

Darstellung und Struktur von Dispiro-diazaphosphetidenen¹⁾

James Andrew Gibson*, Gerd-Volker Rösenthaler* und Dietmar Schomburg

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, und

William S. Sheldrick*

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 9. August 1976

Durch thermolytische Abspaltung von Fluorotrimethylsilan aus den 2,2-Difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-trimethylsilylamino-1,3,2λ⁵-dioxaphospholanen **1** und **2** werden erste Vertreter **3** und **4** von dispirocyclisch angeordneten fünf- und viergliedrigen Ringen synthetisiert. Aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum lassen sich trotz schneller Umordnungsprozesse zwei verschiedene Sätze von CF₃-Gruppen unterscheiden, die in jedem Falle *cis* und *trans* zu den an Phosphor gebundenen äquatorialen Fluoratomen angeordnet sind. **3** kristallisiert monoklin *P2/c* mit $a = 11.261(7)$, $b = 7.513(3)$, $c = 20.070(9)$ Å, $\beta = 104.24(6)^\circ$, $Z = 2$. Die Struktur wurde zu einem *R*-Faktor von 0.090 verfeinert. Die Koordination am Phosphor ist verzerrt trigonal-bipyramidal mit einem endocyclischen N–P–N-Winkel von 84.1(3)°.

Synthesis and Structure of Dispirodiazaphosphetidenes¹⁾

First representatives of dispirocyclic phosphetidenes **3** and **4**, containing five- and four-membered rings, were synthesised by thermal loss of fluorotrimethylsilane from the 2,2-difluoro-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-2-trimethylsilylamino-1,3,2λ⁵-dioxaphospholanes **1** and **2**. Despite rapid rearrangement processes, two different sets of CF₃ groups may be observed in the ¹⁹F n. m. r. spectra, which are constantly *cis* and *trans* to the equatorial fluorine bonded to phosphorus. **3** crystallises monoclinic *P2/c* with $a = 11.261(7)$, $b = 7.513(3)$, $c = 20.070(9)$ Å, $\beta = 104.24(6)^\circ$, $Z = 2$. The structure was refined to *R* = 0.090. A distorted trigonal bipyramidal coordination is observed at phosphorus with an endocyclic N–P–N angle of 84.1(3)°.

Cyclische Oxy- und Spirophosphorane werden als wichtige Zwischenstufen in biologischen Systemen angesehen²⁾, an denen intramolekulare Austauschvorgänge studiert werden können^{2,3)}. Dioxyphosphorane vom Typ der 2,2-Difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholane⁴⁾ sind geeignete Modellsubstanzen, da sich

¹⁾ 6. Mittel.: Über 3-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholane; 5. Mittel.: J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler, R. Schmutzler und R. Starke, J. Chem. Soc., Dalton Trans., im Druck.

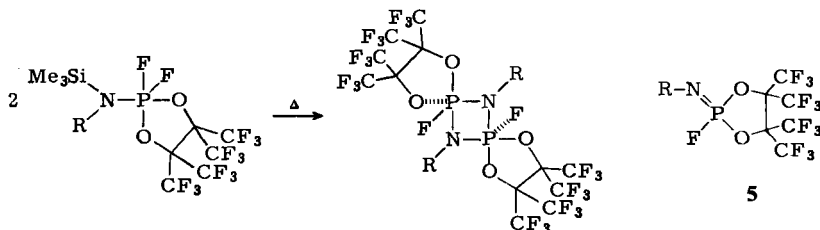
²⁾ F. H. Westheimer, Acc. Chem. Res. 1, 70 (1968); K. Mislow, ebenda 3, 321 (1970); F. Ramirez, Synthesis 1974, 90; Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 453; R. Burgada, ebenda 1975, 407; B. A. Arbusov und N. A. Polezhaeva, Usp. Khim. 43, 414 (1974); 43, 933 (1974) (russ.) [C. A. 81, 49715y (1974)].

³⁾ D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, Angew. Chem. 85, 99 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 91 (1973).

⁴⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 918.

dynamische Prozesse durch Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Spektroskopie auf zweifache Weise für CF_3 - und PF -Gruppen verfolgen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, welche Änderungen der trigonal-bipyramidalen Geometrie am Phosphor durch Verknüpfung zweier Dioxaphospholanringe mit zwei Stickstoffbrücken auftreten.

(Trimethylsilylamino)difluordioxaphospholane **1** und **2** setzen beim Erhitzen auf 100 bis 120°C Fluortrimethylsilan frei und ergeben Diazaphosphetidine **3** und **4**.



1: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **2**: $\text{R} = \text{tBu}$

3: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **4**: $\text{R} = \text{tBu}$

Verfolgt man diese Reaktion ^{19}F -NMR-spektroskopisch im Temperaturbereich von 30 – 150°C , um Aufschluß über die Bildung zu erhalten, findet man keine Hinweise auf eine mögliche Zwischenstufe **5**, deren Dimerisierung das Entstehen eines Diazaphosphetidins erklären könnte. In den 70 -eV-Massenspektren beider Verbindungen findet man jedoch Ionen, die sich einem Phosphazen **5** zuordnen lassen, von dem ein Methylrest abgespalten wurde.

Diskussion

Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die Moleküle von **3** kristallographische Symmetrie-Zentren besitzen; daher ist das viergliedrige PNP-N-Ringsystem planar.

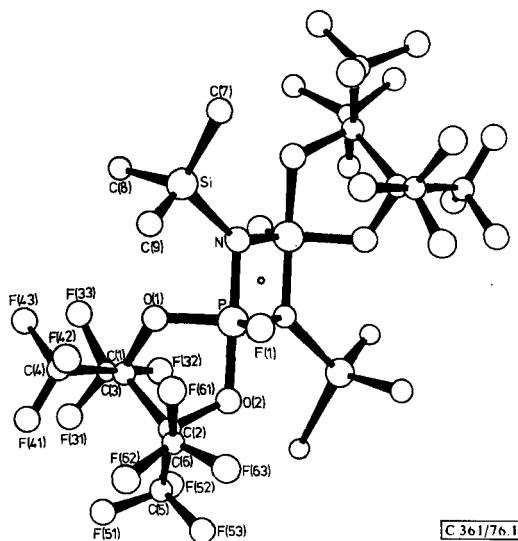
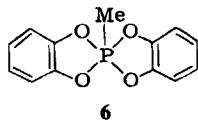


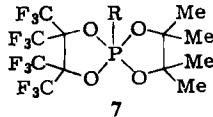
Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von **3**

Trigonale Koordination wird für das Stickstoffatom gefunden. Die Koordination am Phosphor ist trigonal-bipyramidal verzerrt, wobei die Ringliganden axial-äquatoriale Lagen einnehmen. Dabei wird das elektronegativere Fluor in eine äquatoriale Position gezwungen, während in acyclischen Phosphorverbindungen immer beobachtet wird, daß die elektronegativsten Bindungspartner bevorzugt die axialen Positionen besetzen.

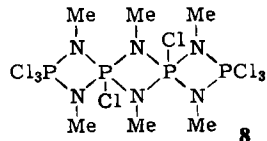
In vier- oder fünfgliedrigen Ringsystemen werden die stereochemischen Möglichkeiten am Phosphor eingeschränkt. Mit nur einer Ausnahme⁵⁾ wurde in allen bisher röntgenographisch untersuchten Monocyclo-, Bicyclo- und Spirocyclophosphoranen immer eine Konformation beobachtet, in der diese kleinen Ringe eine axiale-äquatoriale Lage einnehmen. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Verkleinerung der Ringspannung bei der Bildung einer bestimmten Konformation der dominierende Faktor sein wird, auch wenn dadurch einer der elektronegativeren Liganden aus einer axialen Position verdrängt werden muß. Aufgrund von halbempirischen erweiterten Hückel-MO-Berechnungen⁶⁾ wurde vorgeschlagen, daß in PX_4Y -Derivaten, in denen X elektronegativer ist als Y, eine Verzerrung von der trigonal-bipyramidalen Geometrie in Richtung einer quadratischen Pyramide energetisch bevorzugt sein könnte, weil die elektronegativeren X-Liganden dann die vier elektronenreichen basalen Positionen einnehmen können. In den spirocyclischen Verbindungen **6**, wo zwei Sauerstoffatome äquatoriale Positionen besitzen müssen, wird tatsächlich annähernd eine quadratisch-pyramidische Geometrie gefunden⁷⁾.



6



7



8

R = SPh, *p*-OC₆H₄Br

In **7** dagegen, wo die fünfgliedrigen Ringsysteme gesättigt sind, wird trigonal-bipyramidale Koordination beobachtet⁸⁾, offensichtlich weil der Unterschied in der Ringspannung zwischen den beiden Modifikationen hier kleiner ist. Sogar in Verbindungen mit stark elektronegativen nicht identischen Heteroatomen (d. h. $PX_2X'_2Y$) können die verschiedenen Ringspannungseffekte, die die quadratische Pyramide bevorzugen würden, durch die Anwesenheit von zwei Typen von Bindungseigenschaften weitgehend kompensiert werden⁹⁾. Im Dispiro-diazaphosphetidin **8** wird auch eine verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie gefunden¹⁰⁾. Aufgrund von MO- und VSEPR- („Valence Shell Electron Pair Repulsion“) Betrachtungen würde man eine geringere Stabilität der quadratischen Pyramide relativ zu der trigonal-bipyramidalen Anordnung erwarten, wenn in spirocyclischen Systemen wie **8** die Liganden X und Y ähnliche Elektronegativitäten besitzen. Auch sterische Einflüsse müssen in **8** eine wesentliche Rolle spielen.

⁵⁾ H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles und S. Trippett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 449.

⁶⁾ R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 94, 3047 (1972).

⁷⁾ H. Wunderlich, Acta Crystallogr., Sect. B 30, 939 (1974).

⁸⁾ J. A. Howard, D. R. Russell und S. Trippett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 856.

⁹⁾ M. G. Newton, J. E. Collier und R. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 96, 6888 (1974).

¹⁰⁾ J. Weiss und G. Hartmann, Z. Anorg. Chem. 343, 154 (1966).

Die Bindungslängen und -winkel in 3 sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der endocyclische N–P–N-Winkel von 84.1(3)° ist wesentlich größer als in anderen Diazaphosphetidinen (77.9–80.6)¹¹. Auch der O(1)–P–N-Winkel von 133.1(4) und die entsprechend kleineren äquatorialen Winkel zu Fluor [O(1)–P–F(1) 110.3(3), N–P–F(1) 116.5(4)°] kennzeichnen die erhebliche Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Geometrie in der äquatorialen Ebene. Aber die Unterschiede zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen [$\Delta(P-N) = 0.111$, $\Delta(P-O) = 0.056$ Å] deuten auf den überwiegend trigonal-bipyramidalen Charakter der Geometrie am Phosphor, die man aufgrund des ungesättigten Fünfrings und der Elektronegativität von Fluor voraussagen würde. Wegen der Vergrößerung des N–P–N-Winkels auf 84.1° wird ein P...P-Abstand von 2.498(5) gefunden, der wesentlich kleiner als bei anderen Diazaphosphetidinen ist (2.579–2.659 Å)¹².

Tab. 1. Bindungslängen (links) und -winkel (rechts) in 3

Bindungslängen (Å)				Bindungswinkel (°)					
N	-P	1.626(8)	N'	-P	1.737(3)	N	-P	-N	116.5(4)
F(1)	-P	1.543(6)	O(2)	-P	1.704(7)	F(1)	-P	-N'	94.5(3)
O(1)	-P	1.648(6)	P	... P	2.498(5)	O(2)	-P	-N'	173.5(3)
N	-Si	1.822(9)	C(7)	-Si	1.842(12)	O(1)	-P	-N	133.1(4)
C(8)	-Si	1.878(13)	C(9)	-Si	1.860(12)	O(1)	-P	-O(2)	89.4(3)
C(3)	-F(31)	1.322(12)	C(3)	-F(32)	1.314(12)	C(7)	-Si	-N	114.2(5)
C(3)	-F(33)	1.337(15)	C(4)	-F(41)	1.282(14)	C(8)	-Si	-N	105.2(5)
C(4)	-F(42)	1.280(15)	C(4)	-F(43)	1.301(18)	C(9)	-Si	-N	106.8(5)
C(5)	-F(51)	1.328(12)	C(5)	-F(52)	1.300(15)	C(9)	-Si	-C(8)	115.3(5)
C(5)	-F(53)	1.323(15)	C(6)	-F(61)	1.333(14)	Si	-N	-P	133.8(5)
C(6)	-F(62)	1.321(12)	C(6)	-F(63)	1.330(14)	C(6)	-C(2)	-C(1)	115.0(9)
C(1)	-C(2)	1.600(16)	C(5)	-C(12)	1.571(16)	C(4)	-C(1)	-C(2)	116.3(9)
C(6)	-C(2)	1.580(17)	C(4)	-C(1)	1.579(14)	C(3)	-C(1)	-C(4)	109.1(8)
C(3)	-C(1)	1.547(16)				F(53)	-C(5)	-F(51)	106.1(9)
						C(2)	-C(5)	-F(53)	109.1(0)
						C(2)	-C(5)	-F(63)	109.1(9)
						F(63)	-C(6)	-F(61)	106.0(19)
						C(2)	-C(6)	-F(61)	112.7(9)
						C(2)	-C(6)	-F(63)	108.6(9)
						F(43)	-C(4)	-F(41)	109.6(9)
						C(1)	-C(4)	-F(41)	111.8(0)
						C(1)	-C(4)	-F(43)	109.7(0)
						F(33)	-C(3)	-F(31)	107.7(9)
						C(1)	-C(3)	-F(31)	113.5(9)
						C(1)	-C(3)	-F(33)	108.9(0)

C 361/76, Tab. 1.

Der Si–N-Abstand von 1.822(9) entspricht gerade einer Si–N-Einfachbindung (1.81 Å). Offenbar spielt eine (p→d) π -Wechselwirkung zwischen N und Si, die bei anderen Substanzen zu einer erheblichen Bindungsverkürzung führt (0.06–0.16 Å)¹³, in diesem Falle keine bedeutende Rolle. Der fünfgliedrige POCCO-Ring ist so gefaltet, daß O(2) und C(1) wesentlich unterhalb und C(2) wesentlich oberhalb der Ebene liegen [Abstände P 0.020, O(1) 0.063, C(1) –0.179, C(2) 0.228, O(2) –0.139 Å]. Wegen dieser Ringkonformation sind die F(61)...F(1)- und F(63)...F(1)-Abstände sehr kurz (2.56 bzw. 3.19 Å).

¹¹ W. S. Sheldrick und M. J. C. Hewson, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 1209 (1975).¹² R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

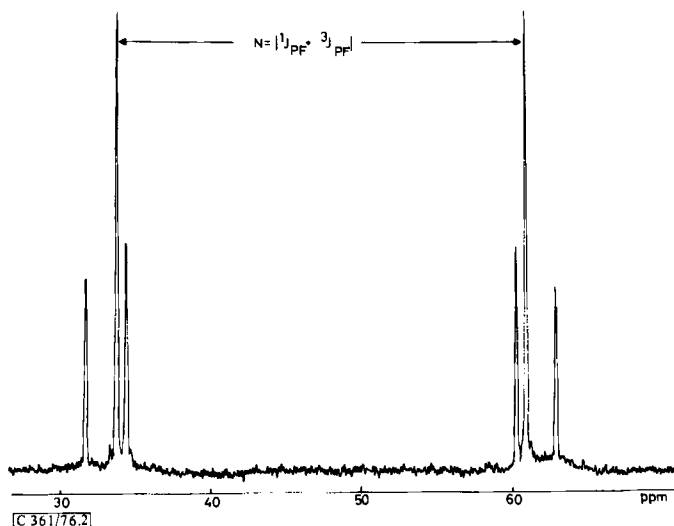


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3**

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren von **3** und **4** haben ein ähnliches Aussehen und sind im Bereich von $+30$ bis $+150^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig. (Untersuchungen bei tieferen Temperaturen erlaubte die schlechte Löslichkeit der Verbindungen nicht.) Protonenentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektren von **3** und **4** zeigen das typische Bild eines AA'XX'-Spinsystems mit $J_{\text{XX}'} = 0^{14)}$ (Abb. 2), das dem $[\text{FP}-\text{N}]_2$ -Ringsystem zuzuordnen ist.

Die ^{19}F -NMR-Spektren weisen für **3** und **4** zwei Resonanzen im CF_3 -Bereich auf (Abb. 3). Nimmt man die Struktur einer wenn auch verzerrten trigonalen Bipyramide an, wie aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde, so müßten bei einer starren Struktur vier CF_3 -Signale auftreten. Wie schon im Falle von **3** durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie¹⁵⁾ gezeigt wurde, ist ein konzertierter intramolekularer Austausch an beiden Phosphorzentren wahrscheinlich, der auch bei vielen anderen Diazaphosphetiden¹⁶⁾ postuliert wird. Da aus Gründen der Ringspannung die beiden Stickstoffatome¹⁷⁾ wie auch der fünfgliedrige Ring^{2,3,18)} axial/äquatoriale Positionen einnehmen, bleibt für das Fluoratom nur ein äquatorialer Platz, der durch typische Werte^{1,19)} $\delta_{\text{F}} = 69.5$ und 70.4 ppm sowie $^1J_{\text{PF}} = 1018.5$ bzw. 1022.3 Hz charakterisiert wird. Trotz der raschen Austauschvorgänge ergeben sich wegen des in äquatorialer Position fixierten Fluors *cis*- und *trans*-ständige CF_3 -Gruppen. Zur Verdeutlichung dient Abb. 4 (siehe auch Lit.^{1,4)}),

¹³⁾ H. Bürger, *Angew. Chem.* **85**, 519 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 474 (1973).

¹⁴⁾ R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2276 (1964).

¹⁵⁾ J. A. Gibson und G.-V. Röschenthaler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1440.

¹⁶⁾ R. K. Harris, M. J. M. Wazeer, O. Schlak und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1912; **1976**, 17, und dort zitierte Literatur.

¹⁷⁾ M. Murray und R. Schmutzler, *Z. Chem.* **8**, 241 (1968).

¹⁸⁾ R. K. Grain und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 1300; S. Trippett und P. J. Whittle, ebenda **1973**, 2302.

¹⁹⁾ R. Schmutzler in V. Gutman, *Halogen Chemistry*, Vol. 2, S. 31, Academic Press, London und New York 1967.

in der beispielhaft an einem Umordnungsschritt gezeigt wird, daß CF_3 -Sätze (A, B) und (C, D) auftreten, die *cis*- und *trans*-ständig zu dem direkt am Phosphor gebundenen Fluor angeordnet sind.

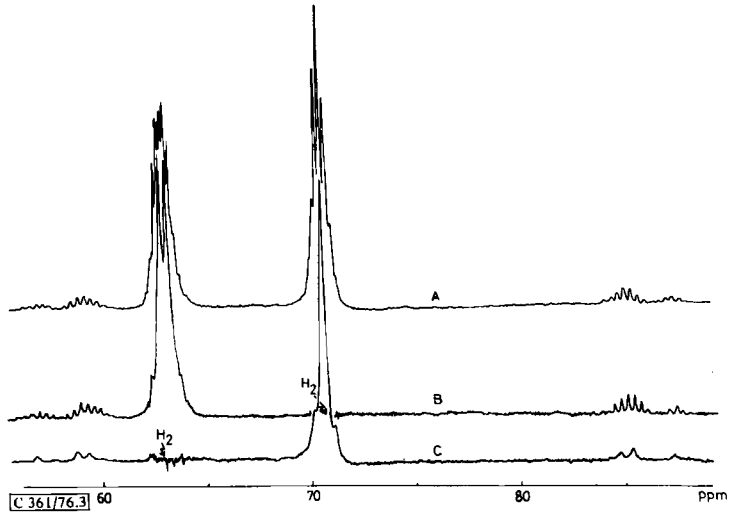


Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum von 3. A: ohne Homoentkopplung, B: Homoentkopplung (H_2) der Hochfeld- CF_3 -Resonanz, C: Homoentkopplung (H_2) der Niederfeld- CF_3 -Resonanz

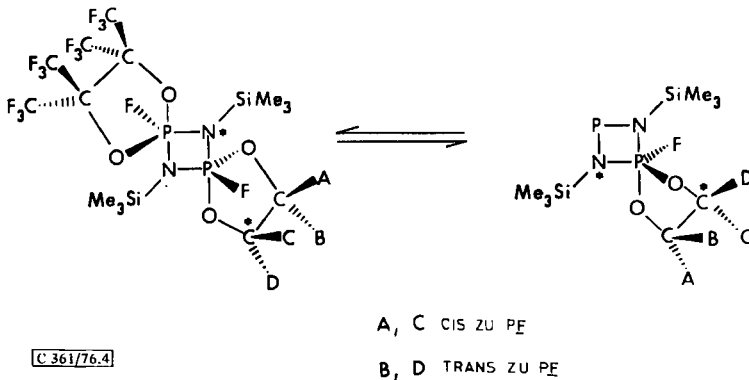


Abb. 4. Austauschprozeß in 3, der *cis*- und *trans*- CF_3 -Gruppen (bezogen auf F) zeigt

Das bei höherem Magnetfeld gelegene CF_3 -Signal hat das Aussehen eines Septetts mit einem Linienabstand von 8.0 Hz, vermutlich hervorgerufen durch FCCCCF - und FCCCF -Kopplungen. Das CF_3 -Signal bei tieferem Feld wird durch Kopplung des am Phosphor gebundenen Fluors in ein Dublett von „Septetts“ aufgespalten. Diese Fernkopplung $^5J_{\text{FPOCCF}}$ ist mit 12 Hz erstaunlich groß und findet sich ebenfalls im PF-Teil der Spektren, deren Signale sich zusätzlich in Septetts aufspalten (Abb. 4). Um zu zeigen, daß jeweils nur zwei CF_3 -Gruppen (CF_3 -Set) mit einem PF-Rest koppeln, wurden Doppelresonanzuntersuchungen vorgenommen. Strahlt man die Energie ein, die das CF_3 -Signal bei

höherem Magnetfeld sättigt (Linie B in Abb. 4), so reduziert sich das andere zu einem Dublett mit einem Kopplungswert $^5J_{FF}$, der auch in den unverändert gebliebenen Septetts des PF-Restes auftritt. Strahlt man dagegen mit der Energie des CF_3 -Signals bei niedrigerem Feld ein (Linie C in Abb. 4), so geht das bei hohem Feld in ein Singulett über, während im PF-Teil die FF-Kopplungen verschwinden und sechs Linien eines AA'XX'-Spinsystems sichtbar werden.

Starke Unterschiede treten bei den Werten $^2J_{PP}$ (Tab. 2) von 3 und 4 auf. Wahrscheinlich ist dafür die Substituentenänderung von Me_3Si zu Me_3C verantwortlich, beide Werte liegen jedoch im Rahmen der für Diazaphosphetidine bisher gefundenen Werte ¹⁵⁾.

Tab. 2. 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten von 3 und 4 (Verschiebungen in ppm, Kopplungen in Hz)

	$\delta_H^a)$	δ_P	δ_{PF}	δ_{CF_3}	$^1J_{PF}^e)$	$^3J_{PF}^e)$	$^2J_{PP}^e)$	$^5J_{FFOCCF}$	
3	-0.25 ^{b)}	+47.5 ^{b)}	69.5 ^{b)}	67.1 ^{b,c)}	70.3 ^{b,d)}	1018.5	+23.7	98.1	12.3
4	-1.42	+44.3	70.4	66.5 ^{c)}	69.9 ^{d)}	1032.3	+32.6	201.1	12.3

a) Werte niederfeldig von TMS werden als negativ angegeben.

b) Siehe Lit. ²⁰⁾.

c) Dublett von „Septetts“.

d) $^4J_{FCCC} + ^5J_{FCCC} = 8.0$ Hz (siehe Text).

e) Berechnet nach Lit. ¹⁴⁾. $^1J_{PF}$ ist nach C. Schumann, H. Dreeskamp und O. Stelzer, Chem. Commun. 1970, 619, wahrscheinlich negativ.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel und Bereitstellung eines Jeol-NMR-Gerätes, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungstipendiums an J. A. G., Herrn Prof. R. Schmutzler für großzügige Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Dr. L. Ernst und Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, für die Aufnahme von ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn Dr. H. M. Schiebel und H. Steinert für Messung von Massenspektren und Frau A. Borkenstein für experimentelle Mitarbeit bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalysen führte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen, durch.

Spektren: IR: Spektrometer IR-20A der Firma Beckman-Instruments im Bereich $1500 - 600$ cm^{-1} . Die Feststoffe wurden als Nujol-Verreibung zwischen NaCl-Platten vermessen. — MS: Spektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester, England. Die Proben wurden bei einer Elektronenenergie von 70 eV im Direkteinlaß bei $110^\circ C$ untersucht. — NMR: Vermessen wurden gesättigte $CDCl_3$ -Lösungen. Spektrometer Jeol C-60 HL zur Messung von 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -Spektren bei 60.0, 56.4 und 24.3 MHz. Zur Kalibrierung wurden 4000-Hz-Seitenbanden eines externen H_2O -Locksystems benutzt. Spektrometer XL-100 der Varian Associates, Palo Alto, Cal., USA, zur Messung von ^{19}F - und $^{31}P\{^1H\}$ -Spektren bei 94.13 bzw. 40.5 MHz. Als Lock wurde das Signal von 2H in $CDCl_3$ verwendet. — Als Referenzsubstanzen dienten für 1H TMS (intern), für ^{19}F $CFCl_3$ (intern) und für ^{31}P 85proz. Phosphorsäure (extern).

Röntgenstrukturanalyse von 3: Ein gut ausgebildeter Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.2 \times 0.2$ mm, der mit seiner c-Achse parallel zur Goniometerachse in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen war, wurde für die Messung verwendet. 3 kristallisiert monoklin $P2_1/c$ mit den

²⁰⁾ J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaler, Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 694.

diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 11.261(7)$, $b = 7.513(3)$, $c = 20.070(9)$ Å, $\beta = 104.24(6)^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 1.75 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) in ω -Betrieb gemessen unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator). Bei den Daten wurde die Lorentz- und Polarisationskorrektur, aber keine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 3.2 \text{ cm}^{-1}$] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 1389 unabhängige Reflexe ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$) mit $I \geq 2.0 \sigma(I)$.

Die Positionen des Phosphor- und Siliciumatoms wurden durch eine Patterson-Synthese, die der anderen Atome sukzessiv aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung dieser Parameter und der dazugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate (Block-Volle Matrix) führte zu Zuverlässigkeitswerten von 0.090 für R , 0.080 für $R_w = \Sigma w^{1/2} \Delta / \Sigma w^{1/2} F_o$ und 0.086 für $R_G = [\Sigma w \Delta^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$. Die Gewichte sind durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben; k und g wurden auf 3.1596 bzw. 0.000466 verfeinert. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für alle Atome verwendet^{21, 22)}. In einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten die Methyl-Wasserstoffatome nicht eindeutig lokalisiert werden. Die erhaltenen Atomparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Lageparameter der Atome in 3 und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für 3 in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	0.8991(2)	0.4394(3)	0.9675(1)	P 35(2)	40(2)	23(1)	4(1)	5(1)	-5(2)
Si	0.8730(2)	0.7081(4)	0.0850(1)	Si 49(2)	59(2)	43(2)	-12(2)	20(2)	-1(2)
N	0.9456(6)	0.5904(10)	0.0262(3)	N 34(5)	39(6)	25(4)	1(4)	10(4)	0(4)
F(1)	0.8797(4)	0.2506(7)	0.9932(2)	F(1) 49(4)	42(4)	38(3)	7(3)	11(3)	-5(3)
F(31)	0.3166(6)	1.2263(9)	0.2107(3)	F(31) 99(6)	85(6)	70(5)	38(4)	1(4)	4(5)
F(32)	0.1924(5)	1.2116(8)	0.1109(2)	F(32) 74(5)	64(5)	57(4)	8(4)	4(4)	-16(4)
F(33)	0.1252(6)	0.2840(10)	0.1968(3)	F(33) 91(5)	102(6)	70(4)	24(5)	31(4)	-18(5)
F(41)	0.3778(8)	0.5667(13)	0.2629(3)	F(41) 137(8)	168(9)	62(5)	-47(6)	-51(5)	44(8)
F(42)	0.2649(8)	0.7731(10)	0.2213(3)	F(42) 145(7)	92(6)	59(4)	-30(5)	15(5)	-7(6)
F(43)	0.1896(10)	0.5622(14)	0.2611(3)	F(43) 210(11)	217(11)	67(5)	-60(7)	74(6)	-111(10)
F(51)	0.5130(6)	0.4324(10)	0.1801(3)	F(51) 63(5)	113(6)	84(5)	5(5)	-15(4)	16(5)
F(52)	0.4143(6)	1.2453(9)	0.1052(3)	F(52) 67(5)	62(5)	93(5)	5(4)	6(4)	11(4)
F(53)	0.5108(5)	0.4617(10)	0.0747(3)	F(53) 48(4)	119(7)	111(6)	13(5)	26(4)	14(5)
F(61)	0.2904(5)	0.8565(8)	0.1083(3)	F(61) 68(5)	60(5)	88(5)	-6(4)	13(4)	-2(4)
F(62)	0.4710(6)	0.7698(10)	0.1602(3)	F(62) 66(5)	93(6)	99(5)	-1(5)	-27(4)	-28(5)
F(63)	0.4125(6)	0.7656(10)	0.0500(3)	F(63) 87(6)	95(6)	100(5)	25(5)	43(5)	-19(5)
O(2)	0.7488(5)	0.4927(8)	0.9585(2)	O(2) 37(4)	55(5)	27(3)	1(3)	7(3)	-4(4)
O(1)	0.8735(5)	0.4411(8)	0.8831(2)	O(1) 44(4)	55(5)	19(3)	5(3)	6(3)	4(4)
C(2)	0.3290(9)	0.5386(14)	0.1066(5)	C(2) 34(6)	49(8)	47(6)	15(6)	7(5)	-11(6)
C(1)	0.2394(9)	0.5014(13)	0.1558(4)	C(1) 43(7)	53(8)	28(5)	8(5)	3(5)	-5(6)
C(5)	0.4431(10)	0.4119(18)	0.1168(5)	C(5) 41(7)	104(11)	50(7)	24(7)	-6(6)	2(8)
C(6)	0.3772(10)	0.7364(17)	0.1076(5)	C(6) 52(7)	88(10)	53(7)	5(7)	8(6)	-18(8)
C(4)	0.2699(11)	0.6033(17)	0.2268(5)	C(4) 87(9)	95(11)	31(6)	4(7)	-5(6)	-22(9)
C(3)	0.2206(10)	0.3017(16)	0.1687(5)	C(3) 62(8)	71(9)	43(6)	16(6)	-5(6)	-16(7)
C(7)	0.7270(10)	0.8165(18)	0.0429(6)	C(7) 52(8)	100(11)	75(8)	-13(8)	10(7)	29(8)
C(8)	0.8487(12)	0.5351(17)	0.1479(5)	C(8) 110(11)	90(11)	65(8)	0(8)	62(8)	-18(9)
C(9)	0.9771(10)	0.8939(16)	0.1227(6)	C(9) 50(8)	72(10)	90(9)	-40(8)	18(7)	-9(7)

[C 361/76, Tab. 3]

²¹⁾ D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).

²²⁾ D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Die Reaktionen wurden in verschlossenen Glasampullen durchgeführt, die bei -196°C geöffnet wurden. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde das einzige flüchtige Reaktionsprodukt Me_3SiF mit 95% Ausb. in einem Kondensationsgefäß ausgefroren, das mit einer Methanol/Trockeneismischung auf -78°C gekühlt wurde. Me_3SiF wurde ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert.

Ausgangsmaterialien: Verbindung **1** und **2** wurden nach bekannten Verfahren dargestellt^{1,4}.

2,4'-Difluor-4,4,4'',4'',5,5,5'',5''-octakis(trifluormethyl)-1',3'-bis(trimethylsilyl)dispiro[1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2λ⁵,4λ⁵]diazaphosphetid-4',2''-[1,3,2λ⁵]dioxaphospholan] (3): 5.6 g (0.01 mol) **1** wurden 24 h bei 120°C gehalten. Man erhielt 4.5 g (95%) analysenreines **3**, Schmp. $102-103^{\circ}\text{C}$, sublimiert bei $80^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr. — IR: 1300 Sch (CF_3), 1270 sst (CF_3), 1248 st (CF_3), 1215 sst (CF_3), 1200 schw, 1164 schw, 1161 schw, 1118 m, 1060 st, 1000 m, 965 st, 930 m, 884 st, 880 m, 840 m, 791 m, 740 m, 702 cm^{-1} m. — MS: 938 (M^+ , —), 923 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 76%), 919 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 10%), 869 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 8%), 454 ($\text{M}^+/2 - \text{CH}_3$, 67%), 281 ($\text{C}_6\text{F}_{11}^+$, 9%), 192 ($\text{C}_3\text{F}_5\text{NOP}^+$, 40%), 77 (Me_2SiF^+ , 86%), 73 (Me_3Si^+ , 65%), 69 (CF_3 , 100%). — NMR: s. Tab. 2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (938.4) Ber. C 23.04 H 1.93 F 52.64 P 6.60

Gef. C 22.88 H 1.93 F 52.60 P 6.51

1',3'-Di-tert-butyl-2,4'-difluor-4,4,4'',4'',5,5,5'',5''-octakis(trifluormethyl)dispiro[1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2λ⁵,4λ⁵]diazaphosphetid-4',2''-[1,3,2λ⁵]dioxaphospholan] (4): 5.5 g (0.01 mol) **2** wurden 24 h auf 100°C erhitzt. Man erhielt 4.3 g (95%) **4**, Schmp. $80-81^{\circ}\text{C}$, sublimiert bei $70^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr. — IR: 1495 schw (CH_3), 1411 m (CH_3), 1252 sst (CF_3), 1230 sst (CF_3), 1162 m, 1130 sst, 1090 sst, 1052 m, 1004 m, 972 st, 920 sst, 893 st, 837 m, 792 st, 770 m, 756 m, 745 m, 711 st, 698 m, 640 cm^{-1} m. — MS: 906 (M^+ , <1%), 891 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, <1%), 887 ($\text{M}^+ - \text{F}$, <1%), 849 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 10%), 837 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 21%), 438 ($\text{M}^+/2 - \text{CH}_3$, 100%), 281 ($\text{C}_6\text{F}_{11}^+$, 4%), 69 (CF_3^+ , 20%), 57 (tBu^+ , 17%). — NMR: s. Tab. 2.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (906.3) Ber. C 26.51 H 2.00 F 54.50 P 6.84

Gef. C 26.88 H 2.13 F 55.10 P 6.83

[361/76]