13].

Um die Einordnung der Derivate **C** in die Reihe der Fluorphosphaalkene experimentell weiter abzusichern, haben wir die Reaktivität der Vertreter $\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{F})\text{OR}$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**1**), Et (**2**)] gegenüber Alkoholen und primären Aminen untersucht; wir berichten hier über die Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen der Fluorphosphaalkene **1** und **2** mit Alkoholen

1. Unerwartete Bildung von 2-Phosphapropionsäureestern

Während die Umsetzung des Perfluor-2-phosphapropens $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ mit Alkoholen bereits bei tiefen Temperaturen (-78 bis -20°C) glatt unter Bildung der Phosphane $\text{F}_3\text{CP}(\text{H})\text{CF}_2\text{OR}$ verläuft [9], bleibt die Reaktion von **1** mit Methanol (auch bei Verwendung eines großen Überschusses) selbst bei 25°C aus. Erst bei Erwärmen der Lösung auf 70°C wird **1** angegriffen; der vollständige Umsatz erfordert *ca.* 15 Stunden (NMR-Kontrolle). Als Hauptprodukte entstehen das Phosphan H_2PCF_3 und der 2-Phosphapropionsäureester **3** (Gl. (1)).

Die außerdem anfallenden Nebenprodukte lassen sich bislang nicht in reiner Form isolieren und eindeutig charakterisieren. Der überraschende Reaktionsverlauf erwies sich bei mehrmaliger Wiederholung der Umsetzung als reproduzierbar. Zu seiner Klärung verwendeten wir wegen der thermischen Labilität von **1** die Vorstufe $\text{F}_3\text{CP}(\text{H})\text{CF}_2\text{OMe}$ und bezogen die Ethylverbindung $\text{F}_3\text{CP}(\text{H})\text{CF}_2\text{OEt}$ in die Untersuchung ein.

Setzt man die Phosphane bei 25°C mit der äquimolaren Menge Methanol oder Ethanol um, so bilden sich die Ester **3** bzw. **4** in nahezu quantitativer Ausbeute (bezogen auf $\text{F}_3\text{CP}(\text{H})\text{CF}_2\text{OR}$, Gl. (2)); Trifluormethylphosphan H_2PCF_3 entsteht nur in Spuren. Die Reaktionszeit von zwei Wochen läßt sich durch Erhitzen der Lösung auf 70°C auf etwa zwei Tage reduzieren.

Die neuen Verbindungen **3** und **4** sind stabile, farblose Flüssigkeiten; Zusammensetzung und Konstitution wurden durch spektroskopische Untersuchungen (MS, IR; ^1H -, ^{19}F -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR) sowie durch exakte Bestimmungen des Ions $[\text{M}^+ - \text{OR}]$ gesichert.

In den IR-Spektren lassen sich den charakteristischen Bausteinen der 2-Phosphapropionsäureester folgende typischen Absorptionen zuordnen:

- $\nu(\text{CF})$ und $\nu(\text{C}-\text{OR})$: Sehr starke Banden bei *ca.* 1150 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1738 cm^{-1} (**3**), 1734 cm^{-1} (**4**);
- $\nu(\text{PH})$: 2357 cm^{-1} .

Die ^1H -NMR-Spektren weisen das charakteristische Signal für die PH-Gruppe bei $\delta_{\text{H}} = 4,78$ (**3**) bzw. $4,72$ (**4**) ppm mit $^1J(\text{PH}) \approx 230\text{ Hz}$ auf; die ^{31}P -Resonanzen von **3** ($-52,2\text{ ppm}$) bzw. **4** ($-46,3\text{ ppm}$) stimmen mit den Daten [14] von alkyl- oder arylsubstituierten 2-Phosphapropionsäureestern ($\delta_{\text{P}} = -45,0$ bis $-52,0\text{ ppm}$) gut überein.

Bei der Diskussion der Bildung von **3** und **4** nach Gl. (1) bzw. (2) sind zwei Literaturinformationen hilfreich:

a) Bei der Reaktion des Perfluor-2-azapropens $\text{F}_3\text{CN}=\text{CF}_2$ mit Ethanol entsteht das Carbamat $\text{F}_3\text{CN}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$ in 31-proz. Ausbeute [15]; als Zwischenstufe wird das Trifluormethylisocyanat F_3CNCO postuliert (Gl. (3)). In Konkurrenz zur Addition von EtOH an die NC-Doppelbindung von $\text{F}_3\text{CN}=\text{C}=\text{O}$ wird die Addition des gebildeten HF an das Imin zum Bis(trifluormethyl)amin beobachtet.

b) Die thermische Methanolyse des Phosphaalkens $\text{PhP}=\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2$ verläuft unter Spaltung der PC-Doppelbindung und liefert als P-haltiges Produkt das primäre Phosphan PhPH_2 [16]. Die Zwischenstufe $\text{PhP}(\text{H})\text{C}(\text{OMe})(\text{NMe}_2)\text{Me}$ wurde spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen (Gl. (4)).

Geht man davon aus, daß bei der Reaktion nach Gl. (2) das Phosphaalken **1** als Zwischenstufe durchlaufen wird, so lassen sich die bei den Umsetzungen (1) und (2) beobachteten Produkte H_2PCF_3 und $\text{F}_3\text{CP}(\text{H})\text{CO}_2\text{R}$ in Anlehnung an die Gl. (3) und (4) als Ergebnis zweier Parallelreaktionen (5) und (6) deuten,

Allerdings sei angemerkt, daß bei den Umsetzungen (1) bzw. (2) weder das Trifluormethylphosphaketen, noch das Additionsprodukt von ROH an **1** bzw. **2** NMR-spektroskopisch detektiert werden konnte.

Die Bildung von **3** bzw. **4** nach Gl. (2) erfolgt also wahrscheinlich über die Fluorophosphaalken-Zwischenstufen **1** bzw. **2**. Offenbar verläuft die HF-Eliminierung erheblich langsamer als die anschließende Addition des Alkohols, so daß die für

den NMR-Nachweis erforderlichen Konzentrationen der postulierten Zwischenstufen nicht erreicht werden und auch die Spaltung der PC-Bindung zu F_3CPH_2 unterdrückt wird. Eine weitere Aufklärung des Reaktionsweges soll durch Kreuz-Experimente, z.B. durch Umsetzung von $\text{F}_3\text{CP}(\text{H})\text{CF}_2\text{OMe}$ mit EtOH, versucht werden.

2. Umsetzung des 2-Phosphapropionsäureesters **3** mit Diethylamin

PH-funktionelle Trifluormethylphosphane haben sich als günstige Vorstufen für die Darstellung C-aminosubstituierter Fluorophosphaalkene erwiesen [10, 17, 18]. Ob dies auch für die Alkylcarboxy-derivate **3** und **4** gilt, wird durch Umsetzung von **3** mit Diethylamin im Molverhältnis 1:4 überprüft. Bereits bei -40°C tritt eine exotherme Reaktion ein, gut erkennbar an der Gelbfärbung der Dichlormethanolösung. Nach fraktionierter Kondensation des Reaktionsgemisches und Abtrennung des Ammoniumsalzes läßt sich das neue Phosphaalken $\text{Et}_2\text{N}(\text{F})\text{C}=\text{P}-\text{CO}_2\text{Me}$ (**5**) in 65-proz. Ausbeute isolieren (Gl. (7)).

Nach unserer Kenntnis ist **5** der erste Vertreter der P-carboxysubstituierten Phosphaalkene. Die Verbindung ist in reiner Form bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt haltbar. Im Massenspektrum (70 eV) ist der Molekülpeak M^+ ($m/z = 193$) mit hoher Intensität (63%) nachweisbar; als Basispeak erscheint das Ion $[\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}]$. Das IR-Spektrum zeigt die Carbonylfunktion bei 1685 cm^{-1} und damit bei etwa 50 cm^{-1} niedrigeren Frequenzen als bei **3** und **4**; die C=O-Bindungsordnung in **5** ist also deutlich geringer als in **3** und **4**. Die NMR-Daten weisen **5** als reines Z-Isomeres aus. So sind die chemische Verschiebung $\delta_{\text{F}} = -31,0\text{ ppm}$ und die $^2J(\text{PF})$ -Kopplung von $144,0\text{ Hz}$ typisch für Z-konfigurierte C-Fluorphosphaalkene [6, 9]; die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Parameter [$\delta_{\text{P}} = -23,4$; $\delta_{\text{C}}(\text{P}=\text{C}) = 198,7\text{ ppm}$, $^1J(\text{P-sp}^2\text{-C}) = 100,8\text{ Hz}$] stimmen mit denen der C-aminosubsti-

tuierten Trifluormethylphosphaalkene gut überein [10, 17, 18].

Die hohe Stabilität von **5** ist wahrscheinlich auf die Delokalisierung der π -Elektronen zurückzuführen. Die PC-Doppelbindung trägt auf der einen Seite den Elektronendonator NEt₂, auf der anderen Seite den Akzeptor CO₂Me, so daß sich das System als *push/pull*-substituiertes Phosphaalken durch die mesomeren Grenzformen **5A** und **5B** beschreiben läßt.

Die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das konjugierte π -System (**5B**) wird durch die Ergebnisse der Tieftemperatur-¹H-NMR-Messung bestätigt; bei 258 K erscheint die

Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **5** bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Resonanz der Methylenprotonen der Et₂N-Gruppe als breites Koaleszenz-Signal. Die Absenkung der Meßtemperatur auf 253 K führt zu einer deutlichen Separierung der Resonanzen der beiden CH₂-Gruppen; das Signalmuster der CH₃-Gruppen ändert sich dabei praktisch nicht (Abb. 1).

Die aus der Koaleszenztemperatur ($T_C = 258$ K) und der Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 36$ Hz der beiden CH₂-Signale ermittelte Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger$ um die sp²-C–N-Bindung beträgt 53,4 kJ/mol und entspricht damit der des Phosphaalkens MesP=C(H)NMe₂ [19], liegt allerdings höher als die Barrieren der bekannten C-aminosubstituierten Fluorphosphaalkene [17, 18].

3. Reaktionen von **1** bzw. **2** mit Alkoholen in Gegenwart einer Stickstoffbase

Bei der Synthese von **1** durch Umsetzung des Phosphans F₃CP(H)CF₂OMe mit K₂CO₃ entsteht als Nebenprodukt in etwa 5–10-proz. Anteil das Dimethoxyderivat F₃CP=C(OMe)₂ (**6**) [12]. Seine Bildung läßt sich durch eine zweite MeOH-Addition an das Primärprodukt **1** mit anschließender HF-Eliminierung nach Gl. (8) erklären. Dabei tritt der 2-Phosphapropionsäureester **3** nicht auf.

Um diesen Reaktionsverlauf zu bestätigen und gleichzeitig einen präparativen Zugang zu dialkoxysubstituierten Phosphaalkenen des Typs F₃CP=C(OR)OR' zu erschließen, werden **1** und **2** mit Methanol bzw. Ethanol in Gegenwart von Di(isopropyl)amin als HF-Fänger umgesetzt. In der Tat entstehen dabei die Phosphaalkene **6–8** in reiner Form und hoher Ausbeute (Gl. (9)).

Verb.	6	7	8
R/R'	Me/Me	Et/Et	Me/Et
Ausb. [%]	70	58	86

In keinem Fall wird unter diesen Bedingungen die Bildung von **3** oder **4** beobachtet. Auch die er-

wartete Zwischenstufe $F_3CP(H)C(F)(OR)OR'$ ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. In den Massenspektren von **6** und **7** stellen die Molekulationen M^+ den Basispeak. Die Interpretation der 1H -NMR-Spektren hinsichtlich der Position der Alkoxysubstituenten gelingt mit Hilfe von ($^1H/^{19}F$)-Kern-Overhauser-Experimenten. Dabei ergibt sich, daß die Alkoxygruppe in *cis*-Stellung zum CF_3 -Substituenten die größere $^4J(PH)$ -Kopplung aufweist und die OCH_2 - bzw. OCH_3 -Signale bei höherem Feld erscheinen als die entsprechenden Resonanzen der *trans*-Alkoxysubstituenten. Die ^{13}C -Resonanz des sp^2 -hybridisierten C-Atoms liegt erwartungsgemäß bei tiefem Feld ($\delta_C \approx 210$ ppm); die zugehörigen $^1J(PC)$ -Kopplungskonstanten betragen *ca.* 90 Hz. Für die strukturelle Zuordnung (*cis/trans*) bedeutsamer sind die $^3J(PC)$ -Kopplungskonstanten von **6–8**. In Anlehnung an frühere Ergebnisse für die verwandten Verbindungen $F_3CP=C(F)OR$ und $F_3CP=C(NR_2)OR'$ ordnen wir die größere $^3J(PC)$ -Kopplung von etwa 30 Hz der zum freien Elektronenpaar am Phosphor *trans*-ständigen OR-Gruppe, die kleinere von *ca.* 3 Hz der *cis*-OR-Gruppe zu. Diese charakteristischen Daten werden bei **8** bestätigt gefunden. Dieser Vertreter fällt als äquimolares Gemisch der *E/Z*-Isomeren an. Im ^{13}C -Spektrum findet man für die OR-Gruppen im Bereich zwischen 55 und 70 ppm jeweils zwei Signale gleicher Intensität für die OCH_2 - bzw. OCH_3 -Substituenten; dabei liegen die Resonanzen $\delta_C(OCH_3)$ wie erwartet bei höherem Feld (Abb. 2). Die Verbindung mit $^3J(PCH_3) = 33,2$ und $^3J(PCH_2) = 2,0$ Hz ist das *E*-Isomere; die Parameter des *Z*-Isomeren sind mit $^3J(PCH_2) = 34,0$ und $^3J(PCH_3) = 1,2$ Hz sehr ähnlich. Die getroffene Zuordnung steht in Einklang mit der Analyse des 1H -NMR-Spektrums (Schema 1).

Abb. 2. $^{13}C\{^1H\}$ -Signale der Alkoxygruppen von **8**.

Die Phosphorresonanzen der Verbindungen **6–8** ($\delta_P = 1,9$ bis $3,6$ ppm) liegen in dem für Trifluormethylphosphaalkene mit π -Donorsubstituenten wie $F_3CP=C(F)X$ ($X = OR, NR_2$) oder $F_3CP=C(OR)NR_2$ [9, 10, 17] üblichen Bereich. Die Dialkoxyderivate **6–8** ähneln den bekannten Verbindungen auch in ihrer Reaktivität; so zeigen sie kaum Neigung zur Di- oder Oligomerisation. In reiner Form sind sie – auch in Lösung – bei $25^\circ C$ längere Zeit haltbar.

Reaktionen der Phosphaalkene **1** und **2** mit primären Aminen

Bei dieser Untersuchung werden als Syntheseäquivalente für **1** und **2** die Phosphaalken-Vorstufen $F_3CP(H)CF_2OR$ ($R = Me, Et$) verwendet. Die Reaktionen der Phosphane mit *t*BuNH $_2$ bzw. MeNH $_2$ gemäß Gl. (10) setzen bereits bei Temperaturen unter $0^\circ C$ ein und liefern die Trifluormethylphosphaalkene $F_3CP=C(OR)NHR'$ (**9–11**) in Ausbeuten um 60%.

Verb.	9	10	11
R/R'	Me/ <i>t</i> Bu	Et/ <i>t</i> Bu	Me/Me

Die *in situ* erzeugten Phosphaalkene **1** und **2** lassen sich bei der Umsetzung mit äquimolaren Men-

gen *t*BuNH₂ NMR-spektroskopisch nachweisen. Dagegen gelingt der Nachweis der Zwischenstufen F₃CP(H)CF(OR)NHR' ähnlich wie bei den Umsetzungen von F₃CP=CF₂ [9], HP=CF₂ [18] oder F₃CP=C(F)OR [17] mit sekundären Aminen nicht. Die Addition der Amine R'NH₂ an **1** bzw. **2** und die HF-Eliminierung erfolgen offensichtlich so rasch, daß die Konzentration der Intermediate die Nachweisgrenze nicht erreicht.

Die Verbindungen **9–11** fallen als farblose Flüssigkeiten an. Sie zersetzen sich in Dichlormethanol-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig. Ursache für die im Vergleich zu den Dialkylamino-Derivaten F₃CP=C(OR)NR'₂ [17] geringere Stabilität dürfte die Mobilität des NH-Protons sein, die den Abbau im Sinne einer Enamin/Imin-Tautomerie nach Gl. (11) einleitet.

Di- oder Oligomere von **9–11** werden bei der Zersetzung nicht beobachtet.

Trotz der Labilität lassen sich die Verbindungen **9–11** spektroskopisch eindeutig charakterisieren. So findet man in den IR-Spektren die typischen NH-Valenzschwingungen bei *ca.* 3470 cm⁻¹. Die Intensität dieser Banden nimmt jedoch überraschenderweise innerhalb von 15 min unter Ausbildung einer breiten Absorption bei 3300 cm⁻¹ stark ab (H-Brückenbindung?). Die ¹H-, ¹⁹F und ¹³C-Resonanzen von **9–11** liegen in dem für Trifluormethylphosphaalkene erwarteten Bereich; charakteristisch sind die chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{C}} = 202$ ppm des sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms und die Kopplungskonstante ¹J(PC) $\approx$ 84 Hz [17, 20]. Ähnlich wie bei den Vertretern F₃CP=C(OR)NR'₂ [17], allerdings im Gegensatz zu F₃CP=CF₂ [21] und F₃CP=C(F)NR₂ [10], unterscheiden sich die Kopplungskonstanten ¹J(P/sp²-C) und ¹J(P/sp³-C) kaum. In der Regel wird für die ¹J(P/sp²-C)-Kopplung ein wesentlich größerer Wert gefunden als für ¹J(P/sp³-C). Die ¹⁹F-NMR-Spektren von **9** und **10** sind temperatur-

abhängig und zeigen bei Abkühlung auf -10 °C eine Feinaufspaltung ⁵J(FH) von etwa 3 Hz. Die ³¹P-NMR-Signale liegen im Bereich der C-amino-substituierten Phosphaalkene F₃CP=C(F)NR₂ und sprechen damit für eine erhebliche Beteiligung der zwitterionischen Grenzstruktur **B** am Grundzustand des Systems:

Die NMR-Daten weisen außerdem darauf hin, daß die NHR'-Gruppe die *trans*-Position zu CF₃ einnimmt [⁴J(PH, OR-Gruppe) = 2,3 Hz, ³J(PC, OR) = 37 Hz], die Bildung dieser Vertreter also wie bei den Phosphaalkenen F₃CP=C(NR₂)X (X = F, OR) generell stereoselektiv verläuft. Es ist deshalb zu erwarten, daß **9–11** mit Ausnahme der NH-Reaktivität ähnliche Eigenschaften besitzen wie die Verbindungen F₃CP=CXY (X, Y = π -Donoren wie F, OR, NR₂).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden mit Hilfe einer Standard-Vakuumanlage durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenk-Kolben oder Mehrarm-Ampullen mit Zerschlagventil und seitlich angesetztem NMR-Röhrchen. Die verwendeten Lösungsmittel und deuterierten Verbindungen (für NMR-Messungen) werden sorgfältig getrocknet und entgast. Die Trifluormethylphosphaalkene F₃CP=C(F)OR [R = Me (**1**), Et (**2**)] werden nach einem früher beschriebenen Verfahren [13] dargestellt. – NMR: 360 MHz (¹H, Standard: TMS), 90,56 MHz (¹³C, Standard: TMS), Bruker-AM360; 84,66 MHz (¹⁹F, Standard: CCl₃F) und 36,44 MHz (³¹P, Standard: 85% H₃PO₄), Bruker-WH 90. – MS: CH 5-Spektrometer der Firma MAT-Finnigan; GC/MS: CH-7A, MAT 8230, ITD 800 der Firma MAT-Finnigan, GC-Kapillarsäulen: HP-1, 50 m, 0,32 mm, 0,25 μ m; OV-225, 25 m, 0,32 mm, 0,25 μ m; CP-Sil-8, 50 m, 0,32 mm, 0,25 μ m. Hochaufgelöste Massenspektren: Finnigan MAT 312 und MAT 8230. – FT-IR, GC-FT-IR: IFS 48 der Firma Bruker, GC-Kapillarsäulen: CP-Sil-8, 50 m, 0,32 mm, 0,25 μ m.

Umsetzung von **1** mit Methanol

In ein evakuiertes NMR-Röhrchen werden 65 mg (0,40 mmol) F₃CP=C(F)OMe (**1**), 22 mg

(0,69 mmol) MeOH und 0,5 ml CH₂Cl₂ einkondensiert. Das NMR-Röhrchen wird nach dem Abschmelzen auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 15 h bei 70 °C im Wärmeschrank aufbewahrt. Die ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen die Bildung von F₃CP(H)CO₂Me (**3**) und H₂PCF₃ im Verhältnis 45:55 an. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden die flüchtigen Produkte durch Vakuumkondensation (Kühlbäder: -50 °C/-196 °C) aufgetrennt. Verbindung **3** sammelt sich mit einigen Nebenprodukten in der -50 °C-Fraktion an. **3** entsteht in reiner Form durch Umsetzung von F₃CP(H)CF₂OMe mit Methanol. Deshalb wurde hier auf die Reinigung des Gemisches verzichtet.

Umsetzung von F₃CP(H)CF₂OR mit Methanol und Ethanol

In einer abgeschmolzenen Ampulle werden 1–2 mmol der Trifluormethylphosphane F₃CP(H)CF₂OR bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen an Methanol bzw. Ethanol zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel wird Dichlormethan (1 ml) verwendet. Während der Reaktionszeit von ca. zwei Wochen werden die Umsetzungen NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz hat sich ein weißer Feststoff abgeschieden, der bei der anschließenden Aufarbeitung der Produkte durch fraktionierte Kondensation (Kühlbäder: -50 °C/-196 °C) zurückbleibt. Die 2-Phosphapropionsäureester **3** bzw. **4** sammeln sich in der -50 °C-Kühlfalle und werden durch wiederholte Fraktionierung gereinigt. Ausb. von **3**: 88%; **4**: 93%.

3,3,3-Trifluor-2-phosphapropionsäuremethylester (3)

IR (GC-FT/IR, Signal-Auswahl): $\tilde{\nu}$ (Int., %) = 2966 cm⁻¹ (24) [CH], 2357 (14) [PH], 1738 (76) [CO], 1205 (75), 1132 (100) [CF, CO]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,83 (s, 3 H, CH₃), 4,78 [dq, ¹J(PH) = 230,5, ³J(FH) = 10,2 Hz, 1H, PH]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -46,3 [dd, ²J(PF) = 58,0, ³J(FH) = 10,0 Hz, CF₃]. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -52,2 [q, ²J(PF) = 58,7 Hz]. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 53,1 (s, CH₃), 128,8 [qd, ¹J(FC) = 316,6, ¹J(PC) = 12,8 Hz, CF₃], 171,2 [dq, ¹J(PC) = 5,9, ³J(FC) = 5,9 Hz, sp²-C]. – GC/MS: *m/z* (%) = 160 (2) [M⁺], 129 (14) [M⁺-OMe], 101 (38) [M⁺-CO₂Me], 59 (100) [M⁺-F₃CPH] und weitere Fragmente. Exakte Massenbestimmung des Ions [M⁺-OMe]:

C₂HF₃OP
Ber. 128,9717
Gef. 128,9723

3,3,3-Trifluor-2-phosphapropionsäureethylester (4)

IR (GC-FT/IR, Signal-Auswahl): $\tilde{\nu}$ (Int., %) = 2991 cm⁻¹ (27), 2949 (15) [CH], 2357 (14) [PH], 1734 (79) [CO], 1202 (85), 1130 (100) [CF, CO]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,27 [dd, ³J(HH) = 7,3 Hz, 3 H, CH₃], 4,26 [dq, ²J(HH) = 10,2, ³J(HH) = 7,3 Hz, 1H, CH₂], 4,29 [dq, ²J(HH) = 10,2, ³J(HH) = 7,3, 1H, CH₂], 4,72 [dq, ¹J(PH) = 230,4, ³J(FH) = 10,3 Hz, 1H, PH]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -46,3 [dd, ²J(PF) = 58,0, ³J(FH) = 10,3 Hz, CF₃]. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -51,1 [q, ²J(PF) = 58,0 Hz]. – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 13,7 (s, CH₃), 62,8 (s, CH₂), 128,8 [dq, ¹J(FC) = 316,6, ¹J(PC) = 14 Hz, CF₃], 170,7 [dq, ¹J(PC) = 5,5, ³J(FC) = 5,5 Hz, sp²-C]. – GC/MS: *m/z* (%) = 129 (34) [M⁺-OEt], 101 (100) [M⁺-CO₂Et] und weitere Fragmente. Exakte Massenbestimmung des Ions [M⁺-OEt]:

C₂HF₃OP
Ber. 128,9717
Gef. 128,9741

Arbeitsvorschrift für die Darstellung des Phosphaalkens Et₂N(F)C=P-CO₂Me (5)

In einem Schlenkgefäß werden 0,32 g (2 mmol) F₃CP(H)CO₂Me (**3**) in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und 0,69 g (9,5 mmol) Diethylamin bei -196 °C aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird dann in ein -78 °C-Bad überführt und unter Rühren langsam auf R.T. erwärmt. Anschließend kondensiert man alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum ab (CH₂Cl₂, überschüssiges Amin) und nimmt den gelben Rückstand unter Ar-Schutzgas in 5 ml Pentan auf. Das gebildete Ammoniumsalz bleibt zum größten Teil als Feststoff zurück. Nach Entfernen des Pentans wiederholt man den Vorgang, bis **5** in spektroskopisch reiner Form als gelbes Öl zurückbleibt. Ausb.: 0,25 g (1,3 mmol, 65%).

(Z)-(1-Diethylamino-1-fluor)-2-methylcarboxymethylenphosphan (5)

FT-IR (Film, Signal-Auswahl): $\tilde{\nu}$ (Int., %) = 2980 cm⁻¹ (65), 2945 (58), 2879 (36) [CH], 2827 (24) [NC-H], 1685 (93) [C=O]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,14 [t, ³J(HH) = 7,2 Hz, 3 H, CH₃], 3,32 [qd, ³J(HH) = 7,2, ⁴J(PH) oder ⁴J(FH) = 1,4 Hz, 2 H, CH₂], 3,54 (s, 3 H, OCH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -30,1 [d, ²J(PF) = 144,0 Hz, CF]. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -23,4 [d, ²J(PF) = 144,0 Hz]. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11,8 (s, CH₃), 44,2 [d, ³J(PC) oder ³J(FC) = 10,4 Hz, CH₂], 50,7 [d, ³J(PC) = 5,3 Hz, OCH₃],

181,7 [dd, $^1J(\text{PC}) = 48,0$, $^3J(\text{FC}) = 7,9$ Hz, C=O], 198,7 [dd, $^1J(\text{FC}) = 354,8$, $^1J(\text{PC}) = 100,8$ Hz, C=P]. – MS (70 eV): m/z (%) = 193 (63) [M^+], 165 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 164 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 162 [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 134 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{FO}_2\text{NP}$ (M^+)
Ber. 193,0668
Gef. 193,0660

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Phosphaalkene **6** bis **8**

In einem evakuierten Schlenkgefäß werden die Phosphaalkene **1** bzw. **2** in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und der Alkohol sowie das für die HF-Eliminierung benötigte Di(isopropyl)amin bei -196°C einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird dann 20 h bei R.T. gerührt. Die gelbe Lösung wird anschließend durch zwei Kühlfallen (Bäder: $-20^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$) fraktioniert. Die Ammoniumsalze bleiben im öligen Rückstand zurück. Die dialkoxysubstituierten Phosphaalkene **6** bis **8** sammeln sich in der -20°C -Kühlfalle und sind spektroskopisch rein.

Verb.	Ansatz	Ausbeute
6	49 mg (1)/67 mg MeOH/71 mg (<i>i</i> Pr) $_2$ NH	36 mg (70%)
7	246 mg (2)/262 mg EtOH/152 mg (<i>i</i> Pr) $_2$ NH	163 mg (58%)
8	51 mg (2)/32 mg MeOH/51 mg (<i>i</i> Pr) $_2$ NH	47 mg (86%)

3,3,3-Trifluor-1,1-dimethoxy-2-phospha-1-propen (**6**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,88$ [d, $^4J(\text{PH}) = 2,3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3(\text{cis})$], 3,93 [d, $^4J(\text{PH}) = 0,5$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3(\text{trans})$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -41,6$ [q, $^2J(\text{PF}) = 61,4$ Hz, CF_3]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,9$ [q, $^2J(\text{PF}) = 61,4$ Hz]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 56,6$ [d, $^3J(\text{PC}) = 2,5$ Hz, $\text{CH}_3(\text{trans})$], 58,2 [d, $^3J(\text{PC}) = 33,4$ Hz, $\text{CH}_3(\text{cis})$], 134,1 [qd, $^1J(\text{FC}) = 316,7$, $^1J(\text{PC}) = 65,4$ Hz, CF_3], 209,9 [dq, $^1J(\text{PC}) = 88,1$, $^3J(\text{FC}) = 8,2$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 174 (100) [M^+], 143 (3) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 105 (72) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$ (M^+)
Ber. 174,0058
Gef. 174,0053

3,3,3-Trifluor-1,1-diethoxy-2-phospha-1-propen (**7**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,30$ [t, $^3J(\text{HH}) = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3], 1,37 [t, $^3J(\text{HH}) = 6,9$ Hz, 3 H, CH_3], 4,01 [qd, $^3J(\text{HH}) = 7,1$, $^4J(\text{PH}) = 1,4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{cis})$], 4,28 [q, $^3J(\text{HH}) = 7,2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{trans})$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -41,6$ [d,

$^2J(\text{PF}) = 61,4$ Hz, CF_3]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,6$ [q, $^2J(\text{PF}) = 61,4$ Hz]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13,7$ [d, $^4J(\text{PC}) = 3,1$ Hz, CH_3], 14,1 [s, CH_3], 66,2 [d, $^3J(\text{PC}) = 2,3$ Hz, $\text{CH}_2(\text{trans})$], 67,7 [d, $^3J(\text{PC}) = 34,1$ Hz, $\text{CH}_2(\text{cis})$], 134,3 [qd, $^1J(\text{FC}) = 316,7$, $^1J(\text{PC}) = 66,6$ Hz, CF_3], 208,5 [dq, $^1J(\text{PC}) = 80,8$, $^3J(\text{FC}) = 8,2$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 201 (8) [M^+], 174 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 45 (32) [OEt^+], 29 (100) [Et^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$ (M^+)
Ber. 202,0370
Gef. 202,0331

3,3,3-Trifluormethyl-1-methoxy-1-ethoxy-2-phospha-1-propen (**8**)

E/Z-Isomergemisch (Molverhältnis 1:1). Die Auftrennung der Isomeren gelang bisher, auch mit Hilfe der Gaschromatographie, nicht. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,34$ [t, $^3J(\text{HH}) = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3], 1,43 [t, $^3J(\text{HH}) = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3], 3,86 [d, $^4J(\text{PH}) = 2,3$ Hz, 3 H, OCH_3 , *E*-Isomer], 3,92 [s, 3 H, OCH_3 , *Z*-Isomer], 4,05 [qd, $^3J(\text{HH}) = 7,0$, $^4J(\text{PH}) = 1,2$, 2 H, OCH_2 , *Z*-Isomer], 4,32 [q, $^3J(\text{HH}) = 7,1$, 2 H, OCH_2 , *E*-Isomer]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -41,5$ [d, $^2J(\text{PF}) = 61,4$ Hz], $-41,7$ [d, $^2J(\text{PF}) = 61,9$ Hz]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,0$ [q, $^2J(\text{PF}) = 60,8$ Hz], 3,1 [q, $^2J(\text{PF}) = 61,4$ Hz]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 13,8$ [d, $^4J(\text{PC}) = 2,6$ Hz, CH_3], 14,2 [s, CH_3], 56,4 [d, $^3J(\text{PC}) = 2,4$ Hz, OCH_3 (*Z*-Isomer)], 58,0 [d, $^3J(\text{PC}) = 33,2$ Hz, OCH_3 (*E*-Isomer)], 66,4 [d, $^3J(\text{PC}) = 2,0$ Hz, OCH_2 (*E*-Isomer)], 67,9 [d, $^3J(\text{PC}) = 34,0$ Hz, OCH_2 (*Z*-Isomer)], 134,1 [qd, $^1J(\text{FC}) = 317,1$, $^1J(\text{PC}) = 65,3$ Hz, CF_3], 134,2 [qd, $^1J(\text{FC}) = 316,7$, $^1J(\text{PC}) = 66,0$ Hz, CF_3], 208,6 [dq, $^1J(\text{PC}) = 80,6$, $^3J(\text{PC}) = 8,1$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$], 209,8 [dq, $^1J(\text{PC}) = 80,0$, $^3J(\text{FC}) = 8,4$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$]. – MS (GC/MS): m/z (%) = 188 (100) [M^+], 169 (38) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 100 (8) [F_3CP^+] und weitere Fragmente.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Phosphaalkene **9** bis **11**

In einem Schlenkgefäß wird das Phosphan $\text{F}_3\text{CP(H)CF}_2\text{OMe}$ bzw. $\text{F}_3\text{CP(H)CF}_2\text{OEt}$ in 5 ml Dichlormethan vorgelegt und das primäre Amin MeNH_2 bzw. $t\text{BuNH}_2$ bei -196°C aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird in ein -78°C -Kältebad überführt und unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 25°C erwärmt. Zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird das gebildete Produktgemisch über zwei Kühlfallen (Bäder: -20°C bzw. -50°C und -196°C) geschickt. **9** bzw. **10**

werden in der $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -, **11** in der $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Kühlfalle spektroskopisch rein isoliert.

Verb.	Ansatz	Ausbeute
9	0,28 g $\text{F}_3\text{CP(H)CF}_2\text{OMe}/0,36\text{ g } t\text{BuNH}_2$	0,20 g (61%)
10	0,78 g $\text{F}_3\text{CP(H)CF}_2\text{OEt}/0,84\text{ g } t\text{BuNH}_2$	0,31 g (36%)
11	0,25 g $\text{F}_3\text{CP(H)CF}_2\text{OMe}/0,18\text{ g MeNH}_2$	0,16 g (65%)

(E)-(1-tert-Butylamino)-3,3,3-trifluor-1-methoxy-2-phospha-1-propen (9)

FT-IR (Film, Signal-Auswahl): $\tilde{\nu}(\text{Int.}, \%) = 3465\text{ cm}^{-1}$ (20) [NH], 3315 (17) [NH-Brücken], 2979 (61), 2839 (29) [CH]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,38$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3,91 [d, $^4J(\text{PH}) = 2,3\text{ Hz}$, 3H, CH_3], 6,14 (br., 1H, NH). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -38,7$ [d, $^2J(\text{PF}) = 55,0\text{ Hz}$, CF_3]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5,0$ [q, $^2J(\text{PF}) = 53,5\text{ Hz}$]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, -20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 29,4$ (s, CCH_3), 55,6 [d, $^3J(\text{PC}) = 3,7\text{ Hz}$, CCH_3], 57,3 [d, $^3J(\text{PC}) = 37,7\text{ Hz}$, OCH_3], 138,3 [qd, $^1J(\text{FC}) = 316,3$, $^1J(\text{PC}) = 82,3\text{ Hz}$, CF_3], 203,3 [dq, $^1J(\text{PC}) = 84,5$, $^3J(\text{FC}) = 7,7\text{ Hz}$, $\text{sp}^2\text{-C}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 215 (14) [M^+], 159 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 115 (10) [$\text{M}^+ - \text{F}_3\text{CP}$], 100 (77) [F_3CP^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NOP}$ (M^+)
Ber. 215,0687
Gef. 215,0692

(E)-(1-tert-Butylamino)-3,3,3-trifluor-1-ethoxy-2-phospha-1-propen (10)

FT-IR (Film, Signal-Auswahl): $\tilde{\nu}(\text{Int.}, \%) = 3466\text{ cm}^{-1}$ (55) [NH], 2984 (67), 2941 (50), 2876 (38) [CH]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,28$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1,33 [t, $^3J(\text{HH}) = 7,0\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3], 4,04 [qd, $^3J(\text{HH}) = 7,0$, $^4J(\text{PH}) = 2,0\text{ Hz}$, 2H, OCH_2], 6,02 [br., 1H, NH]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -39,2$ [d, $^2J(\text{PF}) = 54,0$, CF_3].

– $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5,0$ [q, $^2J(\text{PF}) = 54,0\text{ Hz}$]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 13,8$ [d, $^4J(\text{PC}) = 3,5\text{ Hz}$, CCH_3], 29,9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 54,8 [d, $^3J(\text{PC}) = 3,0\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 65,9 [d, $^3J(\text{PC}) = 38,9\text{ Hz}$, OCH_2], 137,5 [qd, $^1J(\text{FC}) = 316,3$, $^1J(\text{PC}) = 81,8\text{ Hz}$, CF_3], 201,3 [dq, $^1J(\text{PC}) = 85,8$, $^3J(\text{FC}) = 7,8\text{ Hz}$, $\text{sp}^2\text{-C}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 229 (8) [M^+], 160 (2) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 129 (6) [$\text{M}^+ - \text{F}_3\text{CP}$], 58 (100) [$\text{C}_4\text{H}_{10}^+$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_3\text{NOP}$ (M^+)
Ber. 229,0843
Gef. 229,0849

(E)-(1-Methylamino)-3,3,3-trifluor-1-methoxy-2-phospha-1-propen (11)

FT/IR (Film, Signal-Auswahl): $\tilde{\nu}(\text{Int.}, \%) = 3486\text{ cm}^{-1}$ (29) [NH], 3296 (27) [NH-Brücken], 3017 (31), 2948 (41) [CH]. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2,78$ [d, $^4J(\text{PH}) = 4,8\text{ Hz}$, 3H, NCH_3], 3,76 [d, $^4J(\text{PH}) = 2,3\text{ Hz}$, 3H, OCH_3], 6,12 [br., 1H, NH]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -38,5$ [d, $^2J(\text{PF}) = 53,2\text{ Hz}$, CF_3]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -11,3$ [q, $^2J(\text{PF}) = 53,2\text{ Hz}$]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): 29,5 [d, $^3J(\text{PC}) = 2,4\text{ Hz}$, NCH_3], 57,7 [d, $^3J(\text{PC}) = 36,6\text{ Hz}$, OCH_3], 138,6 [qd, $^1J(\text{FC}) = 316,5$, $^1J(\text{PC}) = 81,5\text{ Hz}$, CF_3], 203,5 [dq, $^1J(\text{PC}) = 83,3$, $^3J(\text{FC}) = 7,9\text{ Hz}$, $\text{sp}^2\text{-C}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 173 (3) [M^+], 73 (6) [$\text{M}^+ - \text{F}_3\text{CP}$], 72 (100) [$\text{M}^+ - \text{F}_3\text{CPH}$], 69 (9) [CF_3^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{F}_3\text{NOP}$ (M^+)
Ber. 173,0217
Gef. 173,0215

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

- [1] XXXIII. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs und M. Läge, Chem. Ber., im Druck.
- [2] S. J. Goede und F. Bickelhaupt, Chem. Ber. **124**, 2677 (1991); R. Appel und M. Immenkeppel, Z. Anorg. Allg. Chem. **553**, 7 (1987); M. Baudler und J. Simon, Chem. Ber. **121**, 281 (1988); G. N. Koidan, V. A. Oleinik, A. P. Marchenko und A. M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. **59**, 1902 (1989); L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii und A. M. Pinchuk, *ibid.* **59**, 2133 (1989); M. Yoshifuji, T. Niitsu und N. Inamoto, Chem. Lett. **1988**, 1733.
- [3] J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze und J. Szameitat, Phosphorus Sulfur **28**, 239 (1986); J. Grobe, D. Le Van, S. Martin und J. Szameitat, Z. Naturforsch. **47b**, 321 (1992).
- [4] J. Grobe, M. Hegemann und D. Le Van, Z. Naturforsch. **45b**, 149 (1990).
- [5] J. Grobe und D. Le Van, Chem. Ber. **123**, 1047 (1990).
- [6] J. Grobe und J. Szameitat, Z. Naturforsch. **41b**, 974 (1986).
- [7] Übersicht: R. Appel, Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer). G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1990**, 157; Verwandtschaft zwischen P=C und C=C: F. Mathey, Acc. Chem. Res. **25**, 90 (1992).
- [8] J. Grobe und D. Le Van, Angew. Chem. **96**, 716 (1984); J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch. **40b**, 927 (1985).
- [9] J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, Z. Naturforsch. **41b**, 149 (1986).
- [10] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs und M. Dartmann, Chem. Ber. **121**, 655 (1988).
- [11] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller und T. Busch, Tetrahedron Lett. **30**, 5111 (1989); E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz und M. Regitz, Chem. Ber. **124**, 2843 (1991).
- [12] G. Lange, Dissertation, Universität Münster (1992).
- [13] J. Grobe, D. Le Van, U. Althoff und G. Lange, Chem. Ber. **125**, 567 (1992).
- [14] R. Thamm und E. Fluck, Z. Naturforsch. **36b**, 910 (1981).
- [15] D. A. Barr und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1956**, 3428.
- [16] A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel und J. Navech, Tetrahedron Lett. **24**, 1975 (1983).
- [17] J. Grobe, D. Le Van, U. Althoff, B. Krebs, M. Dartmann und R. Gleiter, Heteroat. Chem. **2**, 385 (1991).
- [18] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth und M. Hegemann, Chem. Ber. **123**, 2317 (1990).
- [19] H. Oehme, E. Leißring und H. Meyer, Tetrahedron Lett. **21**, 1141 (1980); siehe auch: G. Becker, W. Uhl und H. J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 41 (1981).
- [20] Z. M. Xie, P. Wisian-Neilson und R. H. Neilson, Organometallics **4**, 339 (1985); K. Issleib, H. Schmidt und E. Leißring, Z. Chem. **26**, 406 (1986).
- [21] J. Grobe und D. Le Van, unveröffentlichte Ergebnisse.