

Reaktionen eines *N*-silylierten Iminophosphins (Phospha(III)-azens) mit perfluorierten Ketonen

Gerd-Volker Rösenthaller, Karl Sauerbrey und Reinhard Schmutzler*

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

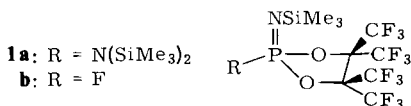
Eingegangen am 8. Dezember 1977

Das erste isolierbare Dreiringsystem **2**, das Hexafluoracetone mit einem Hauptgruppenelement bildet, konnte durch 1,2-Cycloaddition an das Iminophosphin **4** dargestellt werden. Perfluorbiacetyl ergibt das 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphosphol **8**. Das analoge 4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan **1a** wurde durch Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid mit dem Phospholan **3** synthetisiert. Das Dimere von **4**, Verbindung **5**, addiert nur ein Molekül Perfluorbiacetyl unter Bildung des λ^3, λ^5 -Diazadiphosphetidins **9**.

Reactions of an *N*-Silylated Iminophosphine (Phospha(III)azene) with Perfluorinated Ketones

Cycloaddition of hexafluoroacetone to the iminophosphine **4** furnishes the novel three-membered ring compound **2**, the first isolable product of this type involving a main group element. **4** reacts with perfluorobiacetyl to form the 4,5-bis(trifluoromethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphosphole **8**. The analogous 4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholane **1a** is obtained in the reaction of lithium bis(trimethylsilyl)amide with the phospholane **3**. The product resulting from dimerisation of **4**, compound **5**, is found to oxidatively add only one molecule of perfluorobiacetyl with formation of the λ^3, λ^5 -diazadiphosphetidine **9**.

Bei der Thermolyse des 4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholans **3**, die zur Bildung eines λ^5, λ^5 -Diazadiphosphetidins führt^{1,2)}, haben wir ein Phosphazen **1b** als Zwischenstufe postuliert²⁾.



Würde Fluor durch die sterisch anspruchsvolle Bis(trimethylsilyl)aminogruppe substituiert werden, wäre die Möglichkeit gegeben, wie im Falle des Phospha(III)azens **4**³⁾ auch das Monomere **1a** zu isolieren. Als Darstellungswege bieten sich an entweder die Reaktion von **4** mit Hexafluoracetone, die unter Umständen in Analogie zum Reaktionsverhalten von Aminophosphinen^{1,4,5,6)} verlaufen würde, oder die Umsetzung

¹⁾ J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 694.

²⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **110**, 1887 (1977).

³⁾ E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **85**, 586 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 585 (1973).

⁴⁾ F. Ramirez, C. P. Smith und S. Meyerson, Tetrahedron Lett. **1966**, 3651.

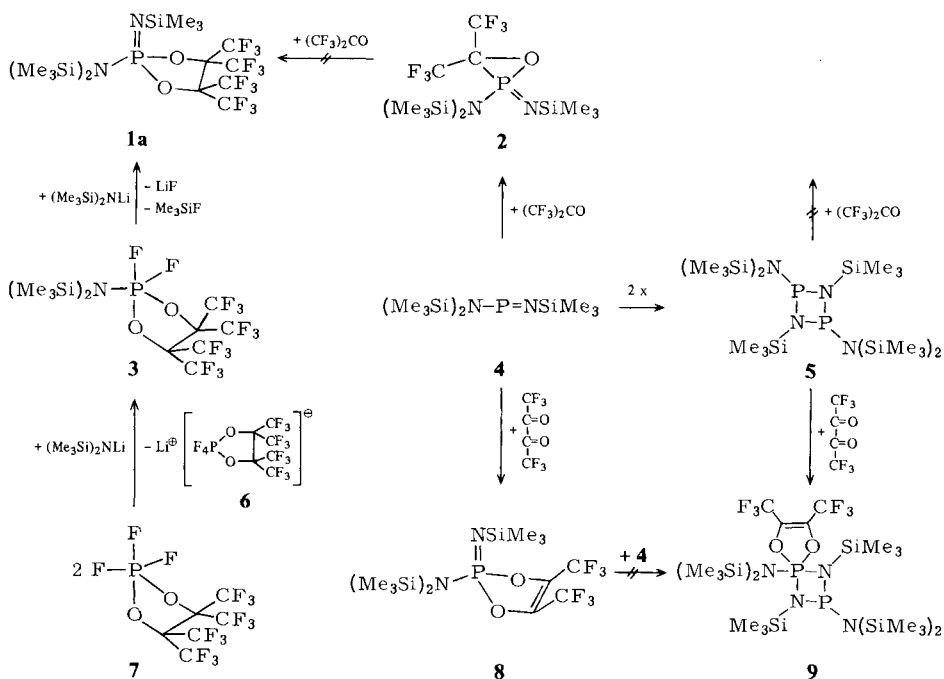
⁵⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 918.

⁶⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler und R. Starke, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 450.

des Fluorphosphorans **3**⁵⁾ mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid⁷⁾. Außerdem war die Frage zu klären, welche Eigenschaftsänderungen bei einem Phosphazenen auftreten, wenn die $-\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}-$ Gruppierung formal durch den Rest $-\text{OC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{O}-$ ersetzt wird⁸⁾.

Experimentelle Ergebnisse

Überraschenderweise erfolgt bei der Umsetzung von **4** mit Hexafluoracetone eine 1:1-Addition. Auf Grund der spektroskopischen Daten (siehe Spektren) handelt es sich eindeutig um ein 1,2-Cycloadditionsprodukt, das 3,3-Bis(trimethylsilyl)-1,2λ⁵-oxaphosphiran **2**, eine bis 100°C stabile, feuchtigkeitsempfindliche, farblose Flüssigkeit, die sich bei Zutritt von Licht allmählich gelb färbt. Die Bildung von Dreiringen, die Hexafluoracetone enthalten, konnte bisher nur bei Übergangsmetallen beobachtet werden^{9, 10)}, während die Bildung von Phosphirane im Falle der Reaktion von **4** mit Diazomethan¹¹⁾ schon beschrieben wurde. Eine weitere Anlagerung von Hexafluoracetone an **2** zu **1a** war nicht zu erreichen.



⁷⁾ P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson und A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **16**, 1460 (1977).

⁸⁾ M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111**, 890 (1978).

⁹⁾ J. Browning, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 454.

¹⁰⁾ A. J. Mukhedhar, V. A. Mukhedhar, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3166, und dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **87**, 355 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 363 (1976).

Der zweite, für Verbindung **1a** in Betracht zu ziehende Syntheseweg führte zum Ziel. Ausgehend von **3** konnte das Phosphazen **1a** durch Reaktion mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid unter Abspaltung von Lithiumfluorid und Fluortrimethylsilan (siehe Schema) dargestellt werden. Das Fluorphosphoran **3** ist durch Umsetzung des Lithiumamids mit Verbindung **7** zugänglich. Bei dieser Reaktion lagert sich das entstandene Lithiumfluorid an überschüssiges **7** unter Bildung des Salzes **6** an, das auf diesem Wege erstmals rein⁵⁾ dargestellt werden konnte. Das *N*-silylierte Phospha(V)azen **1a** ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht dimerisiert^{12,13)} und kein Phospha(III)azen **4** anlagert. Wie bei **2**, so sind wohl auch hier sterische Faktoren dafür verantwortlich, daß eine Dimerisierung unterbleibt.

Hexafluorbiacetyl ergibt mit **4** im Sinne einer 1,4-Cycloaddition das zu **1a** analoge Phosphazen **8**, ein 1,3,2λ⁵-Dioxaphosphol. Verbindung **8** dimerisiert nicht und reagiert nicht mit dem Phospha(III)azen **4** zu einem möglichen λ³,λ⁵-Diazadiphosphetidin **9**, welches jedoch durch Addition eines Moleküls Hexafluorbiacetyl an **5**¹⁴⁾ zu erhalten ist.

Das kristalline **9** zerfällt, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zwischen 0 und 120°C zeigen, nicht in **4** und **8**. Diese Befunde lassen darauf schließen, daß eine (2 + 2)-Cycloaddition von **4** an **8** offensichtlich kinetisch gehemmt ist. Aus sterischen Gründen scheint auch hier die Anlagerung eines zweiten Moleküls Perfluorbiacetyl nicht mehr möglich.

Spektroskopische Untersuchungen

Die 70 eV-Massenspektren zeigen in allen Fällen Molekül-Ionen M⁺. Charakteristisch häufig sind die Fragmente M⁺ - Me und Ionen wie M⁺ - (CF₃)₂CO, M⁺ - Me - (CF₃)₂CO, M⁺ - 2 Me₃Si - 2 Me - F (100%) bei **2**; M⁺ - F, M⁺ - CF₃ bei **8** und M⁺ - F, M⁺ - Me₃Si - CF₃, M⁺ - (CF₃CO)₂ - Me₃Si bei **9**. Gemeinsam sind den Verbindungen **1a**, **8** und **9** das Basis-Ion Me₃Si⁺ und das Bruchstück M⁺ - Me₃SiN.

Die typische breite P=N-Valenzschwingung findet man in den IR-Spektren von **2**, **1a** und **8** im Bereich von 1420 - 1450 cm⁻¹, wegen der elektronegativen Substituenten zu höheren Wellenzahlen verschoben¹¹⁾. Die CF-Valenzschwingungen sind zwischen 1200 und 1280 cm⁻¹ zu finden.

Die NMR-Daten der Phosphazene **2**, **1a**, **8** und des Diazadiphosphetidins **9** (Tab. 1 und 2) geben eindeutige Hinweise auf die Konstitution. Im Falle des Dreiringsystems wurden die NMR-Spektren der Kerne ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si und ³¹P untersucht (Tab. 1).

Im Protonenspektrum von **2** sind zwei unterschiedliche Signalgruppen für Trimethylsilylimino- und Bis(trimethylsilyl)amino-Protonen zu finden¹¹⁾. Das chirale Zentrum am Phosphor (vier verschiedene Substituenten) bewirkt Inäquivalenz der Me₃Si-Gruppen am (SiMe₃)₂N-Rest, wie sie auch die ¹³C- und ²⁹Si-Spektren zeigen (Tab. 1). Eine gehinderte Rotation bei Raumtemperatur ist kaum anzunehmen^{15,16)}. Die δ_s-Werte der =NSi und -NSi₂-Gruppierungen liegen in dem Bereich, der für ähnliche Verbindungen

¹²⁾ W. Zeiß, *Angew. Chem.* **88**, 582 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 555 (1976).

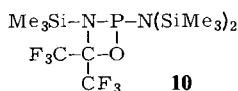
¹³⁾ R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 517.

¹⁴⁾ E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 305 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 309 (1976).

¹⁵⁾ R. H. Neilson, R. C. Y. Lee und A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5302 (1975); *Inorg. Chem.* **16**, 1455 (1977).

¹⁶⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **108**, 2478 (1975).

gefunden wird^{3, 11}). Die große Kopplungskonstante $J_{CP} = 97.9$ Hz beweist, daß Kohlenstoff direkt an Phosphor gebunden ist¹⁷). Das Vorhandensein eines intakten =NSiMe₃-Restes (IR, ²⁹Si-NMR) und der hohe Phosphorverschiebungswert $\delta = -58.9$, wie er auch bei anderen Phosphirane beobachtet wird, sprechen für ein Dreiringsystem und schließen eine alternative Vierring-Struktur **10** aus.



Tab. 1. ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Daten^{a)} von **2** (δ in ppm, J in Hz)

	$\delta_{\text{H}}^{\text{c)}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b)}$	$\delta_{\text{F}}^{\text{c)}$	$\delta_{\text{Si}}^{\text{b)}$
Me ₃ SiN =	-0.11	2.60 (³ $J_{CP} = 3.6$)		-7.3 ^{d)} (² $J_{\text{SiP}} = 21.0$)
(Me ₃ Si) ₂ N	-0.29	2.30 (³ $J_{CP} = 2.6$)		13.58
	-0.31	1.56 (³ $J_{CP} = 3.2$)		13.25 (² $J_{\text{SiP}} = 2.7$)
(CF ₃) ₂ C		70.87 (¹ $J_{CP} = 97.9$; ² $J_{CF} = 36.9$)		
CF ₃		121.55 (¹ $J_{CF} = 279.1$; ³ $J_{CF} = 4.4$)	66.0 (⁴ $J_{FF} = 8.9$; ³ $J_{PF} = 3.7$)	
		122.38 (¹ $J_{CF} = 278.4$; ² $J_{CP} = 1.9$; ³ $J_{CF} = 7.7$)	68.0 (⁴ $J_{FF} = 8.9$)	

a) $\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$ = -58.9.

b) Chemische Verschiebung zu hohem Feld negativ angegeben.

c) Chemische Verschiebung zu hohem Feld positiv angegeben.

d) Wegen der Überlappung zweier Nonetts ist der Signalschwerpunkt nicht genau bestimmbar, auch $\delta_{\text{Si}} = -7.5$ (² $J_{\text{SiP}} = 28.0$) möglich.

Die Anwesenheit zweier unterschiedlicher (*exo*-ständiger) Substituenten (=NSiMe₃ und -N(SiMe₃)₂) am tetrakoordinierten Phosphor hat zur Folge, daß die beiden CF₃-Gruppen ebenfalls nicht-äquivalent sind. Im ¹³C-Spektrum werden zwei Werte für δ_{CF_3} gefunden sowie entsprechend verschiedene Werte ¹ J_{CF} und ³ J_{CF} . Natürlich sind auch im ¹⁹F-Spektrum die CF₃-Gruppen ungleich ($\delta_{\text{F}} = 66.0$; 68.0). Die Fluorkerne koppeln über vier Bindungen miteinander (⁴ $J_{FF} = 8.9$ Hz). Nur bei einer CF₃-Gruppe findet man eine Wechselwirkung mit dem Phosphorkern (² $J_{CP} = 1.9$ und ³ $J_{PF} = 3.7$ Hz).

Das Phospholan **1a** zeigt zwei nicht-äquivalente Sätze von CF₃-Gruppen, die auch bei Verbindungen ähnlichen Typs zu finden sind^{1, 2, 5, 6}). Das λ^3, λ^5 -Diazadiphosphetidid **9** ist durch zwei Phosphoratome verschiedener Koordinationszahl charakterisiert ($\delta_{\text{P}} = +86.7$ (P^{III}) und -28.5 (P^V)). Das ¹⁹F-Spektrum zeigt zwei Signale (Quartetts, ⁵ $J_{FF} = 12.7$ Hz) für zwei unterschiedliche CF₃-Gruppen. Gibt man eine trigonal-bipyramidale Geometrie am pentakoordinierten Phosphor vor, so ist offensichtlich im Temperaturbereich von 20–120°C der Substituentenumordnungsprozeß auf Grund der extremen sterischen Situation¹⁴) vollständig „eingefroren“.

¹⁷⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler und V. Wray, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1492.

Tab. 2. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **1a**, **8** und **9** (δ in ppm, J in Hz)

	$\text{Me}_3\text{SiN} =$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$ (Me_3Si) $_2\text{N}$	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$
1a	-0.12	-0.34	68.4 ^{c)} 68.9 ^{c)}	-8.6
8	+0.08	-0.24	67.5	+5.3
9	d)	d)	58.5 ^{e)} 63.6 ^{e)}	+86.7 ^{f)} -28.5 ^{f)}

^{a)} Chemische Verschiebung zu hohem Feld positiv angegeben.

^{b)} Chemische Verschiebung zu hohem Feld negativ angegeben.

^{c)} $^{4,5}J_{\text{FC}\dots\text{CF}} = 7,8$.

^{d)} Signale im Bereich $-0,56$ bis $-0,15$ ppm.

^{e)} $^5J_{\text{FC}\dots\text{CF}} = 12,7$, keine Veränderung im Temperaturbereich $20 - 120^\circ\text{C}$.

^{f)} $^2J_{\text{PP}} = 36,5$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser Arbeit durch Personalmittel (K.S.), Sachmittel und Bereitstellung eines JEOL-NMR-Gerätes gedankt. Unser Dank gilt ebenso Dr. E. Niecke, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Überlassung der Verbindungen **1** und **8** sowie für die Messung von ^{29}Si -NMR-Spektren; Dr. G. R. Coraor, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USA, für Hexafluoracetone; Dr. F. Kluge, Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst, für Perfluorbiacetyl; Dr. H. M. Schiebel und H. Steinert sowie Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m. b. H., Braunschweig-Stöckheim, für die Aufnahme von Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — **Spektren:** IR: Spektrometer IR-20 A der Firma Beckman Instruments. Gase wurden in einer 10-cm-Zelle mit NaCl-Fenstern, Flüssigkeiten als kapillare Filme zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als Nujolverreibungen oder KBr-Preßlinge vermessen. — MS: Spektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester, England. — NMR: Spektrometer JNM C-60HL der Firma JEOL (^1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR-Spektren); XL 100-12 der Varian Associates (^{13}C -NMR-Spektren); HX-8 der Firma Bruker (^{29}Si -NMR-Spektren). ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden bei 60,0, 56,4 bzw. 24,3 MHz, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren bei 25,16 bzw. 17,87 MHz vermessen. Als Referenzsubstanzen dienten für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si TMS (intern), für ^{19}F CCl_3F (intern) und für ^{31}P 85proz. H_3PO_4 (extern).

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. Reaktionen wurden, sofern nicht anders beschrieben, in dickwandigen Glasrohren durchgeführt, in die die Reaktanden bei -196°C zusammenkondensiert wurden. Die Glasrohre wurden verschlossen und auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurden die Glasrohre bei -196°C geöffnet. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden flüchtige Reaktionsprodukte i. Hochvak. in Kondensationsgefäßen ausgefroren, die auf -196°C gekühlt waren; weniger flüchtige Produkte wurden i. Ölpumpenvak. destilliert oder aus Pentan umkristallisiert.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3,3-bis(trifluormethyl)-2-(trimethylsilylimino)-1,2,4,5-oxaphosphiran (2): 13,9 g (50 mmol) **4** und 8,3 g (50 mmol) Hexafluoracetone wurden 2 Tage bei Raumtemp. belassen. Die Destillation ergab 18,7 g (84%) reines **2** als klare Flüssigkeit; Sdp. $72^\circ\text{C}/0,2$ Torr. 3,0 g eines offensichtlich polymeren, nicht identifizierten Feststoffes verblieben als Rückstand.

Wurden unter gleichen Bedingungen zu 13.9 g (50 mmol) **4** 16.6 g (100 mmol) Hexafluoracetone kondensiert, so erhielt man 18.7 g (84%) **2** neben 8.3 g (50 mmol) nicht umgesetztem Hexafluoracetone.

MS: $m/e = 444 M^+$ (6%); $429(M - Me)^+$ (7%); $278(M - C_3F_6O)^+$ (5%); $263(M - Me - C_3F_6O)^+$ (52%); $249(M - 2 SiMe_3 - 2 Me - F)^+$ (100%) und weitere Bruchstücke. — IR: 2960 m (CH); 2900 schw (CH); 1430 st br (P=N); 1301 st; 1260 sst (CF); 1245 st (CF); 1192 sst; 1145 schw; 1110 schw; 1088 m; 1002 st; 951 m; 918 m; 910 m; 845 sst; 765 schw.; 752 schw; 731 st; 700 schw; $685 cm^{-1}$ schw.

$C_{12}H_{27}F_6N_2OPSi_3$ (444.6) Ber. C 32.42 H 6.12 F 25.60 P 6.97

Gef. C 32.66 H 6.13 F 25.50 P 7.07

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**1a**): 1.7 g (10 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid¹⁸⁾ in 5 ml Toluol wurden mit 5.6 g (10 mmol) **3** 4 h unter Rückfluß erhitzt. 0.70 g (76%) Fluortrimethylsilan wurden im Stickstoffstrom in einer Kühlfalle (−78 °C) ausgefroren und ¹H-, ¹⁹F-NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Reaktionsgemisch i. Vak. destilliert. 5.3 g (87%) reines **1a**, Sdp. 74.5 °C/0.15 Torr, Schmp. 32–34 °C.

MS: (m/e) = 610 M^+ (4%); 595 $(M - Me)^+$ (32%); 545 $(M - Me - CF_2)^+$ (3%); 523 $(M - NSiMe_3)^+$ (13%); 73 $SiMe_3^+$ (100%); 69 CF_3^+ (20%) und weitere Bruchstücke. — IR: 2960 m (CH); 2910 schw (CH); 1450 st br (P=N); 1280 m; 1250 sst (CF); 1220 sst (CF); 1161 schw; 1110 st; 1065 schw; 1000 st; 960 m; 887 m; 855 st; 840 m; 815 schw; 772 schw; 740 schw; 715 m; $685 cm^{-1}$ m.

$C_{15}H_{27}F_{12}N_2O_2PSi_3$ (610.6) Ber. C 29.51 H 4.46 F 37.35 Gef. C 29.32 H 4.26 F 37.80

Versuch der Umsetzung von **4** mit **1a**: Zu 0.34 g (1.2 mmol) **4** in 1 ml Pentan wurden 0.75 g (1.2 mmol) **1a** in 1 ml Pentan gegeben und unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt. Nach 8 Tagen konnte keine Reaktion festgestellt werden. Anschließend wurde 6 h auf 70 °C erhitzt. Es bildeten sich nicht identifizierbare polymere Produkte.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**3**): 0.5 g (3 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid¹⁸⁾ in 3 ml n-Hexan und 2.1 g (5 mmol) **7** wurden 10 h auf 60 °C erhitzt. Dann wurde 0.1 g (0.2 mmol) überschüssiges **7** abkondensiert. 1.2 g (71%) **3** konnten abdestilliert werden. Sdp. 48 °C/0.01 Torr; Schmp. 30–31 °C. Das verbleibende Produkt (0.8 g) bestand aus **6**.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,5-bis(trifluormethyl)-2-(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵-dioxaphosphol (**8**): 1.4 g (5 mmol) **4** und 1.0 g (5 mmol) Perfluorbiacetyl¹⁹⁾ wurden von −78 °C innerhalb 24 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach dem Abpumpen einer geringen Menge leichtflüchtiger Produkte i. Hochvak. bei Raumtemp. verblieb **8** in farblosen Kristallen vom Schmp. 36–38 °C. Ausb. 2.1 g (88%).

MS: $m/e = 472 M^+$ (2%); 457 $(M - Me)^+$ (33%); 453 $(M - F)^+$ (3%); 403 $(M - CF_3)^+$ (20%); 385 $(M - NSiMe_3)^+$ (19%); 73 $SiMe_3^+$ (100%) und weitere Bruchstücke. — IR: 2960 m (CH); 2908 schw (CH); 1385 m br (P=N); 1360 m; 1260 st; 1210 sst (CF); 1168 sst (CF); 1125 m; 1045 m; 992 m; 912 m; 850 st br; 800 schw; 778 schw; 758 schw; 740 schw; 711 schw; $680 cm^{-1}$ schw.

$C_{13}H_{27}F_6N_2O_2PSi_3$ (472.6) Ber. C 33.04 H 5.76 F 24.12 Gef. C 32.04 H 5.34 F 25.50

Versuch der Umsetzung von **4** mit **8**: 0.44 g (1.6 mmol) **4** in 1 ml Pentan und 0.75 g (1.6 mmol) **8** in 1 ml Pentan wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt. Nach 8 Tagen konnte keine Reaktion festgestellt werden. Anschließend wurde 6 h auf 70 °C erhitzt. Es bildeten sich nicht identifizierbare polymere Produkte.

¹⁸⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

¹⁹⁾ L. O. Moore und J. W. Clark, J. Org. Chem. **30**, 2472 (1965).

2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-6,7-bis(trifluormethyl)-1,3-bis(trimethylsilyl)-5,8-dioxa-1,3-diaza-2λ³,4λ⁵-diphosphaspiro[3.4]oct-6-en (**9**). 1.7 g (3 mmol) **5** in 5 ml Pentan und 0.6 g (3 mmol) Perfluorbiacetyl wurden 5 Tage bei Raumtemp. gehalten. 1.6 g (69%) reines **9**, Schmp. 90.5–92 °C, konnten durch Kristallisation aus Pentan erhalten werden.

Wurden zu 1.7 g (3 mmol) **5** 1.2 g (6 mmol) Perfluorbiacetyl kondensiert, so konnten nach beendeter Reaktion 0.6 g (3 mmol) Perfluorbiacetyl wieder zurückgewonnen und 2.3 g **9** erhalten werden.

MS: $m/e = 750 M^+$ (19%); 735 ($M - Me$)⁺ (4%); 731 ($M - F$)⁺ (4%); 678 ($M - Si(CH_3)_2CH_2$)⁺ (57%); 663 ($M - NSiMe_3$)⁺ (26%); 609 ($M - Si(CH_3)_2CH_2 - CF_3$)⁺ (67%); 483 ($M - (CF_3CO)_2 - SiMe_3$)⁺ (41%); 73 $SiMe_3^+$ (100%) und weitere Bruchstücke. – IR: 2950 schw (CH); 1395 schw; 1305 m; 1280 schw; 1250 st (CF); 1220 m (CF); 1208 m; 1165 st; 1160 st; 1072 m; 1030 schw; 1005 schw; 955 st; 930 m; 843 sst; 798 m; 755 schw; 730 schw; 680 cm⁻¹ schw.

C₂₂H₅₄F₆N₄O₂P₂Si₆ (751.2) Ber. C 35.17 H 7.24 F 15.18 Gef. C 34.22 H 6.94 F 15.80

Versuch der Umsetzung von Hexafluoraceton mit dimerem **4** (= **5**): 2.8 g (5 mmol) **5** in 5 ml Pentan und 3.3 g (20 mmol) Hexafluoraceton wurden 8 h auf 80 °C erhitzt. Nach Öffnen des Reaktionsgefäßes konnten die Ausgangsverbindungen getrennt und quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

[426/77]