

Struktur und Reaktionen des Phosphinsäureesters $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$

Dietmar Schomburg^{a)}, Othmar Stelzer^{a,**)}, Norbert Weferling^{a)},
 Reinhard Schmutzler^{a)}* und William S. Sheldrick^{b)}

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^{a)},
 Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig, und
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^{b)},
 Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 27. Juli 1979

Das Produkt der Umsetzung des Me_3SiO -funktionellen 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholans **1** mit Wasser oder Chlorwasserstoff besitzt die Konstitution **2b** eines Phosphinsäureesters; das erwartete isomere Hydroxyphosphoran **2a** wird nicht beobachtet. Die Struktur von **2b** wurde durch Röntgenanalyse bestimmt. **2b** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, und bildet im kristallinen Zustand Dimere, in denen starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der $\text{P}(\text{:O})$ -Gruppe eines Moleküls und der OH-Gruppe eines zweiten Moleküls vorliegen. Durch Umsetzung von **2b** mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin erfolgt Cyclisierung zum Phosphoran **1**. Umsetzung von **2b** mit Thionylchlorid liefert das cyclische Chlorphosphoran **3**, während aus **2b** mit **3** das Anhydrid **4** des hypothetischen Hydroxyphosphorans **2a** gebildet wird.

Structure and Reactions of the Phosphinic Ester $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$

The product obtained from the reaction of the Me_3SiO -functional 1,3,2 λ^5 -dioxaphospholane **1** with water or hydrogen chloride has the structure **2b** of a phosphinate; the expected isomeric hydroxyphosphorane **2a** has not been observed. The structure of **2b** has been determined by X-ray crystal structure analysis. Crystals of **2b** are monoclinic; space group $P2_1/c$. In the crystalline state **2b** forms dimers, as a result of strong hydrogen bonding between the $\text{P}(\text{:O})$ -group of one molecule and the OH-group of a second molecule. Reactions of **2b** with chlorotrimethylsilane in the presence of triethylamine resulted in cyclisation with formation of the phosphorane **1**. With thionyl chloride **2b** gave the cyclic chlorophosphorane **3**, while **2b** and **3** reacted with formation of the cyclic anhydride **4** of the hypothetical hydroxyphosphorane **2a**.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Synthese und Reaktivität Me_3SiO -funktioneller Phosphorane konnten wir zeigen, daß die schonende Hydrolyse des 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholans **1** anstelle des erwarteten Hydroxyphosphorans **2a** den isomeren Phosphinsäureester $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ (**2b**) liefert.

Zum gleichen Ergebnis führte die unter Spaltung der SiO -Bindung verlaufende Umsetzung von **1** mit Chlorwasserstoff¹⁾.

***) Neue Anschrift: Fachbereich 9 – Anorganische Chemie, Universität Gesamthochschule Wuppertal, Gaußstr. 20, 5600 Wuppertal 1.

ursache Acidität des Protons H(3) begünstigt offensichtlich die Stabilität der Wasserstoffbrückenbindung. Die Substituenten der Kohlenstoffatome C(3) und C(4) sind so gestaffelt, daß das Sauerstoffatom der OH-Gruppe dem Phosphinat-Molekülteil besonders nahe steht (O(3)···P 302.9 pm; O(1)···O(3) 305.9 pm).

Tab. 1. Lageparameter der Atome

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
P	0.3574(1)	0.0529(1)	0.6507(1)	F(51)	0.4488(3)	-0.0925(1)	0.9746(2)
O(1)	0.2759(3)	0.0338(2)	0.5101(2)	F(52)	0.3824(3)	-0.2161(1)	0.9027(2)
O(2)	0.3638(3)	-0.0230(1)	0.7492(2)	F(53)	0.5794(3)	-0.1510(2)	0.8659(2)
O(3)	0.0379(3)	-0.0390(2)	0.6358(2)	F(61)	0.2013(3)	-0.1372(1)	0.5153(2)
C(1)	0.5763(5)	0.0746(2)	0.6973(4)	F(62)	0.3209(4)	-0.2353(1)	0.6502(2)
C(2)	0.2596(6)	0.1349(3)	0.7056(4)	F(63)	0.4673(4)	-0.1334(2)	0.6183(2)
C(3)	0.2987(5)	-0.1036(2)	0.7449(3)	F(71)	-0.0258(4)	-0.2061(2)	0.5843(3)
C(4)	0.1048(5)	-0.0969(2)	0.7340(3)	F(72)	0.0718(4)	-0.2414(2)	0.7835(3)
C(5)	0.4290(5)	-0.1425(2)	0.8746(4)	F(73)	-0.1520(4)	-0.1683(2)	0.7065(3)
C(6)	0.3202(6)	-0.1528(2)	0.6288(4)	F(81)	0.1858(4)	0.0077(2)	0.9029(2)
C(7)	0.0010(6)	-0.1805(3)	0.7024(5)	F(82)	0.1244(4)	-0.1139(2)	0.9568(2)
C(8)	0.0884(6)	-0.0582(3)	0.8604(4)	F(83)	-0.0714(4)	-0.0340(2)	0.8332(3)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) gemäß der Form $\exp[-2\pi(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hlc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	38(1)	34(1)	32(1)	3(1)	9(1)	1(1)	F(51)	75(2)	68(2)	28(1)	3(1)	1(1)	8(1)
O(1)	43(2)	50(2)	32(1)	6(1)	9(1)	-2(1)	F(52)	87(2)	48(2)	57(1)	12(1)	13(1)	4(1)
O(2)	44(2)	36(1)	30(1)	2(1)	8(1)	-3(1)	F(53)	51(2)	94(2)	70(2)	23(2)	15(1)	25(1)
O(3)	41(2)	64(2)	52(2)	29(1)	5(1)	-3(1)	F(61)	99(2)	58(2)	33(1)	-5(1)	16(1)	-16(1)
C(1)	54(3)	49(3)	45(2)	-1(2)	12(2)	-12(2)	F(62)	143(3)	37(1)	64(2)	-2(1)	42(2)	4(2)
C(2)	76(3)	43(3)	50(3)	0(2)	21(3)	15(2)	F(63)	82(2)	81(2)	66(2)	-3(1)	46(2)	13(2)
C(3)	43(2)	34(2)	30(2)	4(2)	9(2)	0(2)	F(71)	125(3)	93(2)	73(2)	-3(2)	9(2)	-64(2)
C(4)	38(2)	52(2)	37(2)	16(2)	8(2)	1(2)	F(72)	91(2)	73(2)	99(2)	45(2)	2(2)	-20(2)
C(5)	53(3)	47(3)	42(2)	10(2)	15(2)	10(2)	F(73)	55(2)	129(3)	144(3)	58(2)	26(2)	-22(2)
C(6)	77(3)	38(2)	43(3)	0(2)	23(2)	5(2)	F(81)	101(2)	74(2)	67(2)	-7(1)	48(2)	9(2)
C(7)	62(3)	79(4)	63(3)	34(3)	4(3)	-22(3)	F(82)	97(2)	111(2)	54(2)	29(2)	42(2)	12(2)
C(8)	61(3)	86(4)	60(3)	20(3)	34(3)	17(3)	F(83)	74(2)	153(3)	108(2)	32(2)	54(2)	42(2)

Tab. 3. Wasserstoffatome, Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren

	x/a	y/b	z/c	U
H(11)	0.628(6)	0.030(3)	0.669(4)	0.082(13)
H(12)	0.589(5)	0.126(2)	0.661(4)	0.073(13)
H(13)	0.635(5)	0.080(3)	0.787(4)	0.076(13)
H(21)	0.308(5)	0.140(2)	0.794(3)	0.064(12)
H(22)	0.269(5)	0.183(3)	0.663(4)	0.074(13)
H(23)	0.145(6)	0.121(3)	0.688(4)	0.083(14)
H(3)	0.073(6)	0.043(3)	0.410(4)	0.085(14)

Phosphinsäuren $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ sind normalerweise durch Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Ketten verbunden⁴⁾, soweit sie nicht durch raumerfüllende Substituenten am Phosphor, z. B. *tert*-Butylgruppen⁵⁾, daran gehindert und zur Dimerisierung veranlaßt werden. Die Kettenbildung ist u. a. wegen der dadurch ermöglichten dichteren Kristallpackung bevorzugt, während die Dimerisierung zu größeren Hohlräumen in Kristallgittern (z. B. für $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ $D_{\text{ber.}} 1.077 \text{ g cm}^{-3}$) führt.

In **2b** dagegen ermöglicht die dreigliedrige Kette zwischen dem Phosphor und dem Sauerstoffatom der OH-Gruppe eine relativ dichte Packung auch bei der Dimerisierung. Außerdem ist die OH-Gruppe durch die benachbarten CF_3 -Gruppen und die $(\text{CF}_3)_2\text{COP}(\text{:O})\text{Me}_2$ -Gruppierung stark abgeschirmt und die Annäherung eines weiteren Moleküls unter Kettenbildung dadurch erschwert.

Tab. 4. Bindungslängen (pm)

P - O(1)	148.1(2)	C(6) - F(62)	134.0(5)	C(4) - O(3)	138.0(4)	C(1) - H(11)	95(5)
P - O(2)	161.6(3)	C(6) - F(63)	132.9(6)	C(4) - C(7)	156.9(6)	C(1) - H(12)	93(4)
P - C(1)	176.9(4)	C(7) - F(71)	130.4(6)	C(4) - C(8)	157.6(7)	C(1) - H(13)	94(4)
P - C(2)	177.1(5)	C(7) - F(72)	131.0(5)	C(5) - F(51)	132.3(5)	C(2) - H(21)	91(4)
O(1) - C(3)	139.7(4)	C(7) - F(73)	132.6(7)	C(5) - F(52)	131.4(5)	C(2) - H(22)	93(4)
C(3) - C(4)	160.5(6)	C(8) - F(81)	131.5(6)	C(5) - F(53)	131.8(6)	C(2) - H(23)	94(5)
C(3) - C(5)	158.2(5)	C(8) - F(82)	133.5(6)	C(6) - F(61)	131.4(4)	O(3) - H(3)	89(6)
C(3) - C(6)	156.9(6)	C(8) - F(83)	133.2(6)				

Tab. 5. Bindungswinkel (°)

O(1) - P - O(2)	115.9(1)	F(51) - C(5) - F(52)	107.7(4)
O(1) - P - C(1)	112.7(2)	F(51) - C(5) - F(53)	106.8(3)
O(1) - P - C(2)	114.4(2)	F(52) - C(5) - F(53)	107.8(3)
O(2) - P - C(1)	100.1(2)	C(3) - C(6) - F(61)	113.9(4)
O(2) - P - C(2)	103.5(2)	C(3) - C(6) - F(62)	110.1(4)
C(1) - P - C(2)	109.0(2)	C(3) - C(6) - F(63)	110.1(3)
P - O(2) - C(3)	139.0(2)	F(61) - C(6) - F(62)	108.0(3)
O(2) - C(3) - C(4)	108.7(3)	F(61) - C(6) - F(63)	106.9(4)
O(2) - C(3) - C(5)	101.3(3)	F(62) - C(6) - F(63)	107.5(4)
O(2) - C(3) - C(6)	109.2(3)	C(4) - C(7) - F(71)	111.7(4)
C(4) - C(3) - C(5)	116.9(3)	C(4) - C(7) - F(72)	113.7(3)
C(4) - C(3) - C(6)	113.0(3)	C(4) - C(7) - F(73)	110.0(4)
C(5) - C(3) - C(6)	106.9(3)	F(71) - C(7) - F(72)	108.6(4)
C(3) - C(4) - O(3)	102.8(3)	F(71) - C(7) - F(73)	105.2(4)
C(3) - C(4) - C(7)	115.7(3)	F(72) - C(7) - F(73)	107.3(5)
C(3) - C(4) - C(8)	112.1(3)	C(4) - C(8) - F(81)	112.7(4)
O(3) - C(4) - C(7)	111.2(3)	C(4) - C(8) - F(82)	112.0(4)
O(3) - C(4) - C(8)	106.7(3)	C(4) - C(8) - F(83)	108.9(3)
C(7) - C(4) - C(8)	108.0(4)	F(81) - C(8) - F(82)	108.6(3)
C(3) - C(5) - F(51)	110.6(3)	F(81) - C(8) - F(83)	107.6(4)
C(3) - C(5) - F(52)	113.2(3)	F(82) - C(8) - F(83)	107.0(4)
C(3) - C(5) - F(53)	110.5(4)		

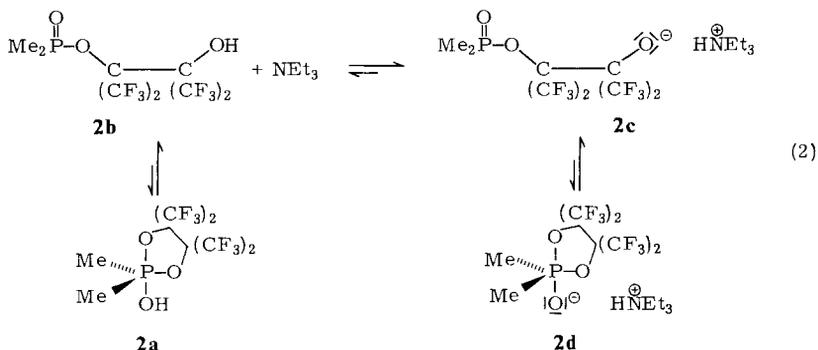
Die Bindungslängen und Winkel am Phosphor liegen in dem für diese Verbindungen erwarteten Bereich. Die Länge der $\text{P}(\text{:O})$ -Doppelbindung ist stark von der Elektronegativität der restlichen drei Liganden am Phosphor abhängig und sollte daher zwischen

den entsprechenden Werten in $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$ (147.9 pm^6) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ (143.2 pm^7) liegen. Der gefundene Wert von 148.1 pm zeigt, daß die Bindung durch die Wasserstoffbrücke an O(1) geschwächt ist, allerdings nicht so stark wie in den Phosphinsäuren $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ ($\text{P}=\text{O}$ 149.5 pm^8) und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ ($\text{P}=\text{O}$ 151.8 pm). Die P–O-Einfachbindung dagegen ist deutlich länger als in den P–OH-Derivaten (161.6 pm im Vergleich zu 155.9 pm in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ und 153.1 pm in $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$)⁹. Die P–C-Bindungslängen sind dem in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ ⁹ gefundenen Wert (178.0 pm) gut vergleichbar. Die Verkürzung der P–O-Einfachbindung in der Dimethylphosphinsäure führt zu deutlich größeren O–P–C-Winkeln (107.0° im Vergleich zu 101.3° bei **2b**). Die Bindungen in der Kohlenstoffkette in **2b** zeigen keine Besonderheiten. Die C–C-Bindungen sind durch die große Raumerfüllung der CF_3 -Gruppen sehr lang (z. B. C(3)–C(4) 160.5 pm), wie bei anderen CF_3 -Derivaten schon beobachtet worden ist^{9,10}.

Reaktionen des Phosphinsäureesters **2b**

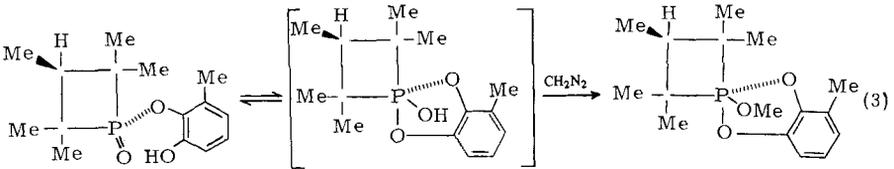
Während die Umsetzungen von **1** nach Gl. (1) unter spontaner Ringöffnung den Phosphinsäureester **2b** liefern, sind auch eine Reihe von Reaktionen an der Me_2SiO -Gruppe von **1** bekannt, die unter Erhaltung der 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan-Struktur verlaufen¹. Es erschien uns daher interessant, durch geeignete Reaktionen an der OH-Gruppe Derivate von **2b** darzustellen und deren Tendenz zur Bildung cyclischer Produkte mit dem 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan-Ringsystem zu untersuchen.

Eine Lösung von **2b** in Ethanol weist im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = -61.5$ auf. Aufgrund der starken zwischenmolekularen Anziehungskräfte ist **2b** in organischen Solventien wie Ether, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan nur wenig löslich ($< 70 \text{ mmol/l}$). Werden die Wasserstoffbrückenbindungen durch Zugabe von Basen wie Triethylamin zerstört, steigt die Löslichkeit von **2b** in den genannten Lösungsmitteln stark an, ohne daß im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine wesentliche Änderung der chemischen Verschiebung des Phosphorkerns gegenüber der in ethanolischer Lösung festzustellen ist ($\delta_{\text{P}} = -62.0$). Das Proton der Hydroxylgruppe wird von Triethylamin unter Bildung eines salzartigen Produktes **2c** abgespalten:



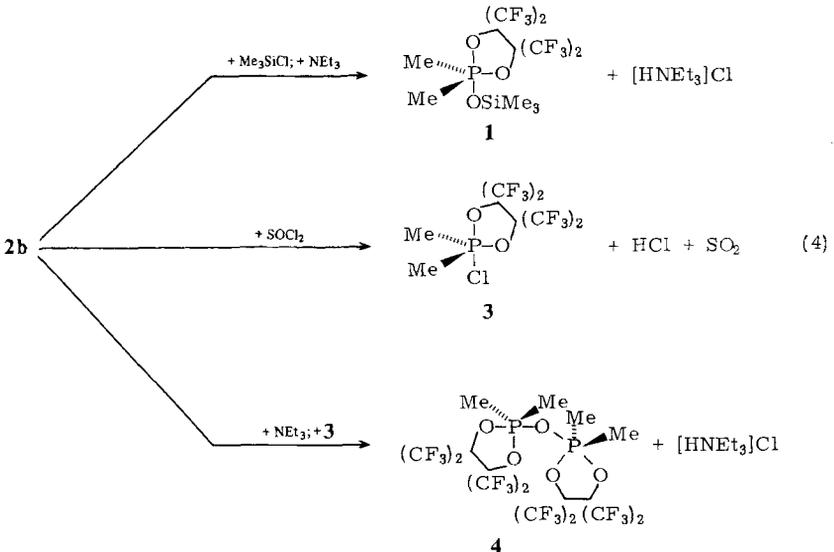
Die Äquivalentleitfähigkeit einer 10^{-3} M Lösung von **2b** in Acetonitril, das mit einer äquivalenten Menge Triethylamin versetzt wurde, beträgt bei 25°C $61.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

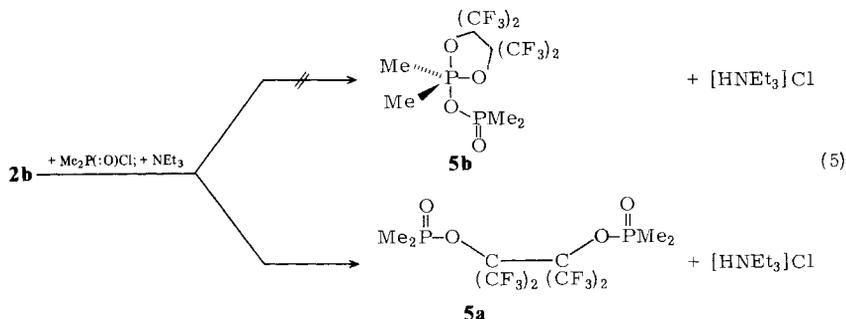
Über die NMR-spektroskopische Beobachtung des Gleichgewichts zwischen einem Phosphorsäureester und dem isomeren Hydroxyphosphoran berichteten *Ramirez et al.*¹¹⁾. Von *Kemp* und *Trippett*¹²⁾ wurde nachgewiesen, daß Phosphinsäureester, die in γ -Stellung zum Phosphoratom eine Hydroxylgruppe besitzen, im Gleichgewicht mit den isomeren Hydroxyphosphoran stehen, die NMR-spektroskopisch infolge ihrer zu geringen Konzentration jedoch nicht beobachtet werden konnten, z. B.:



Die von uns gefundenen Reaktionen von **2b** stützen ebenfalls die Vermutung für das Vorliegen derartiger – in Gl. (2) formulierter – Gleichgewichte. Ein NMR-spektroskopischer Nachweis für die Existenz des Hydroxyphosphorans **2a** und/oder des Phosphoranoxid-Anions **2d** gelang jedoch nicht.

Chlortrimethylsilan reagiert mit **2b** in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase rasch unter Bildung von **1**. Die Umsetzung von **2b** mit Thionylchlorid liefert in glatter Reaktion das bereits bekannte Chlorphosphoran **3**. Die Rückbildung des 1,3,2 λ 5-Dioxaphospholan-Ringsystems erfolgt auch, wenn **2b** mit dem Chlorphosphoran **3** zur Reaktion gebracht wird. Man erhält das Anhydrid **4** der hypothetischen P^{V} -Säure **2a**.





Interessant ist, daß die Umsetzung von **2b** mit $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ unter Bildung des symmetrischen Diesters **5a** des Perfluorpinakols verläuft. Das isomere, gemischte Anhydrid **5b** wird nicht beobachtet.

Beweisend für die Identität der nach Gl. (4) und (5) erhaltenen Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5a** sind insbesondere deren $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren. Während die Ausgangsverbindung **2b** sowie das Reaktionsprodukt nach Gl. (5) **5a** als Verbindungen mit tetrakoordiniertem Phosphor im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei $\delta = -61.5$ bzw. -60.5 aufweisen, sind die δ_{P} -Werte der Phosphorane **1**, **3** und **4** mit -1.3 , -12.5 und -2.3 erheblich positiver. Infolge der Nichtäquivalenz der CF_3 -Gruppen wird im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2b** ein „Dublett“ höherer Ordnung beobachtet (vgl. Lit.¹⁾). Im Einklang mit den angegebenen Konstitutionen zeigen die Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5a** in ihren ^{19}F -NMR-Spektren bei Raumtemperatur je ein einzelnes Signal bei $\delta_{\text{F}} = +68.7$, 69.2 , 68.4 bzw. 65.9 .

Über die Überführung von Phosphinsäuren und Phosphinsäureestern in Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors erschienen in jüngster Zeit vereinzelt Berichte in der Literatur^{13–19)}. Reaktionen dieses Typs sind im Zusammenhang mit der biologisch bedeutsamen Rolle cyclischer Phosphorsäureester von besonderem Interesse²⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Den Herren Dr. J. Grosse, Prof. Dr. H. Harnisch, Dr. H. J. Kleiner und Dr. F. Kluge von der Hoechst AG sowie Dr. G. R. Coraor, Central Research and Development Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA, gilt unser besonderer Dank für die Überlassung von Ausgangssubstanzen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte s. Lit.¹⁾. Für die Leitfähigkeitsbestimmung wurde ein Konduktoskop E 365 B der Fa. Metrohm verwendet; die Messungen wurden unter Inertgas bei Raumtemp. ausgeführt.

Reaktionen von $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ (**2b**)

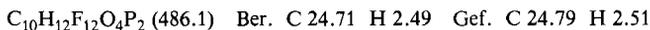
2,2-Dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2-trimethylsiloxy-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (**1**): 2.8 g (7 mmol) Dimethylphosphinsäure-[2-hydroxy-1,1,2,2-tetrakis(trifluormethyl)ethylester] (**2b**), in 20 ml Dichlormethan suspendiert, wurden mit 0.74 g (7 mmol) Chlortrimethylsilan ver-

setzt. Zu der Mischung wurde unter Rühren bei Raumtemp. 0.69 g (7 mmol) Triethylamin getropft. Der entstandene Niederschlag wurde nach 2 h mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und mit 10 ml Ether gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des höhersiedenden Produkts wurden 2.2 g (68 %) **1** (Sdp. $35^\circ\text{C}/0.2$ Torr) erhalten. – NMR (reine Flüssigkeit): ^{31}P : $\delta = -1.3$. ^1H : $\delta = -0.14$ (s); -1.92 (d), $^2J_{\text{PH}} = 15$ Hz. ^{19}F : $\delta = +68.7$.

2-Chlor-2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (3): Eine Mischung von 2.25 g (5.5 mmol) **2b** und 20 ml (0.27 mol) Thionylchlorid wurde auf 85°C erwärmt. Nach 3 h konnte am nachgeschalteten Blasenähler keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bei Raumtemp./100 Torr abgezogen. Das Chlorphosphoran **3** wurde i. Vak. destilliert; Sdp. $45^\circ\text{C}/1$ Torr. Ausb. 2.0 g (85 %). – NMR (reine Flüssigkeit): ^{31}P : $\delta = -12.5$. ^1H : $\delta = -2.2$. ^{19}F : $\delta = +69.2$.

2,2-Oxybis[2,2-dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan] (4): Zu einer Suspension von 2.1 g (5.2 mmol) **2b** in 20 ml Dichlormethan wurden 2.2 g (5.2 mmol) **3** sowie 1.1 g (10.4 mmol) Triethylamin gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 14 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete Aminhydrochlorid mittels einer Umkehrfritte entfernt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat verbleibende Rückstand wurde in 15 ml Ether aufgenommen. Die erneut filtrierte Lösung wurde 24 h bei -35°C gehalten, wobei **4** auskristallisierte. Ausb. 0.54 g (13 %). NMR (CH_2Cl_2): ^{31}P : $\delta = -2.3$. ^1H : $\delta = -2.06$, $N_{\text{PH}} = 14$ Hz 21) ^{19}F : $\delta = +68.4$.

1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethyl)glycol-bis(dimethylphosphinat) (5a): Zu 1.1 g (2.7 mmol) **2b**, in 25 ml Ether suspendiert, wurden 0.3 g (2.7 mmol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ zugefügt. Bei Raumtemp. wurden langsam 0.27 g (2.7 mmol) Triethylamin zugegeben. Nach 12stündigem Rühren wurde der Reaktionsniederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat auf 10 ml eingeeengt. Bei -35°C kristallisierte **5a** aus der Lösung aus. Ausb. 0.9 g (68 %). – NMR (CH_2Cl_2): ^{31}P : $\delta = -60.5$. ^1H : $\delta = -1.62$, $^2J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz. – ^{19}F : $\delta = +65.9$.



Röntgenstrukturanalyse von **2b**

Ein gut ausgebildeter Kristall von **2b** mit den Abmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm, der mit seiner *a*-Achse in Richtung der Goniometerachse in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen war, wurde zur Messung verwendet. **2b** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 846.4(3)$, $b = 1599.7(6)$, $c = 1102.3(4)$ pm; $\beta = 111.29(3)^\circ$; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1.96$ g cm^{-3} . Die Intensitäten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ $P2_1$) mit Graphit-monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) im Θ bis 2Θ -Betrieb ($0^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$) gemessen. Bei der Datenreduktion wurde keine Absorptionskorrektur (μ für $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung 2.84 cm^{-1}) durchgeführt. Nach der Datenreduktion resultierten 1783 unabhängige Reflexe ($I \geq 2.0 \sigma(I)$).

Die Position des Phosphoratoms wurde mit Hilfe direkter Methoden, die der restlichen Atome sukzessiv aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Die Wasserstoffatome wurden mit individuellen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Die restlichen Atome bekamen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Verfeinerung, die nach der Methode der kleinsten Quadrate (Block-Volle Matrix) durchgeführt wurde, führte zu Zuverlässigkeitswerten von $R = 0.051$, $R_w = \Sigma w^{0.5} |F_o - F_c| / \Sigma w^{0.5} F_o = 0.048$ und $R_G = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2]^{0.5} = 0.051$. Die Gewichte sind durch die Gleichung $w = k/\sigma^2(F_o) + gF_o^2$ gegeben. k und g wurden auf 1.7468 bzw. 0.000481 verfeinert. Das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung war für alle Parameter im letzten Verfeinerungszyklus kleiner als 2%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab kein Elektronendichtemaximum größer als 0.30 $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$. Komplexe

Neutralatom-Formfaktoren wurden für alle Atome verwendet^{22,23}). Neben eigenen Programmen (W. S. Sheldrick) wurde das Programmsystem SHELX 76²⁴) verwendet. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren ist bei einem der Autoren (D. S.) zu erhalten.

Literatur

- 1) M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, Chem. Ber. **111**, 890 (1978).
- 2) R. C. Lord und R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **21**, 166 (1953).
- 3) K. Nakamoto, M. Mayoshes und R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).
- 4) Vgl. z. B. F. P. Boer, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1201 (1972); D. Fenske, R. Mattes, J. Löns und K. F. Tebbe, Chem. Ber. **106**, 1139 (1973).
- 5) M. E. Dryan, A. H. Reis jr., E. Gebert, S. W. Peterson, G. W. Mason und D. F. Peppard, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4801 (1976); A. H. Reis jr., S. W. Peterson, M. E. Dryan, E. Gebert, G. W. Mason und D. F. Peppard, Inorg. Chem. **15**, 2748 (1976).
- 6) H. K. Wang, Acta Chem. Scand. **19**, 879 (1965).
- 7) G. W. Svetich und C. N. Caughlan, Acta Crystallogr. **19**, 645 (1965).
- 8) F. Giordano und A. Ripamonti, Acta Crystallogr. **22**, 678 (1967).
- 9) J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **110**, 1887 (1977).
- 10) W. S. Sheldrick, J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaler, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1102 (1978).
- 11) F. Ramirez, M. Novakovski und J. F. Marecek, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4515 (1977).
- 12) G. Kemp und S. Trippett, Tetrahedron Lett. **1976**, 4381.
- 13) F. Ramirez, M. Novakovski und J. F. Marecek, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4330 (1976).
- 14) M. Gallagher, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 321.
- 15) A. Munoz, M. Gallagher, A. Klæbe und R. Wolf, Tetrahedron Lett. **1976**, 673.
- 16) Y. Segall und I. Granoth, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5130 (1978).
- 17) K. A. Petrov, V. A. Chauzov, N. Yu. Mal-kevich und S. M. Kostrova, Zh. Obshch. Khim. **48**, 91 (1978) [Chem. Abstr. **88**, 190971 e (1978)].
- 18) R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, M. Novakovski und J. F. Marecek, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5391 (1978).
- 19) I. Granoth und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5229 (1978).
- 20) F. Ramirez, J. F. Maracek, I. Ugi, P. Lemmen und D. Marquarding, Phosphorus **5**, 73 (1975).
- 21) R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
- 22) D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 757 (1957).
- 23) D. T. Cromer und D. Libermann, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 24) G. M. Sheldrick, SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.