

## Fluordiazadiphosphetidine, 17. Mitt.\*\*:

Die Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,  
4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin und von 2,2,2,4,4-Pentafluor-  
4-methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>-diazadi-phosphetidin  
mit Lithium-1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamid

Kurt Utvary<sup>a, \*</sup>, Klaus Galle<sup>a</sup>,  
Alan Cowley<sup>b</sup> und Atta Arif<sup>b</sup>

(Eingegangen 28. März 1986. Angenommen 7. April 1986)

### *Fluordiazadiphosphetidines, 17:*

*Reaction of (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and F<sub>3</sub>P(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> with Lithium-1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamide*

The reactions of (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and F<sub>3</sub>P(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> with lithium-1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamide yield two new dispiro-compounds: XF<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PF(NSiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>X with X = F, OCH<sub>3</sub>. Synthesis, mass-spectra and X-ray structures are discussed.

[Keywords: Aza; Cyclic(non-carbon); Heterocyclic (P, N); Phospha; Spiro]

## Einleitung

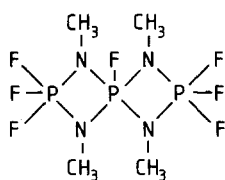
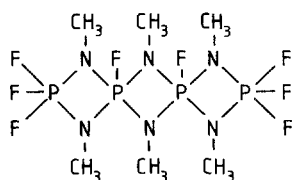
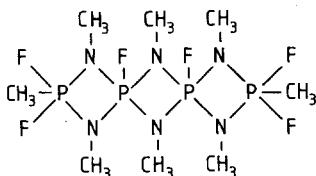
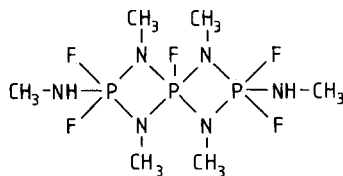
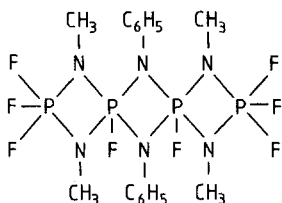
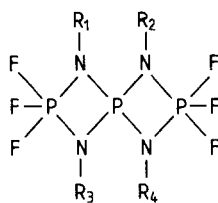
Über Spiro- und Dispiroverbindungen, die ausschließlich aus P—N-Vierringen aufgebaut sind, ist relativ wenig bekannt. *Becke-Goehring* et al. [1, 2] erhielten durch Reaktion von PCl<sub>5</sub> mit Methanaminhydrochlorid (Molverhältnis 2:3) die Dispiroverbindung Cl<sub>3</sub>P(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PCl(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PCl(CH<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PCl<sub>3</sub>, deren Struktur von *Weiss* und *Hartmann* röntgenographisch aufgeklärt wurde [3]. Bei der Umsetzung von (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit N-Methyl-bis(trimethylsilyl)amin fanden *Utvary* et al. [4] neben anderen

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich.

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Texas, Austin, Texas, U.S.A.

\*\* Herrn Prof. Dr. K. L. Komarek zum 60. Geburtstag gewidmet.

Produkten die Spiroverbindungen **I** und **II**. Aus den monomethyl- und mono(methylamino)substituierten Diazadiphosphetidinen  $F_3P(CH_3N)_2PF_2X$  mit  $X = CH_3, NHCH_3$  konnten durch Reaktion mit N-Methyl-bis(trimethylsilyl)amin bzw. mit N-Methyl-N-(trimethylsilyl)amin die Dispiroverbindungen **III** und die Spiroverbindung **IV** erhalten werden [5, 6]. Die Umsetzung von  $(CH_3NPF_3)_2$  mit Bis(trimethylsilyl)-N-phenylamin führt zu den drei Spiroverbindungen **V**, **V a** und **VI** [6]. Verbindung **V** wurde nur in Spuren erhalten und durch ihr Massenspektrum identifiziert [6].

**I****II****III****IV****VI**

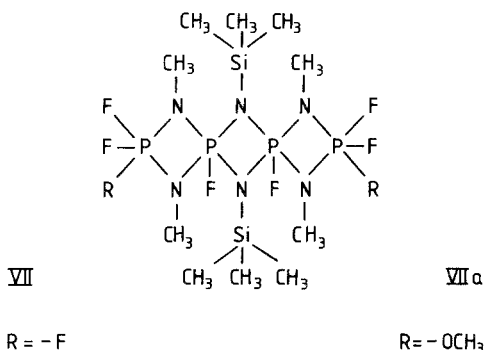
**V**  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$   
 $R_4 = C_6H_5$

**V a**  $R_2 = R_3 = CH_3$   
 $R_1 = R_4 = C_6H_5$

### Ergebnisse und Diskussion

Während in den vorher zitierten Reaktionen  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  oder  $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{NHCH}_3$  durch Spaltung der N—Si-Bindung in die entsprechenden Spiro- oder Dispiroverbindungen übergehen, und auf Grund der schwachen Nucleophilie der eingesetzten Silanamine drastische Reaktionsbedingungen (kein Lösungsmittel, relativ hohe Temperaturen) erforderlich sind, lassen sich metallierte Silanamine schon bei tiefen Temperaturen und in verdünnten Lösungen umsetzen. Darüber hinaus wird nach Abspaltung von Metallfluorid nur noch eine N—Si-Bindung gespalten und am Ring verbleibt eine  $=\text{SiMe}_3$ -Gruppe.

Auf diese Weise gelang es  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  und  $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{OCH}_3$  mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in etherischer Lösung bei  $25^\circ\text{C}$  umzusetzen und die neuen Dispiroverbindungen **VII** und **VII a** zu erhalten.



Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die Moleküle **VII** und **VII a** kristallographische Symmetriezentren besitzen. Damit ist eine adamantanähnliche Struktur von vorneherein auszuschließen, da diese kein Symmetriezentrum besitzt.

Die drei viergliedrigen PNP-Ringsysteme sind planar und schließen für **VII** einen Winkel von  $53.3^\circ$  und für **VII a** einen von  $66.6^\circ$  ein. Die Atomkoordinaten beider Verbindungen sind in Tab. 1 und Tab. 2 enthalten.

Die Konfiguration an den Phosphoratomen ist trigonal-bipyramidal. Die Bindungsabstände und -winkel sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

Erwartungsgemäß ist die trigonale Bipyramide am P(2) stärker verzerrt, da dieses Phosphoratom gleichzeitig zwei P—N-Ringen angehört. Für beide Phosphoratome liegen die äquatorialen Liganden in einer Ebene. Die Summe der äquatorialen Bindungswinkel für beide Verbindungen beträgt  $359.9^\circ$ .

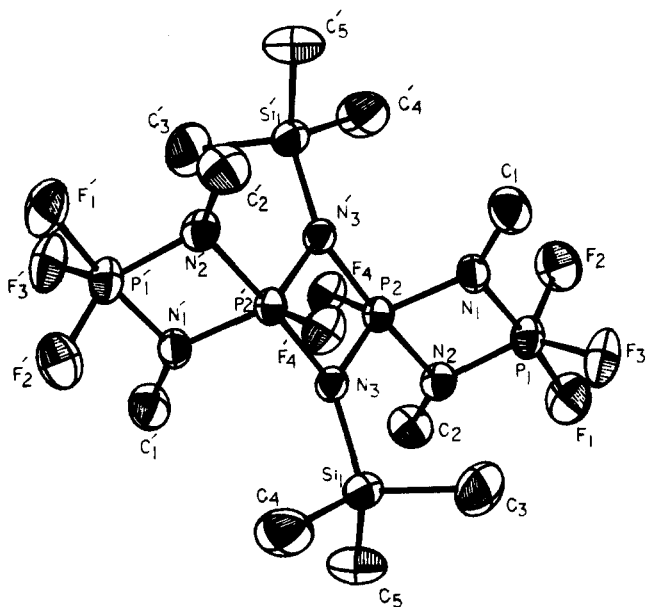


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von VII

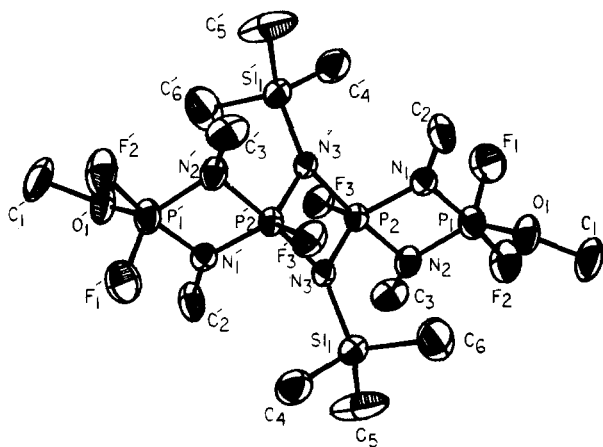


Abb. 2. Perspektive Darstellung der Struktur von VII a

Vergleicht man die Bindungslängen und -winkel des Ringes P(1)—N(1)—P(2)—N(2) in  $P_4Cl_8(NCH_3)_6$  [3], VII und VII a (Tab. 5 a) so erkennt man, daß trotz der verschiedenen Substituenten am Atom P(1) und P(2) die Werte für P(1)—N(ax) und P(2)—N(ax) gut übereinstimmen. Relativ stark unterscheiden sich die Abstände P(1)—N(äqu) und P(2)—N(äqu).

Tabelle 1. Atomkoordinaten von **VII**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P(1)	0.4227 (1)	0.1183 (1)	0.7655 (2)
P(2)	0.1416 (1)	0.0281 (1)	0.5215 (2)
Si(1)	0.1191 (1)	0.3155 (1)	0.7281 (2)
F(1)	0.5984 (3)	0.2553 (3)	0.8161 (5)
F(2)	0.4843 (3)	0.0019 (3)	0.7205 (5)
F(3)	0.4500 (3)	0.1620 (3)	0.9972 (4)
F(4)	0.1468 (3)	-0.0159 (3)	0.2977 (3)
N(1)	0.2268 (3)	-0.0210 (3)	0.6979 (5)
N(2)	0.3420 (3)	0.1775 (4)	0.6031 (5)
N(3)	0.0523 (3)	0.1311 (3)	0.5589 (5)
C(1)	0.1641 (6)	-0.1261 (5)	0.8045 (7)
C(2)	0.4191 (5)	0.2704 (5)	0.4868 (7)
C(3)	-0.2136 (7)	-0.3265 (6)	0.0090 (8)
C(4)	0.0559 (6)	-0.3423 (6)	0.2806 (9)
C(5)	-0.2553 (6)	-0.4715 (5)	0.3431 (9)

Tabelle 2. Atomkoordinaten von **VIIa**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P(1)	0.1642 (1)	-0.0533 (2)	0.6203 (8)
P(2)	0.0601 (9)	0.0401 (2)	0.5339 (7)
Si(1)	-0.0780 (1)	-0.0409 (2)	0.6120 (9)
F(1)	0.2450 (2)	-0.0323 (6)	0.5951 (2)
F(2)	0.1973 (3)	0.0420 (5)	0.6855 (2)
F(3)	0.0838 (2)	0.2404 (2)	0.5099 (2)
O(1)	0.1582 (3)	-0.2493 (5)	0.6509 (2)
N(1)	0.1230 (3)	-0.1225 (6)	0.5481 (2)
N(2)	0.0964 (3)	0.1007 (5)	0.6106 (2)
N(3)	-0.0307 (3)	0.0217 (5)	0.5448 (2)
C(1)	0.1942 (6)	-0.303 (1)	0.7116 (4)
C(2)	0.1338 (4)	-0.2959 (7)	0.5143 (3)
C(3)	0.0958 (5)	0.2867 (7)	0.6381 (3)
C(4)	0.3216 (5)	-0.575 (1)	0.5878 (4)
C(5)	-0.0731 (6)	0.144 (1)	0.6740 (5)
C(6)	-0.0385 (6)	-0.264 (1)	0.6442 (5)

Die Substitution eines Fluoratoms durch eine Methoxygruppe am Atom P(1) führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Bindungsverlängerung von P(1)—N und einer Bindungsverkürzung von P(2)—N.

Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel des zentralen Ringes P(2)—N(3)—P(2')—N(3') (Tab. 5 b) ist auf Grund der verschiedenen Substituenten am N(3) nicht sehr sinnvoll.

Tabelle 3. Molekülgeometrie von Verbindung VII

Bindungslängen (pm)			
P(1)—F(1)	160.4 (1)	P(2)—N(2)	178.1 (2)
P(1)—F(2)	155.9 (2)	P(2)—N(3)	165.4 (2)
P(1)—F(3)	155.6 (2)	Si(1)—N(3)	176.6 (2)
P(1)—N(1)	171.6 (2)	Si(1)—C(3)	186.6 (4)
P(1)—N(2)	162.6 (2)	Si(1)—C(4)	185.4 (3)
P(2)—N(3')	177.6 (1)	Si(1)—C(5)	185.1 (3)
P(2)—F(4)	159.0 (1)	N(1)—C(1)	145.2 (2)
P(2)—N(1)	165.4 (1)	N(2)—C(2)	146.9 (2)
P(1)...P(2)	258.7	N(1)...N(2)	218.9
P(2)...P(2')	254.4	N(3)...N(3')	230.4

Bindungswinkel (Grad)			
F(1)—P(1)—F(2)	88.9 (1)	C(3)—Si(1)—C(4)	108.8 (2)
F(1)—P(1)—F(3)	88.8 (1)	C(3)—Si(1)—C(5)	111.4 (2)
F(1)—P(1)—N(1)	175.0 (1)	C(4)—Si(1)—C(5)	106.6 (2)
F(1)—P(1)—N(2)	93.2 (1)	P(1)—F(1)—F(2)	44.7 (1)
F(2)—P(1)—F(3)	105.5 (1)	P(1)—N(1)—P(2)	100.3 (1)
F(2)—P(1)—N(1)	94.3 (1)	P(1)—N(1)—C(1)	126.9 (2)
F(2)—P(1)—N(2)	127.2 (1)	P(2)—N(1)—C(1)	131.4 (2)
F(3)—P(1)—N(1)	93.9 (1)	N(2)—N(1)—C(1)	166.9 (2)
F(3)—P(1)—N(2)	127.2 (1)	P(1)—N(2)—P(2)	98.7 (1)
N(1)—P(1)—N(2)	81.8 (1)	P(1)—N(2)—C(2)	126.8 (2)
F(4)—P(2)—N(1)	120.5 (1)	P(2)—N(2)—C(2)	127.5 (2)
F(4)—P(2)—N(2)	88.8 (1)	N(1)—N(2)—C(2)	160.2 (2)
F(4)—P(2)—N(3)	90.5 (1)	P(2)—N(3)—P(2')	95.7 (1)
N(1)—P(2)—N(2)	79.1 (1)	P(2)—N(3)—Si(1)	132.2 (1)
N(1)—P(2)—N(3)	125.2 (1)	P(2)—N(3')—Si(1')	125.7 (1)
N(1)—P(2)—N(3')	97.6 (1)		
N(2)—P(2)—N(3)	100.1 (1)		
N(2)—P(2)—N(3')	175.5 (1)		
N(3)—P(2)—N(3')	84.3 (1)		
N(3)—Si(1)—C(3)	108.8 (2)		
N(3)—Si(1)—C(4)	108.1 (1)		
N(3)—Si(1)—C(5)	112.9 (1)		

## Massenspektren

**[F<sub>3</sub>P(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (VII):** Die Halbierung des Mutterions führt zu einer Strukturgruppe (S, S ± 1) mit S = m/e 283; Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe ergibt die Strukturgruppe mit S = m/e 268 (100%); weiters führt der Verlust von Trimethylfluorsilan zu S = m/e 176. Abspaltung von CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub> aus dem Mutterion ergibt m/e 449; weitere Abspaltung von

Tabelle 4. Molekülgeometrie von Verbindung **VIIa**

Bindungslängen (pm)			
P(1)—F(1)	157.3 (1)	P(2)—N(2)	176.6 (1)
P(1)—F(2)	162.3 (1)	P(2)—N(3)	164.9 (1)
P(1)—O(1)	157.2 (1)	Si(1)—N(3)	176.7 (2)
P(1)—N(1)	172.6 (1)	Si(1)—C(5)	187.8 (3)
P(1)—N(2)	164.4 (1)	Si(1)—C(6)	187.4 (3)
P(2)—N(3')	177.3 (1)	O(1)—C(1)	145.0 (3)
P(2)—F(3)	160.6 (1)	N(1)—C(2)	146.9 (2)
P(2)—N(1)	163.9 (1)	N(2)—C(3)	147.2 (2)
P(1)...P(2)	260.0	N(1)...N(2)	217.0
P(2)...P(2')	255.4	N(3)...N(3')	228.1

Bindungswinkel (Grad)			
F(1)—P(1)—F(2)	88.1 (1)	N(1)—P(2)—N(2)	79.1 (1)
F(1)—P(1)—O(1)	108.6 (1)	N(1)—P(2)—N(3)	125.1 (1)
F(1)—P(1)—N(1)	93.7 (1)	N(2)—P(2)—N(3)	100.8 (1)
F(1)—P(1)—N(2)	124.6 (1)	N(3)—Si(1)—C(5)	112.5 (1)
F(2)—P(1)—O(1)	93.6 (1)	N(3)—Si(1)—C(6)	109.3 (1)
F(2)—P(1)—N(1)	171.3 (1)	N(3)—P(2)—N(3)	83.5 (7)
F(2)—P(1)—N(2)	91.9 (1)	C(5)—Si(1)—C(6)	111.3 (2)
O(1)—P(1)—N(1)	93.9 (1)	P(1)—O(1)—C(1)	124.8 (2)
O(1)—P(1)—N(2)	126.6 (1)	P(1)—N(1)—P(2)	101.1 (1)
N(2)—P(2)—N(3')	175.5 (7)	P(1)—N(1)—C(2)	128.4 (1)
F(3)—P(2)—N(3')	89.8 (6)	P(2)—N(1)—C(2)	129.8 (1)
N(1)—P(1)—N(2)	80.1 (1)	P(1)—N(2)—P(2)	99.3 (1)
F(3)—P(2)—N(1)	121.3 (1)	P(1)—N(2)—C(3)	126.9 (1)
F(3)—P(2)—N(2)	88.9 (1)	P(2)—N(2)—C(3)	125.6 (1)
F(3)—P(2)—N(3)	113.5 (1)	P(2)—N(3)—Si(1)	131.3 (1)
N(1)—P(2)—N(3')	98.2 (7)		

CH<sub>3</sub> (*m/e* 434) und Verlust eines Trimethylfluorsilanmoleküls führt zu S = *m/e* 342.

Der Verlust von CH<sub>3</sub> aus dem Mutterion führt ohne Wasserstoffvariationseffekt zu *m/e* 551; Abspaltung von Trimethylfluorsilan zu *m/e* 459; verliert die Masse [*M*—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> eine CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub> Gruppe erhält man *m/e* 434.

Alle Molekülfragmente in Schema 1 sind durch ihre Übergangssignale gesichert (Tab. 6 und 7).

**(H<sub>3</sub>CO)F<sub>2</sub>P(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF[NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PF(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>):** Das Massenspektrum der Verbindung **VII a** erscheint etwas komplizierter als das von **VII**, da zusätzlich zur Molekülhalbierung, Abspaltung von CH<sub>3</sub>NPF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF noch NCH<sub>3</sub> und PF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> abgespalten wird. Das Signal mit *m/e* = 280 ist der 100% Peak.

Tabelle 5. Vergleich der Bindungsabstände und -winkel in den Molekülen  $P_4Cl_8(NCH_3)_6$ , VII und VII a

a) Ring P(1)—N(1)—P(2)—N(2)

Abstände (pm)	$P_4Cl_8(NCH_3)_6$	VII	VII a
P(1)—N(ax)	171.0	171.6	172.6
P(1)—N(äq)	166.0	162.6	164.4
P(2)—N(ax)	177.0	178.1	176.6
P(2)—N(äq)	167.0	165.4	163.9
P(1)...P(2)	261.0	259.0	260.0
N(ax)...N(äq)	218.0	219.0	217.0
Bindungswinkel			
X(äq)—P(1)—X(ax)	89.3	88.9	88.1
X(ax)—P(1)—N(äq)	93.6	93.2	93.7
X(äq)—P(1)—N(äq)	126.7	124.6	127.2
X(ax)—P(1)—N(ax)	174.3	171.3	175.0
N(ax)—P(1)—N(äq)	80.7	81.8	80.1

b) Ring P(2)—N(3)—P(2')—N(3')

Abstände (pm)	$P_4Cl_8(NCH_3)_6$	VII	VII a
P(2)—N(äq)	164.0	165.4	164.9
P(2)—N(ax)	174.0	177.6	177.3
P(2)...P(2')	259.0	254.0	255.0
N(ax)...N(äq)	217.0	230.0	228.0
Bindungswinkel (°)			
N(ax)—P(2)—N(äq)	80.0	84.3	83.5
X(äq)—P(2)—N(äq)	116.8	114.6	113.5
X(äq)—P(2)—N(ax)	93.5	90.5	89.8

X = Cl [für  $P_4Cl_8(NCH_3)_6$ ], F [für VII und VII a].

Schema 1

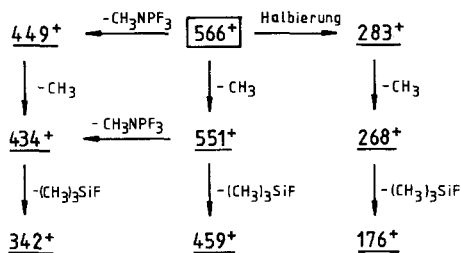




Tabelle 6. Tochterionen des Moleküliions sowie Mutter- und Tochterionen wesentlicher Fragmentionen von **VII**

<i>m/e</i>	%B	Zuordnung	Typ	Mutterionen	Tochterionen
566	4	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	S	—	551 (w), 449 (w) 284 (w), 283 (w)
551	14	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	S	566 (w)	459 (m), 435 (w) 434 (m)
449	6	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> F <sub>5</sub> N <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	S	566 (w)	434 (m)
434	26	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> F <sub>5</sub> N <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	S	551 (s) 449 (s)	343 (w), 342 (s) 318 (w), 317 (m)
284	15	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si	S + 1	566 (w)	—
283	9	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si	S	566 (m)	268 (w), 195 (w)

Tabelle 7. Fragmentionen von **VII**, die durch Verlust von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF entstehen

<i>m/e</i>	%B	Zuordnung	Mutterion
459	6	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> F <sub>7</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Si	551
343	2	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> F <sub>4</sub> N <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Si	435
342	12	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> F <sub>4</sub> N <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Si	434
177	10	CH <sub>4</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	269

Tabelle 9. Fragmentionen von **VIIa**, die durch Verlust von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF entstehen

<i>m/e</i>	%B	Zuordnung	Mutterion
483	4	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> F <sub>5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Si	575
354	3	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OP <sub>3</sub> Si	446
189	5	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>2</sub>	281

Schema 2

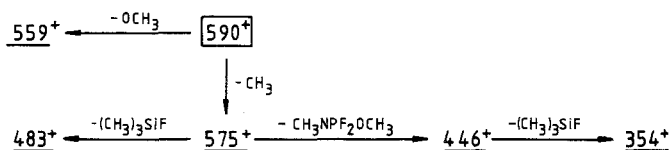
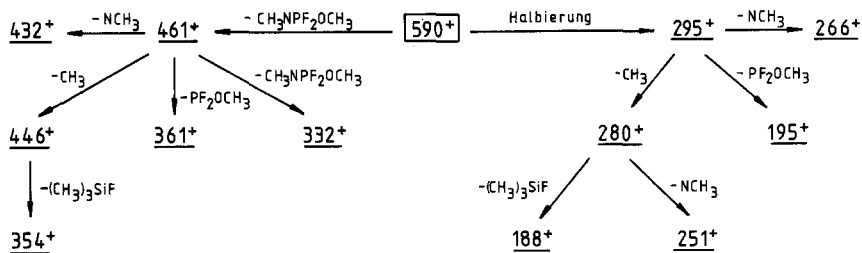


Tabelle 8. Mutter- und Tochterionen wesentlicher Fragmentationen von VIIa

<i>m/e</i>	%B	Zuordnung	Typ	Mutterionen	Tochterionen
575*	3	$C_{11}H_{33}F_6N_6O_2P_4Si_2$	—	590 (w)	483 (m), 447 (w) 446 (s), 445 (w)
461*	4	$C_{10}H_{30}F_4N_5OP_3Si_2$	S	590 (w)	446 (w), 432 (w) 361 (w), 332 (w)
446*	10	$C_9H_{27}F_4N_5OP_3Si_2$	—	575 (w) 461 (w)	354 (m), 317 (w)
296	9	$C_6H_{19}F_3N_3OP_2Si$	S + 1	297 (s)	—
295	5	$C_6H_{18}F_3N_3OP_2Si$	S	296 (s)	281 (w), 280 (w) 266 (w), 195 (w)
281	11	$C_5H_{16}F_3N_3OP_2Si$	S + 1	—	280 (s), 297 (m) 250 (w), 189 (s)
280*	100	$C_5H_{15}F_3N_3OP_2Si$	S	295 (w)	279 (s), 251 (w) 189 (s)

\* Die exakte Masse dieser Fragmentationen wurde durch Peakmatching verifiziert.

Schema 3



In den Schemata 2 und 3 sind die Zerfälle im höheren Massenbereich übersichtlich dargestellt. Die Zerfälle, die durch Übergangssignale gesichert sind (Tab. 8 und 9), sind unterstrichen.

### Experimenteller Teil

Die üblichen Maßnahmen für das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen müssen getroffen werden. Die Schmelzpunkte wurden nach *Tottoli* bestimmt; die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

*2,2,2,4,6,8,8,8-Oktafluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5,10-di-(trimethylsilyl)-1,3,5,7,9,10-hexaza-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ ,8 $\lambda^5$ -tetra-phospha-dispiro[3.1.3.1]decan (VII)*

Zu 46.8 g (0.2 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 250 ml Ether absol. werden unter Stickstoffatm. und starker Kühlung langsam 0.2 mol Lithium-1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamid in 20 ml *n*-Hexan auf 120 ml Ether absol. getropft. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur angewärmt und 12 h nachgerührt. Hierauf wird 90 min am Rückfluß gekocht, abgekühlt und das ausgefallene LiF abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand zur Kristallisation gebracht. Das Rohprodukt wird zweimal aus Dichlormethan absol. umkristallisiert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{F}_8\text{N}_6\text{P}_4\text{Si}_2$ : Ausb.: 38% Th., farbl. Nadeln Fp.: 392—393 K

Ber.: C 21.20, H 5.34, N 14.84, F 26.83, P 21.87, Si 9.92.

Gef.: C 21.02, H 5.35, N 14.60, F 26.83, P 21.70, Si 9.98.

*2,2,4,6,8,8-Hexafluor-2,8-dimethoxy-1,3,7,9-tetramethyl-5,10-di(trimethylsilyl)-1,3,5,7,9,10-hexaza-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ ,8 $\lambda^5$ -tetraphospha-dispiro[3.1.3.1]decan (VII a)*

Ansatz: 37.0 g (0.15 mol)  $\text{F}(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_2\text{FOCH}_3$  und 0.15 mol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid. Reaktionsdurchführung wie für VII angegeben. Umkristallisation aus Cyclohexan absol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{P}_4\text{F}_6\text{O}_2\text{Si}_2$ : Ausb.: 40% Th., Fp.: 357—359 K/Zers.

Ber.: C 24.41, H 6.14, N 14.23, P 20.98, F 19.30, Si 9.51.

Gef.: C 24.22, H 6.12, N 14.43, P 21.52, F 18.94, Si 9.62.

### Röntgenstrukturanalysen

Die Verbindung VII kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit  $a = 989.6$  (2) pm,  $b = 1021.1$  (2) pm,  $c = 715.3$  (1) pm;  $\alpha = 101.76$  (1)°,  $\beta = 102.58$  (2)° und  $\gamma = 115.04$  (2)°.  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.562$  g cm $^{-3}$ .

Die Verbindung VII a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit  $a = 1774.3$  (5) pm,  $b = 726.2$  (1) pm,  $c = 2125.6$  (2) pm;  $\beta = 94.10$  (2)°.  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.436$  g cm $^{-3}$ .

Die Röntgenintensitäten wurden mit einem Diffraktometer Enraf-Nonius CAD 4 (h-2 h Betrieb) unter Verwendung von Mo-K $\alpha$  Strahlung gemessen. Nach Datenreduktion resultierten für Verbindung VII 2113 und für VII a 2326 unabhängige Reflexe.

Die  $R_w$ -Werte betragen für VII 0.0463 und für VII a 0.0595.

### Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN MAT-SM-1B Gerät aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der rel. Fehler der Intensität 5%. [ $m/e$  (rel. Int.)].

**VII:** 566 (4), 551 (14), 459 (6), 450 (2), 449 (6), 448 (1), 435 (5), 434 (26), 343 (2), 342 (12), 317 (5), 284 (15), 283 (9), 282 (1), 270 (6), 269 (17), 268 (100), 264 (12), 215 (3), 177 (10), 164 (5), 151 (3), 124 (9), 122 (7), 107 (6), 90 (4), 77 (14), 76 (8), 73 (6), 60 (24).

**VII a:** 590 (1), 575 (3), 559 (1), 461 (4), 447 (3), 446 (10), 445 (1), 354 (1), 317 (2), 296 (9), 295 (5), 282 (4), 281 (11), 280 (100), 276 (5), 264 (3), 189 (5),

185 (3), 176 (4), 172 (3), 171 (7), 159 (4), 141 (6), 130 (16), 128 (3), 92 (4), 78 (5), 77 (68), 73 (3), 63 (4), 60 (9).

Dem Institut für Allgemeine Chemie der TU Wien wird für die Aufnahme der Massenspektren herzlich gedankt.

#### *Infrarotspektren*

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen. Anreibungen mit Nujol bzw. Kel-F. ( $\text{cm}^{-1}$ ).

**VII:** 3 000 (w), 2 980 (m), 2 910 (w), 1 480 (m), 1 440 (m), 1 370 (w), 1 270 (s), 1 225 (sst), 1 170 (s), 1 050 (sst), 950 (s), 900 (s), 840 (s), 770 (s), 750 (m), 690 (m), 640 (m), 540 (sst).

**VII a:** 2 964 (m), 2 900 (w), 1 460 (w), 1 270 (m), 1 220 (m), 1 190 (m), 1 090 (s), 1 050 (m), 920 (m), 890 (s), 850 (sst), 820 (w), 780 (m), 750 (m), 690 (m), 660 (m), 615 (m), 550 (sst), 530 (m), 480 (m), 470 (w), 430 (m), 420 (w).

#### **Literatur**

- [1] *Becke-Goehring M, Leichner L* (1964) *Angew Chem* 76: 686
- [2] *Becke-Goehring M, Leichner L, Scharf B* (1966) *Z Anorg Allg Chem* 343: 154
- [3] *Weiss J, Hartmann G* (1967) *Z Anorg Allg Chem* 351: 152
- [4] *Kubjacek M, Utvary K* (1978) *Monatsh Chem* 109: 587
- [5] *Kubjacek M, Utvary K* (1981) *Monatsh Chem* 112: 305
- [6] *Kubjacek M* (1979) Dissertation Techn Univ, Wien