

Monocyclische 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetane

Rudolph Francke^a, Dainis Dakternieks^b, Robert W. Gable^b,
Bernard F. Hoskins^b und Gerd-Volker Röschenthaler^{a*}

Fachbereich 2 der Universität Bremen^a,
Postfach 330440, D-2800 Bremen, und

Department of Inorganic Chemistry, University of Melbourne^b,
Parkville, Victoria 3052, Australien

Eingegangen am 16. Februar 1984

Durch Reaktion von Aminodifluorphosphanen RNHPF₂ (R = H, Me, *t*Bu) mit LiOCH(CF₃)₂ entstehen die Amidophosphite **1a**, **c** und **e**, von denen **1a** und **1c** wie auch MeNHPF₂ und *t*BuNHPF₂ mit Hexafluoracetone in guten Ausbeuten die bei Raumtemperatur beständigen 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetane **2a** – **d** ergeben. Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt eine verzerrte trigonale Bipyramide.

Monocyclic 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetanes

The reactions of aminodifluorophosphanes RNHPF₂ (R = H, Me, *t*Bu) with LiOCH(CF₃)₂ yield the amidophosphites **1a**, **c**, and **e**. Compounds **1a** and **c** as well as MeNHPF₂ and *t*BuNHPF₂ add hexafluoroacetone to give in good yields the 1,3,2λ⁵-oxazaphosphetanes **2a** – **d**, which are stable at room temperature. The *X*-ray structure analysis of **2a** exhibits a distorted trigonal bipyramid.

4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan-2-amin, ein monocyclisches Amidophosphit, addiert Hexafluoracetone unter Bildung eines spirocyclischen 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetans¹⁾, das bei Raumtemperatur keine Substituenten-Permutationen mehr aufweist. Bei gleichen Reaktionsbedingungen liefert Aminodifluorphosphan hingegen nur die Zerfallsprodukte einer möglichen Oxazaphosphetan-Zwischenstufe. Die Reaktionen von einigen ausgewählten Aminophosphanen und Amidophosphiten RNHPX₂ mit Hexafluoracetone sollten klären, ob durch Größenänderung der Reste an Stickstoff (R = H, Me, *t*Bu) bzw. an Phosphor (R = F, OCH(CF₃)₂) thermisch beständige 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetane zu erhalten sind, deren dynamisches Verhalten von Interesse ist.

Experimentelle Ergebnisse

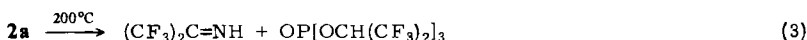
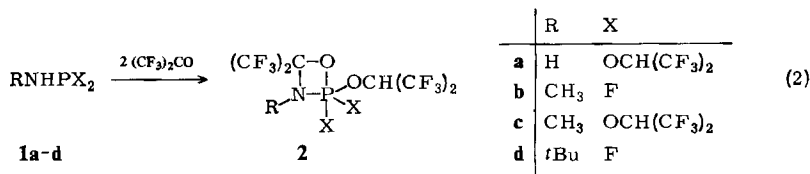
Die Amidophosphite **1a**, **c** und **e**, niedrig siedende, farblose Flüssigkeiten, waren in guten Ausbeuten durch F/OCH(CF₃)₂-Austausch aus den Aminodifluorphosphanen RNHPF₂ (R = H, Me²⁾, *t*Bu³⁾) und Lithium-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethanolat⁴⁾ zugänglich [Gl. (1)].

Außer **1e** ergaben die Phosphor(III)-Verbindungen **1a** – **d** mit Hexafluoracetone bei Raumtemperatur beständige, nicht hydrolyseempfindliche Oxazaphosphetane **2a** – **d** [Gl. (2)] (zwei Reaktionswege wurden schon in Lit.¹⁾ vorgeschlagen).



1b: R = Me
d: R = *t*Bu

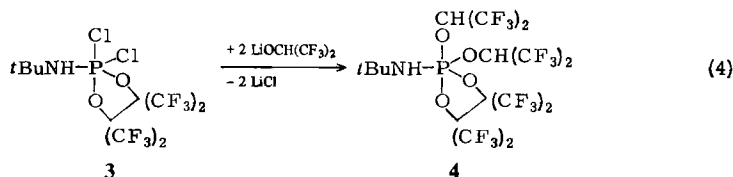
1a: R = H
c: R = Me
e: R = *t*Bu



Für R = H, X = F ist offenbar das entsprechende 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetan bei Raumtemperatur nicht beständig, wohl aber wird eine Stabilisierung erreicht, wenn R = Me oder *t*Bu ist. Für X = OCH(CF₃)₂ verläuft die Vierringbildung wie bei dem zweizähligen Liganden XX = OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O¹¹. Allerdings verhindert die zusätzliche sperrige *t*BuNH-Gruppe in **1e** die erwartete Reaktion.

Nur **2a** zerfällt bei 200°C in (Hexafluorisopropyliden)amin⁵⁾ und den Phosphorsäuretriester OP[OCH(CF₃)₂]₃⁶⁾ [Gl. (3)], wie man es für ein Pseudo-Wittig-Addukt erwarten würde⁷⁾.

1,3,2λ⁵-Dioxaphospholane, wie sie z. B. bei der Reaktion von (Dimethylamino)difluorphosphan mit Hexafluoracetone⁸⁾ und auch im Falle des Aminodifluorphosphans¹⁾ entstehen, wurden nicht beobachtet. Es war aber möglich, auf einem anderen Weg eine solche Verbindung zu erhalten [Gl. (4)]. Ausgehend von 2-(*tert*-Butylamino)-2,2-dichlor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan⁹⁾ (**3**) konnte das Phosphoran **4** hergestellt werden.



Die Verbindungen des dreifach koordinierten Phosphors **1a**, **c**, **e** weisen in ihren 70-eV-Massenspektren sowohl die Molekül-Ionen M⁺ als auch die Fragmente M⁺ – OCH(CF₃)₂ auf. Bei den Phosphoranen **2a** – **d** und **4** ist kein Molekül-Ion zu beobachten, wohl aber Bruchstücke M⁺ – CF₃ (**2a**, **d**, **4**), M⁺ – F (**2b**, **c**, **d**) sowie M⁺ – OCH(CF₃)₂ (**2a** – **d**). Auch Fragmente, die auf einen Zerfall in (Hexafluorisopropyliden)amin und die entsprechenden Phosphorylverbindungen schließen lassen, treten auf: OP[OCH(CF₃)₂]₃⁺ (**2a**, **c**), (CF₃)₂CNMe⁺ (**2b**, **c**), (CF₃)₂CNCMe₂⁺ (**2d**).

Diskussion der Molekülstruktur von **2a**

Die Molekülstruktur von **2a** ist in Abb. 1 dargestellt. Dort sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Fluoratome nicht aufgenommen. Phosphor befindet sich in einer

verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung. Die Atome des Vierrings sind coplanar mit der größten Abweichung von der mittleren Ebene bei C1 von 2.1(6) pm. Die drei äquatorialen Atome, N, O2 und O3, sind coplanar mit dem Phosphoratom, welches jedoch von der besten Ebene mit 7.0(1) pm abweicht. Die Summe der Bindungswinkel an Stickstoff beträgt 358.1°, d. h., es liegt eine trigonal-planare Koordination vor (Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 aufgeführt).

Tab. 1. Bindungslängen (a) und -winkel (b) in **2a**

(a) Bindungslängen (pm)					
P-O(1)	171.0(3)	O(2)-C(4)	142.3(5)	C(8)-F(14)	131.1(6)
P-N	164.7(4)	C(4)-C(5)	148.3(7)	C(8)-F(15)	132.7(6)
P-O(2)	158.2(3)	C(4)-C(6)	151.3(7)	C(9)-F(16)	128.5(6)
P-O(3)	158.9(3)	C(4)-H(4,1)	94.4(15)	C(9)-F(17)	131.2(6)
P-O(4)	165.2(3)	C(5)-F(7)	134.0(6)	C(9)-F(18)	132.5(6)
O(1)-C(1)	140.6(5)	C(5)-F(8)	131.7(6)	O(4)-C(10)	140.1(5)
N-C(1)	141.1(6)	C(5)-F(9)	132.9(6)	C(10)-C(11)	153.5(7)
N-H(N)	77.3(17)	C(6)-F(10)	133.3(6)	C(10)-C(12)	147.6(7)
C(1)-C(2)	153.7(6)	C(6)-F(11)	132.9(7)	C(10)-H(10,1)	83.9(15)
C(1)-C(3)	153.6(7)	C(6)-F(12)	131.7(7)	C(11)-F(19)	130.8(6)
C(2)-F(1)	131.6(7)	O(3)-C(7)	143.2(5)	C(11)-F(20)	134.6(7)
C(2)-F(2)	129.7(6)	C(7)-C(8)	150.0(7)	C(11)-F(21)	130.5(7)
C(2)-F(3)	132.5(6)	C(7)-C(9)	151.8(6)	C(12)-F(22)	130.1(9)
C(3)-F(4)	131.5(6)	C(7)-H(7,1)	112.7(13)	C(12)-F(23)	132.3(8)
C(3)-F(5)	132.5(6)	C(8)-F(13)	132.5(6)	C(12)-F(24)	128.8(6)
C(3)-F(6)	129.0(6)				
(b) Bindungswinkel (°)					
N-P-O(1)	75.8(2)	F(4)-C(3)-F(6)	106.7(5)	C(7)-C(8)-F(15)	109.4(4)
N-P-O(2)	119.6(2)	F(5)-C(3)-F(6)	108.3(4)	F(13)-C(8)-F(14)	107.2(5)
N-P-O(3)	128.7(2)	P-O(2)-C(4)	130.2(3)	F(13)-C(8)-F(15)	108.5(4)
N-P-O(4)	93.8(2)	O(2)-C(4)-C(5)	107.3(4)	F(14)-C(8)-F(15)	108.1(4)
O(1)-P-O(2)	90.7(1)	O(2)-C(4)-C(6)	107.7(4)	C(7)-C(9)-F(16)	110.4(4)
O(1)-P-O(3)	94.8(1)	C(5)-C(4)-C(6)	113.9(4)	C(7)-C(9)-F(17)	112.5(4)
O(1)-P-O(4)	169.5(2)	O(2)-C(4)-H(4,1)	113.4(11)	C(7)-C(9)-F(18)	111.2(5)
O(2)-P-O(3)	110.7(2)	C(5)-C(4)-H(4,1)	125.7(9)	F(16)-C(9)-F(17)	108.1(5)
O(2)-P-O(4)	95.6(2)	C(6)-C(4)-H(4,1)	86.3(9)	F(16)-C(9)-F(18)	107.5(5)
O(3)-P-O(4)	90.8(2)	C(4)-C(5)-F(7)	109.3(4)	F(17)-C(9)-F(18)	107.0(4)
F-O(1)-C(1)	93.7(2)	C(4)-C(5)-F(8)	114.0(4)	P-O(4)-C(10)	129.6(3)
F-N-C(1)	96.3(3)	C(4)-C(5)-F(9)	111.0(5)	O(4)-C(10)-C(11)	106.8(4)
F-N-H(N)	127.5(11)	F(7)-C(5)-F(8)	107.5(5)	O(4)-C(10)-C(12)	112.0(4)
C(1)-N-H(N)	134.3(10)	F(7)-C(5)-F(9)	107.9(4)	O(4)-C(10)-H(10,1)	113.2(10)
N-C(1)-C(2)	114.6(4)	F(8)-C(5)-F(9)	106.9(4)	C(11)-C(10)-H(10,1)	96.0(11)
N-C(1)-C(3)	113.1(4)	C(4)-C(6)-F(10)	109.9(4)	C(12)-C(10)-H(10,1)	114.6(12)
O(1)-C(1)-N	94.1(3)	C(4)-C(6)-F(11)	112.7(5)	C(11)-C(10)-C(12)	112.9(5)
O(1)-C(1)-C(2)	110.9(4)	C(4)-C(6)-C(12)	111.8(5)	C(10)-C(11)-F(19)	111.2(5)
O(1)-C(1)-C(3)	110.2(4)	F(10)-C(6)-F(11)	106.5(5)	C(10)-C(11)-F(20)	108.1(5)
C(2)-C(1)-C(3)	112.5(4)	F(10)-C(6)-F(12)	106.7(5)	C(10)-C(11)-F(21)	110.4(4)
C(1)-C(2)-F(1)	112.5(5)	F(11)-C(6)-F(12)	109.0(5)	F(19)-C(11)-F(20)	108.1(5)
C(1)-C(2)-F(2)	110.6(4)	P-O(3)-C(7)	129.8(3)	F(19)-C(11)-F(21)	109.6(5)
C(1)-C(2)-F(3)	109.7(4)	O(3)-C(7)-C(8)	108.7(4)	F(20)-C(11)-F(21)	109.4(6)
F(1)-C(2)-F(2)	107.4(5)	O(3)-C(7)-C(9)	104.3(4)	C(10)-C(12)-F(22)	112.3(6)
F(1)-C(2)-F(3)	109.1(4)	C(8)-C(7)-C(9)	114.9(4)	C(10)-C(12)-F(23)	108.8(5)
F(2)-C(2)-F(3)	107.4(5)	O(3)-C(7)-H(7,1)	119.0(9)	C(10)-C(12)-F(24)	113.7(5)
C(1)-C(3)-F(4)	110.3(4)	C(8)-C(7)-H(7,1)	92.5(8)	F(22)-C(12)-F(23)	107.1(6)
C(1)-C(3)-F(5)	110.6(4)	C(9)-C(7)-H(7,1)	117.3(9)	F(22)-C(12)-F(24)	107.6(6)
C(1)-C(3)-F(6)	114.3(4)	C(7)-C(8)-F(13)	109.7(4)	F(23)-C(12)-F(24)	107.0(6)
F(4)-C(3)-F(5)	106.2(4)	C(7)-C(8)-F(14)	113.8(4)		

Die charakteristischen Bindungslängen von **2a** weichen gegenüber den entsprechenden des spirocyclischen Analogons **5¹** (siehe Tab. 2) nicht signifikant ab. Nur die Bindung P-O2 ist bei **5** um 4.1 pm länger. Die Vierring-Geometrien von **2a** und **5**

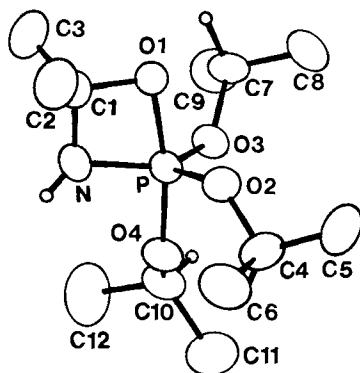
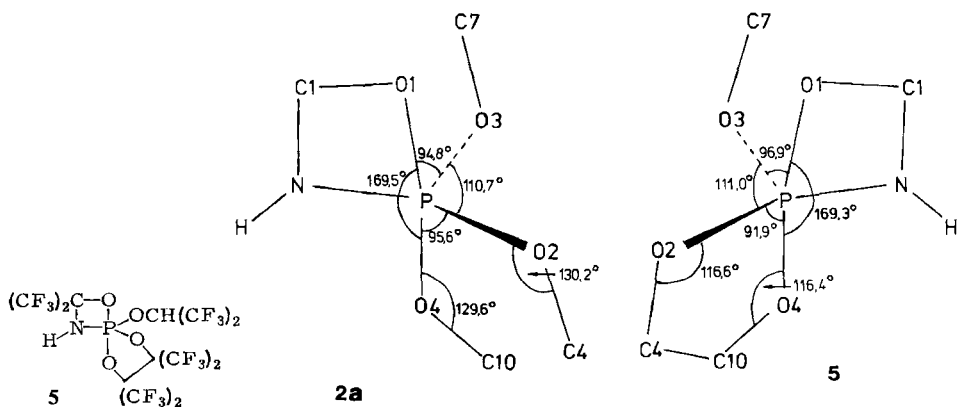


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **2a** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome weggelassen)

Tab. 2. Vergleich charakteristischer Bindungslängen und -winkel von **2a** und **5**

	Bindungslängen (pm)			Bindungslängen (pm)	
	2a	5		2a	5
P – N	164.7(4)	163.1(5)	P – O(3)	158.9(3)	158.8(4)
P – O(1)	171.0(3)	171.0(4)	P – O(4)	165.2(3)	166.0(4)
P – O(2)	158.2(3)	162.3(3)			
	Bindungswinkel (°)			Bindungswinkel (°)	
	2a	5		2a	5
N – P – O(1)	75.8(2)	77.0(2)	O(2) – P – O(4)	95.6(2)	91.9(2)
N – P – O(2)	119.6(2)	125.8(2)	O(3) – P – O(4)	90.8(2)	91.3(2)
N – P – O(3)	128.7(2)	122.8(2)	C(1) – O(1) – P	93.7(2)	93.0(3)
N – P – O(4)	93.8(2)	92.8(2)	C(1) – N – P	96.3(3)	96.2(4)
O(1) – P – O(2)	90.7(1)	91.5(2)	N – C(1) – O(1)	94.1(3)	93.6(5)
O(1) – P – O(4)	169.5(2)	169.3(2)	P – O(2) – C(4)	130.2(3)	116.6(3)
O(1) – P – O(3)	94.8(1)	96.9(2)	P – O(3) – C(7)	129.8(3)	128.8(2)
O(2) – P – O(3)	110.7(2)	111.0(2)	P – O(4) – C(10)	129.6(3)	116.4(3)

stimmen nahezu überein. Dagegen führt die Substitution des zweizähligen Liganden $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ in **5** durch zwei $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Reste zu einer erheblichen Vergrößerung der Winkel $\text{O2} - \text{P} - \text{O4}$, $\text{P} - \text{O2} - \text{C4}$ und $\text{P} - \text{O4} - \text{C10}$ um 3.7, 13.6 bzw. 13.2°. Die fehlende $\text{C4} - \text{C10}$ -Verknüpfung ermöglicht den $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Substituenten in **2a** eine größere Raumerfüllung. Überraschend unterschiedlich sind die Winkel $\text{N} - \text{P} - \text{O2}$ und $\text{N} - \text{P} - \text{O3}$ in der äquatorialen Ebene der trigonalen Bipyramide bei **2a** mit 119.6 und 128.7° und **5** mit 125.8 und 122.8°. In beiden Strukturen besitzt der Winkel $\text{O3} - \text{P} - \text{O2}$ ungefähr den gleichen Wert.



Die CF₃-Gruppen sind in **1a** und **c** im Rahmen der Meßgenauigkeit magnetisch äquivalent, während für **1e** die erwartete Inäquivalenz beobachtet wird: zu keinem Zeitpunkt besitzen die prochiralen CF₃-Reste einer (CF₃)₂CHO-Gruppe die gleiche Umgebung. Bei Raumtemperatur sind Substituenten-Umordnungsprozesse bei den 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetanen **2a–d** schnell bezüglich der NMR-Zeitskala, ganz anders als bei **5**, so daß keine in axialer bzw. äquatorialer Position fixierten Gruppen unterschieden werden können. Im Gegensatz hierzu ist die Ligandenpermutation in **4** bei Raumtemperatur wie in **5** vollständig „eingefroren“, wohl durch die Anwesenheit der sehr raumerfüllenden *t*BuNH- und (CF₃)₂CHO-Reste. Das Phosphoratom, von fünf verschiedenen Liganden umgeben, wird ein chirales Zentrum und bewirkt, daß die prochiralen CF₃-Gruppen am Phospholansystem und in den beiden Hexafluorisopropoxy-Resten nicht mehr magnetisch äquivalent sind.

So werden im ¹H-NMR-Spektrum von **4** Signale für zwei magnetisch nicht äquivalente (CF₃)₂CHO-Gruppierungen gefunden (δ = 4.64, 4.88), wobei das Multiplett bei 4.64 ppm wohl dem äquatorial gebundenen Substituenten zuzuordnen ist¹⁰. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sollten für den axialen und äquatorialen (CF₃)₂CHO-Liganden jeweils zwei Multipletts auftreten, von denen nur drei gefunden werden (δ = –72.76 (3 F), –72.97 (6 F), –73.48 (3 F)), da offenbar zwei Signale sich überlagern. Die Kopplungskonstanten ³J_{HF}, ⁴J_{FF} und ⁴J_{PF} konnten mangels ausreichender Auflösung nicht erhalten werden. Vier Multipletts waren hingegen, wie erwartet, im Bereich der Ring-CF₃-Reste zu beobachten (δ = –66.98, –67.11, –68.37, –71.33).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für Sachmittel gedankt, Frau I. Erxleben und Herrn J. Stelten für die Aufnahme von Massen- bzw. NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 577. – Feststoffe als KBr-Preßling, Flüssigkeiten als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten, Gase in einer 10-cm-Küvette mit NaCl-Fenstern (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach, sschw = sehr schwach). – NMR: Spektrometer WH-360 der Firma Bruker bei 360.00 (¹H; Standard TMS), 338.68 (¹⁹F; Standard CCl₃F) und 145.72 MHz (³¹P; Standard 85proz. H₃PO₄). – MS: Spektrometer CH 5 der Firma Varian MAT bei 70 eV.

Röntgenstrukturanalyse*) von **2a**, C₁₂H₄F₂₄NO₄P: Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit den aus 25 Reflexen (*hkl*) durch kleinste Fehlerquadrate bestimmten Gitterkonstanten *a* = 1027.9(2), *b* = 1244.4(2), *c* = 1027.3(1) pm, α = 104.41(1), β = 117.39(1), γ = 86.68(1)°, *Z* = 2, *D*_{ber} = 2.097 g · cm^{–3}.

Die Reflexintensitäten wurden auf einem CAD-4F-Vierkreis-Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069 pm) gemessen. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-Effekte korrigiert, nicht aber für die Absorption [μ(Mo-K_α) = 2.78 cm^{–1}]. Die Kristalldimensionen betrugen 0.3 × 0.2 × 0.2 mm. Die Parameter *a* und *c* stimmten fast überein, jedoch gab es keine Hinweise für eine höhere Symmetrie. Von 5816 gemessenen Reflexen (2 ≤ 2θ ≤ 55°) waren 5182 unabhängig und 3025 wurden mit *I* ≤ 2σ(*I*) beobachtet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Hierbei waren die Gewichte durch *w* = 2.110(σ²(*F*) + 0.0013 *F*²)^{–1} gegeben. Während der Verfeinerung gab es Korrelationen zwischen *x/a* und *z/c*, *U*₁₁ und *U*₁₃ bzw.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50897, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

U_{13} und U_{33} von einigen Atomen, was der Besonderheit der Elementarzelle zuzuschreiben ist^{11,12}). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und anschließend mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Kristallographische Berechnungen wurden mit dem SHELX-76 Programm¹³) durchgeführt. Die Lageparameter der Atome und die Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren sind Tab. 5 zu entnehmen.

Tab. 5. Lageparameter der Atome und Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren von **2a** in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hlc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

ATOM	x/a	y/b	z/c	ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	.6876(1)	.2578(1)	.5688(1)	P	.0313(5)	.0303(5)	.0366(5)	-.0039(4)	-.0167(4)	-.0095(4)
O(1)	.6158(3)	.3149(2)	.4166(3)	O(1)	.042(1)	.034(1)	.0319(9)	-.0063(9)	-.0154(8)	-.0092(9)
H	.6654(4)	.1530(3)	.4244(4)	H	.054(1)	.030(1)	.045(1)	.003(1)	.025(1)	.005(1)
C(1)	.6010(5)	.2130(4)	.3123(5)	C(1)	.047(1)	.039(1)	.036(1)	.001(1)	.017(1)	.005(1)
C(2)	.4387(6)	.1784(5)	.2010(6)	C(2)	.058(1)	.073(1)	.045(1)	-.011(1)	.013(1)	-.001(1)
F(1)	.3784(4)	.2450(4)	.1103(4)	F(1)	.068(1)	.133(1)	.077(1)	.006(1)	.003(1)	.052(1)
F(2)	.3633(3)	.1796(3)	.2736(4)	F(2)	.048(1)	.128(1)	.075(1)	-.020(1)	.023(1)	-.004(1)
F(3)	.4264(4)	.0755(3)	.1184(4)	F(3)	.088(1)	.083(1)	.096(1)	-.028(1)	.028(1)	-.040(1)
C(3)	.6934(6)	.2192(5)	.2316(5)	C(3)	.062(1)	.073(1)	.046(1)	.004(1)	.029(1)	.004(1)
F(4)	.8308(4)	.2502(3)	.3314(4)	F(4)	.072(1)	.108(1)	.081(1)	-.006(1)	.0490(9)	.015(1)
F(5)	.6953(5)	.1198(3)	.1475(5)	F(5)	.136(1)	.095(1)	.104(1)	-.008(1)	.088(1)	-.028(1)
F(6)	.6502(5)	.2881(4)	.1469(6)	F(6)	.118(1)	.135(1)	.099(1)	.029(1)	.070(1)	.071(1)
O(2)	.5526(3)	.2928(2)	.6009(3)	O(2)	.033(1)	.045(1)	.044(1)	.0089(9)	.0194(8)	.0175(9)
C(4)	.5200(5)	.2755(4)	.7149(5)	C(4)	.043(1)	.067(1)	.051(1)	.012(1)	.028(1)	.026(1)
C(5)	.4852(6)	.3843(5)	.7872(6)	C(5)	.070(1)	.083(1)	.062(1)	.011(1)	.045(1)	.011(1)
F(7)	.6074(4)	.4524(3)	.8565(4)	F(7)	.085(1)	.102(1)	.093(1)	-.029(1)	.044(1)	-.028(1)
F(8)	.3853(4)	.4348(3)	.6907(4)	F(8)	.094(1)	.070(1)	.093(1)	.035(1)	.052(1)	.023(1)
F(9)	.4361(5)	.3727(4)	.8825(4)	F(9)	.126(1)	.133(1)	.091(1)	.023(1)	.0871(9)	.025(1)
C(6)	.3952(6)	.1869(5)	.6398(7)	C(6)	.074(1)	.065(1)	.115(1)	.009(1)	.066(1)	.034(1)
F(10)	.4301(4)	.0960(3)	.5648(5)	F(10)	.097(1)	.051(1)	.162(1)	.010(1)	.079(1)	.015(1)
F(11)	.2718(3)	.2182(3)	.5391(5)	F(11)	.049(1)	.079(1)	.134(1)	.001(1)	.032(1)	.013(1)
F(12)	.3686(5)	.1566(4)	.7399(6)	F(12)	.149(1)	.137(1)	.181(1)	-.003(1)	.122(1)	.069(1)
O(3)	.8216(3)	.3482(2)	.6696(3)	O(3)	.037(1)	.033(1)	.040(1)	-.0018(9)	.0131(9)	.0103(9)
C(7)	.8621(5)	.4413(4)	.6342(5)	C(7)	.048(1)	.040(1)	.044(1)	-.008(1)	.018(1)	.016(1)
C(8)	.8082(6)	.5442(4)	.7012(6)	C(8)	.068(1)	.035(1)	.060(1)	.000(1)	.020(1)	.010(1)
F(13)	.6630(4)	.5350(3)	.6396(4)	F(13)	.072(1)	.060(1)	.105(1)	.021(1)	.037(1)	.011(1)
F(14)	.8588(4)	.5639(3)	.8482(4)	F(14)	.111(1)	.066(1)	.056(1)	.003(1)	.035(1)	.001(1)
F(15)	.8473(5)	.6315(3)	.6716(5)	F(15)	.127(1)	.042(1)	.116(1)	.003(1)	.051(1)	.030(1)
C(9)	.10279(5)	.4440(5)	.6985(6)	C(9)	.044(1)	.067(1)	.072(1)	-.006(1)	.025(1)	.020(1)
F(16)	.10635(4)	.3500(3)	.6329(5)	F(16)	.059(1)	.099(1)	.147(1)	.004(1)	.056(1)	.003(1)
F(17)	.10399(4)	.4484(4)	.8446(4)	F(17)	.051(1)	.136(1)	.073(1)	-.007(1)	.002(1)	.033(1)
F(18)	.10822(4)	.5244(3)	.8677(5)	F(18)	.077(1)	.108(1)	.148(1)	-.030(1)	.050(1)	.050(1)
O(4)	.7583(3)	.1819(2)	.6236(3)	O(4)	.033(1)	.046(1)	.048(1)	.0064(9)	.0156(9)	.0203(9)
C(10)	.9053(5)	.1750(4)	.7960(5)	C(10)	.039(1)	.044(1)	.060(1)	.006(1)	.021(1)	.023(1)
C(11)	.9073(6)	.1667(5)	.9436(6)	C(11)	.061(1)	.083(1)	.050(1)	.003(1)	.008(1)	.028(1)
F(19)	1.0410(4)	.1594(4)	1.0466(4)	F(19)	.076(1)	.126(1)	.066(1)	.030(1)	.008(1)	.040(1)
F(20)	.8554(4)	.2600(4)	.9967(4)	F(20)	.097(1)	.153(1)	.059(1)	.044(1)	.028(1)	.002(1)
F(21)	.8246(5)	.0807(4)	.9186(5)	F(21)	.117(1)	.152(1)	.120(1)	-.036(1)	.037(1)	.081(1)
C(12)	.9730(7)	.0816(6)	.7347(7)	C(12)	.075(1)	.107(1)	.068(1)	.057(1)	.019(1)	.019(1)
F(22)	.9010(6)	-.0133(4)	.6954(7)	F(22)	.149(1)	.072(1)	.216(1)	.032(1)	.028(1)	-.039(1)
F(23)	.9713(6)	.0976(6)	.6115(5)	F(23)	.154(1)	.283(1)	.101(1)	.152(1)	.083(1)	.072(1)
F(24)	1.1076(5)	.0718(5)	.8266(5)	F(24)	.086(1)	.190(1)	.118(1)	.087(1)	.033(1)	.042(1)
H(9)	.6707(13)	.0904(13)	.4228(13)							
H(4,1)	.5785(13)	.2234(13)	.7660(13)							
H(7,1)	.7982(13)	.4532(13)	.5161(13)							
H(10,1)	.9547(13)	.2361(13)	.8326(13)							

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren synthetisiert: $\text{H}_2\text{NPF}_2^{2,2)}$, $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_4^{2)}$, $\text{MeNHPF}_2^{2)}$, $t\text{BuNHPF}_3^{3)}$, **39**).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1a, c, e, 2a – d und 4 (Tab. 6): Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. In ein Gefäß aus dickwandigem Glas (250 ml) mit einem Teflonspindelhahnverschluß wurden bei -196°C die flüchtigen Reaktionskomponenten auf die Ausgangsverbindungen kondensiert. Das Gefäß wurde verschlossen und innerhalb 12 h auf Raumtemp. erwärmt, sodann zwischen 30 min und 5 d bei dieser Temp. belassen (siehe Tab. 6) und nach Abkühlen auf -196°C wieder geöffnet. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. kondensierte der flüchtige Anteil in eine Kühlfalle. Die erhaltenen Rohprodukte wurden i. Vak. destilliert bzw. aus Ether umkristallisiert.

Aminobis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]phosphan (1a): IR (Gas): 3500, 3390 (vNH, schw); 2970, 2930 (vCH, sschw); 1550 (δNH , m); 1300–1230 cm^{-1} (vCF, sst) und weitere Ban-

den. – MS (Quellentemp. 50°C): m/e = 381 (M^+ , 50%), 214 (M^+ – $OCH(CF_3)_2$, 8), 151 ($C_3F_6H^+$, 8), 132 ($C_3F_5H^+$, 100), 129 (C_3FHO^+ , 2), 99 (CF_3CHOH^+ , 88), 69 (CF_3^+ , 8) und weitere Fragmente.

$C_6H_4F_{12}NO_2P$ (381.1) Ber. C 18.91 H 1.06 F 59.83 P 8.13

Gef. C 19.21 H 1.03 F 61.20 P 7.52

Tab. 6. Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **1a**, **c**, **e**, **2a–d** und **4**

Pro- dukt	Reaktanden	g (mmol)	Reaktions- dauer	Ausb. g (%)	Sdp. [°C]/ Torr Schmp. [°C]
1a	H_2NPF_2 $LiOCH(CF_3)_2$	2.00 (34) 11.87 (68)	30 min	9.54 (73)	0–2
1c	$MeNHPF_2$ $LiOCH(CF_3)_2$	2.30 (23) 8.07 (46)	30 min	7.38 (81)	49/15
1e	$tBuNHPF_2$ $LiOCH(CF_3)_2$	3.57 (25) 8.80 (50)	5 d	7.32 (66)	53/10
2a	1a $(CF_3)_2CO$	4.16 (11) 3.63 (22)	1 d	6.75 (86)	39
2b	$MeNHPF_2$ $(CF_3)_2CO$	3.40 (34) 11.40 (68)	1 d	8.29 (56)	39/12
2c	1c $(CF_3)_2CO$	3.78 (9.6) 3.18 (18.4)	1 d	6.57 (94)	49.5
2d	$tBuNHPF_2$ $(CF_3)_2CO$	5.47 (39) 12.87 (78)	7 d ^{a)}	13.56 (73)	71/12
4	3 $LiOCH(CF_3)_2$	7.59 (15) 5.22 (30)	1 d	10.20 (88)	67

a) 70°C.

(Methylamino)bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]phosphan (**1c**): IR (Flüssigkeit): 3440 (νNH, schw); 2980 (νCH, schw), 1628 (δNH, schw), 1295–1200 cm^{-1} (νCF, sst) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 20°C): m/e = 395 (M^+ , 30%), 228 (M^+ – $OCH(CF_3)_2$, 64), 151 ($C_3F_6H^+$, 5), 132 ($C_3F_5H^+$, 8), 129 ($C_3F_4OH^+$, 21), 113 ($C_3F_4^+$, 13), 80 ($MeNHPF^+$, 100), 69 (CF_3^+ , 29), 60 ($MeNP^+$, 11) und weitere Fragmente.

$C_7H_6F_{12}NO_2P$ (395.1) Ber. C 21.28 H 1.53 F 57.70 Gef. C 21.29 H 1.53 F 58.90

(tert-Butylamino)bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]phosphan (**1e**): (Flüssigkeit): 3280 (νNH, schw); 2970, 2940, 2875 (νCH, m); 1465 (schw); 1370 (st), 1290–1195 (νCF, sst); 1100 cm^{-1} (sst) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 20°C): m/e = 437 (M^+ , 2%), 423 (M^+ – CH_2 , 11), 422 (M^+ – CH_3 , 100), 270 (M^+ – $OCH(CF_3)_2$, 2), 57 (tBu^+ , 6), 56 (tBu^+ – H, 2) und weitere Fragmente.

$C_{10}H_{12}F_{12}NO_2P$ (437.2) Ber. C 27.47 H 2.77 D 52.15 Gef. C 27.38 H 2.77 F 52.00

4,4-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-tris[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-oxazaphosphetan (**2a**): IR (Feststoff): 3460 (νNH, m); 2980 (νCH, schw); 1380 (st), 1358 (m); 1300–1200 (νCF, sst); 1110 cm^{-1} (sst) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 25°C): m/e = 645 (M^+ – CF_3 + H, 3%), 644 (M^+ – CF_3 , 28), 5 ($HOP[OCH(CF_3)_2]_3^+$, 100), 448 ($OP[OCH(CF_3)_2]_3^+$, 3), 447 (M^+ – $OCH(CF_3)_2$, 43), 381 (M^+ – 2 $OCH(CF_3)_2$, 21), 69 (CF_3^+ , 5) und weitere Fragmente.

$C_{12}H_4F_{24}NO_4P$ (713.1) Ber. C 20.21 H 0.57 F 63.94 P 4.34

Gef. C 20.21 H 0.72 F 62.50 P 4.52

2,2-Difluor-3-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-oxazaphosphetan (**2b**): IR (Flüssigkeit): 2990, 2960 (νCF, schw); 1378 (st); 1300–1200 (νCF, sst); 1175 (st), 1150 cm^{-1} (st) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 25°C): m/e = 412

($M^+ - F$, 4%), 264 ($M^+ - OCH(CF_3)_2$, 3), 179 ($(CF_3)_2CNMe^+$, 10), 110 (CF_3CNMe^+ , 63), 99 (CF_3CHOH^+ , 8), 57 (PNH^+ , $CFNH^+$, 19) und weitere Fragmente.

$C_7H_4F_{12}NO_2P$ (431.1) Ber. C 19.50 H 0.93 F 61.70 P 7.18

Gef. C 19.76 H 1.03 F 61.30 P 7.46

3-Methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2,2,2-tris[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-oxazaphosphetan (2c): IR (Feststoff): 2980 (νCH, schw); 1478 (m), 1290–1200 (νCF, sst), 1100 (st), 1066 cm⁻¹ (m) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 20°C): $m/e = 709$ ($M^+ - F + H$, 1%), 708 ($M^+ - F$, 6), 561 ($M^+ - OCH(CF_3)_2 + H$, 6), 560 ($M^+ - OCH(CF_3)_2$, 15), 548 ($OP[OCH(CF_3)_2]_3$, 11), 179 ($(CF_3)_2CNMe^+$, 25), 160 ($(CF_3)_2CNMe^+ - F$, 3), 110 ($(CF_3)_2CNMe^+ - CF_3$, 100) und weitere Fragmente.

$C_{13}H_6F_{24}NO_4P$ (727.1) Ber. C 21.48 H 0.83 F 62.72 P 4.26

Gef. C 21.50 H 0.86 F 62.30 P 4.28

3-tert-Butyl-2,2-difluor-4,4-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-oxazaphosphetan (2d): IR (Flüssigkeit): 2990, 2980, 2920, 2880 (νCH, m); 1378 (st), 1325 (m); 1300–1200 (νCF, sst), 1180 (st), 1135 (st), 1115 (st), 1088 cm⁻¹ (st) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 25°C): $m/e = 454$ ($M^+ - F$, 1%), 404 ($M^+ - CF_3$, 1), 306 ($M^+ - OCH(CF_3)_2$, 10), 206 ($(CF_3)_2CNCMe_2^+$, 12), 72 ($tBuNH^+$, 17), 58 ($tBuH^+$, 15), 57 (tBu^+ , 100) und weitere Fragmente.

$C_{10}H_{10}F_{14}NO_2P$ (473.1) Ber. C 25.39 H 2.13 F 56.21 P 6.55

Gef. C 25.81 H 2.25 F 55.70 P 6.66

Thermolyse von 2a: In einer dickwandigen Glasampulle wurden 1.00 g (1.4 mmol) **2a** 8 h auf 200°C erhitzt. 0.23 g (1.4 mmol) (Hexafluorisopropyliden)amin wurden im Hochvak. abkondensiert und IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Der verbleibende Feststoff (0.77 g) wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch als Phosphorsäure-tris[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester]⁶⁾ identifiziert.

2-(tert-Butylamino)-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2,2-bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (4): IR (Feststoff): 3425 (νNH, m), 2985 (νCH, schw), 1445 (m); 1370 (m); 1300–1200 (νCF, sst), 1105 cm⁻¹ (sst) und weitere Banden. – MS (Quellentemp. 30°C): $m/e = 754$ ($M^+ - Me$, 12%), 700 ($M^+ - CF_3$, 2), 697 ($M^+ - tBuNH$, 91), 602 ($M^+ - OCH(CF_3)_2$, 3), 275 ($C_3F_8O_2P^+$, 42), 159 ($C_4F_5O^+$, 3), 79 (NO_2P^+ , 23), 73 ($tBuNH^+$, 100), 69 (CF_3^+ , 3), 57 (tBu^+ , 7) und weitere Fragmente. – NMR ($CDCl_3$): ¹H: δ = 1.28 (9H, breit), 4.64 (1H, breit), 4.88 (1H, breit); ¹⁹F: δ = -66.98 (3F, m), -67.11 (3F, m), -68.37 (3F, m), -71.33 (3F, m), -72.76 (3F, m), -72.97 (6F, m), -73.48 (3F, m); ³¹P: δ = -53.9 (³J_{HP} = 11.0).

$C_{16}H_{12}F_{24}NO_4P$ (769.2) Ber. C 24.98 H 1.57 F 59.28 P 4.03

Gef. C 24.92 H 1.65 F 59.30 P 4.06

¹⁾ W. Storz, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **114**, 3609 (1981).

²⁾ J. L. Smith und K. Cohn, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6185 (1970).

³⁾ J. S. Harman und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A **1970**, 1935.

⁴⁾ R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. Gilbert und D. K. Huggins, Inorg. Chem. **9**, 2590 (1970).

⁵⁾ W. J. Middleton, Org. Synth. **50**, 81 (1970).

⁶⁾ D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem. **11**, 387 (1978).

⁷⁾ H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta **4**, 861 (1921).

⁸⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 918.

⁹⁾ W. Storz, D. Schomburg und G.-V. Rösenthaller, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1071 (1981).

¹⁰⁾ D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem. **12**, 413 (1978).

¹¹⁾ R. E. Marsh, persönliche Mitteilung.

¹²⁾ D. H. Templeton, Acta Crystallogr. **12**, 771 (1959).

¹³⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, England 1976.