

# Reaktionen von Fluorophosphoranen mit (Trimethylsilyloxy)essigsäure-(trimethylsilyl)ester: Synthese, NMR-spektroskopische Studien und Röntgenstrukturuntersuchungen an mono- und spirocyclischen (Acyloxy)phosphoranen<sup>[1]</sup>

Michael Well, Wilfried Albers, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhart Schmutzler\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 26. Oktober 1991

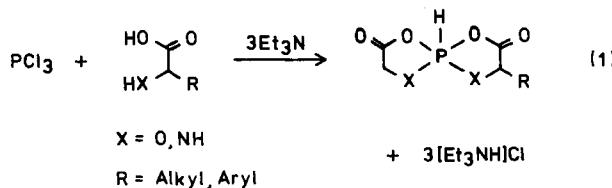
**Key Words:** Phosphoranes, organofluoro- / Spirophosphoranes

## Reactions of Fluorophosphoranes with Trimethylsilyl (Trimethylsilyloxy)acetate: Structures, NMR-Spectroscopic Studies and X-ray Investigations of Mono- and Spirocyclic (Acyloxy)phosphoranes<sup>[1]</sup>

The reaction of the tetrafluorophosphoranes  $\text{RPF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) with trimethylsilyl (trimethylsilyloxy)acetate (**1**) yields the corresponding monocyclic fluoro(acyloxy)phosphoranes **2** and **3** by cleavage of the  $\text{Si}-\text{O}$  bond and elimination of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ . **2** and **3** were investigated by NMR spectrometry. The spirocyclic (acyloxy)phosphoranes **4–13** are formed analogously by the reaction of **1** with the fluorophosphoranes  $\text{RPF}_4$  [ $\text{R} = \text{F}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $2,5-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ] in a molar ratio of 2:1. Spirophosphorane **14** is

synthesized by the reaction of  $(\text{OCH}_2\text{CO}_2)_2\text{PH}$  with  $\text{PhN}_3$  in the presence of a base. The trifluorophosphoranes  $\text{R}_2\text{PF}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) react with **1** to form the monocyclic fluoro(acyloxy)phosphoranes **15** and **16**, where the fluorine atom occupies an axial position at trigonal-bipyramidal (TBP) phosphorus. X-ray structure analyses of **4** and **7** reveal TBP geometry at phosphorus. The acyloxy ligand is found to form a chelate ring, whereby one axial and one equatorial site at TBP phosphorus are bridged.

Oxyphosphorane und speziell (Acyloxy)phosphorane wird großes Interesse entgegengebracht, da diesen eine bedeutsame Rolle als Zwischenverbindungen bei Phosphorylgruppen-Übertragungen in biochemischen Prozessen beigemessen wird<sup>[2–7]</sup>. (Acyloxy)phosphorane gelten als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse von Phosphoenolpyruvat-Estern<sup>[8–10]</sup>. Die ersten stabilen (Acyloxy)phosphorane stammen aus der Arbeitsgruppe von Wolf<sup>[11,12]</sup>. Durch Umsetzung von Phosphor(III)-Verbindungen wie  $\text{PCl}_3$  mit  $\alpha$ -funktionellen Carbonsäuren wurden spirocyclische Hydridophosphorane dargestellt<sup>[13–15]</sup>.

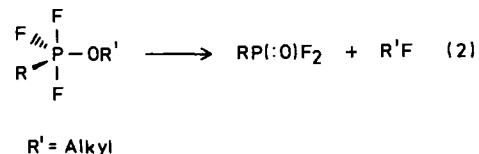


Wir haben gefunden, daß sich Organo(acyloxy)- und Fluor(acyloxy)phosphorane durch Substitutionsreaktionen aus leicht zugänglichen bekannten Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors, den Organofluorophosphoranen, darstellen lassen. Heteroatom-substituierte (Fluor)Phosphorane sind nach anderen Methoden oft nicht erhältlich.

Die Spaltungsreaktion von  $\text{Si}-\text{O}$ -Bindungen mit Fluorophosphoranen ist eingehend untersucht worden<sup>[16–20]</sup>. Der Vorteil dieser Synthesemethode liegt in der oft quantitativen Umsetzung, dem protonenfreien Verlauf und der leichten

Entfernung des Fluortrimethylsilans aus dem Reaktionsgemisch. Dieses Reaktionsprinzip wurde bei der Darstellung der Verbindungen **2–13**, **15** und **16** eingesetzt.

Acyclische Monoalkoxyfluorophosphorane unterliegen einem der Michaelis-Arbuzov-Reaktion verwandten Zerfall zu Phosphorylfluoriden und Alkyfluoriden, der sich als geeignetes Syntheseprinzip für Organofluoroverbindungen erwiesen hat<sup>[18,20,21]</sup> [Gl. (2)].



Bekannt sind jedoch gegen den Zerfall entsprechend Gl. (2) stabile monocyclische Fluorophosphorane mit Ringsystemen, die elektronegative Substituenten tragen. Als Beispiel seien hier die Perfluorpinakolyl-substituierten Phosphorane genannt, die durch oxidative Addition von Hexafluoracetone an Phosphor(III)-Verbindungen zugänglich sind<sup>[22–25]</sup>. Umlagerungen von monocyclischen Difluorophosphoranen zu spirocyclischen Phosphoranen wie bei den Benzodioxa-, Benzoxaza- und Benzodithia- $\lambda^5$ -phospholanen<sup>[26–29]</sup> wurden für diese Ringsysteme nicht beobachtet.

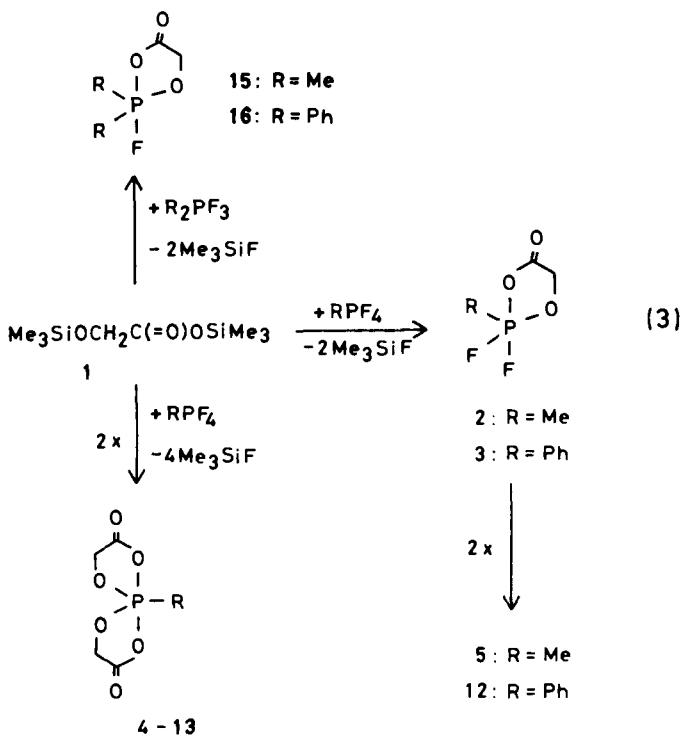
Im folgenden wird die Darstellung mono- und spirocyclischer (Acyloxy)phosphorane durch  $\text{Si}-\text{O}$ -Bindungsspaltung in (Trimethylsilyloxy)essigsäure-(trimethylsilyl)ester (**1**) mittels Fluorophosphoranen beschrieben. Um Information

über die Struktur der monocyclischen Fluor(acyloxy)phosphorane zu erhalten, ist die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie von besonderem Interesse, da unterschiedliche Ligandenpositionen sich in den  $\delta(\text{F})$ -Werten und den Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(\text{PF})$  widerspiegeln<sup>[30]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Reaktionen von (Trimethylsilyloxy)essigsäure-(trimethylsilyl)ester (1) mit Organofluorophosphoranen

Wie voranstehend erläutert, lässt die Si—O-Bindungsspaltung in **1** mit Tetrafluorophosphoranen im Molverhältnis 1:1 die Bildung monocyclischer Fluor(acyloxy)phosphorane **2** und **3** unter Eliminierung von Fluortrimethylsilan erwarten.



	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
R / F	Me	Et	$\text{iPr}$	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2$	$\text{H}_2\text{ClC}$	$\text{HCl}_2\text{C}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$2,5(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	

Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß neben **2** und **3** auch die spirocyclischen Phosphorane **5** bzw. **12** vorlagen, die offenbar durch intermolekularen Ligandaustausch aus **2** bzw. **3** entstanden sind. NMR-Untersuchungen zeigten, daß die Umlagerung bei Raumtemperatur nur sehr langsam, über einige Wochen, abläuft. Im Fall der Reaktion von **1** mit  $\text{MePF}_4$  führt auch mehrstündigiges Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  nicht zu einer wesentlichen Beschleunigung der Reaktion.

### NMR-Spektren von **2** und **3**

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** weisen auf Grund der Kopplung des Phosphors mit zwei äquivalenten Fluor-

M. Well, W. Albers, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler

atomen jeweils ein Triplet auf. Mit Hilfe der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie lassen sich bei einer Tieftemperaturuntersuchung an **3** die unterschiedlichen Ligandenpositionen nachweisen. Bei Raumtemperatur zeigen die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** jeweils ein Dublett mit verbreiterten Signalen, was auf Austauschvorgänge hinweist. Verlangsamt man die Ligandenumordnung durch Abkühlen, so wird ein Koaleszenzpunkt von  $-40^\circ\text{C}$  beobachtet. Die  $^{19}\text{F}$ -Resonanzsignale spalten dann zu dem erwarteten Dublett von Doublets für jedes Fluoratom auf.

Der niedrige Koaleszenzpunkt des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums von **3**, verglichen mit den Werten für acyclische Difluorophosphorane<sup>[31,32]</sup>, kann auf die Konkurrenz der gegenläufigen Effekte Apikophilie und Ringspannung<sup>[34]</sup> zurückgeführt werden (Tab. 1).

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Daten der mono- und spirocyclischen Fluor(acyloxy)phosphorane **2**–**4**, **15** und **16**, (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ [Hz])

Nr.	$^{31}\text{P}$		$^{19}\text{F}$	
	$\delta(\text{P})$	$^1\text{J}(\text{PF})$	$\delta(\text{F})$	$^1\text{J}(\text{PF})$
<b>2</b>	-18.0	934.0	-47.6	934.0
<b>3</b>	-35.80	-	-52.1 <sup>[a]</sup> ( $\text{F}_{\text{ax}}$ ) -75.4 <sup>[a]</sup> ( $\text{F}_{\text{eq}}$ )	837.0(ax) 1007.0(eq)
<b>4</b>	-40.23	972.3	-69.08	972.3
<b>15</b>	5.80	722.0	-24.20	722.0
<b>16</b>	-25.71	769.5	-43.07	769.5

<sup>[a]</sup> Bei  $-80^\circ\text{C}$ .

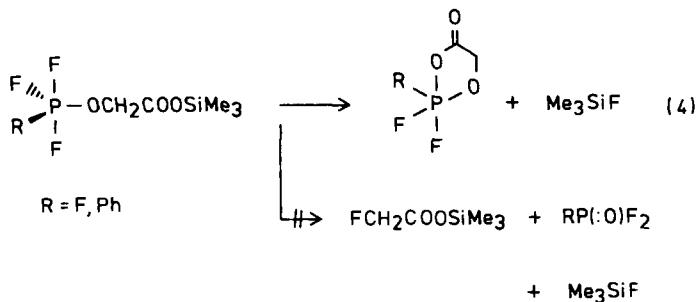
### 2. Reaktionen von **1** mit Fluorophosphoranen im Molverhältnis 2:1

Die spirocyclischen (Acyloxy)phosphorane **4**–**13** wurden zumeist durch Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Organotetrafluorophosphoran im Molverhältnis 2:1 unter Eliminierung von Fluortrimethylsilan dargestellt. Dieser Reaktionsweg ist der Bildungsweise von spirocyclischen Phosphoranen entsprechend der oben beschriebenen Ligandaustauschreaktion vorzuziehen, da die Reaktion schneller erfolgt und die Ausbeute wegen des besseren Kristallisationsverhaltens größer ist. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Freisetzung von Fluortrimethylsilan  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Die Verbindungen **4**–**13** sind farblose Feststoffe, die sich bei Feuchtigkeitseinfluß zu braunen Ölen zersetzen.

Die Produkte **4**–**13** wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. **4** wurde zusätzlich  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Strukturen von **4** und **7** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

Die Phosphorane **4** und **12** sind sehr stabil. Einem der Michaelis-Arbuzov-Reaktion verwandten Zerfall unterliegen sie im Verlauf ihrer Bildung nicht [Gl. (4)].



NMR-spektroskopisch konnten die erwarteten Zersetzungsprodukte  $FCH_2COOSiMe_3$ ,  $FCH_2COF$ ,  $F_3PO$ ,  $PhP(O)F_2$  nicht beobachtet werden.  $^{19}F$ -Tieftemperaturmessungen zufolge werden offenkettige Trifluorophosphorane wie in Gleichung (4) gar nicht oder nur als kurzlebige, wenig stabile Zwischenprodukte beobachtet.

#### NMR-Spektren von 4–13

Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren von **4**–**13** zeigen mit der Variation des Substituenten  $R$  chemische Verschiebungen, die mit dem  $\sigma$ -Akzeptorvermögen des Substituenten korreliert werden können. So zeigt **4** das erwartete Dublett bei  $\delta = -40.23$  mit  $^1J(PF) = 972.3$  Hz. Die  $\sigma$ -Donatoren Me, Et, iPr etc. führen dagegen zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung (vgl. **5**–**8**). Sämtliche  $\delta(P)$ -Werte liegen im für  $\lambda^5$ -Phosphor üblichen Bereich<sup>[34]</sup> (Tab. 2). Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum zeigt für **4** ein Dublett bei  $\delta = -69.08$  (Tab. 1). Der  $\delta(F)$ -Wert ist typisch für ein Fluoratom in äquatorialer Position an trigonal-bipyramidalem Phosphor. In Konkurrenz zu der Apikophilizität (nach Trippett<sup>[35]</sup> besitzt Fluor die höchste Apikophilizität) steht bei cyclischen Phosphoranen ein sterischer Effekt, nach dem vier- oder fünfgliedrige Ringe auf Grund der Ringspannung axial-äquatoriale Anordnung bevorzugen. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** bestätigt dies.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4**–**13** zeigen für die beiden Methylengruppen des fünfgliedrigen Ringsystems jeweils ein Dublett, hervorgerufen durch PH-Kopplung. Eine Ausnahme stellt **5** dar, dessen Ringprotonen äquivalent sind. Dieser Effekt kann durch zufällige Isochronie der Ringprotonen oder auch durch schnelle Rotation um die  $P-CH_2$ -Bindung zustandekommen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems ( $A = B = H$ ;  $M = P$ ;  $X = F$ ). Jede Resonanz der Methylengruppe wird durch Kopplung mit Phosphor und Fluor in ein Dublett von Doublets mit  $^3J(PH)$  und  $^4J(FH)$  (Tab. 1) aufgespalten. Offenbar bewirkt das sehr elektronegative Fluoratom eine Verzerrung des Molekülgerüstes und damit die Nichtäquivalenz der Ringprotonen.

Die sterisch anspruchsvolleren Substituenten  $R$  bedingen durch die asymmetrische Umgebung der Ringprotonen ihre Nichtäquivalenz. Die Kopplungskonstanten  $^3J(PH)$  variieren mit dem Substituenten  $R$  nur in geringen Grenzen (Tab. 2).

Tab. 2.  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR Daten der spirocyclischen (Acyloxy)-phosphorane **5**–**14** (Lösungsmittel  $CD_3CN$ ,  $J[\text{Hz}]$ )

Nr.	$^{31}P$ $\delta$	$CH_2(A)$ $\delta$	$CH_2(B)$ $\delta$	R $\delta$
<b>5</b>	-11.30	4.44 (d) $^3J(PH)=13.5$	-	1.82 (d); $^2J(PH)=18.0$
<b>6</b>	-7.50	4.47 (d) $^3J(PH)=13.8$	4.48 (d) $^3J(PH)=12.7$	1.16 (dt); $CH_3$ ; $^3J(HH)=7.73$ ; $^3J(PH)=27.2$ ; 2.27 (m); $CH_2$
<b>7</b> <sup>[a]</sup>	-6.49	4.44 (d) $^3J(PH)=15.4$	4.46 (d) $^3J(PH)=10.7$	1.18 (dd); $CH_3(A)$ ; $^3J(HH)=7.0$ ; $^3J(PH)=16.3$ ; 1.26 (dd); $CH_3(B)$ ; $^3J(HH)=7.1$ ; $^3J(PH)=15.5$ ; 2.52 (sepd); $CH_2$ ; $^2J(PH)=9.2$ ; $^3J(HH)=7.2$
<b>8</b>	-6.62	4.46 (d) $^3J(PH)=15.0$	4.47 (d) $^3J(PH)=12.1$	0.15 (s); $(CH_3)_3Si$ ; 1.63 (d); $CH_2Si(A)$ ; $^2J(PH)=8.1$ ; 1.74 (d); $CH_2Si(B)$ ; $^2J(PH)=6.8$
<b>9</b>	-21.48	4.54 (d) $^3J(PH)=14.4$	4.55 (d) $^3J(PH)=13.0$	4.12 (m); $H_2Cl$
<b>10</b>	-30.45	4.61 (d) $^3J(PH)=14.2$	4.62 (d) $^3J(PH)=12.4$	6.30 (d); $CH_2$ ; $^2J(PH)=3.6$
<b>11</b> <sup>[a]</sup>	-29.55	4.46 (d) $^3J(PH)=14.8$	4.49 (d) $^3J(PH)=12.4$	6.16 (m); $H_2C=CH$
<b>12</b>	-23.90	4.58 (d) $^3J(PH)=15.1$	4.60 (d) $^3J(PH)=12.4$	7.68 (m); Aromatenprotonen
<b>13</b>	-20.28	4.60 (d) $^3J(PH)=15.1$	4.61 (d) $^3J(PH)=12.3$	2.33 (s); $CH_3$ (meta); 2.48 (d); $CH_3$ (ortho); $^4J(PH)=2.0$ ; 7.36 (m); Aromatenprotonen
<b>14</b>	-43.44	4.54 (d) $^3J(PH)=14.4$	4.59 (d) $^3J(PH)=13.4$	6.01 (d); $NH$ ; $^2J(PH)=16.0$ ; 7.31 (m); Aromatenprotonen

<sup>[a]</sup> In  $CDCl_3$ .

Die Chiralität des Phosphors in den Verbindungen **4**–**13** bedingt in **6**, **8** und **9** die Diastereotropie der Methylenprotonen der Substituenten  $R$ .

Die  $^1H$ -NMR-Resonanzen für die Vinylgruppe in **11** entsprechen dem ABC-Teil eines ABCX-Systems ( $A = B = C = H$ ;  $X = P$ ) und zeigen ein stark gekoppeltes Aufspaltungsmuster. Ähnliche Muster wurden bereits von anderen Autoren beobachtet<sup>[35, 36]</sup>.

Die Resonanzen der Aromatenprotonen in **12** und **13** werden durch den Ringstromeffekt<sup>[37]</sup> in Multipletts aufgespalten und zu tiefem Feld verschoben. Die Resonanzen der Ringprotonen in **13** sind, verglichen mit **12**, leicht zu höherem Feld verschoben, da die beiden  $CH_3$ -Gruppen im Phenylring den Ringstromeffekt verringern<sup>[37]</sup>.

Die  $^{13}C$ -NMR-Daten von **4**–**13** variieren nicht sehr stark in Abhängigkeit von den Substituenten  $R$ . Verbindung **7** zeigt für die Methylgruppen der Isopropylgruppe je ein Dublett. Diese Nichtäquivalenz liegt in der Chiralität des Phosphoratoms begründet. Die  $^{13}C$ -Resonanzen für die Vinylgruppe in **11** liegen im typischen Bereich<sup>[38]</sup>. Der Wert für  $^1J(PC) = 224.4$  Hz hat die erwartete Größe, da  $^1J(PC)$  mit steigenden  $\sigma$ -Anteil der  $P-C$ -Bindung zunimmt<sup>[38]</sup> (Tab. 3).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten der spirocyclischen (Acyloxy)phosphorane 5–14 (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ [Hz])

Nr.	$\text{CH}_2$ $\delta$	$\text{C=O}$ $\delta$	R $\delta$
5	65.35(d) $2\text{J}(\text{PC})=4.8$	168.08(d) $2\text{J}(\text{PC})=12.8$	19.30 (d); $\text{CH}_3$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 173.2$
6	65.78(d) $2\text{J}(\text{PC})=4.9$	168.15(d) $2\text{J}(\text{PC})=13.5$	7.83 (d); $\text{CH}_3$ ; $^2\text{J}(\text{PC}) = 8.9$ ; 27.48 (d); $\text{CH}_2$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 167.2$
7[a]	64.85 (d) $2\text{J}(\text{PC})=4.9$	166.50 (d) $2\text{J}(\text{PC})=9.7$	16.78 (d); $\text{CH}_3(\text{A})$ ; $^2\text{J}(\text{PC}) = 16.9$ ; 16.89 (d); $\text{CH}_3(\text{B})$ ; $^2\text{J}(\text{PC}) = 16.8$ ; 34.42 (d); $\text{CH}$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 160.9$
8	65.55 (d) $2\text{J}(\text{PC})=4.8$	168.00 (d) $2\text{J}(\text{PC})=10.1$	-0.52 (s); $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ; 22.48 (d); $\text{CH}_2$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 159.1$
9	65.71(d) $2\text{J}(\text{PC})=5.6$	166.18(d) $2\text{J}(\text{PC})=11.7$	41.49 (d); $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{C}$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 197.2$
10	66.56 (d) $2\text{J}(\text{PC})=6.0$	166.78 (d) $2\text{J}(\text{PC})=12.9$	69.53 (d); $\text{HCl}_2\text{C}$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 228.9$
11[a]	64.47 (d) $2\text{J}(\text{PC})=4.4$	166.07 (d) $2\text{J}(\text{PC})=12.5$	128.56 (d); $\text{CH}$ ; $^1\text{J}(\text{PC}) = 224.4$ ; 142.36 (s); $\text{H}_2\text{C}$
12	65.84 (d) $2\text{J}(\text{PC})=5.0$	167.41(d) $2\text{J}(\text{PC})=13.1$	129.73 (d); m-C; $^3\text{J}(\text{PC}) = 18.9$ ; 130.72 (d); o-C; $^2\text{J}(\text{PC}) = 12.2$ ; 133.37 (d); p-C; $^4\text{J}(\text{PC}) = 3.8$
13	65.66 (d) $2\text{J}(\text{PC})=4.9$	167.40 (d) $2\text{J}(\text{PC})=11.8$	20.34 (d); o-CH <sub>3</sub> ; $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.5$ ; 20.86 (s); m-CH <sub>3</sub> ; 129.69 (d); o-C; $^2\text{J}(\text{PC}) = 11.3$ ; 132.59 (d); m-C; $^3\text{J}(\text{PC}) = 21.2$ ; 133.24 (d); p-C; $^4\text{J}(\text{PC}) = 4.2$ ; 134.86 (d); o-CMe; $^2\text{J}(\text{PC}) = 12.7$ ; 136.79 (d); m-CMe; $^3\text{J}(\text{PC}) = 18.9$
14	65.64 (d) $2\text{J}(\text{PC})=5.5$	167.38 (d) $2\text{J}(\text{PC})=17.6$	127.24 (d); m-C; $^4\text{J}(\text{PC}) = 1.9$ ; 128.60 (d); o-C; $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.8$ ; 129.92 (s); p-C

[a] In  $\text{CDCl}_3$ .

### Diskussion der Röntgenstrukturanalysen von 4 und 7

Die asymmetrische Einheit von Verbindung 4 besteht aus zwei halben Molekülen, die sich über kristallographisch zweizählige Achsen ergänzen (Abb. 1); die P–F-Bindungen liegen entlang dieser Achsen. Das Molekül 1 (mit symmetriäquivalenten Molekülen) besetzt die Bereiche um  $y = 0$ , 0.5, 1 ... , während Molekül 2 in den Bereichen  $y = 0.25$ , 0.75 ... liegt. Bindungslängen und -winkel der zwei Moleküle sind fast gleich. Die Koordinationsgeometrie am Phosphor ist trigonal-bipyramidal, wobei die axialen Lagen durch symmetriäquivalente Sauerstoffatome O1 besetzt sind ( $\text{O}_{\text{ax}}-\text{P}-\text{O}_{\text{ax}}$  179°). Das jeweils andere Sauerstoffatom O2 der planaren (mittlere Abweichung 1.0 bzw. 1.5 pm) Chelatringe besetzt dann eine äquatoriale Lage, so daß die Ringwinkel  $\text{O}_{\text{eq}}-\text{P}-\text{O}_{\text{ax}}$  nahe am Idealwert 90° liegen. Die  $\text{O}_{\text{eq}}-\text{P}-\text{O}_{\text{eq}}$ -Winkel (128°, 129°) weichen jedoch etwas vom Idealwert 120° ab. Erwartungsgemäß sind die P–O<sub>ax</sub>-Bindungslängen (169.8 pm) länger als P–O<sub>eq</sub> (154.9, 154.4 pm). Zwei chelatisierende Sauerstoffliganden können quadratisch pyramidal Geometrie fördern<sup>[39]</sup>, allerdings nicht dann, wenn der fünfte Ligand sehr elektronegativ ist<sup>[40]</sup>.

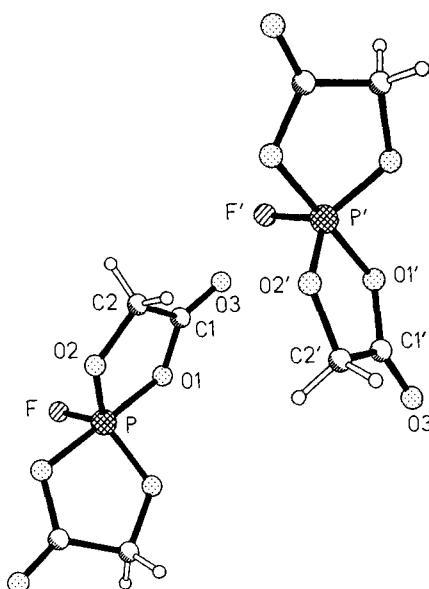


Abb. 1. Die beiden unabhängigen Moleküle von Verbindung 4 im Kristall. Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert. Die Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–F 154.9, 154.5(2), P–O1 169.8, 169.8(2), P–O2 157.9(2), 157.4(1), –F–P–O1 90.4, 90.3(1), F–P–O2 115.3, 115.9(1), O1–P–O2 92.0, 92.1(1), O1–P–O1i 179.3, 179.4(1), O1–P–O2i 87.7, 87.7(1), O2–P–O2i 129.3, 128.1(1). Symmetrioperatoren (i): 1 – x, y, 0.5 – z bzw. –x, y, 0.5 – z für die beiden unabhängigen Moleküle

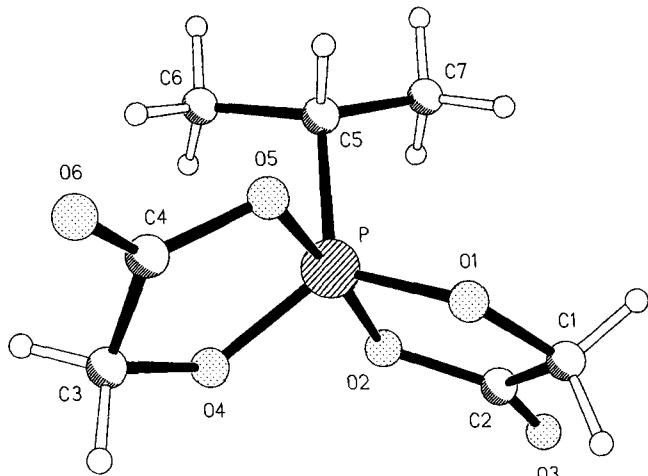


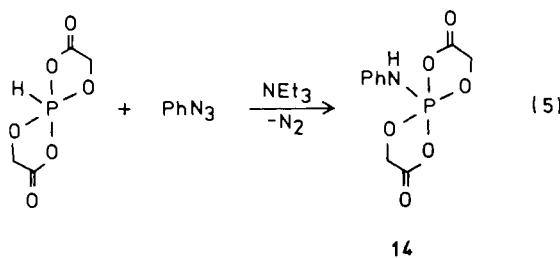
Abb. 2. Das Moleköl von Verbindung 7 im Kristall. Die Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–O1 159.5(2), P–O2 174.0(2), P–O4 160.1(2), P–O5 174.6(2), P–C5 181.2(3), –O1–P–O2 90.9(1), O1–P–O4 123.6(1), O2–P–O4 85.5(1), O1–P–O5 86.7(1), O2–P–O5 172.7(1), O4–P–O5 90.1(2), O1–P–C5 116.3(1), O2–P–C5 95.2(1), O4–P–C5 120.0(1), O5–P–C5 92.1(1)

Die Struktur von Verbindung 7 (Abb. 2), mit einer äquatorialen Isopropylgruppe statt Fluor, ist qualitativ sehr ähnlich. Auch hier ist das Phosphoratom trigonal-bipyramidal koordiniert, allerdings mit etwas größeren Abweichungen von der idealen Geometrie (z. B.  $\text{O}_{\text{ax}}-\text{P}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindungswinkel 172.7°). Wie von Sheldrick<sup>[40]</sup> diskutiert, führt der Austausch eines Fluorsubstituenten gegen Kohlenstoff dazu, daß alle Bindungen länger werden (P–O<sub>ax</sub> 174.0, 174.6,

$P-O_{eq}$  159.5, 160.1 pm). Der Chelatring  $P-O_4-C_4-C_3-O_4$  ist nicht ganz planar (mittlere Abweichung 3.3 pm).

#### 4. Reaktion des Hydridophosphorans $(OCH_2CO_2)_2PH$ mit Phenylazid in Anwesenheit von Triethylamin

Hydridophosphorane vom Typ  $(OCR_2CO_2)_2PH$  sind in Bezug auf ihre PH-Acidität und die Reaktivität der konjugierten Base gegenüber Elektrophilen eingehend untersucht worden<sup>[41–43]</sup>. Da [Monoalkyl(aryl)amino]tetrafluorophosphorane thermisch nicht stabil sind<sup>[44]</sup>, konnte das oben beschriebene Reaktionsprinzip nicht angewendet werden. Es erschien sinnvoll, mit NEt<sub>3</sub> das Phosphoranid-Anion aus dem Hydridophosphoran zu erzeugen und, nach dem Prinzip einer Staudinger-Reaktion<sup>[45,46]</sup>, mit Phenylazid das Spirophosphoran **14** zu synthetisieren [Gl. (5)]. Eine ähnliche Reaktion wurde von Munoz<sup>[47]</sup> beschrieben.



Die Umsetzung wurde entsprechend Gl. (5) bei 0°C durchgeführt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = -43.44$ . Diese starke Hochfeldverschiebung beruht

Tab. 4. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Daten der mono- und spirocyclischen Fluor(acyloxy)phosphorane **2–4, 15** und **16** (in CD<sub>3</sub>CN, J[Hz])

Nr.	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
<b>2</b>	1.82 (dt); $^2J(PH)=18.6$ ; $^3J(FH)=7.7$ ; $CH_2$ ; $^3J(PH)=13.5$	[a]
<b>3</b>	4.78 (d); $CH_2$ ; $^3J(PH)=14.8$ ; 7.31 (m); Aromatenprotonen	[a]
<b>4</b>	4.65 (dd); $CH_2(A)$ ; $^3J(PH)=16.1$ ; 4.66 (dd); $CH_2(B)$ ; $^3J(PH)=15.0$ ; $^4J(FH)=1.4$	65.59 (d); $CH_2$ ; $^2J(PC)=5.8$ ; 166.98 (d); $CO$ ; $^2J(PC)=12.7$
<b>15</b>	1.68 (dd); $CH_3$ ; $^3J(PH)=15.0$ ; $^3J(FH)=12.8$ ; 4.23 (d); $CH_2$ ; $^3J(PH)=12.8$	20.22 (dd); $CH_3$ ; $^2J(FC)=31.9$ ; $^1J(PC)=136.2$ ; 65.41 (d); $CH_2$ ; $^2J(PC)=5.2$ ; 165.85 (d); $CO$ ; $^2J(PC)=12.3$
<b>16</b>	4.54 (d); $CH_2$ ; $^3J(PH)=13.4$ ; 7.53 (m); Aromatenprotonen	63.96 (dd); $CH_2$ ; $^2J(PC)=4.9$ ; $^3J(FC)=4.7$ ; 128.54 (d); $m-C$ ; $^3J(PC)=17.5$ ; 132.54 (d); $p-C$ ; $^4J(PC)=3.4$ ; 133.04 (dd); $o-C$ ; $^2J(PC)=12.9$ ; $^4J(FC)=8.0$ ; 168.50 (d); $CO$ ; $^2J(PC)=5.6$

[a] Nicht registriert.

wahrscheinlich auf dem durch die elektronenziehende Phenylgruppe eingeschränkten  $\pi$ -Donatorvermögen der NHPh-Gruppe. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Werte von **14** entsprechen dem bereits diskutierten Trend.

#### 5. Reaktion von Dimethyl- bzw. Diphenyltrifluorophosphoran mit **1**; Darstellung der monocyclischen Fluor(acyloxy)phosphorane **15** und **16**

Durch Umsetzung von **1** mit den Trifluorophosphoranen konnten **15** und **16** in guten Ausbeuten erhalten werden. Diese monocyclischen (Acyloxy)phosphorane sind zur Umlagerung in spirocyclische Phosphorane nicht befähigt [Gl. (3)].

Auffallend ist der stark tieffeldverschobene  $\delta(P)$ -Wert 5.80 für **15**; verglichen mit dem von  $Me_2PF_3$ <sup>[31]</sup> liegt er nur um 2.2 ppm höher. Zur Erklärung der  $\delta(P)$ -Werte von Phosphoranen werden die Rückbildungstendenz der Liganden und die Polarisierung der  $\sigma$ -Bindung auf Grund von Elektronegativitätsdifferenzen herangezogen<sup>[33]</sup>. Für  $\delta(P)$  von **15** ist wahrscheinlich das mangelnde Vermögen der äquatorialen Methylgruppen zur Rückbindung maßgebend, während der Austausch zweier F- gegen O-Atome keinen Einfluß hat.

Tab. 5. Hauptfragmente der Massenspektren der mono- und spirocyclischen (Acyloxy)phosphorane **4–16** [ $m/z(\%)$ ]

$C_4H_4FO_6P$ (198) <b>4</b>	154 (85) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 126 (80) [M-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> ; 112 (57) [M-2CO-H <sub>2</sub> C=O] <sup>+</sup> ; 96 (100) [M-CO <sub>2</sub> -CO-H <sub>2</sub> C=O] <sup>+</sup>
$C_5H_7O_6P$ (194) <b>5</b>	194 (14) [M] <sup>+</sup> ; 150 (100) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 137 (34) [M-CO-H <sub>2</sub> C=O] <sup>+</sup> ; 120 (46) [M-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> C=O] <sup>+</sup> ; 96 (69) [MePO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
$C_6H_9O_6P$ (208) <b>6</b>	179 (14) [M-Et] <sup>+</sup> ; 164 (100) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 136 (32) [M-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> ; 108 (96) [M-CO <sub>2</sub> -CO-Et-H] <sup>+</sup> ; 76 (98) [EtPO] <sup>+</sup>
$C_7H_{11}O_6P$ (222) <b>7</b>	178 (78) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 151 (100) [M-CO <sub>2</sub> -CO+H] <sup>+</sup> ; 150 (80) [M-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> ; 120 (48) [M-CO <sub>2</sub> -CO-H <sub>2</sub> C=O] <sup>+</sup> ; 90 (52) [ <sup>t</sup> PrPO] <sup>+</sup>
$C_8H_{15}O_6PSI$ (266) <b>8</b>	251 (18) [M-Me] <sup>+</sup> ; 222 (24) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 193 (56) [M-Me <sub>3</sub> Si] <sup>+</sup> ; 165 (76) [M-CO <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -Me] <sup>+</sup> ; 135 (100) [Me <sub>3</sub> SICH <sub>2</sub> POH] <sup>+</sup>
$C_5H_6ClO_6P$ (228) <b>9</b>	184 (34) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 156 (57) [M-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> ; 107 (100) [M-CO <sub>2</sub> -CO-H <sub>2</sub> CCl] <sup>+</sup> ; 77 (84) [M-CO <sub>2</sub> -CO-H <sub>2</sub> C=O-H <sub>2</sub> CCl] <sup>+</sup>
$C_5H_5Cl_2O_6P$ (262) <b>10</b>	218 (4) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 176 (8) [M-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> ; 139 (100) [M-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> C=O-HCCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 111 (58) [HCCl <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
$C_6H_7O_6P$ (206) <b>11</b>	179 (5) [M-CO] <sup>+</sup> ; 162 (10) [M-CO <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup> ; 134 (100) [M-CO <sub>2</sub> -CO-H] <sup>+</sup> ; 104 (78) [H <sub>2</sub> C=CHPOCO] <sup>+</sup> ; 74 (68) [H <sub>2</sub> C=CHPO] <sup>+</sup>
$C_{10}H_{19}O_6P$ (256) <b>12</b>	56 (<2) [M] <sup>+</sup> ; 212 (60) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 124 (100) [PhPO] <sup>+</sup> ; 77 (42) [Ph] <sup>+</sup>
$C_{12}H_{13}O_6P$ (284) <b>13</b>	284 (90) [M] <sup>+</sup> ; 240 (100) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 212 (45) [M-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> ; 152 (45) [PhPO] <sup>+</sup>
$C_{10}H_{10}NO_6P$ (272) <b>14</b>	271 (30) [M-H] <sup>+</sup> ; 226 (82) [M-CO <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup> ; 213 (37) [M-CO-H <sub>2</sub> CO] <sup>+</sup> ; 93 (57) [PhNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 77 (100) [Ph] <sup>+</sup>
$C_4H_8FO_3P$ (159) <b>15</b>	134 (6) [M-Me] <sup>+</sup> ; 111 (67) [M-CO <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup> ; 110 (78) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 96 (85) [Me <sub>2</sub> POF] <sup>+</sup> ; 81 (100) [Me <sub>2</sub> PFH] <sup>+</sup>
$C_{14}H_{12}FO_3P$ (278) <b>16</b>	278 (<1) [M] <sup>+</sup> ; 234 (72) [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 233 (100) [M-CO <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup> ; 219 (47) [M-CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup> ; 77 (18) [Ph] <sup>+</sup>

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten für **15** und **16** deuten, wie erwartet, auf eine axiale Position der Fluoratome am trigonal-bipyramidalen Phosphor hin (Tab. 1). Die Kopplungskonstanten  $^2J(\text{PH}) = 15$  und  $^3J(\text{FH}) = 12.8$  Hz liegen im erwarteten Bereich (Tab. 4).

## 6. Massenspektrometrische Untersuchungen

Das Molekül-Ion  $[\text{M}^+]$  ist nur in den Massenspektren von **5**, **12–14** und **16** zu beobachten (Tab. 5), zum Teil mit geringer Intensität wie bei **12** und **16**. Die unter Elektronenbeschuß offenbar relativ instabilen Molekül-Ionen können sich unter Abgabe des Neutralmoleküls  $\text{CO}_2$  stabilisieren. Das Fragment-Ion  $[\text{M} - \text{CO}_2]^+$  tritt bei allen Verbindungen auf; bei **5**, **6**, **13** und **16** bildet es den Basispeak. Bei den Basispeaks einiger anderer Verbindungen (**4**, **7**, **9–11**) werden neben  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  zusätzliche exocyclische Phosphor- oder Ringsubstituenten abgespalten. Bei der Bildung der Fragment-Ionen  $[\text{M} - \text{CO}_2]^+$  oder auch  $[\text{M} - \text{CO}]^+$  handelt es sich um ein charakteristisches Fragmentierungsverhalten von (Acyloxy)phosphoranen. Diese Fragmentierung wurde auch von anderen Autoren beobachtet<sup>[48–50]</sup>.

Wir danken der *BASF AG*, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Bereitstellung von Chemikalien sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>[51]</sup> getrocknet. — NMR: Bruker AC-200 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 81 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz;  $^{19}\text{F}$ : 188 MHz); Bruker AM-400 ( $^{13}\text{C}$ : 100 MHz); Jeol JNMC 60 HL ( $^{31}\text{P}$ : 24.3 MHz); Perkin Elmer R 24 B ( $^1\text{H}$ : 60 MHz). Standards  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , intern),  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , intern), 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ , extern) und  $\text{CF}_3\text{Cl}$  ( $^{19}\text{F}$ , extern), Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt,  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. — MS: Zentrale Einrichtung „Massenspektrometrie“ der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig, Geräte Varian MAT CH-7 und Finnigan MAT 8430, Signalintensitäten in %, bezogen auf den Basispeak (100%). — Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen) sowie Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:  $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$  (**1**)<sup>[52]</sup>,  $\text{Me}_2\text{PF}_3$ <sup>[53]</sup>,  $\text{Ph}_2\text{PF}_3$ <sup>[54]</sup>,  $\text{MePF}_4$ <sup>[55]</sup>,  $\text{EtPF}_4$ <sup>[16]</sup>,  $i\text{PrPF}_4$ <sup>[55]</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PF}_4$ <sup>[56]</sup>,  $\text{H}_2\text{ClCPF}_4$ <sup>[57]</sup>,  $\text{HCl}_2\text{CPF}_4$ <sup>[57]</sup>,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPF}_4$ <sup>[58]</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PF}_4$ <sup>[54]</sup>,  $\text{PhPF}_4$ <sup>[54]</sup>,  $(\text{OCH}_2\text{COO})_2\text{PH}$ <sup>[14]</sup>.

Die monocyclischen Fluoracycloxyphosphorane **2** und **3** wurden durch Umsetzung von (Trimethylsilyloxy)essigsäure-(trimethylsilyl)ester (**1**) mit dem entsprechenden Fluorphosphoran unter Eliminierung von Fluortrimethylsilan dargestellt:

*2,2-Difluor-2-methyl-4-oxo-1,3,2*λ*<sup>5</sup>-dioxaphospholan* (**2**) bzw. *2,2-Difluor-2-phenyl-4-oxo-1,3,2*λ*<sup>5</sup>-dioxaphospholan* (**3**): Ester **1** wurde auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt und das jeweilige Fluorphosphoran zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 2 d auf Raumtemp. erwärmt, die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. ab-

M. Well, W. Albers, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler

kondensiert (0.1 Torr/ $25^\circ\text{C}$ ), und der Rückstand wurde  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Ansätze: 8.3 g (37.7 mmol) **1** und 2.3 g (20.7 mmol)  $\text{MePF}_4$  bzw. 5.0 g (22.8 mmol) **1** und 4.2 g (22.8 mmol)  $\text{PhPF}_4$ . NMR-Daten: Tab. 1.

*Darstellung der spirocyclischen (Acyloxy)phosphorane 4–13:* Ester **1** wurde mit den entsprechenden Fluorphosphoranen unter Eliminierung von Fluortrimethylsilan umgesetzt. Die Synthese von **4** wird als typisches Beispiel beschrieben.

*Spirophosphoran 4:* Auf eine Lösung von 10.15 g (46 mmol) **1** in 50 ml Diethylether in einem Bombenrohr mit Teflon<sup>®</sup>-Spindelhahn wurden bei  $-196^\circ\text{C}$  2.89 g (23 mmol) Phosphorpentafluorid kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt und 12 h bei dieser Temp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. (0.1 Torr/ $25^\circ\text{C}$ ) abkondensiert. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan/Acetonitril (1:1) umkristallisiert. Ausb. 3.95 g (87%), Schmp.  $141^\circ\text{C}$  (Zers.).

Die weiteren (Acyloxy)phosphorane **5–13** wurden ähnlich dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 6, NMR-Daten in Tab. 1–4 angegeben.

*(OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PNHPh (14):* Eine Suspension von  $(\text{OCH}_2\text{CO}_2)_2\text{PH}$  [4.70 g (26 mmol)] in 40 ml Tetrahydrofuran wurde auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 3.09 g (26 mmol) Phenylazid versetzt. Anschließend wurden 2.62 g (26 mmol) Triethylamin zugetropft (30 min), wobei die Mischung aufklarte und Stickstoff-Entwicklung einsetzte. Nach 1 h wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. (0.1 Torr/ $25^\circ\text{C}$ ) abkondensiert. Der feste Rückstand wurde aus Acetonitril/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 3.73 g (53%), Schmp.  $121^\circ\text{C}$ . — NMR: Tab. 2 und 3.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{P}$  (272.15) Ber. C 44.13 H 4.07 N 5.14  
Gef. C 44.00 H 4.17 N 5.00

*Kristallstrukturanalyse von Verbindung 4:* Kristalldaten:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{FO}_6\text{P}$ ,  $M = 198.0$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 860.3(5)$ ,  $b = 2112.3(9)$ ,  $c = 820.8(3)$  pm,  $\beta = 115.89(4)$ ,  $V = 1.3149$  nm $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.961$  Mg · m $^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 71.069$  pm,  $\mu = 0.41$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 800$ ,  $T = -95^\circ\text{C}$ . — Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis  $2\Theta_{\max} 55^\circ$  wurden 3291 Intensitäten gemessen, von denen 1545 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.018$ ) und 1408 signifikant [ $>4\sigma(F)$ ] waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel von 50 Reflexen im  $2\Theta$ -Bereich  $20–23^\circ\text{C}$  verfeinert. — Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ , mit  $g = 0.0001$ . Der endgültige  $R$ -Wert betrug 0.030, mit  $wR = 0.040$ . 111 Parameter;  $S = 2.8$ ; max.  $\Delta/\sigma = 0.004$ ; max.  $\Delta\varrho 0.5 \times 10^{-6}$  e · pm $^{-3}$ . Atomkoordinaten sind in Tab. 7 zusammengestellt.

*Kristallstrukturanalyse von Verbindung 7:* Kristalldaten:  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{P}$ ,  $M = 222.1$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$ ,  $a = 907.9(3)$ ,  $b = 1491.4(6)$ ,  $c = 694.6(3)$  pm,  $V = 0.9405$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.569$  Mg · m $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 0.41$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 464$ ,  $T = -95^\circ\text{C}$ . — Datensammlung und -reduktion wie oben, mit folgenden Unterschieden: Kristallgröße  $0.7 \times 0.5 \times 0.4$  mm, 2186 Reflexe, 1866 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.034$ ), 1627 signifikant [ $>4\sigma(F)$ ]. — Strukturlösung und -verfeinerung wie oben, mit folgenden Unterschieden: Absolute Struktur durch  $\eta$ -Verfeinerung [ $\eta = +1.6(3)$ ],  $g = 0.0002$ ,  $R = 0.041$ ,  $wR = 0.046$ . 132 Parameter;  $S = 2.0$ ; max.  $\Delta/\sigma = 0.001$ ; max.  $\Delta\varrho 0.6 \times 10^{-6}$  e · pm $^{-3}$ . Atomkoordinaten enthält Tab. 8.

Tab. 6. Spirocyclische (Acyloxy)phosphorane 4–13, präparative Angaben

Nr.	Reaktanden	Reaktionsbedingungen	Ausbeute g (%)	Schmp. °C	Molmasse	Analyse C/H/P; ber./gef.
4	1 (10.15 g; 46 mmol) PF <sub>5</sub> (2.89 g; 23 mmol)	-196°C auf 25°C innerhalb 0.5h; 12h röhren bei 25°C; kristallisiert aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN	3.95 (87)	141 (Zers.)	198.1	24.24/23.88; 2.04/2.56; 15.64/15.39
5	1 (8.3 g; 37.7 mmol) MePF <sub>4</sub> (2.3 g; 20.7 mmol)	-70°C auf 25°C innerhalb 2d; kristallisiert aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /PE (60/70)	2.7 (67)	111–113	194.1	30.94/30.81; 3.64/3.67; 15.69/15.90
6	1 (9.8 g; 44 mmol) EtPF <sub>4</sub> (2.99 g; 22 mmol)	60 ml PE (60/70); 4h bei 25°C; kristallisiert aus Et <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN	3.19 (64)	124	208.1	35.62/35.54; 4.35/4.41; 14.88/14.66
7	1 (9.0 g; 40 mmol) iPrPF <sub>4</sub> (3.1 g; 20 mmol)	40 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 48h bei 25°C; kristallisiert aus Toluol	3.2 (72)	143–145	222.1	37.84/37.87; 4.99/4.98; 13.94/13.94
8	1 (11.3 g; 51 mmol) Me <sub>3</sub> SICH <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> (4.97 g; 26 mmol)	20 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 12h bei 25°C; kristallisiert aus Pentan	5.81 (84)	118	266.3	36.08/35.95; 5.67/5.81; 11.63/11.55
9	1 (7.9 g; 35 mmol) H <sub>2</sub> CICPF <sub>4</sub> (2.8 g; 17 mmol)	30 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 0°C; innerhalb von 10 min zutropfen	3.25 (82)	128	228.5	26.27/26.11; 2.64/2.65; 13.55/13.47
10	1 (10.5 g; 46 mmol) HCl <sub>2</sub> CPF <sub>4</sub> (4.54 g; 23 mmol)	40 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; -20°C; innerhalb von 20 min zutropfen	5.27 (87)	165–167	262.9	22.77/22.69; 1.91/1.96; 11.74/12.17
11	1 (7.53 g; 34 mmol) C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> (2.29 g; 17 mmol)	50 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; -196°C–25°C innerhalb 1h; kristallisiert aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN	3.25 (92)	82	206.8	34.85/35.06; 3.41/3.56; 14.97/14.47
12	1 (16.0 g; 72 mmol) PhPF <sub>4</sub> (6.62 g; 36 mmol)	20 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 4h bei 40°C	8.9 (96)	196 (Zers.)	256.2	46.88/47.06; 3.54/3.62; 12.09/12.21
13	1 (10.7 g; 48 mmol) 2,5(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> (5.14 g; 24 mmol)	30 ml Toluol; 30 h bei 25°C; kristallisiert aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN	4.85 (71)	168–170	284.2	50.71/50.66; 4.61/4.72; 10.89/11.15

Tab. 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup>) von Verbindung 4

	x	y	z	U(eq)
P	5000	381.8(2)	2500	167(2)
F	5000	-351.6(5)	2500	253(5)
O(1)	2996(1)	387.0(5)	741(1)	224(4)
O(2)	4320(1)	701.7(6)	3805(1)	200(4)
O(3)	287(1)	703.7(6)	-3(2)	336(5)
C(1)	1753(2)	648.7(7)	1103(2)	226(5)
C(2)	2500(2)	840.7(7)	3052(2)	234(5)
P'	0	2867.8(2)	2500	181(2)
F'	0	2136.4(6)	2500	293(5)
O(1')	94(1)	2871.9(5)	476(1)	238(4)
O(2')	1823(1)	3193.7(5)	3482(1)	249(4)
O(3')	1852(2)	3136.7(5)	-785(2)	297(5)
C(1')	1562(2)	3104.9(7)	515(2)	227(5)
C(2')	2742(2)	3304.6(8)	2402(2)	296(6)

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, thermische Parameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, DW-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-55862 angefordert werden.

**2-Fluor-2,2-dimethyl-4-oxo-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (15):** Verbindung 1 [4.2 g (20 mmol)] wurde bei -60°C mit 2.3 g (20 mmol) Trifluordimethylphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung

Tab. 8. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup>) von Verbindung 7

	x	y	z	U(eq)
P	5151.7(6)	2497.6(4)	5000	199(2)
O(1)	4595(2)	1824(1)	3370(4)	248(6)
O(2)	6530(2)	1750(1)	5673(4)	239(6)
O(3)	7293(2)	344(1)	5131(5)	374(7)
O(4)	6461(2)	3202(1)	4693(4)	279(7)
O(5)	3898(2)	3269(1)	4056(4)	273(6)
O(6)	3757(3)	4642(1)	2786(5)	438(9)
C(1)	5248(3)	946(2)	3353(5)	267(9)
C(2)	6467(3)	959(2)	4796(6)	243(8)
C(3)	6092(3)	4048(2)	3841(7)	324(10)
C(4)	4469(3)	4041(2)	3480(5)	288(9)
C(5)	4184(3)	2453(2)	7280(5)	237(8)
C(6)	4839(3)	3128(2)	8693(7)	400(11)
C(7)	4108(3)	1516(2)	8162(6)	360(11)

wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemp. gebracht und 12 h auf 55°C erwärmt. Die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. (0.1 Torr/25°C) abkondensiert. Die verbleibende Flüssigkeit wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert. 15 wurde als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei -20°C erstarrte. Ausb. 2.4 g (78%), Sdp. 72°C/0.1 Torr, Schmp. 34°C. — NMR: Tab. 1 und 4.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>FO<sub>3</sub>P (154.1) Ber. C 31.18 H 5.23 P 20.10

Gef. C 30.57 H 5.17 P 19.44

**2-Fluor-2,2-diphenyl-4-oxo-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (16):** Eine Lösung von 1 [10.13 g (46 mmol)] in 25 ml Dichlormethan wurde

mit 11.12 g (46 mmol) Trifluordiphenylphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluß gehalten, und die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. (0.1 Torr/25°C) ab kondensiert. Der ölige Rückstand wurde aus Dichlormethan/Toluol (1:2) umkristallisiert. Ausb. 10.5 g (84%) Schmp. 70–72°C. — NMR: Tab. 1 und 4.

$C_{14}H_{12}FO_3P$  (278.2) Ber. C 60.44 H 4.34 P 11.13  
Gef. C 60.51 H 4.36 P 11.01

#### CAS-Registry-Nummern

1: 33581-77-0 / 2: 138901-64-1 / 3: 138901-65-2 / 4: 138901-66-3 /  
5: 138901-67-4 / 6: 138901-68-5 / 7: 138901-69-6 / 8: 138923-94-1 /  
9: 138901-70-9 / 10: 138901-71-0 / 11: 138901-72-1 / 12: 138901-  
73-2 / 13: 138901-74-3 / 14: 138901-75-4 / 15: 138901-76-5 / 16:  
138901-77-6 /  $PF_5$ : 7647-19-0 /  $MePF_4$ : 420-64-4 /  $EtPF_4$ : 753-  
82-2 /  $iPrPF_4$ : 3832-19-7 /  $MeSiCH_2PF_4$ : 132750-97-1 /  $CiCH_2PF_4$ :  
1111-95-1 /  $Cl_2CHPF_4$ : 55343-33-4 /  $H_2C=CHPF_4$ : 3583-99-1 /  
 $PhPF_4$ : 666-23-9 / 2,5-( $CH_3)_2C_6H_3PF_4$ : 2707-67-7 /  $Me_2PF_3$ : 811-  
79-0 /  $Ph_2PF_3$ : 1138-99-4 /  $(OCH_2CO_2)_2PH$ : 70444-70-1

- [1] Herrn Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [2] R. R. Holmes, *Pentacoordinated Phosphorus*, American Chemical Society, Washington, 1980, Bd. 1 und 2.
- [3] F. Ramirez, I. Ugi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 453.
- [4] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, *Angew. Chem.* 1973, 85, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 91.
- [5] F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* 1968, 1, 70.
- [6] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* 1970, 3, 321.
- [7] F. Ramirez, J. F. Marecek in *Organophosphorus Chemistry-Specialist Periodical Reports*, The Royal Chemical Society, London, 1981, Bd. 12, S. 142 ff.
- [8] V. M. Clark, A. J. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3705.
- [9] S. J. Benkovic, J. Schray, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 5653.
- [10] F. Ramirez, S. L. Glaser, P. Stern, I. Ugi, P. Lemmen, *Tetrahedron* 1975, 29, 3741.
- [11] M. Koenig, A. Munoz, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 4185.
- [12] A. Munoz, M. T. Brisdon, J. F. Brazier, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 1424.
- [13] A. Munoz, M. Koenig, B. Garrigues, R. Wolf, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* 1972, 274, 1413.
- [14] A. Munoz, M. Koenig, B. Garrigues, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* 1979, 6, 435.
- [15] A. Munoz, L. Lamande, M. Koenig, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* 1981, 11, 71.
- [16] R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 410.
- [17] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* 1964, 4551.
- [18] H. Koop, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* 1971/72, 1, 252.
- [19] S. C. Peake, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1968, 665.
- [20] G. I. Drozd, S. Z. Ivin, M. A. Sokalskii, *Zh. Obshch. Khim.* 1969, 39, 1177.
- [21] J. Riess, *Tetrahedron Lett.* 1972, 847.
- [22] D. Dakternieks, G. V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 1979, 112, 2380.
- [23] J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 918.
- [24] W. Storzer, G.-V. Röschenthaler, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 1981, 114, 3609.
- [25] S. Bone, S. Trippett, P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 2125.
- [26] G. O. Doak, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 476.
- [27] G. O. Doak, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1245.
- [28] L. B. Littlefield, G. O. Doak, *Phosphorus Sulfur* 1977, 3, 35.
- [29] M. Eisenhut, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1295.
- [30] R. Schmutzler in *Halogen Chemistry* (Hrsg.: V. Gutmann), Academic Press, New York, 1967, Bd. 2, S. 31 ff.
- [31] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 1965, 77, 530, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1965, 4, 496.
- [32] J. Grossé, R. Schmutzler, *Phosphorus* 1974, 4, 49.
- [33] S. Trippett, *Phosphorus Sulfur* 1976, 1, 89.
- [34] J. R. van Wazer, J. H. Letcher in *Topics in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Grayson, E. J. Griffith), Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, Bd. 5, S. 170 ff.
- [35] W. Althoff, M. Fild, H. P. Rieck, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 1978, 111, 1845.
- [36] J. Homer, R. R. Yadava, *Tetrahedron* 1973, 29, 3853.
- [37] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984, S. 141 f.
- [38] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
- [39] I. Shewtschenko, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, zur Publikation eingereicht.
- [40] W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* 1978, 73, 1.
- [41] B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz, *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2170.
- [42] L. Lamande, A. Munoz, *Phosphorus Sulfur* 1987, 32, 1.
- [43] L. Lamande, A. Munoz, *Tetrahedron* 1990, 46, 3527.
- [44] J. S. Harman, D. W. A. Sharp, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 1538.
- [45] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 1919, 2, 635.
- [46] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* 1981, 37, 437.
- [47] B. Garrigues, A. Munoz, *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2179.
- [48] Y. Segall, I. Granath, A. Kalir, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 399.
- [49] Y. Segall, I. Granath, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 110, 5130.
- [50] D. Hellwinkel, W. Krapp, *Chem. Ber.* 1978, 111, 13.
- [51] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
- [52] A. Wissmer, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2749.
- [53] R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* 1967, 9, 67.
- [54] R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* 1967, 9, 63.
- [55] R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 17.
- [56] R. Kurpat, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 1975.
- [57] R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* 1967, 9, 66.
- [58] P. M. Treichel, R. A. Goodrich, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 1424.

[416/91]