

Darstellung und Reaktionen des Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylesters, $\text{Me}_2\text{P}-\text{OSiMe}_3$

Matthias Volkholz, Othmar Stelzer und Reinhard Schmutzler*

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

Eingegangen am 13. Mai 1977

Durch Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit (Dimethylamino)trimethylsilan ist der Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester (**1**) in guten Ausbeuten zugänglich, aus dem bei erhöhter Temperatur unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan Tetramethyldiphosphanmonoxid (**2**) gebildet wird. Reaktionen von **1** mit Schwefel (zu **3**) und Trimethylsilylazid (zu **4**) sowie die Darstellung der Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe **5** und **6** werden beschrieben. Die oxidative Addition von Hexafluoraceton an **1** führt zu dem Me_3SiO -funktionellen 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan **7**, von dem ausgehend die Derivate **8–13** des hypothetischen 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan-2-ols **7a** erhalten werden. Versuche zur Darstellung von **7a** führten zu dem isomeren, acyclischen Dimethylphosphinigsäureester **14**, der im Festkörperzustand als wasserstoffverbrücktes Dimeres vorliegt.

Preparation and Reactions of Trimethylsilyl Dimethylphosphinite, $\text{Me}_2\text{P}-\text{OSiMe}_3$

Reaction of dimethylphosphine oxide with (dimethylamino)trimethylsilane furnishes the trimethylsilyl ester **1** of dimethylphosphinous acid in good yields; at elevated temperature tetramethyldiphosphane monoxide (**2**) is formed from **1** with loss of hexamethyldisiloxane. Reactions of **1** with sulfur (to give **3**) and trimethylsilyl azide (to give **4**), as well as the preparation of the transition metal complexes **5** and **6** are described. Oxidative addition of hexafluoroacetone to **1** gives the Me_3SiO -functional 1,3,2 λ^5 -dioxaphospholane **7**, which serves as a precursor for the synthesis of compounds **8–13** which may be considered as derivatives of the hypothetical 1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan-2-ol **7a**. Attempts at the synthesis of this compound led to the isomeric, acyclic ester of dimethylphosphinic acid **14** which was found to exist as a hydrogen-bridged dimer in the solid state.

Phosphinigsäuren, R_2POH , liegen, wie zahlreiche Untersuchungen zeigten, fast ausschließlich in Form der tautomeren sekundären Phosphinoxide, $\text{R}_2\text{P(O)H}$, vor¹⁾. Eine Ausnahme stellt die Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure^{1–3)} dar, von der nur die Säure-Form bekannt ist.

Die Trimethylsilylester $\text{R}_2\text{POSiMe}_3$ (R = Alkyl, Aryl) sind als reaktive Derivate der Säure-Form der Phosphinigsäuren von erheblichem präparativem Interesse, da

¹⁾ L. A. Hamilton und P. S. Landis in Organic Phosphorus Compounds, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 4, S. 463, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

²⁾ J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3442 (1962).

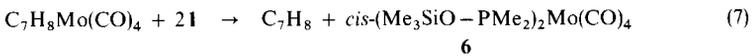
³⁾ J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1507 (1960).

Die Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ erfolgte IR-spektroskopisch¹⁰⁾. Tetramethyl-diphosphanmonoxid (**2**) zeigt im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (AB-Typ)¹¹⁾ je ein Dublett bei $\delta = -44.9$ und $+67.0$, die Kopplungskonstante J_{pp} beträgt 200 Hz.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Issleib* und *Walther*⁴⁾ (an zu **1** analogen P-Butyl-Verbindungen) bzw. *Burg* und *Basi*⁵⁾ (an den entsprechenden P-CF₃-Derivaten) zeigt **1** keine Neigung zur *Arbusov*-Umlagerung^{12,13)} unter Bildung von Dimethyl-(trimethylsilyl)phosphinoxid.

Mit Schwefel erfolgt rasche Oxidation von **1** zum bereits bekannten Dimethylthio-phosphinsäure-trimethylsilylester (**3**)¹⁴⁾ [Gl. (4)], während mit Trimethylsilylazid¹⁵⁾ der Dimethyl(trimethylsilylimido)phosphinsäure-trimethylsilylester (**4**) unter N₂-Entwicklung im Sinne einer *Staudinger*-Reaktion¹⁶⁾ gebildet wird [Gl. (5)].

Verbindung **1** vermag als Ligand in Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen zu fungieren. Die Umsetzung von **1** mit Tetracarboxynickel bzw. (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-tetracarboxymolybdän(0) liefert die Komplexe **5** bzw. **6**.



5 und **6** sind farblose, an der Luft völlig stabile Flüssigkeiten. Wird **6** im Vakuum (80°C/10⁻⁵ Torr) destilliert, so tritt, wie die IR- und NMR-Spektren des Destillats zeigen, teilweise eine Umlagerung in das *trans*-Isomere ($\delta_{\text{P}} = -133$, $\nu(\text{CO})$ 1952 cm⁻¹) ein.

Während **5** in Substanz oder konzentrierten Lösungen (z. B. in Dichlormethan, Toluol, Benzol) stabil ist, fällt aus verdünnten n-Pentanlösungen von **5** nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus. Sein IR-Spektrum weist weder Absorptionen im Bereich der CO-Valenzschwingungen, noch die für die Me₃SiO-Gruppierung zu erwartenden Banden⁹⁾ auf. Die Schwerlöslichkeit dieses Produkts in den üblichen organischen Lösungsmitteln (wie z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Acetonitril, Ether etc.) erlaubte bisher keine nähere Charakterisierung.

Umsetzung von **1** mit Hexafluoraceton

Hexafluoraceton setzt sich mit **1** bereits bei -78°C quantitativ unter Bildung des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholans **7** um [Gl. (8)].

¹⁰⁾ *H. Bürger*, *Organomet. Chem. Rev.*, Sect. A **3**, 425 (1968); *H. Bürger*, *U. Goetze* und *W. Sawodny*, *Spectrochim. Acta*, Part A **24**, 2003 (1968).

¹¹⁾ *J. W. Emsley*, *J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, S. 310, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1965.

¹²⁾ *Lit.*¹⁾, S. 491.

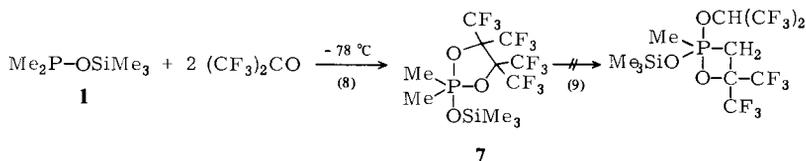
¹³⁾ *K. Sasse* in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII/1, Organische Phosphorverbindungen, S. 150, Thieme, Stuttgart 1963.

¹⁴⁾ *H. Steinberger* und *W. Kuchen*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **28**, 44 (1973).

¹⁵⁾ *N. Wiberg* und *B. Neruda*, *Chem. Ber.* **99**, 740 (1966).

¹⁶⁾ *H. J. Bestmann* und *R. Zimmermann* in *Organic Phosphorus Compounds*, Herausg. *G. M. Kosolapoff* und *L. Maier*, Bd. 3, S. 71, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

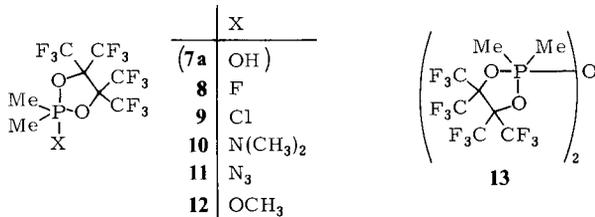
Man erhält **7** nach Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit, die an der Luft rasch der Hydrolyse unterliegt. Thermisch ist **7** außerordentlich stabil. Umlagerung unter Bildung von 1,2λ⁵-Oxaphosphetanen, wie sie z. B. bei den entsprechenden Hexafluoraceton-Addukten des Trimethylphosphins beobachtet wurde¹⁷⁾, tritt im Falle von **7** selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 100–120°C nicht ein [Gl. (9)].



Für Verbindungen des fünffach koordinierten Phosphors mit Me₃SiO-Substituenten finden sich in der Literatur bisher nur sehr wenige Beispiele. So erhielten z.B. *Cavell* und Mitarbb.¹⁸⁾ durch Addition von Hexamethyldisiloxan an Tris(trifluormethyl)phosphinoxid das Tris(trifluormethyl)bis(trimethylsilyloxy)phosphoran, (CF₃)₃P(OSiMe₃)₂. *Ramirez* und Mitarbb.¹⁹⁾ gelang die Synthese des Spirodicatechol(trimethylsilyloxy)phosphorans, [o-C₆H₄O₂]₂POSiMe₃, durch Isomerisierung von [2-(Trimethylsilyloxy)phenyl]-o-phenylen-phosphat oder Umsetzung von Spirodicatecholchlorphosphoran mit Trimethylsilanol.

Reaktionen des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholans **7**

Die funktionelle Me₃SiO-Gruppe in **7** erlaubt die Synthese einer Reihe von Derivaten des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan-2-ols **7a**.



Umsetzung von **7** mit PF₅ liefert das Monofluor-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan **8** unter Bildung von Phosphoroxyfluorid und Fluortrimethylsilan. Die analoge Chlorverbindung **9** ist durch Umsetzung von **7** mit Thionylchlorid in guter Ausbeute zugänglich. Die im Vergleich zur P–F-Bindung in **8** erhöhte Reaktivität der P–Cl-Bindung in **9** ermöglicht die Darstellung weiterer Derivate durch nucleophile Substitution des Chlors unter milden Bedingungen.

Die Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung²⁰⁾ in (Dimethylamino)trimethylsilan bzw. Trimethylsilylazid bei der Umsetzung mit **9** tritt bereits bei Raumtemperatur unter

¹⁷⁾ *F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6726 (1968).

¹⁸⁾ *R. G. Cavell und R. D. Leary, J. Chem. Soc. D* **1970**, 1520; *R. G. Cavell, R. D. Leary und A. J. Tomlinson, Inorg. Chem.* **11**, 2578 (1972).

¹⁹⁾ *F. Ramirez, M. Nowakowski und J. F. Marecek, J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4330 (1976).

²⁰⁾ *M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber.* **94**, 1059 (1961); *R. Fessenden und J. D. Fessenden, Chem. Rev.* **61**, 361 (1961); *R. Schmutzler, Inorg. Chem.* **7**, 1327 (1968); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2687.

Bildung des Dimethylamino- **10** bzw. Azido-Derivats **11** ein. Verbindung **11** stellt u. W. das erste Azid des pentakoordinierten Phosphors dar^{*)}. Es ist im Gegensatz zum Dimethylamino-Derivat **10** bei Raumtemperatur stabil.

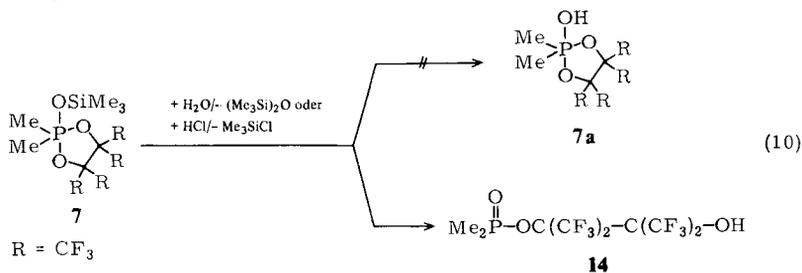
Versuche, **11** mit tertiären Phosphinen, z. B. Trimethylphosphin oder Dimethylphenylphosphin, im Sinne einer *Staudinger*-Reaktion¹⁶⁾ umzusetzen, schlugen fehl. In den Reaktionsgemischen ließen sich die Fluorverbindung **8** sowie $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ NMR-spektroskopisch nachweisen. Über den Mechanismus dieser recht komplexen Reaktion können auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse keine Aussagen gemacht werden.

Methanolyse von **9** führt glatt zum Methoxy-Derivat **12**, während die Umsetzung von **9** mit Dimethylamin selbst unter schonenden Bedingungen (Verdünnung, tiefe Temperatur) neben geringen Mengen des bereits erwähnten Dimethylamino-Derivats **10** eine Reihe weiterer, nicht näher charakterisierter Produkte liefert.

Das 2-Trimethylsiloxy-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan **7** reagiert mit **9** unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und Bildung des Anhydrids **13** des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan-2-ols **7a**.

Anhydride von Säuren des pentakoordinierten Phosphors sind wenig bekannt. *Allcock* und Mitarbb.²¹⁾ synthetisierten zu **13** verwandte Verbindungen, in denen spirocyclische Ringsysteme mit pentakoordiniertem Phosphor über NH-Brücken miteinander verknüpft sind.

Nach der Darstellung einer Reihe von Derivaten des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan-2-ols **7a** schien es nun interessant, dessen Synthese selbst zu versuchen. Als Ausgangsverbindung bot sich das silylierte Derivat **7** an. Schonende Hydrolyse bzw. Umsetzung mit HCl sollte entsprechend Gl. (10) zu **7a** führen. Beide Umsetzungen liefen jedoch nicht unter Bildung von **7a** ab.



Die ¹H-, ³¹P- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchung sowie die Röntgenstrukturanalyse²²⁾ der mehrmals umkristallisierten Reaktionsprodukte ergaben, daß unter Öffnung des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholanrings Dimethylphosphinsäure-3,3,3-trifluor-2-hydroxy-1,1,2-tris(trifluormethyl)propylester (**14**) entstanden war. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse liegt **14** im Festkörper als Dimeres vor. Die Assoziation erfolgt über intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen der P=O-Gruppe eines und der OH-Gruppe des anderen Moleküls.

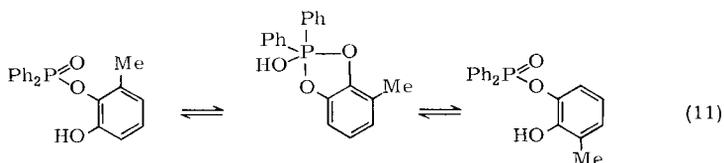
^{*)} Berichte über ein Pentaazidophosphoran $\text{P}(\text{N}_3)_5$ [*W. Buder* und *A. Schmidt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **415**, 263 (1975)] erwiesen sich bei Überprüfung [*A. Schmidt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 189 (1976)] als irrtümlich.

²¹⁾ *H. R. Allcock*, *R. L. Kugel* und *G. Y. Moore*, *Inorg. Chem.* **14**, 2831 (1975).

²²⁾ *W. S. Sheldrick* und *D. Schomburg*, Privatmitteilung.

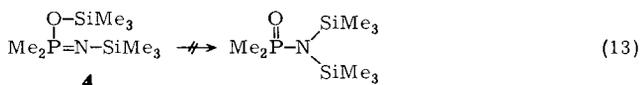
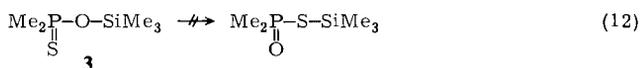
Petrov und Mitarbb.²³⁾ berichteten über die Bildung von Hydroxyphosphoranen als Hydrolyseprodukte von Spirophosphoranen. Die Wiederholung²⁴⁾ der von diesen Autoren beschriebenen Umsetzungen ergab jedoch keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Hydroxyphosphoranen, weder als stabile Endprodukte noch als instabile Zwischenprodukte.

Die Rolle von Hydroxyphosphoranen als Zwischenprodukte der Isomerisierung von Phosphinsäureestern des 3-Methylcatechols wurde kürzlich von Kemp und Trippett²⁵⁾ diskutiert [Gl. (11)].



IR- und NMR-Spektren der Verbindungen 1 – 14

Die Tabelle enthält die ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1 – 14. Die Lage des ³¹P-NMR-Signals von 1 bei $\delta_{\text{P}} = -102.5$ sowie das Fehlen einer Bande im IR-Spektrum im Erwartungsbereich von P=O-Valenzschwingungen ($1100\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$)²⁶⁾ weisen ihm die angegebene Konstitution eines Phosphinigsäureesters zu. Tetramethyldiphosphanmonoxid (2) zeigt ein {¹H}³¹P-NMR-Spektrum vom [AB]-Typ¹¹⁾ mit den in der Tabelle aufgeführten Werten von δ_{A} , δ_{B} und ¹J_{AB}. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 3 und 4 zeigen über einen Temperaturbereich von 25–100°C keine Anzeichen für eine Silylgruppenwanderung nach Gl. (12) bzw. (13).



Im IR-Spektrum weist 4 bei 1336 cm^{-1} eine intensive Bande auf, die wir der P=N-Valenzschwingung zuordnen. Dieser Wert liegt innerhalb des für P=N-Valenzschwingungen in Phosphiniminen gefundenen Wellenzahlenbereiches²⁷⁾.

Allan, Janzen und Willis²⁸⁾ geben für das von Perfluorpinacol abgeleitete 1,3,2-Dioxaphospholan-Ringsystem, das auch in den Verbindungen 7 – 13 enthalten ist, fünf charak-

²³⁾ N. A. Razumova und A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **33**, 3858 (1963) [Chem. Abstr. **60**, 10711h (1964)]; N. A. Razumova, Zh. L. Evtikhov, A. Kh. Voznesenskaya und A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 176 (1969) [Chem. Abstr. **70**, 106608q (1969)]; Zh. L. Evtikhov, N. A. Razumova und A. A. Petrov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **181**, 1385 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 20172f (1969)].

²⁴⁾ G. V. Röschenhaler, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁵⁾ G. Kemp und S. Trippett, Tetrahedron Lett. **1976**, 4381.

²⁶⁾ N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 299, Academic Press, New York, London 1964.

²⁷⁾ Lit.²⁶⁾, S. 305.

²⁸⁾ M. Allan, A. F. Janzen und C. J. Willis, Can. J. Chem. **46**, 3671 (1969).

Tab.: NMR-Daten der Verbindungen 1–14

	¹ H-NMR		¹⁹ F-NMR		³¹ P-NMR		Lösungs- mittel	
	$\delta_H^a)$	$^2J_{PH}$ [Hz]	$\delta_F^b)$	J_{PF} [Hz]	$\delta_P^c)$	J_{PF} [Hz]		J_{PP} [Hz]
1	–0.1 (SiMe ₃) –1.16 (PMe ₂)	6			–102.5			d)
2	–1.29 (OPMe ₂) –1.14 (PMe ₂)	11.4; 5.7 ($^3J_{PH}$) 14.7; 3.5 ($^3J_{PH}$)			–44.9 +67.1		200	CH ₂ Cl ₂
3	–0.2 (SiMe ₃) –1.55 (PMe ₂)	13			–77.5			C ₆ H ₆
4	0.0 (SiMe ₃) –0.2 (SiMe ₃) –1.18 (PMe ₂)	13.5			–13.5			d)
5	–0.26 (SiMe ₃) –1.56 (PMe ₂)	3 (N_{PH})			–121.4			d)
6	–0.24 (SiMe ₃) –1.75 (PMe ₂)	5 (N_{PH})			–128.4			C ₆ H ₆
7	–0.1 (SiMe ₃) –1.75 (PMe ₂)	14	+70.0 (CF ₃)		–2.0			d)
8	–1.93	14.5 13.5 ($^3J_{FH}$)	+69.3 (CF ₃) +17.0 (PF)	789	–12.0	789		d)
9	–2.16	14.0	+69.0 (CF ₃)		–11.5			d)
10	–1.60 (PMe ₂) –2.44 (NMe ₂)	12.5 14.5 ($^3J_{PH}$)	+70.2 (CF ₃)		–1.5			
11	–1.85	14.0	+68.5 (CF ₃)		+3.0			d)
12	–1.69 (PMe ₂) –3.29 (OMe)	14.0 11.0 ($^3J_{PH}$)	+70.6 (CF ₃)		–8.5			d)
13	–1.92 (PMe ₂)	14.0 (N_{PH})	+69.2 (CF ₃)		–2.3			CH ₂ Cl ₂
14	–1.73	14.0	+68.5 +70.0		–68.5			CHCl ₃

a) Bezogen auf Tetramethylsilan.

b) Bezogen auf Trichlorfluormethan.

c) Bezogen auf 85proz. Phosphorsäure (extern, in Kapillaren).

d) Reinsubstanz.

teristische IR-Banden im Bereich von 1126–734 cm^{–1} an. Vergleicht man deren Lage mit der der Schwingungen der PMe₂-Gruppe, z.B. im Dimethylphosphinoxid²⁹⁾, so verlieren sie wegen der möglichen Überlappung mit diesen ihren diagnostischen Wert.

Die chemische Verschiebung δ_P von 2.0, sowie die Beobachtung einer Kopplung zwischen den Kernspins des Phosphors und des Siliciumisotops ²⁹Si ($^2J_{PSi} = 16$ Hz) im ²⁹Si-NMR-Spektrum stützen die für 7 angegebene Konstitution und erlauben, das Vorliegen des isomeren Phosphinsäureesters Me₂P(O)–O–C(CF₃)₂–C(CF₃)₂–OSiMe₃ (hier sollte keine ³¹P–²⁹Si-Kopplung auftreten) sicher auszuschließen.

²⁹⁾ H. R. Hays, J. Org. Chem. 33, 3690 (1968).

Der Einfluß der Substituenten X (X = OSiMe₃, F, Cl, NMe₂, N₃, OMe, etc.) in den Verbindungen 7–13 auf δ_p ist gering. Die Werte liegen innerhalb eines recht engen Bereichs [+3 (11) bis -12 (8)]. Entsprechendes gilt für die δ_F -Werte der CF₃-Gruppen.

Bei ca. 25°C wurde im ¹⁹F-NMR-Spektrum von 7–13 nur ein zum Teil etwas verbreitertes Signal beobachtet. Dabei nimmt die Halbwertsbreite von 7 über 9 nach 8 zu. Bei -80°C zeigt 7 im ¹⁹F-NMR-Spektrum noch ein Singulett, während 8 und 9 bereits zwei scharfe, wohl separierte Signale zeigen. Die Koaleszenztemperaturen³⁰⁾ für 8 und 9 liegen bei ca. +25°C (ca. 5proz. Lösungen in Toluol), für 7 dagegen unterhalb von -80°C.

Trippett et al.^{31, 32)} beschrieben das dynamische Verhalten von Spirophosphoranen auf der Basis eines zweistufigen Mechanismus, der eine Kombination hochenergetischer und niederenergetischer Pseudorotationsprozesse darstellt. Mit seiner Hilfe ließ sich die Temperaturabhängigkeit der ¹⁹F-⁶⁾ und ¹³C-NMR-Spektren³³⁾ von 2-X-2,2-difluor-1,3,2λ⁵-dioxaphospholanen erklären.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die hier untersuchten Verbindungen 7, 8 und 9 macht die oben beschriebene Temperaturabhängigkeit der ¹⁹F-NMR-Spektren verständlich: Die im Vergleich zur Me₃SiO-Gruppe größere Elektronegativität von F und Cl bewirkt ein starkes Anwachsen der Aktivierungsenergie für den höher energetischen Prozeß, durch den die elektronegativen Substituenten F oder Cl in die äquatoriale Position der trigonalen Bipyramide gebracht werden. Bei Raumtemperatur und darunter (bis -80°C) läuft bei 8 und 9 der Pseudorotationsprozeß höherer Aktivierungsenergie nicht mehr mit genügender Geschwindigkeit ab. Im Falle von 7 laufen unter diesen Bedingungen noch beide Prozesse rasch ab. Man beobachtet nur ein CF₃-Signal bis -80°C.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 1–14 weisen die der PMe₂-Einheit zugeordneten Signale im Bereich von $\delta = -1.15$ bis -1.92 auf. Im Falle von 8 erhält man durch die zusätzliche Kopplung ³J_{FH} ein Dublett von Dubletts, während 13 ein Triplet höherer Ordnung^{34, 35)} zeigt.

Der Wert der chemischen Verschiebung δ_p (-68.5), sowie das Auftreten zweier Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum ($\delta_F = +68.5$ und $+70.0$) sprechen für eine Formulierung von 14 als Phosphinsäureester. Die freie alkoholische OH-Gruppe an dem durch die elektronegativen CF₃-Gruppen substituierten tertiären C-Atom verleiht 14 den Charakter einer mittelstarken Säure. Der potentiometrisch bestimmte pK_a-Wert beträgt ca. 3.0. Die außergewöhnlich niedrige Lage der breiten, unstrukturierten OH-Valenzschwingungsbande bei 2500–2600 cm⁻¹ im IR-Spektrum weist, in Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse²²⁾, auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Herrn Dr. C. Beermann sowie Herrn Dr. F. Kluge, Hoechst AG, und Herrn Dr. G. R. Coraor, Organic

³⁰⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 245, Thieme, Stuttgart 1973.

³¹⁾ S. Trippett, Pure Appl. Chem. **40**, 595 (1974).

³²⁾ R. K. Oram und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1300; S. Trippett und P. J. Whittle, ebenda **1973**, 2302; S. A. Bone, S. Trippett, M. W. White und P. J. Whittle, Tetrahedron Lett. **1974**, 1795.

³³⁾ J. A. Gibson und G. V. Röschenthaler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1440.

³⁴⁾ G. Hägele und R. K. Harris, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 910 (1972).

³⁵⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

Chemicals Department, E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, Delaware, USA, gilt unser besonderer Dank für die kostenlose Überlassung wertvoller Substanzen. Herrn Dr. G. Wunsch, BASF Aktiengesellschaft, sowie Herrn Dr. H. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, und Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, danken wir für zahlreiche Chemikalienspenden. Herr Dr. E. Niecke, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, führte dankenswerterweise die ^{29}Si -NMR-Messungen durch. Für Aufnahme und Interpretation zahlreicher Massenspektren sei Herrn Dr. M. Schiebel, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig, gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt³⁶⁾. — IR-Spektren: Infrarotspektrophotometer Beckman IR 20 A, Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten bzw. Lösungen in 0,1-mm-NaCl-Küvetten. — NMR-Spektren: Jeol C 60 HL bzw. Varian XL 100 NMR-Spektrometer. — Massenspektren: Geräte CH 4 der Atlas MAT, Bremen, sowie MS 9 und MS 30 der AEI, Manchester.

Dimethylphosphinoxid⁹⁾ wurde durch wiederholte Destillation und Sublimation (30°C/10⁻² Torr) gereinigt. (Dimethylamino)trimethylsilan⁸⁾, Trimethylsilylazid¹⁵⁾ sowie (Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarboxylmolybdän(0)³⁷⁾ wurden nach Literatur-Verfahren dargestellt.

Die Molmassen wurden massenspektroskopisch bestimmt.

Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester (1): 22,8 g (0,29 mol) Dimethylphosphinoxid wurden unter Stickstoff auf 60°C erhitzt und innerhalb von 10 min mit 33,4 g (0,29 mol) (Dimethylamino)-trimethylsilan versetzt. Die dabei sofort einsetzende Entwicklung gasförmigen Dimethylamins war nach ca. 1 h beendet. Die Destillation des Reaktionsproduktes über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck ergab 38,3 g (89%) **1**. Sdp. 105–107°C/760 Torr, Sdp. 48°C/93 Torr.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OPSi}$ (150,2) Ber. C 39,97 H 10,06 Gef. C 40,12 H 9,95 Molmasse 150

Tetramethyldiphosphanmonoxid (2): 66,0 g (0,84 mol) Dimethylphosphinoxid wurden bei ca. 50°C mit 99,8 g (0,84 mol) (Dimethylamino)trimethylsilan versetzt. Nach Beendigung der starken Gasentwicklung (Me_2NH) wurde die Temp. auf 75–80°C erhöht und dabei 16 h belassen. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung bei 20°C/0,1 Torr verblieb ein farbloser kristalliner Rückstand, der mit kaltem Pentan (–40°C) mehrmals gewaschen und dann bei 20°C/0,1 Torr getrocknet wurde. Ausb. 38,1 g (66%), Schmp. 71–73°C.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{OP}_2$ (138,1) Ber. C 34,79 H 8,76 Gef. C 33,56 H 8,76 Molmasse 138

Die Redestillation der flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung (97–100°C/760 Torr) ergab 22,2 g Hexamethyldisiloxan, das anhand seines IR-Spektrums¹⁰⁾ identifiziert wurde.

Dimethylthiophosphinsäure-trimethylsilylester (3): Zu einer Lösung von 0,49 g (0,015 mol) Schwefel in 50 ml Benzol wurden 2,25 g (0,015 mol) **1** unter kräftigem Rühren getropft und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. **3** fiel nach Abziehen des Benzols bei 20°C/10 Torr als kristallines Pulver an, das bei 40°C/0,1 Torr durch Sublimation gereinigt wurde. Ausb. 1,87 g (68%). Die Identifizierung erfolgte anhand der spektroskopischen Daten durch Vergleich mit entsprechenden Lit.-Werten¹⁴⁾.

Dimethyl(trimethylsilylimido)phosphinsäure-trimethylsilylester (4): 3,0 g (0,02 mol) **1** wurden beginnend bei 50°C tropfenweise unter langsamer Steigerung der Temp. auf ca. 75°C mit 2,3 g

³⁶⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, S. 110, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig 1966.

³⁷⁾ R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1266 (1959).

(0.02 mol) Trimethylsilylazid versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 h bei 100°C gerührt und das Reaktionsprodukt anschließend bei 3 Torr über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. 50°C/3 Torr, Ausb. 3.3 g (70%).

$C_8H_{24}NOPSi_2$ (237.4) Ber. C 40.47 H 10.18 P 13.04 Gef. C 40.40 H 10.00 P 12.91

Dicarbonylbis(dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester)nickel(0) (5): Zu einer Lösung von 1.7 g (0.01 mol) Tetracarbonylnickel in 30 ml n-Hexan wurden 3.0 g (0.02 mol) **I** gegeben. Nach Beendigung der sofort einsetzenden Gasentwicklung (CO) wurde noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. **5** fiel nach Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C/0.1 Torr als gelbes Öl an, das zur weiteren Reinigung bei 55–60°C/10⁻³ Torr destilliert wurde. Ausb. 1.4 g (34%).

IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2008 (st), 1998 (m), 1952 cm⁻¹ (sst).

$C_{12}H_{30}NiO_4P_2Si_2$ (415.2) Ber. C 34.7 H 7.24 Gef. C 34.66 H 7.21

Tetracarbonylbis(dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester)molybdän(0) (6): 4.36 g (0.015 mol) (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylmolybdän(0)³⁷⁾ wurden bei 0°C in 25 ml n-Hexan mit 4.8 g (0.032 mol) **I** unter kräftigem Rühren umgesetzt. Ein in geringer Menge entstandener Niederschlag ließ sich durch Filtration über eine Umkehrfritte abtrennen. n-Hexan wurde bei 20°C/0.1 Torr abgezogen und das verbliebene gelbe Öl bei ca. 90°C/10⁻³ Torr destilliert. Ausb. 5.4 g (73%, bezogen auf eingesetztes C₇H₈Mo(CO)₄). IR- und NMR-Spektren zeigten das Vorliegen eines *cis-trans*-Isomerenmischens an (*cis* : *trans* = 9 : 1).

IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO})$: *cis*: 4 Banden, 2 A₁, B₁, B₂, entsprechend Lokalsymmetrie C_{2v}³⁸⁾, 2014, 1933, 1912 cm⁻¹. *trans*: 1 Bande, entsprechend Lokalsymmetrie D_{4h} (E_u)³⁸⁾, 1952 cm⁻¹.

$C_{14}H_{30}MoO_6P_2Si_2$ (508.5) Ber. C 33.07 H 5.94 P 12.18 Gef. C 33.23 H 5.95 P 12.20

2,2-Dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-trimethylsilyloxy-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (7): In einem Bombenrohr aus Glas wurden 16.7 g (0.11 mol) **I** vorgelegt und 40.1 g (0.24 mol) Hexafluoracetone unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufkondensiert. Nach Abschmelzen des Bombenrohrs wurde das Gemisch auf ca. -70°C angewärmt, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde noch 12 h bei Raumtemp. belassen; dann wurde überschüssiges Hexafluoracetone bei -78°C i. Vak. abkondensiert. Es wurden 48.5 g (90%) **7** als farblose Flüssigkeit erhalten, die sich i. Vak. unzersetzt destillieren ließ. Sdp. 35°C/0.2 Torr.

$C_{11}H_{15}F_{12}O_3PSi$ (482.3) Ber. C 27.40 H 3.13 F 47.2

Gef. C 27.44 H 3.11 F 46.5, 46.9 Molmasse 482

2-Fluor-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (8): 1.3 g (0.01 mol) Phosphorpentafluorid wurden bei -196°C auf 4.8 g (0.01 mol) **7** in einem dickwandigen Glasrohr kondensiert. Nach Abschmelzen des Glasrohrs wurde auf 20°C erwärmt und 12 h bei dieser Temp. belassen. Nach Öffnen des Glasrohrs i. Vak. wurden bei -30°C Fluortrimethylsilan und Phosphoroxyfluorid abkondensiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die verbliebene Flüssigkeit wurde i. Vak. destilliert. Sdp. 40°C/0.5 Torr, Ausb. 2.6 g (64%).

$C_8H_6F_{13}O_2P$ (412.1) Ber. C 23.32 H 1.47 F 59.9 P 7.51

Gef. C 23.45 H 1.47 F 60.1 P 7.47 Molmasse 412

2-Chlor-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (9): Ein Gemisch von 46.4 g (0.096 mol) **7** und 13.8 g (0.12 mol) SOCl₂ wurde unter kräftigem Rühren auf 72°C erhitzt. Nach Beendigung der SO₂-Entwicklung wurde überschüssiges SOCl₂ bei 20°C/100 Torr abgezogen und die verbliebene Flüssigkeit i. Vak. destilliert. **9** fiel als farblose Flüssigkeit an, Sdp. 45–46°C/10 Torr 35.2 g (85%).

$C_8H_6ClF_{12}O_2P$ (428.5) Ber. C 22.42 H 1.41 Cl 8.27 F 53.2 P 7.22

Gef. C 22.58 H 1.49 Cl 8.12 F 52.5 P 7.37

³⁸⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 130ff., Edward Arnold Ltd., London 1967.

2-Dimethylamino-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**10**): Unter Rühren wurden 9.7 g (0.023 mol) **9** mit 5.29 g (0.045 mol) Me₂NSiMe₃ versetzt (exotherme Reaktion!). Nach 10 min wurden überschüssiges Me₂NSiMe₃ sowie bei der Reaktion gebildetes Me₃SiCl bei 10 Torr abgezogen und durch sein ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. Der Rückstand wurde bei 20°C/10⁻³ Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger kondensiert. Nach dem Auftauen erhielt man **10** als farblose Flüssigkeit. Ausb. 9.7 g (97%, bezogen auf **9**). **10** ist bei Raumtemp. nicht stabil, läßt sich jedoch bei -78°C unter N₂-Schutz unbegrenzt lagern.

C₁₀H₁₂F₁₂N₂O₂P (437.2) Ber. C 27.47 H 2.76 F 52.14 N 3.20 P 7.08

Gef. C 27.59 H 2.85 F 51.6 N 3.32 P 6.87 Molmasse 437

2-Azido-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**11**): 2.3 g (0.02 mol) Trimethylsilylazid sowie 4.3 g (0.01 mol) **9** wurden bei ca. 20°C zusammengegeben und etwa 1 h gerührt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung unter den bei der Synthese von **10** angegebenen Bedingungen erhielt man 3.1 g (72%) **11** als leicht gelb gefärbte Flüssigkeit.

C₈H₈F₁₂N₃O₂P (435.1) Ber. C 22.08 H 1.39 F 52.39 N 9.65 P 7.11

Gef. C 22.36 H 1.49 F 51.6 N 9.80 P 7.33 Molmasse 435

2-Methoxy-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**12**): Eine Lösung von 3.5 g (0.008 mol) **9** in 10 ml n-Hexan wurde bei Raumtemp. mit einem Gemisch von 0.32 g (0.01 mol) Methanol, 0.82 g (0.008 mol) Triethylamin und 10 ml n-Hexan versetzt. Nach 1 h Rühren wurde vom abgeschiedenen Triethylammonium-chlorid abgetrennt, das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen und die verbliebene Flüssigkeit bei 0.7 Torr (in einer Mikrodestillationsapparatur) gereinigt. Ausb. an **12** 1.8 g (47%), Sdp. 35°C/0.7 Torr.

C₉H₉F₁₂O₃P (424.1) Ber. C 25.48 H 2.13 F 53.75 P 7.30

Gef. C 25.60 H 2.13 F 53.60 P 7.22 Molmasse 423 (M⁺ - H)

2,2'-Oxybis[2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan] (**13**): In 25 ml Benzol wurden 3.32 g (0.007 mol) **7** gelöst und unter Rühren innerhalb von 5 min mit 2.97 g (0.007 mol) **9** versetzt. Nach 48 h fiel **13** beim Abziehen der flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung als farbloses kristallines Pulver an. Schmp. 78–81°C (aus Dichlormethan). Ausb. 3.9 g (71%).

C₁₆H₁₂F₂₄O₅P₂ (802.2) Ber. C 23.96 H 1.51 F 56.84 P 7.72

Gef. C 24.09 H 1.56 F 57.2 P 7.78 Molmasse 802

Versuche zur Darstellung von 2,2-Dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2-ol (**7a**)

a) Hydrolyse von **7**: Zur Lösung von 9.5 g (0.02 mol) **7** in 40 ml Benzol wurden 0.18 g (0.01 mol) Wasser gegeben und die Suspension 12 h kräftig gerührt. Während dieser Zeit fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 4.6 g (57%, bezogen auf **7**). Aus dem Filtrat schied sich nach einigen Wochen weiterer Niederschlag ab (1.8 g; 18%). Nach Umkristallisation aus CHCl₃ erhielt man ein Produkt der Zusammensetzung C₈H₇F₁₂O₃P, dem aufgrund spektroskopischer Befunde sowie der Röntgenstrukturanalyse die Konstitution des Dimethylphosphinsäure-3,3,3-trifluor-2-hydroxy-1,1,2-tris(trifluormethyl)propylesters (**14**) zuzuschreiben ist. Schmp. 125–127°C.

C₈H₇F₁₂O₃P (410.1) Ber. C 23.43 H 1.72 F 55.59 P 7.55

Gef. C 23.30 H 1.79 F 55.70 P 7.56 Molmasse 410

b) Umsetzung von **7** mit Chlorwasserstoff: In die Lösung von 4.8 g (0.01 mol) **7** in 25 ml Benzol wurde 1 h lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der dabei anfallende Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und bei 20°C/10⁻¹ Torr getrocknet. Ausb. 1.9 g (46%). Die IR-, ³¹P- sowie ¹⁹F-NMR-Spektren waren mit denen des nach a) erhaltenen Produkts identisch.