

## Struktur und Synthese eines spirocyclischen Phosphoranid-Anions: Modell für einen Zwischenzustand bei einer $S_N2(P)$ -Reaktion

Dietmar Schomburg<sup>\*a</sup>, Werner Storzer<sup>a</sup>, Rainer Bohlen<sup>b</sup>, Winfried Kuhn<sup>b</sup>  
und Gerd-Volker Röschenthaler<sup>\*b</sup>

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>a</sup>,  
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig, und

Fachbereich 2 der Universität Bremen<sup>b</sup>,  
Postfach 330440, D-2800 Bremen 33

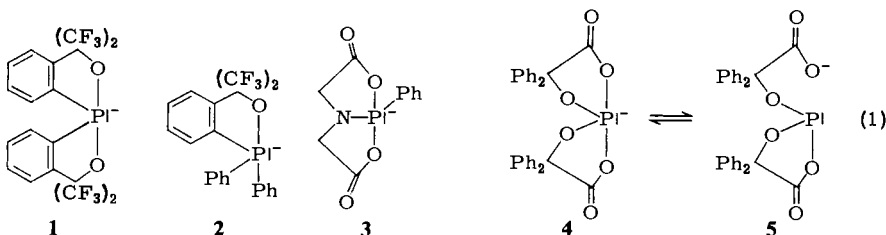
Eingegangen am 1. Februar 1983

Durch Säure-Base-Reaktion des Hydrophosphorans **9** mit Triethylamin entsteht das spirocyclische Phosphoranid **10**, welches durch Methyljodid zu dem Phosphoran **7** *P*-methyliert und durch Trimethylsilyljodid zu dem Phosphit **12** *O*-silyliert wird. Die Röntgenstrukturanalyse von **10** ergibt eine stark verzerrte trigonale Bipyramide, in der das freie Elektronenpaar in äquatorialer Position sterisch wirksam wird. Die axialen P–O-Bindungen weisen einen Längenunterschied von 0,25 Å auf. In Lösung liegt **10** offenbar im Gleichgewicht mit dem monocyclischen Phosphitalkoxid **10a** vor.

### Structure and Synthesis of a Spirocyclic Phosphoranide Anion: Model of an Intermediate in a $S_N2(P)$ Reaction

In an acid-base reaction the hydrophosphorane **9** reacts with triethylamine to give the spirocyclic phosphoranide **10**, which is *P*-methylated by methyl iodide to form phosphorane **7** and *O*-silylated by trimethylsilyl iodide to form phosphite **12**. The X-ray structure analysis of **10** shows a highly distorted trigonal bipyramide with the stereochemical active free electron pair in equatorial position. The difference in length of the axial P–O bonds is 0.25 Å. There is evidence for an equilibrium of **10** with the monocyclic phosphite alkoxide **10a** in solution.

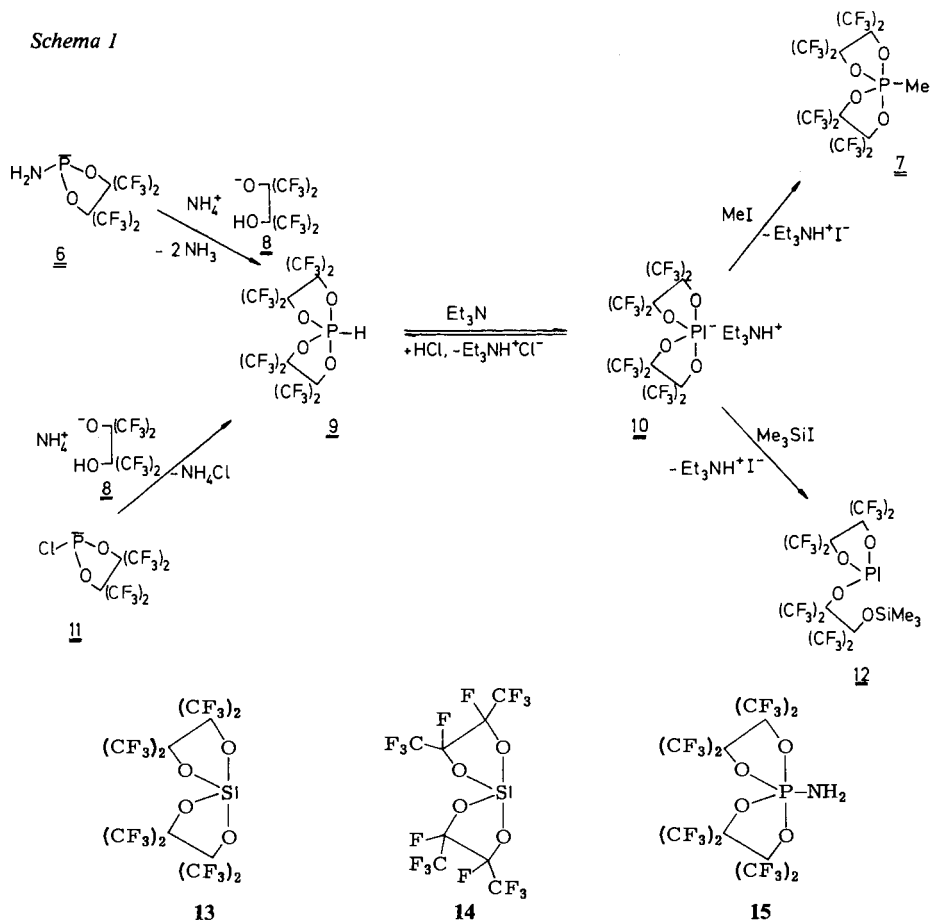
Bei  $S_N2(P)$ -Reaktionen an Verbindungen des dreifach koordinierten Phosphors werden Phosphoranid-Anionen als Zwischenstufen postuliert<sup>1)</sup>, von denen **1**, **2** und **3** durch Salzbildung des entsprechenden Hydrophosphorans mit *n*-Butyllithium<sup>2,3)</sup> bzw. Triethylamin<sup>4)</sup> isoliert wurden. Das Phosphoranid **4** wurde bisher nur im Gleichgewicht mit dem Phosphitalkoxid **5** in Lösung identifiziert<sup>5)</sup> [Gl. (1)].



## Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Das Hydrophosphoran **9**, das durch Reaktion des Aminodioxaphospholans **6**<sup>6)</sup> bzw. des Chlordioxaphospholans **11** mit Ammonium-perfluorpinakolat (**8**) erhalten wird, setzt sich in Ether im Sinne einer Säure-Base-Wechselwirkung mit Triethylamin zu dem spirocyclischen Phosphoranid **10** um, welches mit Chlorwasserstoffgas wieder **9** ergibt und isoelektronisch zu dem Sulfuran **13**<sup>7)</sup> ist.

Schema 1



Mit Methyljodid kann **10** zu dem festen Phosphoran **7**, *P*-methyliert, mit Trimethylsilyljodid unter Bildung des sehr hydrolyseempfindlichen, flüssigen Phosphits **12**, *O*-silyliert werden. Ähnlich verhält sich das Hydrophosphoran  $\text{HP}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$  in Gegenwart von starken Basen<sup>8)</sup>.

## Diskussion der Molekülstruktur von **10**

Die Bindungsgeometrie am Phosphor ist verzerrt  $\Psi$ -trigonal-bipyramidal (Abb. 1), wobei das nichtbindende Elektronenpaar eine äquatoriale Position einnimmt und wie

bei isoelektronischen Sulfuranen<sup>9)</sup> eine drastische Winkelverkleinerung zwischen den äquatorial angeordneten Sauerstoffatomen O(2) und O(4) um  $14.4^\circ$  und den axial stehenden O(1) und O(3) um  $14.7^\circ$  bewirkt gegenüber den entsprechenden Winkeln einer idealen trigonalen Bipyramide von  $120$  bzw.  $180^\circ$  (Bindungslängen und -winkel siehe Tab. 1). Die fünggliedrigen Ringe sind axial-äquatorial angeordnet.

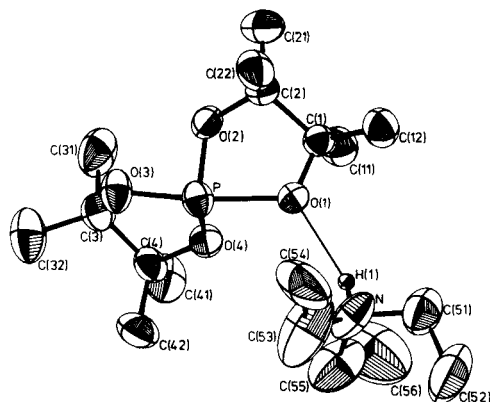


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **10** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome weggelassen)

Bei vergleichbaren acyclischen Verbindungen wie  $\text{PCl}_4^-$  und  $\text{PCl}(\text{CN})_3^-$  wird eine Verringerung des Winkels zwischen den axialen Substituenten nicht beobachtet<sup>10)</sup>. Die axialen Chloratome sind ebenso wie die entsprechenden Bromatome in  $\text{PBr}_4^-$ <sup>11)</sup> sogar auf das „einsame“ Elektronenpaar hin gerichtet, vermutlich durch Abstoßung der Halogenatome unter sich.

Der Winkel O(2)–P–O(4) in **10** ist mit  $105.6^\circ$  dagegen deutlich größer als z. B. in  $\text{PCl}_4^-$  mit  $100.0^\circ$  und deutet auf eine Verzerrung in Richtung auf eine quadratische Pyramide<sup>12)</sup>. Auch bei dem vergleichbaren Sulfuran<sup>9b)</sup> **14** ist der Winkel zwischen den axialen Liganden deutlich größer als bei **10**; der zwischen den äquatorialen Substituenten jedoch sehr ähnlich.

Besonders auffällig ist der große Längen-Unterschied der beiden axialen Bindungen mit  $1.77$  und  $2.02 \text{ \AA}$ . Eine ähnliche Beobachtung wurde bisher nur bei  $\text{PCl}_4^-$  und  $\text{PBr}_4^-$  gemacht. Die Struktur von **10** stellt offenbar einen Zwischenzustand dar, wie er bei der Annäherung oder Abspaltung eines Nucleophils bei einer  $\text{S}_{\text{N}}2(\text{P})$ -Reaktion an Phosphor-(III)-Verbindungen auftritt<sup>1)</sup>.

Verbindung **10** kann als Derivat eines  $\lambda^3$ -Phosphorans betrachtet werden, z. B. von **15**<sup>13)</sup>, in dem der äquatorial angeordnete Substituent  $\text{NH}_2$  formal durch ein freies Elektronenpaar ersetzt wird. Die axialen Bindungen in **10** sind bei weitem länger als in **15** ( $1.68 \text{ \AA}$ ), bei den äquatorialen ist der Unterschied nicht so groß ( $1.68$  gegenüber  $1.62 \text{ \AA}$ ).

Berechnungen an dreiatomigen Systemen zeigen, daß das Minimum in der Energiehyperfläche bezüglich des mittleren Atoms jenseits eines kritischen Abstandes der endständigen Atome in ein Doppelminimum aufspaltet<sup>14)</sup>, d. h. unterschiedlich axiale Bindungslängen werden möglich. Für **10** ergibt sich ein kritischer Abstand  $D_c = 3.74 \text{ \AA}$ ,

legt man zusätzlich Daten aus den Strukturbestimmungen von  $PX_4^{-10}$  zugrunde. Der Abstand O(1)-O(3) in **10** beträgt 3.76 Å (bei **15** dagegen nur 3.30 Å), damit ist der kritische Abstand um 0.02 Å überschritten.

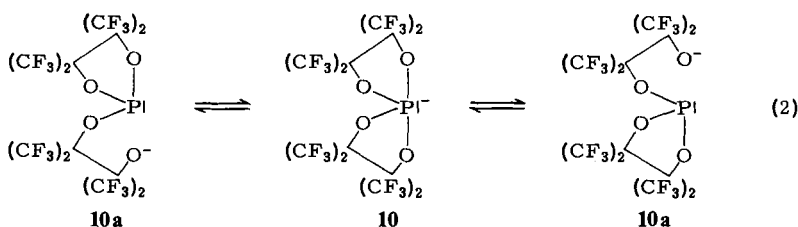
Verbindung **10** bildet im festen Zustand Ionenpaare, die über N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind (N-H 0.78 Å, H...O 2.14 Å, N...O 2.89 Å, N-H-O 157°). Das Sauerstoffatom mit der längeren P-O-Bindung fungiert als Protonenakzeptor.

Tab. 1. Bindungslängen (a) und -winkel (b) in **10**

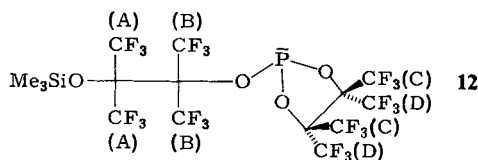
(a) Bindungslängen (Å)									
O(1)	-P	2,019	(4)	O(2)	-P	1,675	(4)		
O(3)	-P	1,772	(4)	O(4)	-P	1,687	(4)		
C(1)	-O(1)	1,367	(6)	C(2)	-O(1)	1,615	(7)		
C(2)	-O(2)	1,395	(6)	C(3)	-O(3)	1,376	(6)		
C(4)	-O(3)	1,601	(8)	C(53)	-N	1,490	(12)		
C(55)	-N	1,617	(12)	C(52)	-C(51)	1,542	(11)		
C(54)	-C(53)	1,446	(16)	C(56)	-C(55)	1,413	(16)		
C(51)	-N	1,503	(6)	O(4)	-C(4)	1,399	(6)		
(b) Bindungswinkel (°)									
O(2)	-P	-O(1)	82.5	(2)	O(3)	-P	-O(1)	165.3	(2)
O(3)	-P	-O(2)	88.0	(2)	O(4)	-P	-O(1)	84.6	(2)
O(4)	-P	-O(2)	105.6	(2)	O(4)	-P	-O(3)	87.3	(2)
C(1)	-O(1)	-P	113.9	(3)	C(11)	-C(1)	-O(1)	106.6	(4)
C(12)	-C(1)	-O(1)	110.1	(4)	C(12)	-C(1)	-C(11)	106.5	(4)
C(2)	-C(1)	-O(1)	104.0	(4)	C(2)	-C(1)	-C(11)	114.2	(4)
C(2)	-C(1)	-C(12)	115.1	(4)	C(21)	-C(2)	-C(1)	117.0	(5)
C(22)	-C(2)	-C(1)	113.7	(5)	C(22)	-C(2)	-C(21)	107.9	(5)
O(2)	-C(2)	-C(1)	105.0	(4)	O(2)	-C(2)	-C(21)	106.1	(4)
O(2)	-C(2)	-C(22)	106.3	(4)	C(2)	-O(2)	-P	120.2	(3)
C(3)	-O(3)	-P	116.6	(3)	C(31)	-C(3)	-O(3)	106.7	(4)
C(32)	-C(3)	-O(3)	108.1	(5)	C(32)	-C(3)	-C(31)	106.5	(5)
C(4)	-C(3)	-O(3)	103.4	(4)	C(4)	-C(3)	-C(31)	114.8	(5)
C(4)	-C(3)	-C(32)	116.7	(5)	C(41)	-C(4)	-C(3)	118.9	(5)
C(42)	-C(4)	-C(3)	112.7	(5)	C(42)	-C(4)	-C(41)	107.6	(5)
O(4)	-C(4)	-C(3)	103.7	(4)	O(4)	-C(4)	-C(41)	107.4	(5)
O(4)	-C(4)	-C(42)	105.5	(5)	C(4)	-O(4)	-P	117.0	(3)
C(53)	-N	-C(51)	121.1	(7)	C(55)	-N	-C(51)	113.0	(6)
C(55)	-N	-C(53)	105.5	(7)	C(52)	-C(51)	-N	113.3	(6)
C(54)	-C(53)	-N	115.8	(9)	C(56)	-C(55)	-N	111.0	(8)

## NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **10** weist zwischen  $-71$  und  $+30^\circ\text{C}$  (in  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ether}$  1:3) zwei breite Multipletts bei  $-69.4$  und  $-70.0$  ppm auf, die man auch für das isoelektronische Sulfuran **13** wegen eingeschränkter Ligandenpermutationen findet. Bei  $+81.5$  ppm beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal, das durch Kopplung mit vier  $\text{CF}_3$ -Gruppen in dreizehn Linien aufgespalten ist ( $^4J_{\text{FP}} = 16.3$  Hz). Dieser Verschiebungswert liegt wie für Verbindung **4**<sup>5)</sup> zwischen den charakteristischen Werten einer  $\lambda^3$ - und  $\lambda^4$  P-Spezies; für die Phosphoranide **1**, **2** und **3** findet man Signale im erwarteten Bereich<sup>2,3,4)</sup>. In Lösung kann deshalb wie im Falle von **4** ein Gleichgewicht postuliert werden [Gl. (2)], in dem rasche Ringöffnung und schneller Ringschluß auch zu zwei magnetisch nicht äquivalenten Typen von  $\text{CF}_3$ -Gruppen führt. Die Struktur von **10** in festem Zustand wird eindeutig durch den Verschiebungswert von  $\delta_{\text{P}} = -5$  ppm als  $\lambda^4$  P-Verbindung charakterisiert.



Verbindung **12** besitzt die typischen NMR-Daten<sup>15)</sup> eines Phosphits als *O*-Silyl-Derivat von **10a**, z. B.  $\delta_{\text{P}} = +148.3$ . Das arithmetische Mittel des Phosphorverschiebungswertes von **10** in festem Zustand und dem von **12** in Lösung, der dem von **10a** sicherlich sehr ähnlich ist, ergibt  $+76$  ppm, ein Wert, der dem für **10** in Lösung gefundenen sehr nahe kommt. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **12** zeigt vier Multipletts entsprechend vier magnetisch nicht äquivalenten  $\text{CF}_3$ -Paaren:  $\delta_{\text{F}} = -67.7$  (A),  $-67.8$  (B),  $-68.9$ ,  $-70.2$  (C, D)<sup>15)</sup>.



Die Zuordnung von  $\text{CF}_3$  (A) und  $\text{CF}_3$  (B) kann aufgrund der  $^4J_{\text{PF}}$ -Kopplung von  $16.3$  Hz vorgenommen werden.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Dr. Y. Ohsaka, Daikin Co., Osaka, Japan, für die kostenlose Überlassung von Hexafluoraceton, Dr. H. M. Schiebel, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, und I. Erxleben für die Aufnahme von Massenspektren sowie J. Stelten für NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – NMR: Spektrometer JNMC-60 HL und WH-360 der Firmen Jeol und Bruker bei 60.0 bzw. 360.00 MHz ( $^1\text{H}$ ; Standard TMS), bei 56.4 bzw. 338.68 MHz ( $^{19}\text{F}$ , Standard  $\text{CFCl}_3$ ); bei 24.3 bzw. 145.72 MHz ( $^{31}\text{P}$ , Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Es wurden ca. 30proz.  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösungen vermessen. Die Tieftemperatur-Untersuchung wurde an einer  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ether}$  (1:3)-Lösung durchgeführt. – MS: Spektrometer CH 7 der Firma Varian MAT.

**Röntgenstrukturanalyse von 10**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_{24}\text{NO}_4\text{P}^*$ : **10** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcba* mit den diffraktometrisch aus 15 Reflexen (*hkl*) im Bereich von  $15^\circ < \Theta < 25^\circ$  bestimmten Gitterkonstanten  $a = 1319.8(1)$ ,  $b = 3522.7(4)$ ,  $c = 1227.0(1)$  pm,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.856 \text{ gcm}^{-3}$ .

Die Röntgen-Intensitäten wurden auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer (Typ STADI 4) im  $\Theta$ - $2\Theta$ -Betrieb ( $3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$ ) unter Verwendung von monochromatischer  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug  $3^\circ/\text{min}$ . Nach der Datenreduktion resultierten 2862 Reflexe mit  $F \leq 2.5 \sigma(F^2)$ , die zur Verfeinerung der Strukturparameter verwendet wurden.

Tab. 2. Lageparameter der Atome von **10** ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )

	X/A	Y/B	Z/C	UEB <sup>a)</sup>		X/A	Y/B	Z/C	UEB
P	0.7230( 1)	0.3790( 0)	0.5664( 1)	0.049( 1)	F(311)	0.5679( 3)	0.3501( 1)	0.5644( 3)	0.074( 2)
O(1)	0.8377( 2)	0.4060( 1)	0.4902( 3)	0.052( 2)	F(312)	0.4792( 4)	0.3004( 1)	0.3972( 4)	0.098( 3)
C(1)	0.8067( 4)	0.4317( 1)	0.4137( 4)	0.046( 2)	F(313)	0.4461( 3)	0.3533( 1)	0.4775( 4)	0.146( 3)
C(11)	0.8172( 5)	0.4116( 2)	0.2998( 5)	0.069( 3)	F(32)	0.5333( 7)	0.2928( 2)	0.6160( 7)	0.089( 4)
F(111)	0.7526( 3)	0.3833( 1)	0.2881( 2)	0.065( 2)	F(321)	0.5750( 4)	0.2903( 1)	0.7134( 4)	0.114( 2)
F(112)	0.8043( 3)	0.4355( 1)	0.2159( 3)	0.098( 2)	F(322)	0.5270( 3)	0.2584( 1)	0.5742( 4)	0.108( 2)
F(113)	0.9088( 3)	0.3966( 1)	0.2890( 3)	0.103( 2)	F(323)	0.4382( 4)	0.3053( 1)	0.6307( 4)	0.144( 3)
C(12)	0.8799( 5)	0.4663( 2)	0.4118( 5)	0.068( 3)	C(4)	0.7050( 4)	0.3076( 2)	0.5051( 5)	0.058( 2)
F(12)	0.9712( 3)	0.4569( 1)	0.3742( 3)	0.093( 2)	C(41)	0.7174( 4)	0.2833( 2)	0.4013( 7)	0.081( 4)
F(122)	0.8961( 3)	0.4800( 1)	0.5107( 3)	0.071( 2)	F(411)	0.6896( 5)	0.3000( 1)	0.3132( 4)	0.141( 3)
F(123)	0.8458( 3)	0.4948( 1)	0.3507( 3)	0.098( 2)	F(412)	0.6661( 5)	0.2519( 2)	0.4080( 4)	0.151( 4)
C(2)	0.6914( 4)	0.4413( 2)	0.4482( 4)	0.055( 2)	F(413)	0.4097( 5)	0.2731( 2)	0.3837( 5)	0.179( 4)
C(21)	0.6181( 6)	0.4546( 2)	0.3554( 7)	0.090( 4)	C(42)	0.7674( 6)	0.2872( 2)	0.5996( 7)	0.084( 4)
F(211)	0.6075( 3)	0.4280( 1)	0.2784( 3)	0.095( 2)	F(421)	0.8623( 3)	0.2843( 1)	0.5730( 4)	0.135( 2)
F(212)	0.6476( 4)	0.4856( 1)	0.3090( 4)	0.137( 3)	F(422)	0.7302( 3)	0.2523( 1)	0.6203( 4)	0.118( 2)
F(213)	0.5259( 3)	0.4599( 1)	0.5928( 4)	0.148( 3)	F(423)	0.7623( 3)	0.3073( 1)	0.6909( 3)	0.093( 2)
C(22)	0.6825( 6)	0.4705( 2)	0.5447( 6)	0.092( 4)	O(4)	0.7561( 3)	0.3418( 1)	0.4872( 3)	0.053( 1)
F(221)	0.7426( 3)	0.4616( 1)	0.6265( 3)	0.081( 2)	N	0.5391( 4)	0.3851( 2)	0.9367( 5)	0.086( 3)
F(222)	0.7012( 3)	0.5057( 1)	0.5142( 4)	0.122( 2)	C(51)	0.6222( 5)	0.4109( 2)	0.9734( 6)	0.088( 4)
F(223)	0.5877( 3)	0.4697( 1)	0.5828( 3)	0.133( 2)	C(52)	0.7246( 6)	0.4019( 3)	0.9193( 8)	0.141( 6)
O(2)	0.6522( 2)	0.4071( 1)	0.4870( 3)	0.034( 2)	C(53)	0.5087( 7)	0.3826( 4)	0.8196( 8)	0.151( 8)
O(3)	0.6111( 3)	0.3535( 1)	0.5987( 3)	0.062( 2)	C(54)	0.4756(10)	0.4177( 3)	0.7699( 8)	0.256( 7)
C(3)	0.5938( 4)	0.3207( 2)	0.5410( 4)	0.056( 3)	C(55)	0.5529( 7)	0.3417( 3)	0.9764( 9)	0.106( 5)
C(31)	0.5214( 5)	0.3313( 2)	0.4445( 6)	0.079( 3)	C(56)	0.5703(12)	0.3399( 3)	1.0899(10)	0.225( 9)

a) Vgl. B. T. M. Willis und A. B. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press, 1975, S. 101.

Die Strukturbestimmung erfolgte durch direkte Methoden. Die Wasserstoffatome wurden als starre  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppen in die Verfeinerung einbezogen und erhielten je einen gemeinsamen Temperaturfaktor. Positionsparameter und Temperaturfaktor des Wasserstoffatoms am

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50488, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Stickstoff wurden frei verfeinert. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab  $R = 0.074$ ,  $R_W = 0.067$ . Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung  $W = K/(\sigma^2 F_0) + 0.00046 F_0^2$  gegeben. Die Lageparameter der Atome und anisotrope Temperaturfaktoren sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Folgende *Ausgangsverbindungen* wurden nach Literaturverfahren synthetisiert: **9**<sup>6)</sup>, **11**<sup>15)</sup>, **8**<sup>6)</sup>.

**4,4,4',4',5,5,5',5'-Octakis(trifluormethyl)spiro[1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2,2'-[1,3,2λ<sup>5</sup>]dioxaphospholan]**<sup>6)</sup> (**9**): In einem evakuierten Bombenrohr werden 35.8 g (0.10 mol) **8** und 40.6 g (0.10 mol) **6** vereinigt und 3 Tage bei 80 °C gehalten. Das ölige Gemisch wird durch Aufnehmen in Diethylether von Ammoniumchlorid abgetrennt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde bei 60 °C/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 46.0 g (65%).

**Triethylammonium-4,4,4',4',5,5,5',5'-octakis(trifluormethyl)-2,2'-spirobi[1,3,2λ<sup>4</sup>-dioxaphospholan]-2-id** (**10**): Zu 8.4 g (12 mmol) **9**, in 20 ml Diethylether gelöst, werden 1.2 g (12 mmol) Triethylamin in 10 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Es fällt ein farbloser Feststoff aus, der aus Acetonitril/Diethylether (1:4) umkristallisiert wird. Ausb. 8.5 g (89%), Schmp. 144–145 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.86 (CH<sub>3</sub>, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 2.78 (CH<sub>2</sub>, q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –69.4 (m). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = +81.5 (<sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 16.3 Hz).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>F<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>P (797.3) Ber. C 27.12 H 2.02 F 57.19 P 3.89  
Gef. C 27.17 H 2.01 F 57.30 P 3.90

**2-Methyl-4,4,4',4',5,5,5',5'-octakis(trifluormethyl)spiro[1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2,2'[1,3,2λ<sup>5</sup>]dioxaphospholan]** (**7**): Zu einer Suspension von 2.1 g (3.0 mmol) **10** in 20 ml Diethylether wurde eine Lösung von 0.37 g (3.0 mmol) Methyljodid in 5 ml des gleichen Lösungsmittels getropft, 2 h unter Rückfluß erhitzt und vom Rückstand abfiltriert. Diethylether wurde abgezogen und der verbleibende farblose Feststoff bei 0.01 Torr sublimiert. Ausb. 1.5 g (81%), Schmp. 91 °C. – MS (35 eV, Quellentemp. 30 °C):  $m/e = 695$  (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 3%), 691 (M<sup>+</sup> – F, 3), 641 (M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>, 100), 544 (M<sup>+</sup> – (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 2), 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 2) und andere Fragmente. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.15 (CH<sub>3</sub>, d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 18.0 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –68.8 (m). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = +1.9 (q, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 18.0 Hz).

C<sub>13</sub>H<sub>3</sub>F<sub>24</sub>O<sub>4</sub>P (710.1) Ber. C 21.99 H 0.43 F 64.21 P 4.36  
Gef. C 22.19 H 0.48 F 64.60 P 4.34

**4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-2-[3,3,3-trifluor-1,1,2-tris(trifluormethyl)-2-(trimethylsilyloxy)propoxy]-1,3,2-dioxaphospholan** (**12**): Zu 6.0 g (7.0 mmol) **10** wurden 1.5 g (7.0 mmol) Trimethylsilyliodid im Hochvak. kondensiert. Nach 3 h bei Raumtemp. wurde 15 min auf 60 °C erwärmt, dann in Diethylether aufgenommen, vom Unlöslichen filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation bei 30–33 °/10<sup>–3</sup> Torr ergab 5.0 g (87%). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = +0.43. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –67.7 (sep, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> = 10.2 Hz), –67.8 (dsep, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 16.4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> = 10.2), –68.9 („sep“, <sup>4,5</sup>J<sub>FF</sub> = 10.6), –70.2 (d „sep“, <sup>4,5</sup>J<sub>FF</sub> = 8.2, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 16.6). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = +148.3 (<sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 16.3 Hz).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>F<sub>24</sub>O<sub>4</sub>PSi (768.3) Ber. C 23.45 H 1.18 F 59.35 P 4.03  
Gef. C 23.14 H 1.19 F 60.09 P 4.37

<sup>1)</sup> J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, S. 145 f., Harper & Row, London, New York, San Francisco 1976.

<sup>2)</sup> I. Granoth und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4623 (1979).

<sup>3)</sup> M. R. Ross und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1234 (1981).

<sup>4)</sup> B. Garrigues und A. Muñoz, *C. R. Acad. Sci.*, Ser. B **293**, 677 (1981).

<sup>5)</sup> B. Garrigues, M. Koenig und A. Muñoz, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4205.

<sup>6)</sup> W. Storz, G.-V. Rösenthaler, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **114**, 3609 (1981).

- <sup>7)</sup> *G. W. Astrologes und J. C. Martin*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2895 (1976).  
<sup>8)</sup> *P. Savignac, B. Richard, Y. Leroux und R. Burgada*, *J. Organomet. Chem.* **93**, 331 (1975).  
<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> Vgl. z. B. *D. Schomburg, Q. C. Mir und J. M. Shreeve*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 406 (1981). –  
<sup>9b)</sup> *K. C. Hodges, D. Schomburg, J. V. Weiss und R. Schmutzler*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6096 (1977).  
<sup>10)</sup> *K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488**, 7 (1982).  
<sup>11)</sup> *W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt und T. C. Waddington*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 413.  
<sup>12)</sup> Vgl. z. B. *J. V. Weiss, R. Schmutzler, D. Schomburg und W. S. Sheldrick*, *Chem. Ber.* **112**, 1464 (1979).  
<sup>13)</sup> *W. Storzer, D. Schomburg und G. V. Rösenthaller*, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1071 (1981).  
<sup>14)</sup> *J. C. Slater*, *Acta Crystallogr.* **12**, 197 (1959).  
<sup>15)</sup> *G.-V. Rösenthaller, J. A. Gibson, K. Sauerbrey und R. Schmutzler*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **450**, 79 (1979).

[27/83]