

Chem. Ber. 114, 3609–3624 (1981)

Oxidative Additionen an 2-Amino-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2-dioxaphospholan

Werner Storzer^a, Gerd-Volker Rösenthaler^{*b}, Reinhard Schmutzler^a
und William S. Sheldrick^c

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

Fachbereich 3 der Universität Bremen^b,
Postfach 330440, D-2800 Bremen, und

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Abt. Physikalische Meßtechnik^c,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 10. März 1981

Durch oxidative Addition von HF, Cl₂ und (CF₃)₂CO an die Titelverbindung **6** entstehen die Phosphorane **2**, **9** und **3**; mit NH₄[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂OH] (**4**) wird unter Abspaltung von NH₃ und oxidativer Addition das Hydrophosphoran **1** erhalten. Durch Substitution von Chlor lassen sich aus **9** die Aminoalkoxyphosphorane **5** und **8** synthetisieren, während die Thermolyse unter HCl-Abspaltung zu dem äußerst beständigen Phosphazen **10** führt. Verbindung **3** zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum wegen eingeschränkter dynamischer Prozesse acht magnetisch nicht äquivalente CF₃-Gruppen. Durch ¹⁹F-Homoentkopplungsexperimente werden weitreichende Raumkopplungen nachgewiesen. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** ergibt eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors. F₂PNH₂ und tBu₂PNH₂, zur vergleichenden Betrachtung herangezogen, reagieren mit Hexafluoraceton unter Bildung von (CF₃)₂C = NH sowie des Amino-fluorphosphorans **11** und des Phosphorsäureesters F₂P(=O)OCH(CF₃)₂ (**13**) bzw. von tBu₂P(=O)H (**12**) und tBu₂P(=O)OCH(CF₃)₂ (**14**).

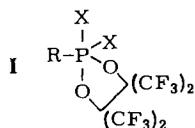
Oxidative Additions to 2-Amino-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2-dioxaphospholane

Oxidative addition of HF, Cl₂, and (CF₃)₂CO to the title compound **6** furnishes the phosphoranes **2**, **9**, and **3**, respectively. In the case of NH₄[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂OH] (**4**) the hydrospiroposphorane **1** is obtained via a substitution reaction followed by an oxidative addition. Compound **9** is a precursor for the aminotetraalkoxyphosphoranes **5**, **8**, and the very stable phosphazene **10** which is formed by loss of HCl by thermolysis. Due to a slow ligand exchange the ¹⁹F NMR spectrum of phosphorane **3** exhibits eight magnetically non equivalent CF₃ groups. By means of ¹⁹F homodecoupling experiments extensive through space coupling is found in the molecule. The x-ray structure analysis of **3** shows a slight distortion from the trigonal bipyramidal geometry at phosphorus. For comparison, F₂PNH₂ and tBu₂PNH₂ react with (CF₃)₂CO to form (CF₃)₂C = NH, the aminofluorophosphorane **11**, F₂P(=O)OCH(CF₃)₂ (**13**), tBu₂P(=O)H (**12**) and tBu₂P(=O)OCH(CF₃)₂ (**14**), respectively.

Phosphortriamid, P(NH₂)₃, konnte bisher noch nicht synthetisiert werden¹⁾. Wohl aber sind einige Verbindungen des dreiwertigen Phosphors mit einer H₂N-Gruppe be-

Chem. Ber. 114 (1981)

kannt, so z. B. $(\text{CF}_3)_2\text{PNH}_2$ ²⁾, tBu_2PNH_2 ³⁾ und F_2PNH_2 ⁴⁾. Elektronegative oder sterisch anspruchsvolle Reste besitzen offensichtlich stabilisierende Wirkung und verhindern den schnellen Zerfall oder Metathesereaktionen¹⁾. $(\text{CF}_3)_2\text{PNH}_2$ oder tBu_2PNH_2 wandeln sich nicht wie das hypothetische $(\text{CH}_3)_2\text{PNH}_2$ ⁵⁾ in stickstoffverbrückte Diphosphane $(\text{R}_2\text{P})_2\text{NH}$ und NH_3 um. Bei Raumtemperatur beständige Aminophosphite $(\text{RO})_2\text{PNH}_2$ sind bisher nicht dargestellt worden. $(\text{PhO})_2\text{PNH}_2$ zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Bildung von weißem Phosphor und anderen Produkten⁶⁾. Wir fanden nun, daß der zweizählige $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ -Rest nicht nur Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 5⁷⁻⁹⁾, (**I**, $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{X} = \text{F}$; $\text{R} = \text{N} = \text{PF}_2\text{Ph}$, OMe , $\text{X} = \text{F}$ und $\text{R} = \text{X} = \text{Br}$), sondern auch ein Aminophosphit ($\text{R} = \text{NH}_2$, $\text{XX} =$ einsames Elektronenpaar) stabilisiert. Die Reaktionen von 2-Amino-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan (**6**) werden in dieser Arbeit beschrieben.



Experimentelle Ergebnisse

Das Aminophospholan **6** kann durch Umsetzung von 2-Chlor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan (**7**)⁹⁾ mit Lithiumamid unter Erhaltung des Fünfrings hergestellt werden. Wie bei Aminodifluorphosphan¹⁰⁾ lassen sich auch an **6** geeignete Verbindungen oxidativ addieren.

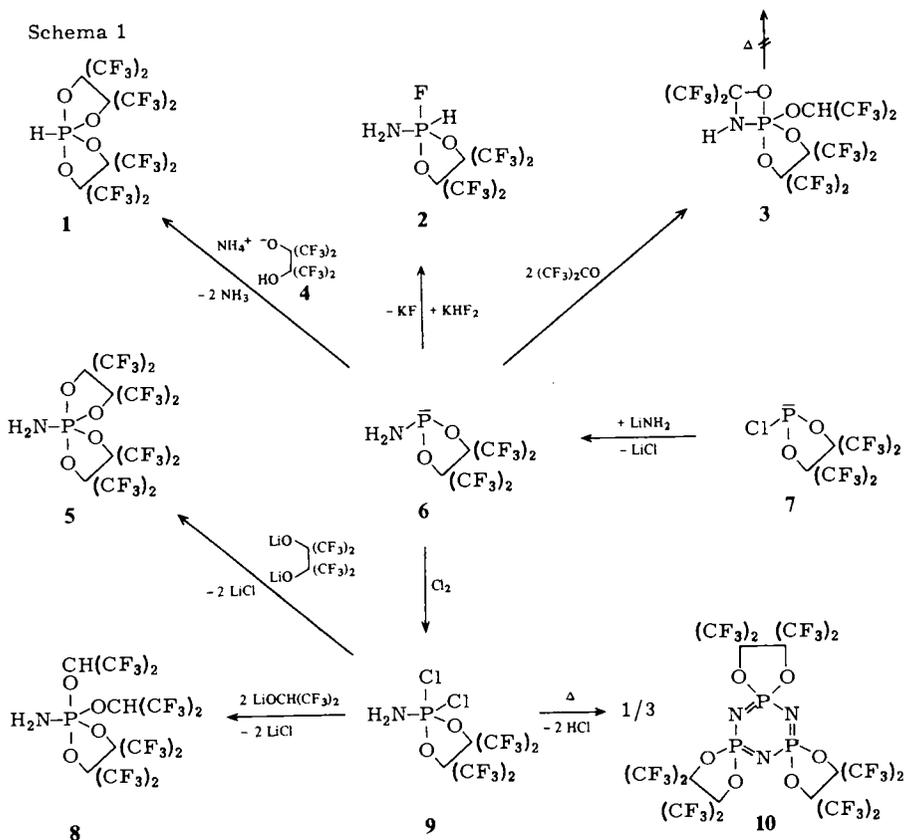
Fluorwasserstoff lagert sich unter Bildung des Aminofluorhydrophosphorans **2** an, Vertreter einer Verbindungsklasse, die auch durch Reaktion von Fluorphosphanen mit sekundären Aminen zugänglich ist¹¹⁾. HF spaltet überraschenderweise nicht die P–N- bzw. P–O-Bindung. Chlor wird rasch unter Bildung des kovalenten Aminodichlorphosphorans **9** addiert¹²⁾.

Bei längerem Stehenlassen oder beim Erwärmen von **9** wird Chlorwasserstoff freigesetzt, und das Cyclophosphazen **10** entsteht. Eine analoge Reaktion führt bei dem instabilen Phosphoran $(\text{CF}_3)_2\text{PCl}_2\text{NH}_2$ ¹³⁾ zu polymerem $[(\text{CF}_3)_2\text{P}=\text{N}]_n$. Verbindung **10** schmilzt nicht unterhalb 300°C, sublimiert aber bei 60°C/0.001 Torr. Eine Polymerisierung ist bei höheren Temperaturen nicht zu beobachten. Als Zerfallsprodukte sind in dem 40- und 70-eV-Massenspektrum keine monomeren Einheiten $[\text{N} \equiv \text{P}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]^+]$ zu finden. Der Sechsring ist offensichtlich sehr stabil¹⁴⁾ (bei 40 eV ist M^+ das Ion größter Häufigkeit).

Das Aminochlorphosphoran **9** kann als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Tetraalkoxyphosphoranen verwendet werden. Substitution des Chlors durch das Anion von $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ ¹⁵⁾ führt zu dem äußerst beständigen, hydrolyseunempfindlichen Spirophosphoran **5**, der erste Vertreter seiner Art mit einem H_2N -Rest an Phosphor. Wird Chlor durch $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ ersetzt, so erhält man das monocyclische Derivat **8**.

Zwei unerwartete oxidative Cyclisierungen sind zu beobachten, wenn **6** mit Ammonium-perfluorpinakolat (**4**) bzw. mit Hexafluoraceton umgesetzt wird. Unter

Entbindung von NH_3 entsteht mit **4** das thermisch äußerst stabile Hydrophosphoran **1**¹⁶⁾. Hexafluoraceton liefert mit **6** nicht das erwartete¹⁷⁾ Spirophosphoran **5**, sondern die spirocyclische Verbindung **3**, die einen Vier- und Fünfring enthält.



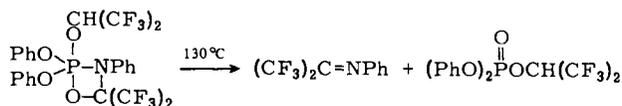
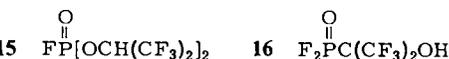
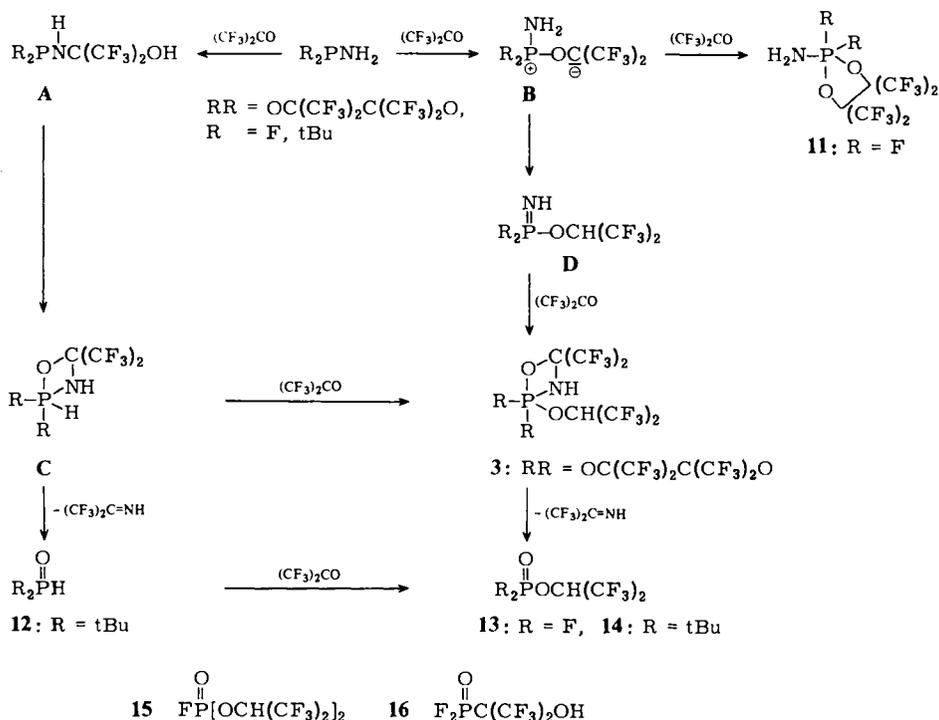
Zwei Reaktionswege können zur Bildung vorgeschlagen werden (Schema 2, $\text{RR} = \text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$). Ein Einschub von Hexafluoraceton in die $\text{N}-\text{H}$ -Bindung¹⁸⁾ würde Zwischenstufe **A** ergeben, die unter cyclisierender Oxidation in ein Hydridophosphoran **C** verwandelt wird. Dieses kann anschließend Hexafluoraceton in die $\text{P}-\text{H}$ -Bindung¹⁹⁾ addieren.

Der zweite mögliche Weg würde eine dipolare Zwischenstufe **B** voraussetzen, die sich unter Wasserstoffwanderung zu **D** umbildet. Ein analoges λ^5 -Phosphazene wurde bereits bei der Reaktion von $(\text{PhO})_2\text{PNHPh}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ beobachtet²⁰⁾. Es liegt im Gleichgewicht mit einem zu Verbindung **3** ähnlichen Oxazaphosphetan vor, wenn ein Überschuß von $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ vorhanden ist. Bei Temperaturen um 130°C zerfällt das Oxazaphosphetan in die für ein Pseudo-Wittig-Addukt²⁰⁾ zu erwartenden Produkte. Dagegen läßt sich das Oxazaphosphetan **3** bis zu 200°C nicht in $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOP}(=\text{O})[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ zersetzen.

Um weitere Hinweise über die Reaktionsweise von Aminophosphanen R_2PNH_2 mit Hexafluoraceton zu erhalten, wurden auch F_2PNH_2 und tBu_2PNH_2 umgesetzt. Bei bei-

den Phosphanen konnte keine Bildung von Oxazaphosphetanen beobachtet werden. Im Falle von F_2PNH_2 (Schema 2, $R = F$) wurden als Produkte das Aminodifluorphosphoran **11**²¹⁾, der Phosphorsäureester **13** (neben wenig **15**) und Hexafluoraceton-imin $(CF_3)_2C=NH$ gefunden. Die Bildung des λ^5 -Dioxaphospholans **11** läßt sich mit der Annahme der Zwischenstufe **B** erklären, an die sich Hexafluoraceton anlagert.

Schema 2



Der Phosphorsäureester **13** kann über die Zwischenstufen **B**, **D** und/oder den Zerfall eines unbeständigen Oxazaphosphetans ($R = F$) entstehen, aber auch aus Difluorphosphanoxid, $F_2P(=O)H$, das über **A** und/oder **C** gebildet wird und mit Hexafluoraceton zu **13** reagieren kann. Ein Kontrollversuch mit einer authentischen Probe $F_2P(=O)H$ ^{22,23)} und $(CF_3)_2CO$ ergab überraschenderweise die zu **13** isomere Verbindung **16**, die sich aber in Gegenwart katalytischer Mengen einer Base innerhalb von Sekunden in **13** umlagerte, wie es auch für $(MeO)_2P(=O)OCH(CF_3)_2$ ²⁴⁾ gefunden wurde. Geringe Mengen an **15** wurden ebenfalls nachgewiesen. Sollte $F_2P(=O)H$ im Reak-

tionsgemisch gebildet werden, wäre eine katalytische Wirkung von F_2PNH_2 durchaus möglich.

Diese Annahme scheint durch die Ergebnisse der Reaktion von tBu_2PNH_2 mit $(CF_3)_2CO$ gerechtfertigt (siehe Schema 2, $R = tBu$). Hier wurden nämlich neben dem Phosphinsäureester **14** und $(CF_3)_2C=NH$ auch das Phosphanoxid **12**²⁵⁾ isoliert, das wohl nur über **A** und/oder **C** zugänglich ist. Wie ein entsprechender Versuch zeigte, setzt sich **12** sehr langsam und nicht quantitativ mit $(CF_3)_2CO$ zu **14** um. Aus sterischen Gründen ist ein Isomeres $tBu_2P(=O)C(CF_3)_2OH$ sicherlich nicht bevorzugt²⁶⁾. Auszuschließen ist die Bildung von **14** über **B** und **D** natürlich nicht.

Diskussion der Molekülstruktur von **3**

In Abb. 1 wird die Molekülstruktur von **3** dargestellt. Aus Gründen der Klarheit sind die Fluoratome weggelassen. Es wird eine annähernd trigonal-bipyramidale Geometrie am Phosphor beobachtet. Berechnet man den Grad der C_{2v} -Verzerrung in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Geometrie durch die mittlere Abweichung der Flächen-Interplanarwinkel²⁷⁾ von denen einer idealisierten quadratischen Pyramide, dann beträgt diese Verzerrung für **3** -25.6% , d. h. es wird eine „anti“-Berry-Verzerrung beobachtet²⁸⁾.

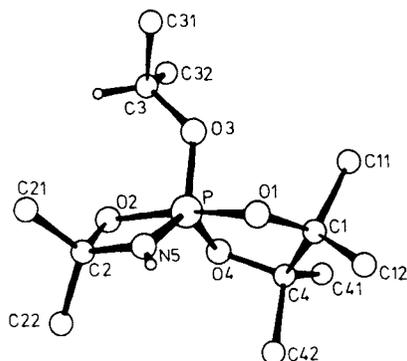


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **3**
(aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome weggelassen)

Der Fünfring zeigt eine Umschlag-Konformation, wobei C1 sich 40.3 pm außerhalb der besten Ebene durch die restlichen vier Atome befindet. Folgende Abstände von dieser Ebene werden gefunden: P – 3.0, O1 1.9, C4 – 2.5, O4 3.5 pm. Für den Vierring werden nur kleinere Abweichungen von der Planarität beobachtet: P – 1.6, O2 1.8, C2 – 2.1 und N5 1.9 pm. Als Folge der elektronenziehenden Wirkung der benachbarten CF_3 -Gruppen sind die axialen Bindungslängen P–O1 und P–O2 relativ kurz. Dies trifft insbesondere für den erstgenannten Abstand zu. Charakteristisch für nichtplanare Fünfringe sind axiale P–O-Abstände im Bereich 163–177 pm²⁹⁾. Für den äquatorialen Stickstoff N5 wird eine annähernd trigonale Koordination beobachtet. Die Summe der Bindungswinkel an N5 beträgt 358.9°.

Tab. 1. Bindungslängen (a) und -winkel (b) in 3

(a) Bindungslängen (Å)					
O(1)	-P	166.4(4)	O(4)	-P	161.3(3)
O(3)	-P	158.4(4)	O(2)	-P	171.0(4)
C(2)	-P	228.3(6)	N(5)	-P	163.1(5)
C(1)	-O(1)	139.2(7)	C(11)	-C(1)	158.3(9)
C(12)	-C(1)	155.4(11)	C(4)	-C(1)	160.1(5)
F(11)	-C(11)	134.9(9)	F(12)	-C(11)	131.3(5)
F(13)	-C(11)	131.1(9)	F(14)	-C(12)	131.1(5)
F(15)	-C(12)	131.4(8)	F(16)	-C(12)	133.2(9)
C(41)	-C(4)	158.1(8)	C(42)	-C(4)	156.1(8)
U(4)	-C(4)	141.6(7)	F(41)	-C(41)	136.1(7)
F(42)	-C(41)	129.2(5)	F(43)	-C(41)	133.3(9)
F(44)	-C(42)	130.2(6)	F(45)	-C(42)	131.8(9)
F(46)	-C(42)	131.7(10)	C(3)	-O(3)	141.9(8)
C(31)	-C(3)	152.3(6)	C(32)	-C(3)	152.0(9)
F(31)	-C(31)	133.3(9)	F(32)	-C(31)	130.6(11)
F(33)	-C(31)	129.3(9)	F(34)	-C(32)	133.6(9)
F(35)	-C(32)	130.6(8)	F(36)	-C(32)	131.9(5)
C(2)	-O(2)	142.6(7)	C(21)	-C(2)	154.7(9)
C(22)	-O(2)	151.9(7)	N(5)	-C(2)	143.0(8)
F(21)	-C(21)	131.5(9)	F(22)	-C(21)	130.4(9)
F(23)	-C(21)	132.3(7)	F(24)	-C(22)	130.5(8)
F(25)	-C(22)	133.4(9)	F(26)	-C(22)	130.0(9)

(b) Bindungswinkel (°)							
O(4)	-P	-O(1)	91.3(2)	O(3)	-P	-O(1)	91.3(2)
O(3)	-P	-O(4)	111.7(2)	O(2)	-P	-O(1)	169.3(2)
U(2)	-P	-O(4)	91.5(2)	O(2)	-P	-O(3)	96.9(2)
C(2)	-P	-O(1)	131.4(2)	C(2)	-P	-O(4)	111.6(1)
C(2)	-P	-O(3)	116.5(2)	C(2)	-P	-O(2)	38.6(2)
N(5)	-P	-O(1)	92.0(2)	N(5)	-P	-O(4)	125.8(2)
N(5)	-P	-O(3)	122.2(2)	N(5)	-P	-O(2)	77.0(2)
N(5)	-P	-C(2)	38.5(2)	C(1)	-O(1)	-P	116.4(3)
C(11)	-C(1)	-O(1)	107.3(4)	C(12)	-C(1)	-O(1)	107.5(5)
C(12)	-C(1)	-C(11)	105.3(5)	C(4)	-C(1)	-O(1)	102.7(4)
C(4)	-C(1)	-C(11)	114.3(5)	C(4)	-C(1)	-C(12)	119.0(5)
F(11)	-C(11)	-C(1)	111.3(5)	F(12)	-C(11)	-C(1)	109.3(5)
F(12)	-C(11)	-F(11)	106.7(6)	F(13)	-C(11)	-C(1)	113.9(6)
F(13)	-C(11)	-F(11)	127.3(5)	F(13)	-C(11)	-F(12)	107.7(5)
F(14)	-C(12)	-C(1)	111.3(6)	F(15)	-C(12)	-C(1)	110.5(5)
F(15)	-C(12)	-F(14)	107.8(5)	F(16)	-C(12)	-C(1)	111.8(5)
F(16)	-C(12)	-F(14)	107.1(5)	F(16)	-C(12)	-F(15)	108.1(6)
C(41)	-C(4)	-C(1)	113.8(5)	C(42)	-C(4)	-C(1)	110.3(4)
C(42)	-C(4)	-C(41)	106.3(4)	O(4)	-C(4)	-C(1)	104.5(4)
O(4)	-C(4)	-C(41)	103.4(4)	O(4)	-C(4)	-C(42)	108.0(5)
F(41)	-C(41)	-C(4)	109.4(4)	F(42)	-C(41)	-C(4)	111.2(5)
F(42)	-C(41)	-F(41)	107.4(5)	F(43)	-C(41)	-C(4)	110.9(5)
F(43)	-C(41)	-F(41)	108.0(5)	F(43)	-C(41)	-F(42)	109.4(4)
F(44)	-C(42)	-C(4)	113.2(6)	F(45)	-C(42)	-C(4)	110.6(5)
F(45)	-C(42)	-F(44)	108.2(6)	F(46)	-C(42)	-C(4)	111.1(6)
F(46)	-C(42)	-F(44)	106.4(5)	F(46)	-C(42)	-F(45)	107.3(6)
C(4)	-O(4)	-P	116.6(2)	C(3)	-O(3)	-P	128.8(3)
C(31)	-C(3)	-O(3)	106.1(5)	C(32)	-C(3)	-O(3)	109.2(5)
C(32)	-C(3)	-C(31)	112.5(5)	F(31)	-C(3)	-C(3)	109.0(6)
F(32)	-C(3)	-C(3)	111.4(5)	F(32)	-C(3)	-F(31)	106.2(6)
F(33)	-C(3)	-C(3)	114.7(6)	F(33)	-C(3)	-F(31)	107.7(5)
F(33)	-C(3)	-F(32)	106.7(6)	F(34)	-C(3)	-C(3)	109.9(5)
F(35)	-C(3)	-C(3)	114.3(4)	F(35)	-C(3)	-F(34)	107.6(6)
F(36)	-C(3)	-C(3)	109.6(5)	F(36)	-C(3)	-F(34)	107.1(4)
F(36)	-C(3)	-F(35)	108.3(5)	C(2)	-O(2)	-P	93.0(3)
O(2)	-C(2)	-P	40.4(2)	C(21)	-C(2)	-P	125.0(3)
C(21)	-C(2)	-O(2)	110.8(5)	C(22)	-C(2)	-P	121.9(4)
C(22)	-C(2)	-O(2)	110.7(4)	C(22)	-C(2)	-C(21)	113.0(5)
N(5)	-C(2)	-P	45.3(3)	N(5)	-C(2)	-O(2)	93.6(4)
N(5)	-C(2)	-C(21)	112.7(4)	N(5)	-C(2)	-C(22)	114.4(6)
F(21)	-C(21)	-C(2)	109.7(6)	F(22)	-C(21)	-C(2)	112.6(4)
F(22)	-C(21)	-F(21)	108.5(6)	F(23)	-C(21)	-C(2)	110.5(5)
F(23)	-C(21)	-F(21)	147.1(4)	F(23)	-C(21)	-F(22)	108.2(7)
F(24)	-C(22)	-C(2)	111.9(5)	F(25)	-C(22)	-C(2)	109.7(4)
F(25)	-C(22)	-F(24)	106.2(6)	F(26)	-C(22)	-C(2)	112.4(6)
F(26)	-C(22)	-F(24)	108.2(4)	F(26)	-C(22)	-F(25)	108.1(6)
C(2)	-N(5)	-P	96.2(4)				

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^1H -, ^{13}C - (nur für **3**), ^{19}F - oder ^{31}P -NMR-Daten (siehe Tab. 2–4) stützten die Konstitutionen. Überraschenderweise zeigen sich im ^{19}F -NMR-Spektrum des Aminophosphits **6** keine unterschiedlichen Paare von CF_3 -Gruppen wie im Falle von $\text{XP}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)⁹⁾. Eine Inversion am Phosphor erscheint ausgeschlossen³⁰⁾. Wegen der schlechten Löslichkeit bei Raumtemperatur und der Neigung, rasch beim Abkühlen aus ihren Lösungen auszukristallisieren, konnten dynamische Prozesse bei **2**, **3**, **5**, **8** und **9** unterhalb 0°C nicht untersucht werden. Bis zu dieser Temperatur wurden keine temperaturabhängigen Effekte beobachtet.

Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen **2**, **5**, **6**, **8** und **9** (Lösungsmittel CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben. δ in ppm, J in Hz)

$\text{H}_2\text{NPX}^1\text{X}^2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$ (NH_2)	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$ (CF_3)	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$	
$\text{X}^1 = \text{H}, \text{X}^2 = \text{F}$	2	2.90 ^{b)}	-69.9 ^{c)}	-44.0
$\text{X}^1\text{X}^2 = \text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$	5	4.70 ^{d)}	-68.3 ^{e)}	-30.0 ^{f)}
$\text{X}^1\text{X}^2 = \text{freies Elektronenpaar}$	6	3.71 ^{e)}	-68.0	+153.9
$\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	8	3.72 ^{g)}	-68.5 ^{h)}	-50.3 ^{e)}
$\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$	9	4.00 ⁱ⁾	-68.2	-38.6

a) Verschiebungswerte hochfeld von TMS, CCl_3F und 85proz. H_3PO_4 werden negativ angegeben. - b) $^2J_{\text{PH}} \approx ^3J_{\text{FH}} = 16.0$; $\delta_{\text{PH}} = 6.90$; $^1J_{\text{PH}} = 915.0$, $^2J_{\text{FH}} = 125.0$. - c) $\delta_{\text{PF}} = -43.5$, $^1J_{\text{PF}} = 765$, $^2J_{\text{HF}} = 125.0$, $^3J_{\text{HF}} = 16.0$. - d) $^2J_{\text{PH}} = 19.3$, Lösungsmittel CD_3CN . - e) $^2J_{\text{PH}} = 18.8$, Lösungsmittel Pentan. - f) $^2J_{\text{PH}} = 21.9$. - g) $^2J_{\text{PH}} = 18.0$; $\delta_{\text{H}}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2] = 4.92$, $^3J_{\text{PH}} = 13.5$, $^3J_{\text{FH}} = 5.7$. - h) $\delta_{\text{F}}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2] = -74.3$. - i) $^2J_{\text{PH}} = 17.3$.

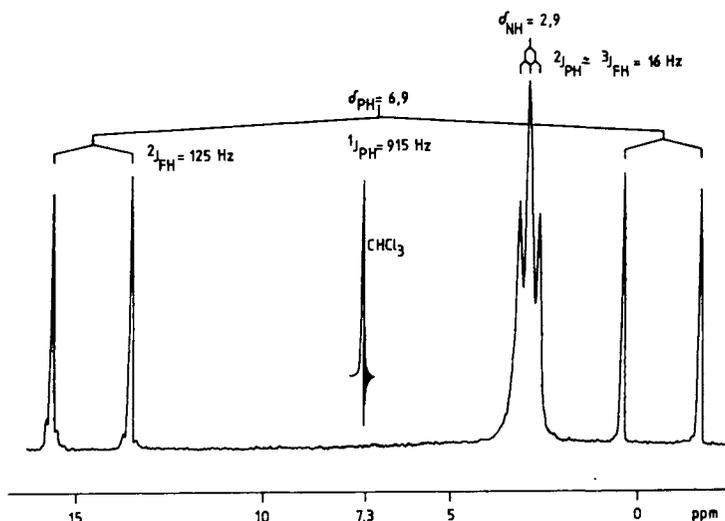


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **2** bei 60.0 MHz

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** (Abb. 2) besteht aus einem Dublett von Dubletts für das PH-Proton mit einem für Hydrophosphorane typischen Wert von $^1J_{\text{PH}} = 915$ Hz^{10,31}). Das Signal für die H_2N -Gruppe erscheint als Triplet, das durch Überlagerung zweier Dubletts entsteht ($^2J_{\text{PH}} \approx ^3J_{\text{FH}}$). Der Wert der Kopplungskonstante $^2J_{\text{PH}}$ für die $\text{H}_2\text{N}/\text{HN}$ -Gruppen liegt für **2**, **3**, **5**, **8** und **9** im Bereich von 12.5–18.8 Hz. Das Hydrospiroposphoran **1** weist eine P–H-Kopplung von 947.0 Hz auf; offensichtlich ist hier der s-Charakter der PH-Bindung größer als in **2**³¹). Während in den Verbindungen **1**, **2**, **5**, **8** und **9** die CF_3 -Gruppen am Dioxaphospholanring magnetisch äquivalent sind, beobachtet man bei **3** vier verschiedene Signale selbst bis zu einer Temperatur von 140°C.

Tab. 3. NMR-Daten von **3** (δ in ppm, J in Hz)

HN ($^2J_{\text{PH}}$)	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$	CF_3	$\delta_{\text{C}}^{\text{a, b)}$		
	$\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ ($^3J_{\text{PH}}, ^3J_{\text{FH}}$)		$[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_2$	$\text{NC}(\text{CF}_3)_2$	$\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$
7.40 (12.5)	5.18 (14.3, 5.4)	120.51 ^{c)}	82.93 ^{d)} 84.62 ^{d)}	78.40 ^{e)}	73.23 ^{f)}
		$\delta_{\text{F}}^{\text{a, b)}$		$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$	
	$[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_2$	$\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	$\text{NC}(\text{CF}_3)_2$		
	–65.96 ^{g)}	–73.86 ^{g)}	–78.58 ^{g)}	–40.3	
	–67.74 ^{g)}	–75.21 ^{g)}	–79.78 ^{g)}		
	–68.95 ^{g)}				
	–70.42 ^{g)}				

a) Verschiebungswerte hochfeld von TMS, CCl_3F und 85proz. H_3PO_4 sind negativ angegeben. – b) Vermessen bei 338.68 MHz (^{19}F) und 90.54 MHz (^{13}C). – ^{c)} $^1J_{\text{FC}} = 280.0$. – ^{d)} $^1J_{\text{FC}} = 280.0$, $^2J_{\text{FC}} = 32.4$. – ^{e)} $^2J_{\text{PC}} = 12.5$, $^2J_{\text{FC}} = 37.5$. – ^{f)} $^2J_{\text{PC}} = 10.0$, $^2J_{\text{FC}} = 35.0$, $^1J_{\text{HC}} = 120.0$. – ^{g)} Multiplett.

Tab. 4. $^{19}\text{F}\{^{19}\text{F}\}$ -Experimente an **3** bei 94.15 MHz (J in Hz, n = Nummer des Signals)

Einstrahlung bei Signal n [Zuordnung]	Effekt auf Signal n [verbleibende Kopplung]
8 (F ₃ C22)	7 ^{a)} (F ₃ C31 oder F ₃ C22); 3, 4 ^{b)} (F ₃ C11 und F ₃ C41)
7 (F ₃ C21)	8 ^{c)} (F ₃ C42), 6 ^{c)} (F ₃ C31 oder F ₃ C32, H3)
6 (F ₃ C31 oder F ₃ C23)	7 ^{d)} (F ₃ C22), 5 ^{c)} (F ₃ C11 und F ₃ C41, H3)
5 (F ₃ C32 oder F ₃ C31)	6 ^{c)} (F ₃ C22, H3); 1, 2 ^{b)} (F ₃ C12 und F ₃ C42)
4, 3 (F ₃ C12 und F ₃ C42)	8 ^{d)} (F ₃ C21), 1, 2 ^{c)} (F ₃ C22, F ₃ C11 oder F ₃ C41)
2 (F ₃ C11 oder F ₃ C41) ^{e)}	3, 4 ^{c)} (F ₃ C41 oder F ₃ C11, F ₃ C22, 1 ^{c)} (F ₃ C12 und F ₃ C42, F ₃ C31 oder F ₃ C32)
1 (F ₃ C41 oder F ₃ C11) ^{e)}	3, 4 ^{c)} (F ₃ C11 oder F ₃ C41, F ₃ C22), 2 ^{c)} (F ₃ C12 und F ₃ C42, F ₃ C31 oder F ₃ C32)

a) Quartett, $J_{\text{FF}} = 5.0$. – b) Multiplett, Linienabstand $J = 10.0$. – c) Multiplett, nicht aufgelöst. – d) $^4J_{\text{FF}} = 8$. – e) Kein sichtbarer Effekt auf 5, da Kopplung mit F₃C41 oder F₃C11 noch wirksam.

Darüber hinaus spalten auch die Resonanzen der $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppe und des $(\text{CF}_3)_2\text{CN}$ -Restes in jeweils zwei Signale auf (siehe Tab. 3 und Abb. 3). Dagegen überlagern sich im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3** die Resonanzen der CF_3 -Gruppen in einem

engen Bereich. Die magnetisch nicht äquivalenten Dioxaphospholanring-Kohlenstoffatome jedoch besitzen deutlich unterschiedliche Verschiebungswerte ($\delta_C = 82.93$ und 84.62 ppm). Diese Befunde lassen nur den Schluß zu, daß die Substituentenumordnungsprozesse an Phosphor völlig zum Stillstand gekommen sind^{32,33}. Erstaunlich ist, daß das gleiche Phänomen nicht auch bei dem Konstitutionsisomeren von **3**, der bicyclischen Verbindung **5**, oder dem ebenfalls $(CF_3)_2CHO$ -Gruppen enthaltenden Monocyclus **8** nicht auftritt. Offensichtlich liegen bei **3** besondere sterische Verhältnisse vor. Das durch die Anwesenheit von fünf verschiedenen Liganden an Phosphor entstandene chirale Zentrum induziert magnetische Inäquivalenz aller CF_3 -Reste, die paarweise an einem prochiralen Kohlenstoff gebunden sind.

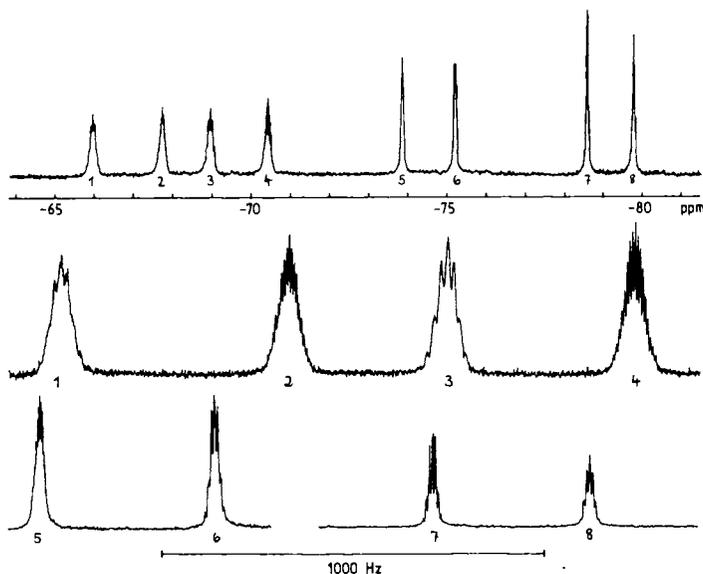


Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum von **3** bei 338.68 MHz (Raumtemperatur)

Die CF_3 -Signale (Abb. 3) im ^{19}F -Spektrum von **3** sind eindeutig auf Grund ihrer Verschiebungswerte und von Entkopplungsexperimenten dem Dioxaphospholan- (Signale **1**–**4**)^{7,8}, dem Oxazaphosphetanring (**7**, **8**)²⁰ und dem Hexafluorisopropoxy-Rest (**5**, **6**)^{9,26} zuzuordnen. Die Resonanzen der letzteren Gruppe vereinfachen sich durch 1H -Entkopplung. $^{19}F\{^{31}P\}$ -Experimente beeinflussen die Signale nicht merklich; $^4J_{PF}$ kann mit <0.5 Hz angenommen werden⁷). Auffällig ist, daß alle CF_3 -Signale komplexe Multipletts sind, nicht nur wie erwartet die Signale **1**, **2**, **3** und **4**, sondern auch die Resonanzen **5**–**8**, bei denen, würden nur Kopplungen mit geminalen CF_3 -Gruppen auftreten, Quartetts zu beobachten sein müßten. $^{19}F\{^{19}F\}$ -Experimente bei 94.15 MHz (siehe Tab. 4) (die Signale **3** und **4** konnten bei dieser Feldstärke nicht getrennt werden) zeigen klar, daß für die unerwarteten Signalfineinstukturen zusätzliche Wechselwirkungen durch den Raum verantwortlich sind³⁴). Setzt man voraus, daß die Struktur von **3** in Lösung sich nur insoweit von der in festem Zustand unterscheidet, daß Rotationen der CF_3 -und

(CF₃)₂CHO-Gruppen und Ringfaltungen möglich sind, kann man in einigen Fällen CF₃-Reste in bestimmten Positionen des Moleküls (Abb. 1) Signalen des ¹⁹F-NMR-Spektrums zuordnen. So sollte durch die Rotation der (CF₃)₂CHO-Gruppe um die P–O3-Bindungsachse der Abstand von F₃C31 oder F₃C32 zu F₃C21 bzw. zu F₃C11 und F₃C41 für eine Spinwechselwirkung durch den Raum ausreichend klein werden.

Homoentkopplung bei Signal 8 (siehe Tab. 4) vereinfacht durch das Fehlen der Kopplung ⁴J_{FF} 7 nicht zu einem Singulett, sondern zu einem Quartett mit J_{FF} = 5.0 Hz, das Wechselwirkung mit *einer* CF₃-Gruppe anzeigt, nämlich F₃C31 oder F₃C32 (siehe unten). Diese Kopplung kann nur durch Übertragung von Spininformation durch den Raum erklärt werden, eine Kopplung über acht Bindungen erscheint hier sehr unwahrscheinlich. Die Signale 3 und 4 der CF₃-Reste am Dioxaphospholanring werden durch Einstrahlung bei 8 ebenfalls beeinflusst. Daraus ergibt sich, daß die Resonanz 8 wohl der F₃C22-Gruppe entspricht, da nur diese genügend nahe an F₃C42 liegt. Entkopplung bei 3/4 bestätigt diese Zuordnung. Der Abstand F22 ··· F42 ergibt sich aus den Röntgenstrukturanalysedaten zu 280 pm. Einstrahlung bei 7, das nur zu F₃C21 gehören kann, beeinflusst 8 und 6, d. h. das Signal von nur *einer* CF₃-Gruppe des (CF₃)₂CHO-Restes. Homoentkopplung bei 6 bestätigt dies. Einstrahlung bei 5 zeigt deutlich, daß die zu diesem Signal gehörende CF₃-Gruppe, entweder F₃C31 oder F₃C32, nur mit F₃C11 und F₃C41 (Signale 1 und 2) durch den Raum koppelt. Möglicherweise ist die Rotation der (CF₃)₂CHO-Gruppe um die P–O3-Achse teilweise eingeschränkt durch die große Raumerfüllung der benachbarten CF₃-Reste. Eine Einstrahlung bei 2 oder 1 ergibt jedoch keinen signifikanten Effekt auf 5, da bei beiden Experimenten immer noch *eine* CF₃-Gruppe, F₃C41 oder F₃C11, mit *einer* CF₃-Gruppe des (CF₃)₂CHO-Restes wechselwirken kann. Die Einstrahlung bei 4/3,2 oder 1 zeigt außerdem, daß alle vier CF₃-Reste am Dioxaphospholanring miteinander koppeln können.

Tab. 5. NMR-Daten der Verbindungen 13–16 (δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	δ _H ^{a)} (³ J _{PH} , ³ J _{FH})	PF (¹ J _{PF})	δ _F ^{a)} CF ₃	δ _P ^{a)}
F ₂ P(=O)OCH(CF ₃) ₂ 13	5.17 (13.4, 5.5)	– 86.9 (1022)	– 77.3	– 21.4
tBu ₂ P(=O)OCH(CF ₃) ₂ ^{b)} 14	5.51 (9.3, 6.0)		– 70.3	+ 74.7
FP(=O)[OCH(CF ₃) ₂] ₂ 15	5.12 (11.5, 5.6)	– 76.6 (993)	– 77.1	– 11.3
F ₂ P(=O)C(CF ₃) ₂ OH ^{c)} 16		– 70.6 (1200)	– 72.6 ^{d)}	– 2.3

^{a)} Verschiebungswert hochfeld von TMS, CCl₃F und 85proz. H₃PO₄ negativ angegeben. –

^{b)} δ_H(tBu) = 1.31, ³J_{PH} = 14.9. – ^{c)} δ_H(OH) = 5.55. – ^{d)} ⁴J_{FF} = 16.9.

Die Hexafluorisopropoxygruppe in **13**, **14** und **15** zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster, ein Dublett von Septetts (siehe Tab. 5). Der Phosphor ist in **13** weniger stark abgeschirmt als in dem isomeren **16**, während die ¹⁹F-Verschiebungswerte der F₂P-Gruppe von **13** bei höherem Feld zu finden sind. Dagegen ist ¹J_{PF} von **16** wesentlich größer als der entsprechende Wert von **13**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für Sach- und Personalmittel gedankt. Unser Dank gilt weiterhin Dr. G. R. Coraor, Organic Chemicals Department, E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA, und Dr. Y. Ohsaka, Daikin Company, Osaka, Japan, für die kostenlose Überlassung von Hexafluoraceton, R. Bohlen und E. Schnackenberg für die Darstellung von Verbindung F₂P(O)H, 13 und 16, Dr. H. M. Schiebel, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, und I. Erxleben für die Aufnahme von Massenspektren sowie Dr. M. Feigel und B. Lindemann für NMR-Messungen. Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, sei für ¹⁹F-¹⁹F-Experimente gedankt.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – IR-Spektren: Spektrometer IR 4260 der Fa. Beckman; Feststoffe als Nujolverreibung, Flüssigkeiten als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten, Gase in einer Küvette mit NaCl-Fenstern (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). – NMR: Spektrometer JNMC-60 HL, XL-100 und WH-360 der Firmen Jeol, Varian, Bruker bei 60.0 bzw. 360.00 MHz (¹H; Standard TMS), bei 56.4, 94.15 bzw. 338.68 MHz (¹⁹F, Standard CFCl₃), bei 24.3 bzw. 145.72 MHz (³¹P; Standard 85proz. H₃PO₄) und bei 90.54 (¹³C; Standard TMS). Es wurden ca. 30proz. CH₂Cl₂- oder CHCl₃-Lösungen vermessen. Tief- und Hochtemperatur-Untersuchungen wurden an Toluollösungen vorgenommen. – MS: Spektrometer MS 9 der Firma AEI und CH 5 der Firma Varian MAT bei 70 eV.

Tab. 6. Lageparameter der Atome und anisotrope Temperaturfaktoren von 3 (Å² · 10³) in der Form exp[-2π²(U₁₁h²a*² + U₂₂k²b*² + U₃₃l²c*² + 2U₂₃klb*c* + 2U₁₃lhc*a* + 2U₁₂hka*b*)]

	x/a	y/b	z/c	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₂₃	u ₁₃	u ₁₂
P	0.339(1)	4.7765(1)	0.8959(2)	44(1)	39(1)	38(1)	13(1)	18(1)	16(1)
O(1)	1.3789(3)	4.7975(2)	1.4931(4)	49(2)	35(2)	38(2)	12(1)	29(1)	12(1)
C(1)	0.3348(6)	2.6961(4)	1.8329(6)	51(3)	46(3)	46(3)	18(3)	29(3)	21(3)
C(11)	0.4945(7)	2.6656(5)	1.1969(8)	53(3)	50(4)	63(4)	28(3)	22(3)	23(3)
F(11)	0.5982(4)	1.6289(2)	0.9799(4)	78(2)	85(2)	69(2)	31(2)	41(2)	52(2)
F(12)	0.6225(4)	1.7592(3)	1.2087(4)	54(2)	81(3)	78(2)	13(2)	0(2)	28(2)
F(13)	0.4877(4)	0.6049(3)	1.1946(4)	129(3)	128(3)	91(3)	67(2)	51(2)	63(2)
C(12)	0.3028(8)	4.7198(5)	1.1818(8)	77(4)	62(4)	56(4)	23(3)	40(3)	24(4)
F(14)	0.4499(4)	4.7767(3)	1.3275(4)	79(2)	82(2)	42(2)	16(2)	27(2)	28(2)
F(15)	0.2365(4)	0.6329(3)	1.1998(4)	111(3)	74(3)	78(2)	35(2)	65(2)	21(2)
F(16)	0.2622(4)	0.7706(3)	1.1534(4)	192(3)	199(3)	81(2)	33(2)	64(2)	67(2)
C(4)	0.1897(5)	0.6191(3)	0.8466(6)	42(3)	37(3)	45(3)	14(2)	24(2)	14(2)
C(41)	0.1513(6)	0.6251(4)	0.8013(7)	48(3)	59(4)	72(4)	25(3)	37(3)	16(3)
F(41)	0.3399(3)	1.7254(2)	0.8415(4)	51(2)	73(2)	75(2)	32(2)	38(2)	35(2)
F(42)	0.4919(3)	0.5793(2)	0.6393(4)	41(2)	72(2)	63(2)	12(2)	14(2)	11(2)
F(43)	0.4308(4)	0.3034(3)	0.8919(4)	64(2)	95(3)	109(3)	45(2)	55(2)	22(2)
C(42)	0.1617(8)	1.5027(5)	0.7996(8)	79(4)	61(4)	68(4)	28(3)	46(4)	34(4)
F(44)	0.3098(4)	0.4422(3)	0.6826(5)	67(2)	52(2)	117(3)	-3(2)	23(2)	1(2)
F(45)	0.2846(6)	0.4751(3)	0.9365(5)	198(4)	59(2)	85(3)	42(2)	77(3)	53(3)
F(46)	0.2595(4)	0.4931(2)	0.7311(5)	97(1)	51(2)	119(3)	28(2)	65(2)	37(2)
O(4)	0.2181(3)	0.6578(2)	0.7311(4)	35(2)	29(2)	37(2)	9(1)	17(1)	8(1)
O(3)	0.5194(3)	0.7856(2)	0.8699(4)	33(2)	60(2)	44(2)	19(2)	28(1)	21(2)
C(3)	0.5952(6)	0.7922(4)	0.7637(6)	43(3)	67(4)	49(3)	27(3)	20(3)	25(3)
C(31)	0.7694(7)	0.8699(6)	0.8075(9)	55(4)	99(5)	74(4)	23(4)	41(4)	23(4)
F(31)	0.7679(4)	0.9577(3)	0.9534(5)	72(3)	86(3)	125(3)	-9(3)	50(2)	5(2)
F(32)	0.8489(5)	0.8191(3)	0.8092(6)	81(3)	142(4)	134(4)	26(3)	83(3)	7(3)
F(33)	0.8567(4)	0.8421(4)	1.0145(5)	53(2)	156(4)	98(3)	47(3)	7(2)	24(3)
C(32)	0.5889(6)	0.6866(4)	0.6866(7)	55(3)	82(4)	69(4)	23(3)	32(3)	37(3)
F(34)	0.6588(4)	0.6899(3)	0.5869(4)	105(3)	125(3)	85(2)	39(2)	72(2)	67(2)
F(35)	0.6664(4)	0.6469(3)	0.7996(5)	113(3)	114(3)	96(3)	57(2)	67(2)	94(3)
F(36)	0.4345(4)	0.4218(3)	0.5979(5)	69(2)	77(2)	108(3)	-1(2)	37(2)	25(2)
O(2)	0.2768(3)	0.7795(2)	0.6836(4)	49(2)	41(2)	42(2)	14(2)	24(2)	25(2)
C(2)	0.2285(6)	0.6643(4)	0.6388(6)	52(3)	46(3)	47(3)	17(3)	27(3)	25(3)
C(21)	0.3282(7)	0.9578(4)	0.6120(8)	66(4)	51(4)	66(4)	29(3)	35(3)	22(3)
F(21)	0.2962(4)	1.0385(3)	0.6579(5)	97(3)	47(2)	139(3)	31(2)	57(2)	34(2)
F(22)	0.2965(5)	0.9413(3)	0.4354(5)	152(4)	88(3)	88(3)	34(2)	74(3)	17(3)
F(23)	0.4869(4)	0.9815(3)	0.7147(5)	63(2)	78(3)	139(3)	57(2)	52(2)	22(2)
C(22)	0.3449(6)	0.8326(5)	0.5145(8)	51(3)	65(4)	79(4)	49(4)	32(3)	34(3)
F(24)	-0.0362(3)	0.7499(3)	0.5229(4)	43(2)	67(2)	92(2)	33(2)	22(2)	17(2)
F(25)	-0.0919(5)	0.9055(3)	0.5647(6)	86(3)	88(3)	197(5)	83(3)	75(3)	64(2)
F(26)	-0.0991(5)	0.8176(4)	0.3548(5)	72(2)	241(6)	78(3)	96(3)	23(2)	48(3)
H(5)	0.2826(5)	0.8752(3)	0.8068(6)	56(3)	44(3)	58(3)	19(2)	31(2)	29(2)
H(3)	0.5462(43)	0.8189(27)	0.6718(46)						
H(5)	0.2675(78)	0.9117(44)	0.6637(75)						

Röntgenstrukturanalyse *) von **3**, $C_{12}H_2F_{24}NO_4P$: Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 991.0(4)$, $b = 1426.7(9)$, $c = 932.3(5)$ pm, $\alpha = 100.67(8)$, $\beta = 117.18(3)$, $\gamma = 104.01(5)^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 2.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer im Θ -2 Θ -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) gemessen. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 32.0 \text{ cm}^{-1}$] angebracht. Die Kristalldimensionen betragen $0.32 \times 0.22 \times 0.30$ mm. Nach der Datenreduktion resultierten 2524 unabhängige Reflexe ($3.5 < 2\Theta < 135.0^\circ$) mit $F^2 > 2.56 \sigma(F^2)$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.057$, $R_w = 0.056$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $W = K(\sigma^2 |F_o| + 0.0002 F_o^2)^{-1}$ gegeben. Die Positionen der beiden Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und anschließend mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Kristallographische Berechnungen wurden mit SHELX³⁵) sowie mit eigenen Programmen (W.S.S.) durchgeführt. Die Lageparameter der Atome und anisotrope Temperaturfaktoren sind aus Tab. 6 zu entnehmen, die Bindungsabstände und -winkel aus Tab. 1. Die Struktur-factorliste ist auf Wunsch bei den Autoren (W.S.S.) abrufbar.

Folgende *Ausgangsverbindungen* wurden nach Literaturverfahren synthetisiert. **7**⁹⁾, $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ ¹⁵⁾, $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$ ³⁶⁾, F_2PNH_2 ⁴⁾, tBu_2PNH_2 ³⁾, $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ²³⁾, $\text{tBu}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ²⁵⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3, 4, 9, 13–16 (Methode I, Tab. 7): Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. In ein Glasbombenrohr wurden bei -196°C die flüchtigen Reaktionskomponenten auf die Ausgangsverbindungen kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres i. Vak. ließ man die Reaktionsmischung auf 25°C erwärmen. Das Bombenrohr wurde i. Vak. un-

Tab. 7. Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **3, 4, 9, 13–16** (Methode I, Reaktionstemp. 25°C)

Produkt	Reaktanten	g (mol)	Reakt.-Zeit	Sdp. $^\circ\text{C}$ (Torr) Schmp. $^\circ\text{C}$	Ausb. g (%)
3	6 $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$	5.30 (0.014)	24 h	46–48	9.50 (95)
		4.60 (0.028)			
4	a) NH_3	3.40 (0.01)	24 h	127–128	3.50 (100)
		0.17 (0.01)			
9	6 Cl_2	8.60 (0.023)	10 min		10.00 (97)
		1.90 (0.027)			
13	16 Me_3N	2.52 (0.01)	10 min	101	2.52 (100)
		0.06 (0.01)			
13, 15	POF_3 $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$	5.50 (0.053)	10 h	101, 54 (12)	1.60 (11), 1.70 (7)
		9.25 (0.053)			
14	$\text{tBu}_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$	3.60 (0.021)	6 h	35 (0.01)	3.30 (50)
		7.50 (0.045)			
16	$\text{F}_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$	4.30 (0.05)	24 h	61 (12)	8.90 (69)
		8.60 (0.05)			

a) $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50035, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ter Kühlung des Inhalts auf -196°C geöffnet. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. kondensierten die flüchtigen Anteil in einer Kühlfalle. Die erhaltenen Rohprodukte wurden i. Vak. destilliert bzw. aus Ether umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen 1, 2, 5, 6, 8 (Methode II, Tab. 8): Zu der in einem Rundkolben befindlichen Ausgangssubstanz, die auf -196°C gekühlt wurde, wurden im Stickstoffgegenstrom $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$, $\text{NH}_4^+[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}^-]$ (4) oder $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$ gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert und auf Raumtemp. erwärmt. Die Reaktion erfolgte rasch und unter Wärmeerzeugung. Die erhaltenen Produkte wurden mit Diethyl- oder Petrolether extrahiert, nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert und/oder i. Vak. sublimiert.

Tab. 8. Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 1, 2, 5, 6, 8
(Methode II, Reaktionstemp. 25°C)

Produkt	Reaktanten	g (mol)	Reakt.-Zeit	Sdp. $^{\circ}\text{C}$ (Torr) Schmp. $^{\circ}\text{C}$	Ausb. g (%)
1	6	1.80 (0.005)	30 d	69–71	2.50 (72)
	4	1.70 (0.005)			
2	6	2.40 (0.006)	7 d	110	2.00 (84)
	KHF_2	0.50 (0.006)			
5	9	11.40 (0.025)	1 h	103–105 ^{b)}	5.00 (28)
	a)	9.00 (0.026)			
6	7	16.00 (0.04)	12 h	25	10.50 (69)
	LiNH_2	1.50 (0.07)			
8	9	1.90 (0.004)	3 h	38 (0.04)	1.70 (57)
	$\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$	2.80 (0.016)			

a) $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$. – b) Subl. 80 (0.01).

4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan-2-amin (6): IR: 3520, 3410 (ν_{NH} , schw), 1550 (δ_{NH} , st), $1300-1220\text{ cm}^{-1}$ (ν_{CF} , sst) und andere Banden. – MS (Quellentemp. 30°C): $m/e = 380$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 2%), 379 (M^+ , 7), 330 ($\text{M}^+ - \text{CF}_2 - \text{H}$, 5), 310 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 6), 69 (CF_3^+ , 100) und andere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{P}$ (379.0) Ber. C 19.00 H 0.53 F 60.16 P 8.18
Gef. C 18.81 H 0.54 F 60.50 P 8.00

2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2-amin (2): IR: 3580, 3465 (ν_{NH} , m), 2520 (ν_{PH} , schw), 1560 (δ_{NH} , m), $1300-1225\text{ cm}^{-1}$ (ν_{CF} , sst), 1010 cm^{-1} (ν_{PF} , st) und andere Banden.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_{13}\text{NO}_2\text{P}$ (399.1) Ber. C 18.06 H 0.76 F 61.89 P 7.76
Gef. C 18.40 H 0.77 F 62.10 P 7.67

2,2-Dichlor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2-amin (9)

Thermolyse von 9 zu 4',4',4'',4'',4''',4''',5',5',5'',5'',5''',5'''-Dodekakis(trifluormethyl)trispiro[1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin-2,2':4,2'':6,2'''-tris[1,3,2λ⁵]dioxaphospholan] (10): 2.60 g (6.0 mmol) 9 wurden i. Vak. in einer dickwandigen Glasampulle 8 h auf 75°C erhitzt. 0.20 g (5.0 mmol) Chlorwasserstoff wurden abkondensiert. 2.0 g farbloser Feststoff 10 blieben zurück (88%); der bis 300°C nicht schmolz und schwerlöslich in Ether, CH_2Cl_2 , Acetonitril, leichtlöslich in Methanol war. Subl. $60^{\circ}\text{C}/0.001\text{ Torr}$. – MS: (40 eV, Quelltemp. 80°C): $m/e = 1131$ (M^+ , 100%), 1112 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 33), 1062 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 44) und andere Fragmente. (70 eV, Quelltemp. 80°): $m/e = 1131$ (M^+ , 34%), 1112 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 26), 1062 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 50), 197

(C₄F₇O⁺, 46), 97 (C₂F₃O⁺, 42), 69 (CF₃⁺, 100) und andere Fragmente. – NMR: ¹⁹F: δ = –68.73, ³¹P: δ = –4.6.

C₁₈F₃₆N₃O₆P₃ (1131.4) Ber. C 19.11 F 60.47 P 8.22 Gef. C 19.34 F 60.31 P 8.22

4,4,4',4',5,5,5',5'-Octakis(trifluormethyl)spiro[1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2λ⁵]dioxaphospholan]-2-amin (5): IR: 3560, 3455 (ν_{NH}, m), 1555 cm⁻¹ (δ_{NH}, m) und andere Banden. – MS (Quellentemp. 20°C): m/e = 711 (M⁺, 1%), 710 (M⁺ – H, 2), 642 (M⁺ – CF₃, 100), 69 (CF₃⁺, 27) und andere Fragmente.

C₁₂H₂F₂₄NO₄P (711.1) Ber. C 20.25 H 0.28 F 64.13 P 4.36
Gef. C 20.36 H 0.29 F 64.20 P 4.43

4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2-amin (8): IR: 3550, 3450 (ν_{NH}, m), 3010 (ν_{CH}, schw), 1565 (δ_{NH}, m), 1300–1110 cm⁻¹ (ν_{CF}, sst). – MS: (Quellentemp. 45°C): m/e = 713 (M⁺, 5%), 697 (M⁺ – NH₂, 78), 694 (M⁺ – F, 50.0), 644 (M⁺ – CF₃, 82), 546 (M⁺ – OCH(CF₃)₂, 100), 69 (CF₃⁺, 25) und andere Fragmente.

C₁₂H₄F₂₄NO₄P (713.1) Ber. C 20.21 H 0.57 F 63.94 P 4.34
Gef. C 20.41 H 0.56 F 63.60 P 4.46

Ammonium-perfluorpinakolat (4): IR: 3370, 3300 (ν_{NH}, st), 1970, 1840 (ν_{OH}, st), 1300–1220 cm⁻¹ (ν_{CF}, sst) und andere Banden. – NMR: ¹H: δ = 6.65; ¹⁹F: δ = –71.5.

C₆H₅F₁₂NO₂ (351.1) Ber. C 20.53 H 1.44 F 64.93 Gef. C 20.69 H 1.40 F 64.60

4,4,4',4',5,5,5',5'-Octakis(trifluormethyl)spiro[1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2λ⁵]dioxaphospholan] (1): IR = 2370 (ν_{PH}, schw), 1350–1150 (ν_{CF}, sst) cm⁻¹ und andere Banden. – MS (Quellentemp. 50°C): m/e = 696 (M⁺, –), 695 (M⁺ – H), <1%, 677 (M⁺ – F, 32), 627 (M⁺ – CF₃, 49), 626 (M⁺ – H – CF₃, 100), 69 (CF₃⁺, 77) und andere Fragmente. – NMR: ¹H: δ = 7.65 (¹J_{PH} = 947 Hz); ¹⁹F: δ = –67.4; ³¹P: δ = –24.6.

C₁₂HF₂₄O₄P (696.1) Ber. C 20.69 H 0.14 F 65.52 P 4.45
Gef. C 20.38 H 0.19 F 64.80 P 4.83

4,4,4',4',5,5-Hexakis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]spiro[1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2λ⁵]oxazaphosphetan] (3): IR: 3470 (ν_{NH}, st), 3020 (ν_{CH}, schw), 1380, 1360 (δ_{CH}, st), 1300–1100 (ν_{CF}, sst). – MS (Quellentemp. 20°C): m/e = 711 (M⁺, 1%), 692 (M⁺ – F, 9), 642 (M⁺ – CF₃, 82), 547 (M⁺ – (CF₃)₂CN, 100), 69 (CF₃⁺, 65) und andere Fragmente.

C₁₂H₂F₂₄NO₄P (711.1) Ber. C 20.27 H 0.28 F 64.12 P 4.36
Gef. C 20.38 H 0.27 F 64.40 P 4.49

Reaktion von Aminodifluorphosphan mit Hexafluoraceton: 1.20 g (14 mmol) Aminodifluorphosphan und 5.80 g (35 mmol) Hexafluoraceton wurden 24 h bei Raumtemp. belassen. Die fraktionierende Kondensation i. Vak. ergab folgende Produkte:

1.10 g (0.007 mol) (CF₃)₂C=NH und 1.2 g (7.0 mmol) (CF₃)₂CO (Kondensationsgefäß bei –196°C), 2.4 g (10 mmol) Difluorophosphorsäure-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester] (13), 1.5 g (9.0 mmol) (CF₃)₂C=NH und 1.2 g (7.0 mmol) (CF₃)₂CO, 0.50 g Fluorophosphorsäure-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester] (15) (Kondensationsgefäß bei –78°C) und 1.90 g (5.0 mmol) 2,2-Difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan-2-amin¹⁶ (11) (Kondensationsgefäß bei –40°C). Authentische Proben von 13 und 15 wurden synthetisiert (siehe Tab. 7).

Die flüchtigen Produkte wurden fraktionierend kondensiert: 1.60 g (6.0 mmol) 13 (–78°C-Kondensationsgefäß), 1.70 g (4.0 mmol) 15 (–40°C-Kondensationsgefäß) und 4.80 g (10 mmol)

Phosphorsäure-tris[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester] (-10° -Kondensationsgefäß) wurden erhalten. Bei -196°C konnten 3.50 g (34 mmol) POF_3 zurückgewonnen werden.

MS (13, Quellentemp. 45°C): $m/e = 252 (\text{M}^+, -)$, $251 (\text{M}^+ - \text{H}, 4\%)$, $213 (\text{M}^+ - \text{HF} - \text{F}, 23)$, $181 (\text{C}_4\text{F}_7^+, 21)$, $69 (\text{CF}_3^+, 100)$ und andere Fragmente.

$\text{C}_3\text{HF}_8\text{O}_2\text{P}$ (252.0) Ber. C 14.30 H 0.40 F 60.31 Gef. C 14.10 H 0.56 F 61.05

MS (15, Quellentemp. 70°C): $m/e = 400 (\text{M}^+, 1\%)$, $331 (\text{M}^+ - \text{CF}_3, 2.3)$, $262 (\text{M}^+ - 2\text{CF}_3, 16)$, $149 (\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5\text{O}^+, 100)$, $69 (\text{CF}_3^+, 27.5)$ und andere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (400.0) Ber. C 18.02 H 0.50 F 61.74 Gef. C 18.19 H 0.54 F 62.00

Difluorophosphorsäure-[2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-(trifluormethyl)ethylester] (16): MS (Quellentemp. 50°C): $m/e = 251 (\text{M}^+ - \text{H}, 6\%)$, $148 (\text{C}_3\text{F}_5\text{HO}^+, 11)$, $147 (\text{C}_3\text{F}_5\text{O}^+, 20)$, $129 (\text{C}_3\text{F}_4\text{OH}^+, 10)$, $128 (\text{C}_3\text{F}_4\text{O}^+, 11)$, $69 (\text{CF}_3^+, 100)$ und andere Fragmente.

$\text{C}_3\text{HF}_8\text{O}_2\text{P}$ (252.0) Ber. C 14.30 H 0.40 F 60.3 Gef. C 14.48 H 0.37 F 60.1

Reaktion von Amino-di-tert-butylphosphan mit Hexafluoraceton: 3.60 g (22 mmol) Amino-di-tert-butylphosphan und 7.50 g (5 mmol) Hexafluoraceton wurden 6 d bei Raumtemp. belassen. Es ergaben sich folgende Produkte: 2.50 g (0.008 mol) *Di-tert-butylphosphinsäure-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester]* (14) (34%), Sdp. $35^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, 2.30 g (14 mmol) *Di-tert-butylphosphanoxid* (12) (65.5%) und 3.30 g (24 mmol) Hexafluoraceton-imin. 2.50 g Hexafluoraceton wurden unverändert zurückgewonnen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}$ (328.15) Ber. C 40.23 H 5.84 F 34.74 P 9.45
Gef. C 40.63 H 6.01 F 34.90 P 9.35

- 1) J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, S. 380ff., Harper and Row, London, New York, Hagerstown, San Francisco 1976.
- 2) G. S. Harris, *Proc. Chem. Soc.*, London **1957**, 118.
- 3) O. J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.* **101**, 4184 (1968).
- 4) J. L. Smith und K. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6185 (1970); D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 783.
- 5) A. Burg und J. Heners, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3092 (1965); A. B. Burg und P. J. Slota, ebenda **82**, 2145 (1965).
- 6) M. Becke-Goehring und J. Schulze, *Chem. Ber.* **91**, 1188 (1958).
- 7) J. A. Gibson, G.-V. Röschenhaler und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 918.
- 8) G.-V. Röschenhaler, J. A. Gibson und R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **110**, 611 (1977).
- 9) G.-V. Röschenhaler, J. A. Gibson, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **450**, 79 (1979).
- 10) D. W. J. Arnold und D. W. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1130.
- 11) J. S. Harman und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1935; G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko, B. I. Tetelbaum, G. M. Luganskii und A. D. Varshavskii, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 1631 (1967); G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko und B. I. Tetelbaum, ebenda **37**, 957 (1967).
- 12) G. I. Drozd, M. A. Sokalskii, V. V. Sheluchenko, M. A. Landau und S. Z. Ivin, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 936 (1969); A. M. Pinchuk, A. P. Marchenko, I. N. Zhmurova und A. P. Mantinyuk, ebenda **45**, 1015 (1975).
- 13) V. N. Pron's, M. P. Grinblat und A. L. Klebanskii, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 589 (1970).
- 14) H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2591 (1964); *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, S. 66ff., Academic Press, New York-London 1972; *Acc. Chem. Res.* **12**, 351 (1979).
- 15) A. P. Conroy und R. D. Dresdner, *Inorg. Chem.* **9**, 2739 (1970).
- 16) Eine oxidative Cyclisierung unter Bildung eines Hydrophosphorans wird auch für die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NP}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ mit $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ gefunden (S. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 2125).
- 17) G.-V. Röschenhaler, R. Schmutzler und K. Sauerbrey, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 107 (1979).
- 18) L. N. Kryukov, V. S. Vitkovskii, L. Y. Kryukova, V. L. Isaev, R. N. Sterlin und I. L. Knunyants, *Zh. Vses. Khim. O-va* **22**, 355 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 84447h (1977)].

- 19) C. Laureço und R. Burgada, *Tetrahedron* **32**, 2089 (1976).
- 20) E. Duff, S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1973**, 972; H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 (1921).
- 21) J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler, R. Schmutzler und R. Starke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 450.
- 22) P. M. Treichel, R. A. Goodrich und S. B. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2017 (1967).
- 23) E. A. Dietz und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **10**, 1319 (1971).
- 24) A. F. Janzen und T. G. Smyrl, *Can. J. Chem.* **50**, 1205 (1972).
- 25) P. C. Crofts und D. M. Parker, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 336.
- 26) D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaler, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **112**, 2380 (1979).
- 27) E. L. Muetterties und L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748 (1974).
- 28) W. S. Sheldrick, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- 29) W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73**, 1 (1978).
- 30) K. Mislow, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **35**, 227 (1973).
- 31) J. F. Brazier, D. Houalla, M. Koenig und R. Wolf, *Top. Phosphorus Chem.* **9**, 99 (1979).
- 32) J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler und V. Wray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1492.
- 33) J. A. Gibson und G.-V. Rösenthaler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1440.
- 34) J. Hilton und L. H. Sutcliffe, *Progr. NMR Spectroscopy* **10**, 27 (1975); R. F. Swindell und J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5713 (1972).
- 35) G. M. Sheldrick, *SHELX. A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, England 1976.
- 36) R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. Gilbert und D. R. Huggins, *Inorg. Chem.* **9**, 2590 (1970).

[97/81]