

Reaktive E=C(p-p) π -Systeme, XIX [1] F₃CP=C(H)F und F₃CP=C(D)F als Dienophile

Reactive E=C(p-p) π -Systems, XIX [1]

F₃CP=C(H)F and F₃CP=C(D)F as Dienophiles

Ulrike Althoff, Joseph Grobe* und Duc Le Van

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

Ernst-Ulrich Würthwein

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

Z. Naturforsch. **44b**, 175–180 (1989); eingegangen am 8. September 1988

Preparation, Thermolysis, Intermediates, Cycloaddition to Dienes, MNDO-Calculations

A study of the dienophilic properties of F₃CP=C(H)F (**1**) and F₃CP=C(D)F (**4**) has been performed by using Me₃SnP(CF₃)CF₂H (**2**) and Me₃SnP(CF₃)CF₂D (**3**), respectively, as precursors for the *in situ* generation of **1** and **4** in the presence of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-cyclohexadiene or 9,10-dimethylanthracene. Slow elimination of Me₃SnF occurs at 55 °C yielding the cycloadducts of **1** and **4**, respectively, within 5 or 7 days. Polymerization is observed as the main stabilizing reaction of **1** and **4**, thus reducing the yields of the [2+4]-cycloadducts **5** to **9** to about 20%. They are formed as mixtures of diastereomers in the ratio **a**:**b** \approx 90:10. In the preferred isomer **a** according to NMR data CF₃ and F have *anti* positions. Since MNDO calculations yield energy barriers of about 40 kcal/mol for E/Z isomerization, and literature values for inversion barriers of trialkyl phosphanes are of the same magnitude, the formation of isomers most likely has to be explained by a nonconcerted mechanism of the [2+4]-cycloaddition.

F₃CP=CF₂, F₃CAs=CF₂ und Se=CF₂ sind ausgezeichnete Dienophile und eignen sich daher als Bausteine zur Synthese von Sechsring-Heterocyclen in Diels/Alder-analogen Reaktionen [2–4]. Allerdings kann die Änderung des Substitutionsmusters zum Verlust der Dienophilie führen; so erweisen sich die Derivate F₃CP=C(F)X (X = OR, NR₂) als inaktiv gegenüber 1,3-Dienen [5].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung fluorhaltiger Heteroalkene [6] haben wir vor kurzem über die Darstellung des 1,3,3,3-Tetrafluor-2-phosphapropens F₃CP=C(H)F (**1**) berichtet [7]. Wegen seiner Labilität konnten bisher nur die NMR-Daten (¹H, ¹⁹F, ³¹P) ermittelt werden. Diese Parameter weisen **1** als Reinisomer aus, lassen aber keine eindeutige Aussage zur Konfiguration zu [7, 8]. Zur Lösung dieses Problems bietet sich hier die bei anderen RP=CR'R''-Systemen erfolgreiche Strukturanalyse der [2+4]-Cycloaddukte bzw. ihrer Metallcarbonylderivate an [9], die allerdings einen konzertierten Ablauf der Cycloaddition vor-

aussetzt. Belege dafür liefern Untersuchungen von Appel und Mitarbeitern [10]. Eine ausreichende Reaktivität von **1** gegenüber 1,3-Dienen wird durch die Umsetzung mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nachgewiesen [7].

Ergebnisse und Diskussion

Eine wichtige Voraussetzung für diese Untersuchung war die Darstellung des Phosphaalkens **1** in mmol-Mengen. **1** läßt sich zwar durch Gasphasenpyrolyse einer Toluollösung der Trimethylzinnvorstufe Me₃SnP(CF₃)CF₂H (**2**) quantitativ gewinnen [7], reagiert jedoch beim Erwärmen der Lösung (oberhalb –45 °C) bzw. beim Umkondensieren rasch unter Polymerisation. Dadurch wird die Kombination mit Reaktionspartnern erheblich erschwert. Um dieses experimentelle Hindernis zu überwinden, wird bei den hier beschriebenen Untersuchungen anstelle von **1** das Stannylphosphan Me₃SnP(CF₃)CF₂H (**2**) für die Umsetzungen mit 1,3-Dienen verwendet. Diese Möglichkeit wurde bereits bei den Vorstufen Me₃SnP(CF₃)₂ [11], Me₃SnP(C₂F₅)₂ [12] und Me₃SnP(R)CF₃ [13] genutzt; sie erweisen sich bei der *in situ*-Umsetzung mit 1,3-Dienen als völlig äquivalent zu den Abkömmlingen F₃CP=CF₂, F₅C₂P=C(F)CF₃

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Grobe.

bzw. $RP=CF_2$ und bilden in guter Ausbeute die entsprechenden [2+4]-Cycloaddukte. In diese Untersuchungen wird das deuterierte Phosphan $Me_3SnP(CF_3)CF_2D$ (**3**) einbezogen, weil die Folgeprodukte des aus ihm zugänglichen Phosphaalkens $F_3CP=C(D)F$ (**4**) Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren erwarten lassen. Außerdem interessierte die Auswirkung des Isotopieeffektes auf den Reaktionsverlauf und die Produktverteilung. **4** wird nicht in Substanz isoliert, sondern nur in Form einiger Cycloaddukte charakterisiert. Die Synthese der Ausgangsverbindungen **2** und **3** erfolgt auf dem bereits beschriebenen Weg [7] durch Addition von Me_3SnH bzw. Me_3SnD an $F_3CP=CF_2$.

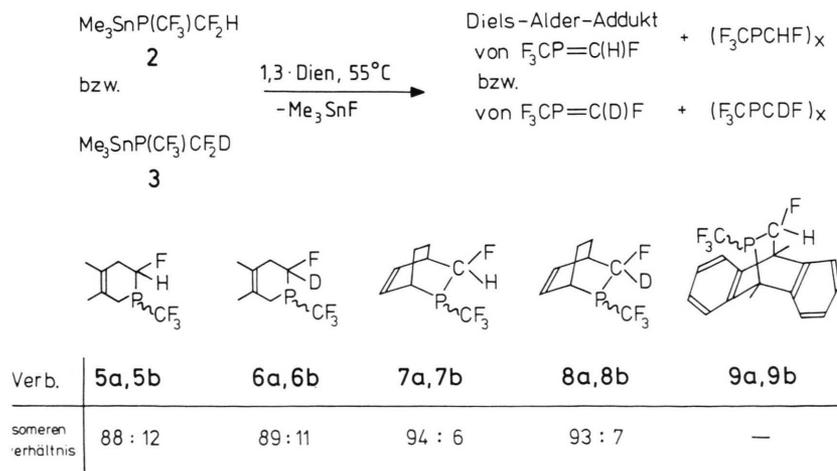
Die Umsetzungen von **2** bzw. **3** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Cyclohexadien sowie 9,10-Dimethylantracen werden bei 55 °C in Toluol (10-proz. Lösungen) durchgeführt. NMR-Kontrollmessungen zeigen den vollständigen Verbrauch der Stannylphosphate **2** bzw. **3** nach 5 bzw. 7 Tagen an. Nach Abtrennung des Me_3SnF -Niederschlags und des überschüssigen Diens wird das Produkt GC/MS-analytisch und NMR-spektroskopisch (1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P) untersucht. Unter Einbeziehung der Daten verwandter Phosphaalken-Cycloaddukte [2, 6, 11] beweist die Spektrenanalyse die Bildung der [2+4]-Cycloaddukte **5–9**; sie machen etwa 95% der löslichen Produkte aus. Als Nebenprodukte entstehen die Dimeren $[F_3CP(H)F]_2$ bzw. $[F_3CP(D)F]_2$ (Schema 1). Die Ausbeuten an **5** bis **9** liegen allerdings nur in der Größenordnung von 20% d. Th., da auch bei der Umsetzung nach Gl. (1) bevorzugt Polymerisation

der Phosphaalkene **1** bzw. **4** eintritt. Die Polymeren fallen zusammen mit Me_3SnF als schwerlösliche Stoffe aus. In der Konkurrenz zur [2+2]-Selbstaddition unter Bildung der Dimeren überwiegt eindeutig die Abfangreaktion mit den 1,3-Dienen.

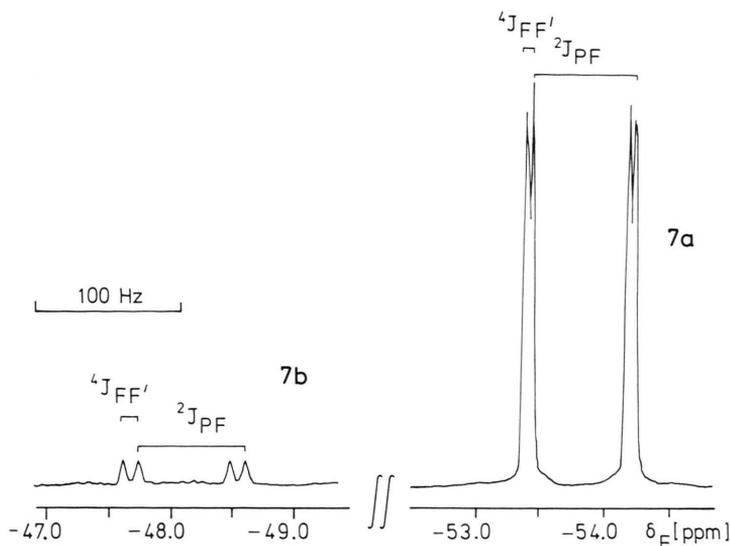
Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **5–9** zeigen jeweils zwei Signalgruppen unterschiedlicher Intensität (^{19}F : CF_3 - bzw. CF -Resonanz der Komponenten **a** und **b**; ^{31}P : **a** und **b**). Die Ähnlichkeit der Kopplungsmuster und die Übereinstimmung der Massenspektren beweisen die Bildung zweier Isomere (Abb. 1).

In den ^{19}F -NMR-Spektren liegt das Signal der CF_3 -Gruppe des Hauptisomeren (ca. 90% des Gemisches) bei höherem, das der CF -Gruppe bei tieferem Feld als die entsprechenden Resonanzen des Nebenisomeren (Tab. I). Eine Möglichkeit für Strukturaussagen bieten die beobachteten großen Unterschiede in den Kopplungskonstanten. So spricht die große $^2J(PF)$ -Kopplung der CHF - bzw. CDF -Gruppe des Hauptisomeren für eine *anti*-Stellung der Substituenten CF_3 und F . In Übereinstimmung damit fällt die $^4J(FF)$ -Kopplungskonstante deutlich kleiner aus als die des zweiten Isomeren.

Bei der Klärung der Frage, ob die Verbindungen **7** und **8** in der *endo*- oder *exo*-Konfiguration vorliegen, helfen die ^{13}C -NMR-Parameter weiter. So weist die $^2J(PC)$ -Kopplung von 8,7 Hz des C(7)-Atoms der Ethylenbrücke in **7** bzw. **8** auf die *exo*-Stellung der CF_3 -Gruppe hin, da für die *endo*-Anordnung von 2-Phospha-bicyclo-[2.2.2]-oct-5-en-Derivaten meist Werte über 20 Hz beobachtet werden [13, 14]. Für

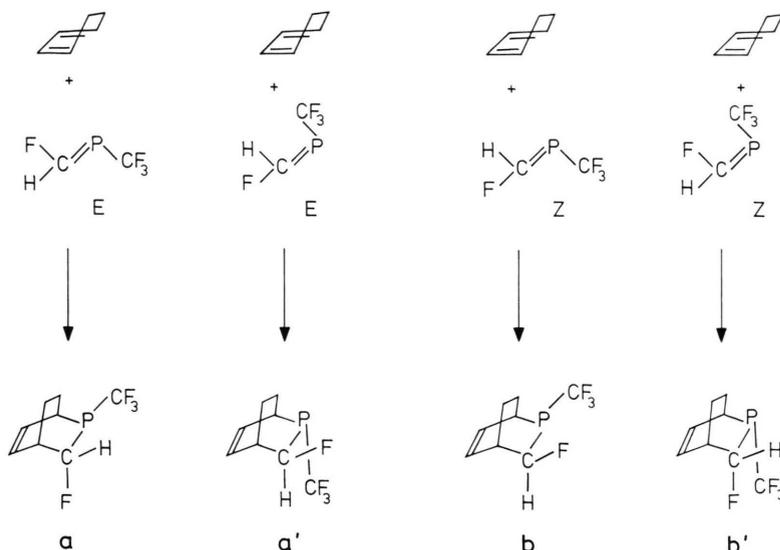


Schema 1.

Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von **7a**, **7b** (CF_3 -Bereich).Tab. I. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **3** sowie **5–9**^a.

- 3:** NMR: $\delta_{\text{H}} = 0,3$ (s, CH_3); $\delta_{\text{F}} = -39,5$ (ddd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 49,0, $^4J(\text{FF})$ 7,0); $-102,9$ (ddq, 1F, F_A von CF_2 , $^2J(\text{PF})$ 66,0, $^2J(\text{FF})$ 319,0); $-105,5$ (ddq, 1F, F_B von CF_2 , $^2J(\text{PF})$ 139,0); $\delta_{\text{P}} = -37,8$ (ddq).
- 5^b:** NMR: $\delta_{\text{C}} = 19,8$ (s, CH_3); 23,2 (m, CH_2); 37,3 (dd, CH_2 , $^2J(\text{FC})$ 20,9, $^2J(\text{PC})$ 5,5); 91,4 (d, CHF, $^1J(\text{FC})$ 180,0); 122,3 (s, C-olefinisch); 127,4 (dd, C-olefinisch, $^4J(\text{FC})$ 6,1, $^2J(\text{PC})$ 6,1); 131,3 (ddq, CF_3 , $^1J(\text{FC})$ 319,5, $^1J(\text{PC})$ 37,7, $^3J(\text{FC})$ 12,1).
- 6:** MS: $m/z = 215$ (M^+ , 74), 154 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{CF}$, 4), 146 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 100), 131 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{CH}_3$, 5), 126 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{HF}$, 7), 95 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{HF}$, 34), 94 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{HF} - \text{H}$, 31), 82 ($\text{C}_6\text{H}_{10}^+$, 26), 81 (PCF_2^+ , 14), 69 (CF_3^+ , 10).
NMR: **6a:** $\delta_{\text{H}} = 1,8$ (s, 6H, CH_3); 2,4 (m, 4H, CH_2); $\delta_{\text{F}} = -57,2$ (dd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 61,0, $^4J(\text{FF})$ 3,0); $-185,2$ (dm, 1F, CDF, $^2J(\text{PF})$ 216,0); $\delta_{\text{P}} = -26,6$ (dq); $\delta_{\text{C}} = 20,2$ (s, CH_3); 23,4 (d, CH_2 , $^1J(\text{PC})$ 12,3); 37,4 (dd, CH_2 , $^2J(\text{FC})$ 20,6, $^2J(\text{PC})$ 5,3); 91,0 (dt, CFD, $^1J(\text{CD})$ 24,2, $^1J(\text{FC})$ 177,6); 118,3 (s, C-olefinisch); 127,5 (dd, C-olefinisch, $^4J(\text{FC})$ 6,1, $^2J(\text{PC})$ 6,1); 131,3 (ddq, CF_3 , $^1J(\text{FC})$ 319,7, $^1J(\text{PC})$ 37,7, $^3J(\text{FC})$ 12,4).
NMR: **6b:** $\delta_{\text{F}} = -54,6$ (dd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 68,0, $^4J(\text{FF})$ 8,0); $-190,8$ (m, CDF); $\delta_{\text{P}} = -27,0$ (dq).
- 7:** MS: $m/z = 212$ (M^+ , 33), 143 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 15), 134 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, 18), 115 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CF}_3$, 9), 111 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{H}$, 9), 110 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - 2\text{H}$, 3), 92 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{HF}$, 5), 91 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{HF} - \text{H}$, 15), 81 (PCF_2^+ , 5), 80 (C_6H_8^+ , 60), 79 (C_6H_7^+ , 100), 69 (CF_3^+ , 6).
NMR: **7a:** $\delta_{\text{H}} = 1,7$ (m, 4H, CH_2); 3,0 (m, 2H, CH); 5,1 (dd, 1H, CHF, $^2J(\text{FH})$ 52,0, $^2J(\text{PH})$ 3,0); 6,2 (m, CH-olefinisch); $\delta_{\text{F}} = -53,8$ (dd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 67,0, $^4J(\text{FF})$ 4,0); $-193,1$ (dd, 1F, CHF, $^2J(\text{PF})$ 245,0); $\delta_{\text{P}} = -12,3$ (dq); $\delta_{\text{C}} = 17,4$ (d, CH_2 , $^2J(\text{PC})$ 8,7); 22,6 (d, CH_2 , $^3J(\text{FC})$ 18,1); 26,6 (d, CH, $^1J(\text{PC})$ 17,1); 36,1 (d, CH, $^2J(\text{FC})$ 20,9); 95,4 (dm, CHF, $^1J(\text{FC})$ 190,7); 128,1 (d, C-olefinisch, $^2J(\text{PC})$ 9,8); 130,0 (ddq, CF_3 , $^1J(\text{FC})$ 335,7, $^1J(\text{PC})$ 41,0, $^3J(\text{FC})$ 16,5); 134,1 (d, C-olefinisch, $^3J(\text{FC})$ 5,0).
NMR: **7b:** $\delta_{\text{F}} = -48,1$ (dd, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 74,0, $^4J(\text{FF})$ 10,5); $\delta_{\text{P}} = -4,6$ (dq, $^2J(\text{PF})$ 74,0 u. 16,0).
- 8:** MS: $m/z = 213$ (M^+ , 42), 144 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 18), 135 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, 23), 116 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$, 9), 112 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{H}$, 11), 111 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - 2\text{H}$, 4), 93 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{HF}$, 6), 92 ($\text{M}^+ - \text{PCF}_3 - \text{HF} - \text{H}$, 15), 81 (PCF_2^+ , 6), 80 (C_6H_8^+ , 87), 79 (C_6H_7^+ , 100), 69 (CF_3^+ , 7).
NMR: **8a:** $\delta_{\text{H}} = 1,7$ (m, 4H, CH_2); 3,1 (m, 2H, CH); 6,3 (m, CH-olefinisch); $\delta_{\text{F}} = -53,4$ (dd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 67,0, $^4J(\text{FF})$ 4,0); $-199,0$ (d, 1F, CDF, $^2J(\text{PF})$ 246,0); $\delta_{\text{P}} = -12,3$ (dq); $\delta_{\text{C}} = 17,4$ (d, CH_2 , $^2J(\text{PC})$ 8,7); 22,7 (d, CH_2 , $^3J(\text{FC})$ 15,0); 26,5 (m, CH); 36,1 (d, CH, $^2J(\text{FC})$ 21,3); 94,9 (dt, CDF, $^1J(\text{FC})$ 176,5, $^1J(\text{CD})$ 11,4); 128,2 (d, C-olefinisch, $^2J(\text{PC})$ 9,6); 129,8 (ddq, CF_3 , $^1J(\text{FC})$ 359,6, $^1J(\text{PC})$ 40,4, $^3J(\text{FC})$ 16,2); 134,1 (d, C-olefinisch, $^3J(\text{FC})$ 5,2).
NMR: **8b:** $\delta_{\text{F}} = -47,7$ (dd, $^2J(\text{PF})$ 74,0, $^4J(\text{FF})$ 10,0); $\delta_{\text{P}} = -4,3$ (dq).
- 9:** NMR: **9a:** $\delta_{\text{H}} = 8,0$ (m, 8H, arom.); 5,8 (d, 1H, CHF, $^2J(\text{FH})$ 50,0); 2,9 (s, 6H, CH_3); $\delta_{\text{F}} = -51,5$ (dd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 63,0, $^4J(\text{FF})$ 3,0); $-188,1$ (dd, 1F, CHF, $^2J(\text{PF})$ 241,0); $\delta_{\text{P}} = 8,0$ (dq).
NMR: **9b:** $\delta_{\text{F}} = -47,8$ (dd, 3F, CF_3 , $^2J(\text{PF})$ 69,2, $^4J(\text{FF})$ 13,0); $-195,0$ (dm, CHF, $^2J(\text{PF})$ 3,0).

^a MS: GC/MS (80 eV), in () hinter der Massenzahl: Zuordnung zu Fragment und relative Häufigkeit; NMR: **3:** [D_8]-Toluol, **5–9:** [D_1]-Chloroform, Meßtemperatur: 28 °C, [δ] = ppm, [J] = Hz, δ_{H} (rel. zu TMS), δ_{F} (rel. zu CCl_3F), δ_{P} (rel. zu 85% H_3PO_4); ^{31}P -NMR generell ^1H -BB-Entkopplung. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eignen sich nicht zur Unterscheidung der Isomeren wegen der ungünstigen Isomerenverhältnisse; ^b MS-, ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten von **5a** und **5b** Lit. [7]; ^c das Signal der $\text{CF}'\text{H}$ -Gruppe konnte wegen der geringen Konzentration des Isomeren (6%) nicht registriert werden.



Schema 2.

das C(6)-Atom von **7** bzw. **8** erhält man $^2J(\text{PC})$ -Werte von 9,8 Hz (**7**) bzw. 9,6 Hz (**8**), im Vergleich mit den Daten verwandter *endo*-Verbindungen (ca. 3,9 Hz [14]) also signifikante Unterschiede. Die Annahme der *exo*-Struktur für das Hauptisomere steht außerdem in Einklang mit dem früheren Befund, daß die Umsetzung des Perfluor-2-phosphapropens mit Cyclohexadien im Gegensatz zur Abfangreaktion mit Cyclopentadien hauptsächlich zum *exo*-Produkt führt. Folglich kommen den Isomeren der Verbindungen **7** bzw. **8** die Strukturen **a** und **b** und nicht **a'** und **b'** zu (Schema 2).

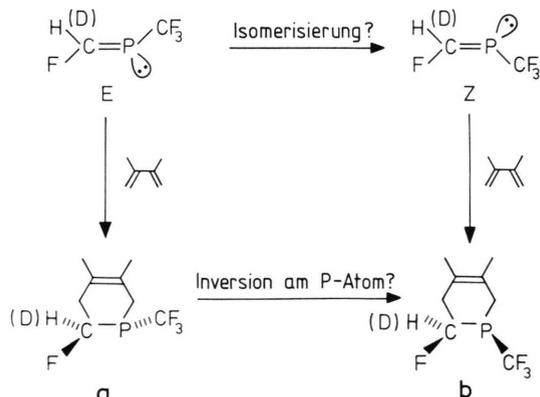
Das Auftreten jeweils zweier isomerer Dimethylbutadien-Cycloaddukte von **1** bzw. **4** läßt sich am plausibelsten durch unterschiedliche Anordnung der Substituenten am Phosphor- und am C(3)-Atom erklären, zumal bei den analogen Phosphininen durch thermische Behandlung (80 °C) keine Änderung der Ringkonformation erreicht werden kann. Wie bei den Produkten **7** bis **9** weist das Hauptisomere **a** offensichtlich *anti*-Stellung der Substituenten CF₃ und F auf.

Die Reaktion nach Gl. (1) führt also unabhängig von den 1,3-Dienen bevorzugt zu den [2+4]-Cycloaddukten mit *anti*-Anordnung der Substituenten CF₃ und F, ein Ergebnis, das für die Intermediate **1** bzw. **4** die E-Struktur wahrscheinlich macht.

Für die Bildung der beobachteten Isomerenmische der Produkte **5**–**9** sind folgende Mechanismen in Betracht zu ziehen (Schema 3):

- E/Z-Isomerisierung der Phosphaalkene **1** bzw. **4** [15],
- Inversion am P-Atom der Cycloaddukte,
- nichtkonzertierter Verlauf der Reaktionen von **1** bzw. **4** mit 1,3-Dienen [16].

Um die Möglichkeit a) zu überprüfen, bieten sich semi-empirische MO-Berechnungen (MNDO-Verfahren nach Dewar und Thiel [17]) an. Dazu werden die Bildungsenthalpien ΔH_f des E- und Z-Isomeren sowie die Energie zweier fiktiver Übergangszustände für die E/Z-Umwandlung berechnet. Der Enthalpieunterschied im Grundzustand ist sehr gering: ΔH_f von **1** ergibt sich zu $-191,3$ kcal/mol für das E-Iso-



Schema 3.

mere und $-193,5$ kcal/mol für das Z-Isomere. Dagegen erfordert die Umwandlung ineinander bei Annahme eines linearen C=P=C-Übergangszustandes eine Aktivierungsenergie von etwa 42 kcal/mol, bei Annahme eines gewinkelten Übergangszustandes von ca. 38 kcal/mol, Beträge, die bei der oben skizzierten Reaktionsführung (55 °C, Gl. (1)) nicht zur Verfügung stehen, so daß die E/Z-Isomerisierung als Möglichkeit der Isomerenbildung ausscheidet [18].

Ähnliche Argumente gelten für die Möglichkeit b), da die Inversion acyclischer tertiärer Phosphane erfahrungsgemäß durch Energiebarrieren von 29–36 kcal/mol unterbunden ist [19]. Experimentell werden diese Literaturbefunde durch die Tatsache bestätigt, daß sich die Isomerenverhältnisse von **5–9** auch bei mehrtägigem Erhitzen auf 80 °C nicht ändern.

Das Auftreten zweier Isomere bei der Umsetzung von **1** bzw. **4** mit 1,3-Dienen ist daher sinnvoll nur durch einen nicht konzertierten Verlauf der Reaktion (Möglichkeit c)) zu deuten. Ob dieser Prozeß zwitterionische oder biradikalische Zwischenstufen beinhaltet, ist ohne zusätzliche Experimente nicht zu entscheiden. Begründete Zweifel an [2+4]-Synchronmechanismen für Phosphaalkene wurden vor kurzem auch von Bickelhaupt *et al.* [16] erhoben.

Synthese und Umsetzung der „isotopen“ Phosphaalkene **1** und **4** bieten die Möglichkeit, den Einfluß der H/D-Substitution auf das chemische Verhalten zu untersuchen. Dabei ergeben sich folgende qualitativen Befunde:

- Die Bildung des Stannylphosphans $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{D}$ (**3**) aus $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ und DSnMe_3 läuft weniger heftig ab als die Reaktion mit HSnMe_3 ;
- die *in situ*-Umsetzung der Trimethylzinn-Vorstufen **2** bzw. **3** mit 1,3-Dienen erfordert für das D-Phosphaalken **4** unter sonst gleichen Bedingungen um etwa 30–40% längere Reaktionszeiten als für **1**.

Die in den NMR-Spektren erwarteten Isotopieeffekte sind nur z. T. zu beobachten; so ergeben sich für die ^{13}C -Resonanz der C(D)F-Gruppe geringe Hochfeldverschiebungen gegenüber dem C(H)F-Signal. Dagegen ist die $^2J(\text{FD})$ -Kopplung in der Größenordnung von 8 Hz wegen der Überlagerung mit weiteren Kopplungen [$^3J(\text{FD})$ und $^4J(\text{FF})$] und der daraus resultierenden Breite der Signale nicht aufgelöst. Durch Überlagerung der Teilsignale des ^{19}F -NMR-Spektrums der C(H)F-Gruppe im Abstand

von $^2J(\text{FD}) = 7,8$ Hz wird das resultierende Spektrum jedoch recht gut simuliert.

Experimenteller Teil

Alle Operationen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen Glasampullen mit seitlich angesetzten NMR-Röhrchen. Die Ausgangsverbindungen $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ (**2**) und $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{D}$ (**3**) werden nach der für **2** beschriebenen Methode dargestellt [7]. Die 1,3-Diene sind im Handel erhältlich.

NMR-Spektren: Bruker Analytische Meßtechnik WP 80, WH 90 und AM 300; *Massenspektren:* GC/MS-Kombination Varian 2700/MAT 111/Computersystem 1400.

Darstellung der Cycloaddukte **5–8**

Die Trimethylzinnverbindungen **2** bzw. **3** werden wegen ihrer Labilität jeweils aus 37 mmol des Phosphaalkens $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ und Me_3SnH bzw. Me_3SnD *in situ* bereitet und in etwa 10-proz. $[\text{D}_8]$ -Toluol-Lösung mit ca. 75 mmol des jeweiligen 1,3-Diens umgesetzt. Die Mischung wird unter Kühlung auf -196 °C (fl. N_2) abgeschmolzen, auf Raumtemperatur gebracht und partiell in ein seitlich angesetztes NMR-Röhrchen überführt. Dieses wird zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs unter Kühlung abgeschmolzen und zusammen mit der Ampulle auf 55 °C erhitzt. Laut NMR-Kontrolle führt die Umsetzung bei **2** nach 5 Tagen, bei **3** nach 7 Tagen zum vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindungen. Zur Aufarbeitung fraktioniert man die flüchtigen Anteile und trennt so $[\text{D}_8]$ -Toluol und überschüssiges Dien ab (Badtemperaturen: -25 und -196 °C). Das jeweilige Cycloaddukt sammelt sich in der -25 °C-Kühlfalle; es ist geringfügig verunreinigt durch die Dimeren $[\text{F}_3\text{CPCFH}]_2$ bzw. $[\text{F}_3\text{CPCFD}]_2$.

Ausbeuten der Verbindungen **5–8:** Etwa 20% d. Th., bezogen auf die eingesetzte Menge $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$.

Darstellung des Cycloadduktes **9**

In ein Reaktionsgefäß mit 0,97 mmol 9,10-Dimethylantracen in 5 ml $[\text{D}_8]$ -Toluol wird die aus je 1,5 mmol $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ und HSnMe_3 hergestellte, etwa 30-proz. Lösung von **2** durch Vakuum-Kondensation eingebracht. Die unter Kühlung mit fl. N_2 abgeschmolzene Ampulle wird 5 Tage auf 55 °C erhitzt (NMR-Kontrolle) und nach vollständigem Verbrauch von **2** unter Inertgas geöffnet. Das Cycloaddukt **9** wird durch mehrfache Extraktion des aus-

geschiedenen Me₃SnF mit [D₈]-Toluol aus dem Produktgemisch abgetrennt und durch Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck gewonnen.

Ausbeute: 20% d. Th., bezogen auf die eingesetzte Menge F₃CP=CF₂.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] Mitt. XVIII: J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, *New J. Chem.*, im Druck.
- [2] J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **40b**, 467 (1985); M. Binnewies, J. Grobe und D. Le Van, *ibid.* **40b**, 927 (1985).
- [3] J. Grobe und D. Le Van, *J. Organomet. Chem.* **311**, 37 (1986).
- [4] J. Grobe, D. Le Van und J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* **340**, 153 (1988).
- [5] J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, *Z. Naturforsch.* **41b**, 149 (1986); J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs und M. Dartmann, *Chem. Ber.* **121**, 655 (1988).
- [6] J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze und J. Szameitat, *Phosphorus Sulfur* **28**, 239 (1986); J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt und J. Szameitat, *ibid.* **30**, 401 (1987).
- [7] J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, *Z. Naturforsch.* **42b**, 984 (1987).
- [8] Die ²J(PH)-Kopplungskonstante des F₃CP=C(H)F von 13,2 Hz spricht für die E-Konfiguration, während die ²J(PF)-Kopplung von 102 Hz eher mit der Z-Anordnung im Einklang steht. Literaturangaben zur ²J(PH)-Kopplung siehe H. Oehme, E. Leißling und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1141 (1980); E. Niecke und E. Symalla, *Chimia* **39**, 320 (1985); M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **26**, 1727 (1985); K. Issleib, H. Schmidt und E. Leißling, *Z. Chem.* **26**, 406 (1986); R. Appel und M. Immenkeppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 7 (1987). Über den Einfluß der Struktur (E bzw. Z) auf die ²J(PF)-Kopplung liegen bislang nur wenige Informationen vor; siehe z.B. Lit. [5–7]; J. Grobe und D. Le Van, *Angew. Chem.* **96**, 716 (1984); H. Esh-tiagh-Hosseini, H. W. Kroto und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 653; H. Esh-tiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon und O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* **296**, 351 (1985).
- [9] J. Grobe, J. Szameitat und M. Möller, *J. Organomet. Chem.* **344**, 61 (1988); J. Grobe, D. Le Van, W. Meyring, B. Krebs und M. Dartmann, *ibid.* **340**, 143 (1988).
- [10] R. Appel, F. Knoch und R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **118**, 814 (1985); R. Appel, J. Menzel und F. Knoch, *ibid.* **118**, 4069 (1985).
- [11] J. Grobe und D. Le Van, *Tetrahedron Lett.* **26**, 3681 (1985).
- [12] J. Grobe und J. Szameitat, *Z. Naturforsch.* **42b**, 974 (1987).
- [13] J. Grobe und J. Szameitat, *Z. Naturforsch.* **43b**, 427 (1988).
- [14] L. D. Quin, A. N. Hughes, J. C. Kivalus und B. Pete, *J. Org. Chem.* **53**, 1722 (1988).
- [15] Beispiele für die thermische bzw. photochemische E/Z-Isomerisierung von Phosphaalkenen sind bekannt: M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **26**, 6443 (1985); M. Yoshifuji, T. Niitsu, K. Toyota, N. Inamoto, H. H. Karsch und H. U. Reischer, *ibid.* **29**, 333 (1988); M. Yoshifuji, K. Toyota, I. Matsuda, T. Niitsu, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *Tetrahedron* **44**, 1363 (1988).
- [16] Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **39**, 3189 (1983).
- [17] M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4907 (1977); M. J. S. Dewar und H. S. Rzepa, *ibid.* **100**, 777 (1978); M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, *ibid.* **100**, 3607 (1978).
- [18] Die qualitative Zuverlässigkeit der MNDO-Berechnungen konnte durch Vergleich mit MP2/6-316*/6-316*-*ab initio*-Berechnungen an FCH=PF bestätigt werden; E.-U. Würthwein, unveröffentlicht.
- [19] R. D. Baechler und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3090 (1970); L. Horner und H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **9**, 461 (1964).