

Reaktionen des 2,2,2-Trifluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholans¹⁾

Gerd-Volker Rösenthaller*, James Andrew Gibson und Reinhard Schmutzler

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

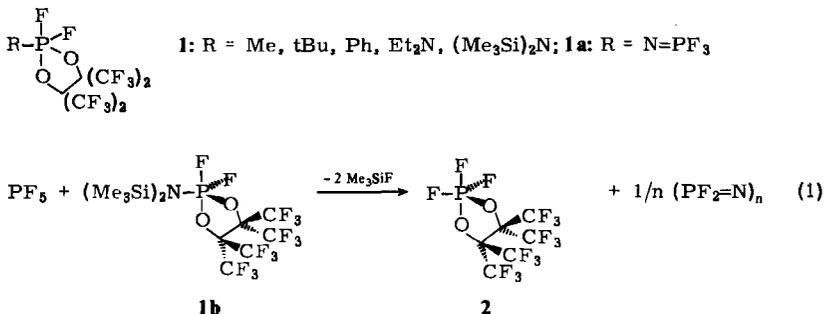
Eingegangen am 10. Mai 1976

Die Reaktion von PF₅ bzw. PhPF₄ mit 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**1b**) ergibt das Trifluorophosphoran **2** bzw. **3**, das erste stabile Fluorosphosphazophosphoran. **2** setzt sich mit Methoxytrimethylsilan zu dem thermisch beständigen Difluormethoxyphosphoran **4** um, mit Hexamethyldisiloxan entsteht **5**, das mit PF₅ leicht in **2** umgewandelt werden kann. Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin reduziert **2** zu dem cyclischen Fluorophosphit **6**, das in (C₇H₈)Mo(CO)₄ (C₇H₈ = Norbornadien) das Cycloolefin unter Bildung des *cis*-Komplexes **7** substituiert. Die spektroskopischen Daten werden diskutiert.

Reactions of 2,2,2-Trifluoro-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholane¹⁾

PF₅ and PhPF₄ react with 2-[bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-difluoro-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholane (**1b**) to yield the trifluorophosphorane **2** or **3**, respectively. **3** is the first known example of a stable fluorophosphazophosphorane. **2** reacts with methoxytrimethylsilane to give the thermally stable difluoromethoxyphosphorane **4**; with hexamethyldisiloxane **5** is obtained. PF₅ easily converts **5** into **2**. Diphenyl(trimethylsilyl)phosphine reduces **2** to the cyclic fluorophosphite **6**, which displaces the coordinated cycloolefin in (C₇H₈)Mo(CO)₄ (C₇H₈ = norbornadiene) with formation of the *cis*-complex **7**. The spectroscopic data are discussed.

Die Stammverbindung **2** der Fluorosphosphoran-Serie²⁾ **1** wurde bisher nicht durch direkte Umsetzung von Trifluorophosphin mit Hexafluoracetone³⁾ oder Reaktion von Dichlortrifluorophosphoran mit Dilithium-perfluorpinacolat⁴⁾, wohl aber durch Einwir-



¹⁾ 4. Mittel.: Über 2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholane (in der 1.–3. Mittel. als Perfluorpinakolyphosphorane bezeichnet). 3. Mittel.: J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaller, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1440.

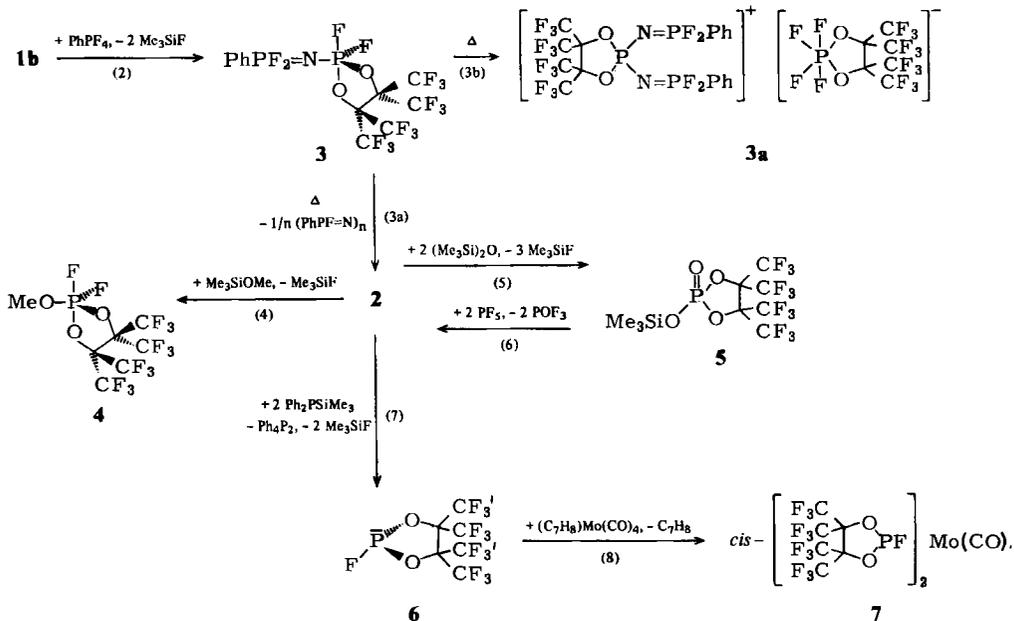
²⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 918.

³⁾ J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 694.

⁴⁾ A. P. Conroy und R. D. Dresdner, Inorg. Chem. 9, 2739 (1970).

kung von Phosphorpentafluorid auf 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**1b**) erhalten [Gl. (1)].

Die zunächst erwartete Verbindung **1a**, die durch Si–N-Bindungsspaltung entstand, konnte im Reaktionsgemisch durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum⁵⁾ neben ihren Zerfallsprodukten **2** und polymerem Difluorosphazenen⁶⁾ nachgewiesen werden. Diese Zersetzung läuft rasch schon unterhalb 0°C ab und verhinderte die Isolierung von **1a**.



Eine weitere Aufklärung der Bildung von **2** über eine Phosphazophosphoran-Zwischenstufe sollte die Reaktion von Tetrafluorphenylphosphoran mit **1b** bringen. Bei 110°C entstand [Gl. (2)] in 70% Ausbeute ein Fluorphosphazophosphoran **3**, eine farblose, feuchtigkeitsempfindliche, destillierbare Flüssigkeit. Verbindung **2** erhielt man nur zu 7% (bezogen auf **1b**) durch den Zerfall von **3** [Gl. (3a)], der wohl auch im Falle von **1a** abläuft, allerdings bei tieferer Temperatur. Die Bildung eines Phosphoniumsalzes, das sich ebenfalls nachweisen ließ, verläuft offensichtlich analog zur Umlagerung anderer Aminofluorphosphorane, z. B. PhPF₃NMe₂⁷⁾ [Gl. (3b)]. PhPF₄ scheint bei beiden letztgenannten Reaktionen katalytische Wirkung zu besitzen: Reines **3** konnte nach dreitägigem Erhitzen bei 180°C unverändert zurückgewonnen werden, während nach Zugabe von PhPF₄ schon nach 24 h bei 110°C **3a**, **2** und polymeres Fluorphenylphosphazenen gefunden wurden. **2** ließ sich aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Dagegen konnten die beiden anderen Produkte nicht voneinander getrennt werden, so daß zur Identifizierung

⁵⁾ J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaler, unveröffentl. Untersuchungen.

⁶⁾ MS: *m/e* = 2000; ähnliche Fragmente wie bei C. E. Brion und N. L. Paddock, J. Chem. Soc. A 1968, 392. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren stimmen mit H. G. Horn und H. C. Marsmann, Makromol. Chem. 176, 1359 (1975), überein.

⁷⁾ R. Schmutzler, J. Am. Chem. Soc. 86, 4500 (1964).

nur ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren sowie im Falle des Phosphazens auch das Massenspektrum herangezogen werden konnten.

EtOPCl₂[O₂C₂(CF₃)₄]⁸⁾ ist im Gegensatz zu Alkoxyphosphoranen, wie z. B. MeOPF₄⁹⁾ und EtOPF₃R¹⁰⁾ (R = Me, Et), in denen Phosphor nicht Glied eines Ringsystems ist, thermisch stabil und destillierbar. 2,2-Difluor-2-methoxy-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (4), der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, wurde durch Umsetzung von 2 mit dem Siloxan MeOSiMe₃ erhalten [Gl. (4)]. Ohne erkennbare Zersetzung kann man die farblose, flüchtige Flüssigkeit zwei Tage lang auf 150 °C erhitzen. Die Bildung einer Fluorphosphorylverbindung [(CF₃)₄C₂O₂]P(O)F unter Abspaltung von Methylfluorid wie bei der Reaktion von Fluorphosphoranen R_n¹PF_{5-n} (n = 0, 1, 2, 3; R¹ = Me, Ph) mit Siloxanen R²CH₂OSiMe₃ (R² = H, Me)¹¹⁾ war nicht zu beobachten. 2 setzte sich mit Hexamethyldisiloxan, abweichend von anderen Fluorphosphoranen wie PhPF₄ und Ph₂PF₃, die PhP(O)F₂ und Ph₂P(O)F ergeben^{12, 13)}, zu dem Trimethylsilyloxyderivat 5 der genannten Fluorphosphorylverbindung um [Gl. (5)], einem äußerst hygroskopischen, bei Raumtemperatur i. Hochvak. sublimierbaren Feststoff. Ließ man 2 und (Me₃Si)₂O im Verhältnis 1:1 oder 1:3 reagieren, erhielt man 5 und 2 bzw. (Me₃Si)₂O gemäß Gl. (5). PF₅ fluoridierte 5 überraschenderweise glatt zu 2 [Gl. (6)]¹⁴⁾. Gleiche Mengenverhältnisse von 5 und PF₅ ergaben ebenfalls 2, doch fand man Gl. (6) entsprechende Mengen an nicht umgesetzter Silylverbindung 5.

Die Phosphorane PhPF₄ und Et₂NPF₄ werden durch Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin zu Phosphinen PhPF₂ und Et₂NPF₂ reduziert¹⁵⁾. Als weitere Produkte entstehen Tetraphenyldiphosphan und Fluortrimethylsilan. Innerhalb von zwei Stunden wurde 2 bei Raumtemperatur in das Fluorphosphit 6 umgewandelt, eine bei 48 °C siedende Flüssigkeit [Gl. (7)]. Die Struktur von 6 ist die einer starren Pyramide mit zu dem am Phosphor gebundenen Fluor *cis*- und *trans*-ständigen Sets von CF₃-Gruppen. Wie andere Fluorphosphite oder -phosphine¹⁶⁾ kann 6 als Komplexligand für Metalle niedriger Oxidationsstufe eingesetzt werden. In Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän^{17, 18)} wurde das Cycloolefin bei Raumtemperatur durch 6 unter Bildung des *cis*-Komplexes 7 substituiert [Gl. (8)].

Spektroskopische Befunde

Außer den CF₃-Valenzschwingungen zeigen die *IR-Spektren* der Verbindungen 3–7 Banden bei 1120–1095, 1010–1000, 960–945, 890–880 und 760–745 cm⁻¹, die dem

⁸⁾ W. N. Volkovskii, I. L. Knunyants und E. G. Bykovskaya, Zh. Vses. Khim. Ova **18**, 236 (1973) [C. A. **79**, 42615r (1973)].

⁹⁾ K. D. Crosbie, G. W. Fraser und D. W. A. Sharp, Chem. Ind. (London) **1968**, 423; D. H. Brown, K. D. Crosbie, G. W. Fraser und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A **1969**, 872.

¹⁰⁾ G. I. Drozd, S. Z. Ivin und M. A. Sokolskii, Zh. Obshch. Khim. **39**, 1177 (1969) [C. A. **71**, 50072m (1969)].

¹¹⁾ H. Koop und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem. **1**, 252 (1971/72).

¹²⁾ R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 410 (1964).

¹³⁾ R. Schmutzler, J. Chem. Soc. **1964**, 4551.

¹⁴⁾ Eine ähnliche Reaktion läuft offensichtlich bei der Chlorierung von 2-Ethoxy-2-oxo-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan mit PCl₅ ab (siehe Lit.¹⁰⁾).

¹⁵⁾ M. Murray und R. Schmutzler, Chem. Ind. (London) **1968**, 1730.

¹⁶⁾ J. F. Nixon, Adv. Inorg. Radiochem. **13**, 363 (1970).

¹⁷⁾ R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1266 (1959).

¹⁸⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **2**, 936 (1963).

1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan zugeordnet werden können^{2, 19)}. In Übereinstimmung mit den analogen Verbindungen F₂P(O)OSiMe₃ und (CF₃)₂P(O)OSiMe₃²⁰⁾ besitzt **5** folgende typische Absorptionen: ν_{P=O}: 1341, ν_{as Si-O-P}: 1062, δ_{H-C-Si} und δ_{Si-C}: 850 bzw. 762 cm⁻¹. Der Molybdäncarbonylkomplex **7** zeigt drei CO-Valenzschwingungen. Für eine *cis*-Anordnung der Liganden in einem oktaedrischen Komplex Mo(CO)₄L₂ mit C_{2v}-Symmetrie würde man vier ν_{CO} erwarten. Es liegt nahe, daß zwei der vier ν_{CO} des *cis*-Komplexes sich überlagern; die Bandenlage stimmt mit der von (PF₃)₂Mo(CO)₄²¹⁾ fast überein. Die Schwingungen des koordinierten Liganden sind gegenüber denen des nicht gebundenen nur unwesentlich verschoben (s. Tab. 1).

Tab. 1. IR-Spektren von **6** und **7** (cm⁻¹)

6 ^{a)}	7	6	7
	2095 st ^{b)}	888 m	880 st
	2030 sst	847 st	839 sst
	2005 sst		815 st
1270 sst	1285 sst ^{c)}	796 m	
1235 sst	1244 sst	750 m	740 m
	1220 sst	715 st	708 st
1100 st	1095 m	655 m	655 st
1081 st	1071 st		610 m
1005 m	1000 m	605 m	600 m
953 m	950 st		

a) Kapillarer Film zwischen NaCl-Platten.

b) CO-Bereich: n-Hexan-Lösung in 0.1 mm-NaCl-Küvetten.

c) Nujolverreibung zwischen NaCl-Platten.

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel.

In den 70 eV-Massenspektren werden für die Verbindungen **3**–**7** Molekül-Ionen beobachtet²²⁾. Charakteristische Fragmente sind M⁺ – F, M⁺ – F – CF₂ (mit Ausnahme von **7**) und CF₃⁺ (Basispeak bei **3**, **4**, **6** und **7**). Typische Bruchstücke entstehen beim Zerfall des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan-Ringsystems¹⁹⁾. Der Molybdänkomplex **7** zeigt neben Ligandenfragmenten, die auch beim Zerfall von **6** entstehen, Ionen der Art Mo(CO)_nL₂⁺, Mo(CO)_nL(L – F)⁺ und Mo(CO)_nL⁺ (n = 0, 1, 2, 3, 4).

¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten von **3** sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Werte für das Phosphoniumsalz **3a** stehen im Einklang mit der angenommenen Konstitution. Die spektroskopischen Daten für das Anion stimmen mit denen des analogen Cäsiumsalzes überein²⁾. Aus ¹⁹F-NMR-Spektren von **4** im Bereich von +30 bis –90°C läßt sich entnehmen, daß Platzwechselforgänge, die die Positionen am pentakoordinierten Phosphor äquilibrieren, nicht verlangsamt oder eingefroren werden können. So resultiert ein Dublett für die PF₂-Gruppe und ein Singulett für die CF₃-Reste. Auch am Phosphoranrest von Verbindung **3** konnten unter gleichen Versuchsbedingungen die dynamischen Prozesse nicht eingefroren

¹⁹⁾ M. Allen, A. F. Janzen und C. J. Willis, Can. J. Chem. **46**, 3671 (1968).

²⁰⁾ R. G. Cavell, R. D. Leary und A. J. Tomlinson, Inorg. Chem. **11**, 2573 (1972).

²¹⁾ C. G. Barlow, J. F. Nixon und M. Webster, J. Chem. Soc. A **1968**, 2216.

²²⁾ Massenspektren auf Wunsch vom Autor erhältlich.

Tab. 2. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten von 3 (δ in ppm, J in Hz)

	PhPF ₂	=N-PF ₂	O ₂ C ₂ (CF ₃) ₄
δ _F	66.5 d	43.4 dd	68.9 ^{a)}
¹ J _{PF}	1107	846	
³ J _{PF}	—	18.3	
δ _P	-6.0 dd	+55.8 dd	
² J _{FF}	40	40	

^{a)} ⁵J_{F...F} = 2.0.

werden. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von 6 weist zwei Signalgruppen für die CF₃-Reste auf. Nimmt man eine stabile Pyramide als Struktur von 6 an²³⁾, wie sie auch für 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan postuliert wird²⁴⁾, sind zwei Trifluormethylgruppen *cis* und zwei *trans* zu dem am Phosphor gebundenen Fluor angeordnet. Die Kopplung ¹J_{FF} ist mit 1425 Hz fast ebenso groß wie der entsprechende Wert von PF₃²⁵⁾. Wie ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren eindeutig zeigen, koppeln nur die Fluorkerne eines CF₃-Sets (zwei äquivalente CF₃-Gruppen) mit dem Phosphor und am Phosphor gebundenen Fluoratom, so daß sich jeweils Septetts ausbilden mit den Kopplungskonstanten ⁵J_{FP...F} = 8.5 und ⁴J_{PF} = 15 Hz. Diese Kopplungen sind nur in einem CF₃-Signal wiederzufinden, einem hochfeldverschobenen Multipllett. Dagegen besitzt das niederfeldige eine relativ einfache, septett-ähnliche Struktur, vermutlich hervorgerufen durch ⁴J_{PF}- oder ⁵J_{PF}-Kopplungen im 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan-System. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind zwei verschiedene Sets von CF₃-Kohlenstoffkernen zu beobachten, von denen wieder nur ein Set mit dem Phosphor koppelt. Für die Ringkohlenstoffatome zeigt sich wie bei 1 nur ein Singulett¹⁾. Das im Komplex 7 gebundene 6 zeigt charakteristische Änderungen in δ_F- und δ_P-Werten¹⁶⁾. Die Nicht-Äquivalenz der CF₃-Gruppen bleibt erhalten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel und Bereitstellung eines Jeol-NMR-Gerätes; ferner Dr. F. Kluge, Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst, Dr. G. R. Coraor, Organic Chemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA, und Dr. E. Niecke, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die großzügige Überlassung von Hexafluoraceton bzw. [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorosphin; Dr. H. M. Schiebel, H. Steinert und Dr. L. Ernst, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m. b. H., Braunschweig-Stöckheim, für die Aufnahme von Massenspektren bzw. eines ³¹P-NMR-Spektrums.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. Spektroskopische Untersuchungen: IR: Spektrometer IR-20A der Firma Beckman-Instruments. Gase wurden in einer 10-cm-Zelle mit NaCl-Fenstern, Flüssigkeiten als kapillare Filme zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als Nujolverreibung oder als Lösung in n-Hexan (NaCl-Küvette, 0.1 mm) vermessen. — MS: Spektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester, England. — NMR: Spektrometer JNM C-60 HL der Firma

²³⁾ D. Imbery und H. Friebolin, Z. Naturforsch., Teil B 23, 759 (1968); J. B. Lambert, Top. Stereochem. 6, 19 (1971).

²⁴⁾ H. Goldwhite, Chem. Ind. (London) 1964, 494.

²⁵⁾ E. L. Muettterties und W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 79, 322 (1957).

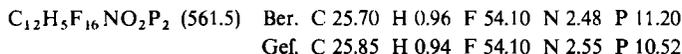
Jeol, Tokyo, Japan; XL-100 der Varian Associates, Palo Alto, Cal., USA (Messung des ^{31}P -NMR-Spektrums von **7** bei 40.5 MHz); HX 90 der Firma Bruker, Karlsruhe (Messung des ^{13}C -NMR-Spektrums von **6** bei 22.7 MHz). ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden bei 60.0, 56.4 und 24.3 MHz vermessen. Als Referenzsubstanzen dienten für ^1H und ^{13}C TMS (intern), für ^{19}F CCl_3F (intern) und für ^{31}P 85% H_3PO_4 (extern).

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden absolutiert. Reaktionen wurden, sofern nicht anders beschrieben, in verschlossenen Glasampullen durchgeführt, die bei -196°C geöffnet wurden. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurden flüchtige Reaktionsprodukte i. Hochvak. in Kondensationsgefäßen ausgefroren, die mit -196°C -, -78°C - und -40°C -Kühlbädern temperiert waren; weniger flüchtige wurden im Wasserstrahl- oder Ölpumpenvak. destilliert. Das bei Umsetzungen von silylierten Verbindungen und Fluorphosphoranen zu 90–95% entstehende Fluortrimethylsilan wurde in allen Fällen bei -78°C ausgefroren und ^1H -, ^{19}F -NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert^{26, 27, 12, 28)}.

Ausgangsmaterialien: Zur Darstellung wurden folgende Literaturverfahren herangezogen: **2**²⁾, **1b**³⁾, PhPF_4 ²⁹⁾, MeOSiMe_3 ³⁰⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ³⁰⁾, $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ ³¹⁾, $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_4$ ¹⁷⁾. PF_5 wurde von der Firma USS Agri-Chemicals, Decatur, Ga., USA, bezogen.

2-[(Difluorphenylphosphoranyliden) amino]-2,2-difluor-4,4,5,5-tetrakis (trifluormethyl)-1,3,2λ³-dioxaphospholan (3): 3.7 g (0.02 mol) Tetrafluorphenylphosphoran und 11.2 g (0.02 mol) **1b** wurden 48 h bei 110°C erhitzt. Nach fraktionierender Kondensation der flüchtigen Anteile²⁾ erhielt man 0.6 g (7%) **2** (-40°C) und 3.3 g (90%) Fluortrimethylsilan (-78°C). Aus dem Rückstand konnte man 7.8 g (70%) **3** abdestillieren, Sdp. $70^\circ\text{C}/0.001$ Torr.

IR (NaCl, reine Flüssigkeit): 3030 schw (Ph), 1450 m (Ph), 1400 s (breit, P=N), 1270 sst (CF_3), 1240 sst (CF_3), 1215 sst (CF_3), 1161 st, 1140 st, 1120 st, 1092 st, 1000 m, 953 st, 914 st, 880 st, 820 st, 745 st, 720 m, 709 m, 695 cm^{-1} m (schw = schwach).



Der bei der oben beschriebenen Reaktion verbleibende Rückstand bestand aus einem hochviskosen Öl. Die Fragmente des 70 eV-Massenspektrums (Quellentemp. 180°C) haben die Zusammensetzung $(\text{PhPFN})_n^+$, $\text{Ph}_{n-1}\text{P}_n\text{F}_{n-1}\text{N}_n^+$, $\text{Ph}_{n-1}\text{P}_{n+1}\text{F}_n\text{N}_n^+$ und $\text{Ph}_{n-1}\text{P}_n\text{F}_n\text{N}_{n-1}^+$ ($n = 3, 4, 5, 6, 7$). — NMR (CCl_3F): ^{19}F : $\delta = 57.0$ ppm („d“, „ J_{PF} “ = 1005 Hz); ^{31}P : $\delta = -10$ ppm („d“) für das polymere Fluorphenylphosphazen („d“ = Pseudodoublet). ^{19}F : $\delta = 65.3$ (dd, $\text{PhPF}_2 = \text{N}$, $^1J_{\text{FF}} = 1100$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 24$ Hz), 68.4 ppm (s, CF_3); ^{31}P : $\delta = -13$ ppm (t, $\text{P}[\text{O}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_4]$, $J_{\text{PF}} = 45$ Hz) für das Phosphoniumsalz-Kation. Die NMR-Daten des Anions sind mit schon beschriebenen identisch²⁾.

Thermolyse von 3: 0.41 g (0.0025 mol) Tetrafluorphenylphosphoran und 2.8 g (0.005 mol) **3** wurden 24 h bei 110°C erhitzt. Reaktionsprodukte waren 0.7 g (30%) **2** und 1.2 g eines Gemisches aus Fluorphenylphosphazen ($\text{PhPF} = \text{N}$)_n und **3a**. 0.8 g (20%) **3** wurden durch Destillation zurückgewonnen.

²⁶⁾ C. Newman, J. K. O'Loane, S. R. Polo und M. K. Wilson, J. Chem. Phys. **25**, 855 (1956).

²⁷⁾ E. Schnell und E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 303 (1958).

²⁸⁾ H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **294**, 113 (1958).

²⁹⁾ R. Schmutzler, Inorg. Synth. **9**, 64 (1967).

³⁰⁾ R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

³¹⁾ R. Goldsberry und K. Cohn, Inorg. Synth. **13**, 26 (1973).

2,2-Difluor-2-methoxy-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (4): 4.2 g (0.01 mol) **2** und 1.04 g (0.01 mol) Methoxytrimethylsilan wurden bei 80°C 24 h erhitzt. Die fraktionierende Kondensation ergab 0.85 g (92%) Fluortrimethylsilan (−78°C) und 3.4 g (80%) **4** (−40°C), Sdp. 44°C/14 Torr. **4** kann nach 24 h Erhitzen auf 150°C unverändert zurückerhalten werden.

IR (NaCl, reine Flüssigkeit): 2990 m (CH₃), 2880 schw (CH₃), 1455 m (CH₃), 1260 sst (CF₃), 1220 sst (CF₃), 1120 m, 1095 st, 1030 m, 1000 m, 980 st, 945 st, 900 st, 880 m, 850 m, 750 st, 700 st, 600 cm^{−1} m. — NMR: ¹H (Benzol): δ = 3.87 ppm (d, CH₃, ³J_{PH} = 15.1 Hz); ¹⁹F (Benzol): δ = 64.0 (d, PF₂, J_{PF} = 903 Hz), 68.7 ppm (s, CF₃); ³¹P (reine Flüssigkeit): δ = 52.8 ppm (tq, J_{PF} = 900 Hz, ³J_{PH} = 15 Hz).

C₇H₃F₁₄O₃P (432.0) Ber. C 19.46 H 0.70 F 61.79 P 7.17

Gef. C 19.91 H 0.68 F 60.50 P 7.30

2-Oxo-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-trimethylsiloxy-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (5): 3.2 g (0.02 mol) Hexamethyldisiloxan und 4.2 g (0.01 mol) **2** wurden bei 80°C 24 h erhitzt. 2.5 g (90%) Fluortrimethylsilan wurden i. Hochvak. abkondensiert. Zurück blieben 4.2 g (90%) reines **5**, Schmp. 46°C, Subl. 25°C/0.1 Torr.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen ergaben 1.6 g (0.01 mol) bzw. 4.8 g (0.03 mol) Hexamethyldisiloxan und 4.2 g (0.01 mol) **2** 2.1 g (45%) **5**, 1.3 g Fluortrimethylsilan und 2.1 g nicht umgesetztes **2** bzw. 4.2 g (90%) **5**, 2.5 g (90%) Fluortrimethylsilan und 1.6 g nichtumgesetztes Hexamethyldisiloxan, das IR-³²⁾ und ¹H-NMR-spektroskopisch^{26,33)} nachgewiesen wurde.

IR (NaCl): 2975 schw (CH₃), 2935 schw (CH₃), 2820 schw (CH₃), 1341 st (P=O), 1280 sst (CF₃), 1255 sst (CF₃), 1225 st (CF₃), 1200 m, 1110 m, 1062 sst (SiOP), 1003 m, 958 st, 887 st, 850 st (HCSi), 762 m (SiC), 745 m, 715 st, 645 schw, 635 cm^{−1} schw. — NMR: ¹H (Benzol): δ = 0.65 ppm (s, Me₃Si); ¹⁹F: δ = 68.8 ppm (m, CF₃); ³¹P: δ = +4 ppm.

C₉H₉F₁₂O₄PSi (468.2) Ber. C 23.09 H 1.93 F 48.69 P 6.61

Gef. C 23.22 H 2.16 F 48.20 P 6.70

Umsetzung von PF₅ mit 5: 2.5 g (0.02 mol) PF₅ wurden mit 4.7 g (0.01 mol) **5** 6 h bei Raumtemp. belassen. Die fraktionierende Kondensation der Reaktionsprodukte ergab 1.9 g (90%) Phosphoroxofluorid³⁴⁾ (−196°C), 0.85 g (90%) Fluortrimethylsilan (−78°C) und 3.8 g (90%) **2**. 1.3 g (0.01 mol) PF₅ reagierten unter gleichen Bedingungen mit 4.7 g **5** zu 1.9 g (45%) **2** und 1.0 g (45%) Phosphoroxofluorid. 2.2 g **5** blieben unumgesetzt zurück.

2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan (6): 4.2 g (0.01 mol) **2** wurden bei Raumtemp. mit 5.2 g (0.02 mol) Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin umgesetzt. Die fraktionierende Kondensation ergab nach 2 h 1.8 g (95%) Fluortrimethylsilan (−78°C) und 3.0 g (80%) **6** (−40°C), Sdp. 48°C, Schmp. −8°C.

IR: siehe Tab. 1. — NMR: ¹⁹F: δ = 26.8 (dsep, J_{PF} = 1425 Hz, ⁵J_{PF...F} = 8.5 Hz), 67.8 („sep“, CF₃, Linienabstand 11.0 Hz), 70.2 ppm (m; dd „sep“, CF₃, ⁵J_{PF...F} = 8.5 Hz, ⁴J_{PF} = 15.0 Hz); ³¹P: δ = −137 ppm (dsep, J_{PF} = 1420 Hz, ⁴J_{PF} = 15.0 Hz); ¹³C: δ = 119.6 (s, CF₃), 120.0 (d, CF₃, ³J_{PC} = 5.3 Hz), 87.5 ppm (s, OC) (sep = Septett, „sep“ = Pseudoseptett).

C₆F₁₃O₂P (382.0) Ber. C 18.86 F 64.65 P 8.11 Gef. C 19.02 F 64.90 P 8.10

cis-Tetracarbonylbis[2-fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan]molybdän(0) (**7**): 3.8 g (0.01 mol) **6** und 1.5 g (0.005 mol) Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän wurden in

³²⁾ H. Bürger, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 3, 425 (1968).

³³⁾ E. G. Rochow und H. G. LeClair, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 92 (1955).

³⁴⁾ H. S. Gutowsky und A. D. Liehr, J. Chem. Phys. 20, 1652 (1952).

20 ml n-Hexan 48 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der zunächst klaren gelblichen Lösung schied sich allmählich ein gelblicher Feststoff ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen Norbornadiens wurden nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan 2.9 g (60%) **7** erhalten, Schmp. 57°C, Subl. 40°C/0.1 Torr, schwerlöslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

IR: siehe Tab. 1. — NMR: ^{19}F (CH_2Cl_2): $\delta = -18.5$ (dm, PF, $|^1J_{\text{PF}} + ^3J_{\text{PF}}| = 1285$ Hz), 66.2 (m, CF_3), 68.5 ppm (m, CF_3); ^{31}P (CH_2Cl_2): $\delta = -174.3$ ppm (dm, $|^1J_{\text{PF}} + ^3J_{\text{PF}}| = 1280$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{F}_{26}\text{MoO}_8\text{P}_2$ (972.0) Ber. C 19.77 F 50.82 P 6.37 Gef. C 19.90 F 50.60 P 6.39

[209/76]