

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

NEUE 2-IMINO-1,2λ⁵σ⁴-OXAPHOSPHOLENE UND DEREN [2 2]-CYCLOADDITIONSPRODUKTE MIT HEXAFLUORACETON

Frank Uwe Seifert^a; Gerd-Volker Röschenhaler^a

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der Universität Bremen, Bremen, Germany

To cite this Article Seifert, Frank Uwe and Röschenhaler, Gerd-Volker(1994) 'NEUE 2-IMINO-1,2λ⁵σ⁴-OXAPHOSPHOLENE UND DEREN [2 2]-CYCLOADDITIONSPRODUKTE MIT HEXAFLUORACETON', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 86: 1, 157 – 167

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408018399

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408018399>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

NEUE 2-IMINO-1,2λ⁵σ⁴-OXAPHOSPHOLENE UND DEREN [2 + 2]-CYCLOADDITIONSPRODUKTE MIT HEXAFLUORACETON

FRANK UWE SEIFERT und GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER

*Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der
Universität Bremen, Leobener Straße, D-28359 Bremen, Germany*

(Received December 7, 1993)

The interaction of tris(trimethylsilyl)amino-phosphine (**1**) and Z-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-hydroxyiminopent-3-ene-2-one (**2a**) or Z-1,1,1-trifluoro-4-hydroxy-pent-3-ene-2-one (**2b**) gave rise to yield diastereomeric mixtures of the 2-imino-1,2λ⁵σ⁴-oxaphospholenes **3a(A,B)** and **3b(A,B)** (A:B = 5:1). A λ³σ³P-intermediate was observed. A different pathway (probably a [1 + 4] cycloaddition) was in effect when **1** and E-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-trimethylsiloxy-pent-3-ene-2-one (**2c**) were allowed to react. The isomeric ratio in the obtained 2-imino-1,2λ⁵σ⁴-oxaphospholene **3c(A,B)** was found to be 1:1. Hexafluoroacetone (**4**) added across the P=N double bond of compounds **3a-c(A,B)** forming the 1,3,2λ⁵σ⁵-oxazaphosphetanes **5a-c**, pure diastereomers.

Key words: Tris(trimethylsilyl)aminoiminophosphine; 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane-2-one; Z-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-hydroxy-pent-3-ene-2-one; Z-1,1,1-trifluoro-4-hydroxy-pent-3-ene-2-one; E-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-trimethylsiloxy-pent-3-ene-2-one.

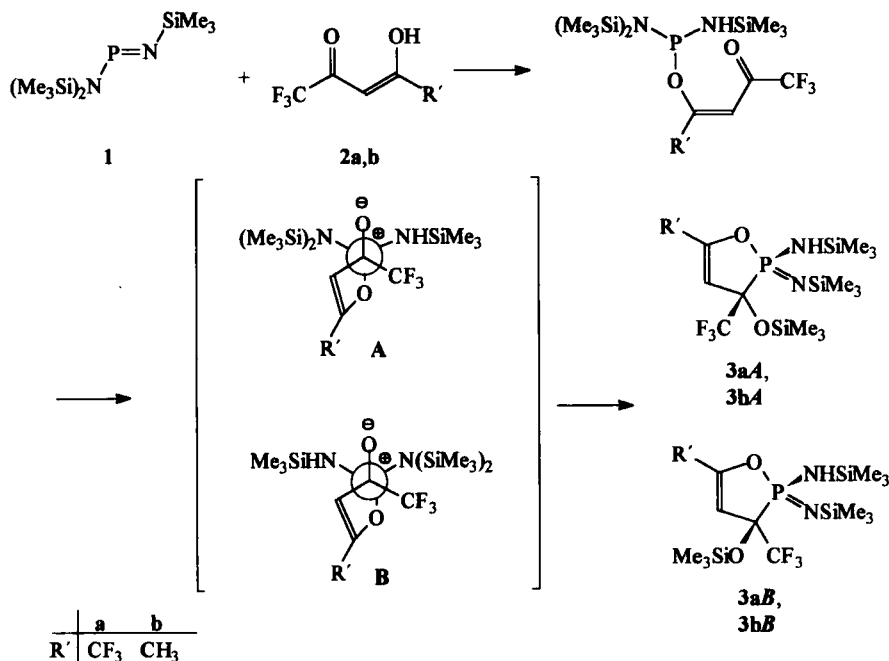
EINLEITUNG

Tris(trimethylsilyl)aminoiminophosphin (**1**) und 2-Trifluoracetylphenol ergeben 2-Trimethylsilylamino-2-trimethylsilylimino-3-trifluormethyl-3-trimethylsiloxy-4,5-benzo-1,2λ⁵σ⁴-oxaphospholan,¹ welches 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-on (Hexafluoracetone) (**4**) an die P=N-Doppelbindung addiert. Die Ketoenole Z-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-hydroxy-pent-3-en-2-on (**2a**) (Enolform von 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion) und Z-1,1,1-Trifluor-4-hydroxy-pent-3-en-2-on (**2b**) (Enolform von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion) sollten ähnlich reagieren, da das gleiche Strukturelement, CF₃C(O)C=CH-, auch in 2-Trifluoracetylphenol vorliegt. Das E-konfigurierte 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-trimethylsiloxy-pent-3-en-2-on (**2c**) wird in die Untersuchungen einbezogen, um evtl. einen anderen Reaktionsweg aufzufinden. Die erwarteten Iminooxaphospholene sollten Hexafluoracetone **4** anlagern.

DISKUSSION

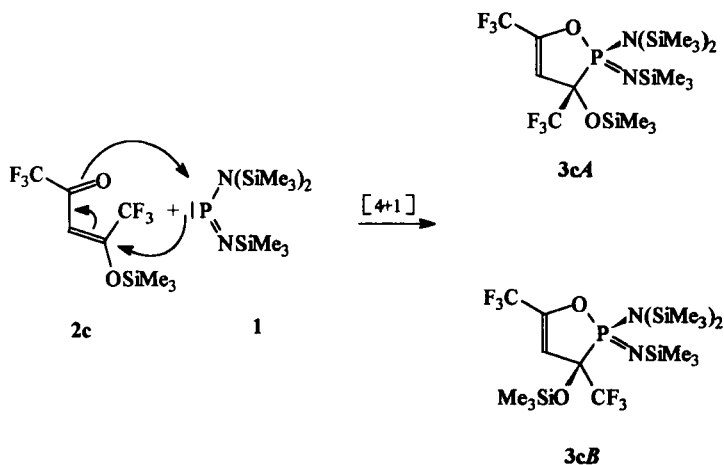
Die Ketoenole **2a** und **2b** reagieren mit **1** schon bei –40°C zu jeweils zwei diastereomeren 2-Imino-1,2λ⁵σ⁴-oxaphospholenen **3a(A,B)** und **3b(A,B)**, farblosen feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeiten, wobei das Isomenverhältnis A:B jeweils 5:1 ist. In einem ersten Schritt werden **2a** und **2b** in einer [1 + 2]-Addition an **1** eine λ³σ³P-Zwischenverbindung ergeben.² Der chirale Phosphor greift dann unter Ringschluß den aktivierten Ketokohlenstoff nukleophil an, um ein weiteres chirales Zentrum zu schaffen. Zwei 1,4-dipolare Zwischenstufen A und B sind möglich. In

A sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen CF_3 - und der $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{N}$ -Gruppe geringer als in **B** zwischen dem CF_3 - und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Rest. Deshalb verläuft die 1,4-Trimethylsilylwanderung bevorzugt über **A**, was sich im Isomerenverhältnis 5:1 ausdrückt.



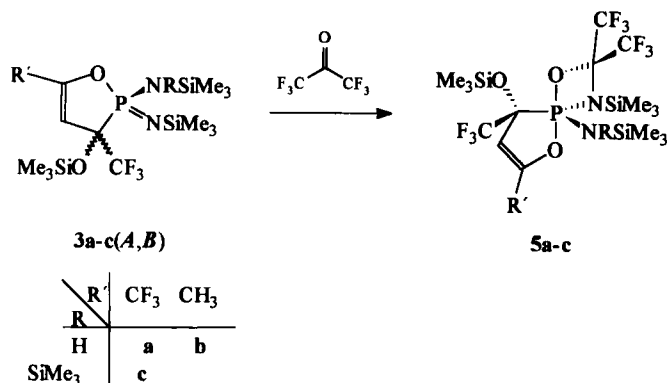
SCHEMA 1

Die Umsetzung von **1** und **2c**, die erst bei 80°C abläuft, ergibt das Isomerenmisch **3c(A,B)** im Verhältnis **A:B** = 1:1. Offenbar sind während der Reaktion zwei gleichberechtigte Zwischenstufen beteiligt. Möglich ist hier eine [4+1]-Cycloaddition,³ wobei für den Angriff des Phosphoratoms in diesem Fall keine sterischen Präferenzen vorhanden sind.



SCHEMA 2

Die 2-Imino-1,2λ⁵σ⁴-oxaphospholene **3a(A,B)** und **3b(A,B)** addieren bei Raumtemperatur sofort Hexafluoraceton, **4**, unter Bildung der spirocyclischen 1,2λ⁵σ⁵-Oxazaphosphetane **5a** und **5b**, während **3c(A,B)**, wohl wegen der größeren sterischen Abschirmung der Doppelbindung durch die zusätzliche Me₃Si-Gruppe, erst bei 80°C nach 3 Tagen das Produkt **5c** liefert. Die Phosphorane **5a–c** sind farblose, kristalline Feststoffe, die bis 140°C thermisch beständig sind und nicht in die entsprechenden Produkte, das Imin (CF₃)₂C=NSiMe₃ und 2-Oxo-1,2λ⁵σ⁴-oxaphospholene, zerfallen.⁴ Wie im Falle einer ähnlichen Additionsreaktion¹ entsteht aus den Diastereomeren-Paaren **3a–c(A,B)** jeweils nur *ein* Diastereomer **5a–c**.



SCHEMA 3

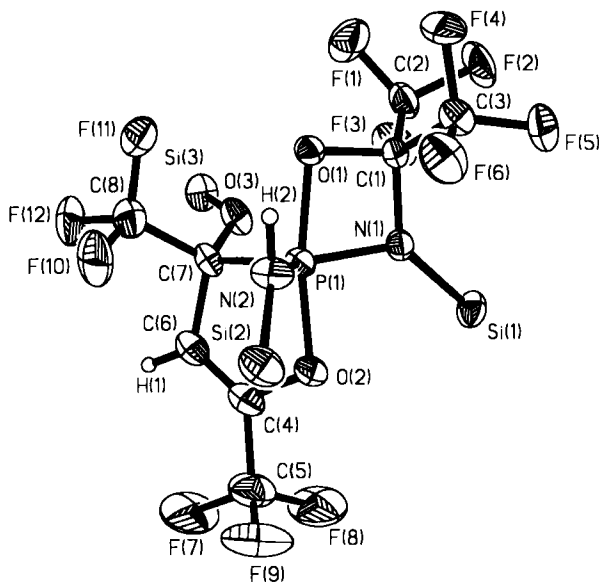


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von Verbindung **5a** (Methylgruppen der Me₃Si-Reste sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen).

Die Molekülstrukturen von **5a** und **5b** (Abbildung 1 und 2), in denen, wie erwartet, die beiden Ringe axial-äquatorial angeordnet sind mit den beiden Sauerstoffatomen in axialer Position, zeigen deutliche Abweichungen von der idealen trigonalen Bipyramide, so z.B. in den Winkeln O(1)–P(1)–O(2) mit 168.9 (**5a**) und

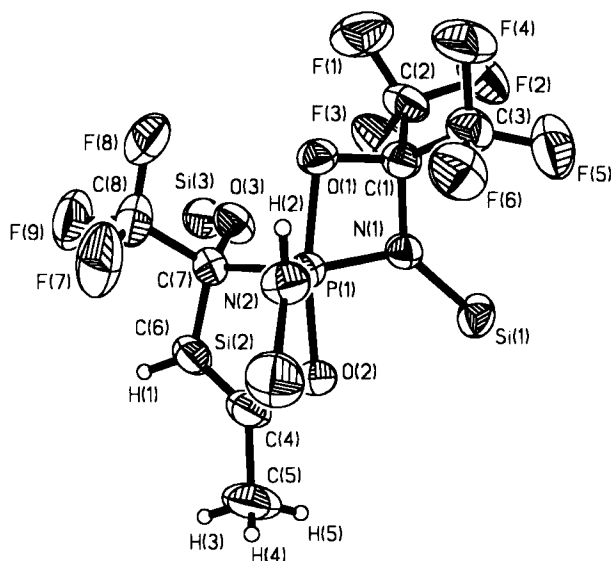


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von Verbindung **5b** (Methylgruppen der Me_3Si -Reste sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen).

169.0° (**5b**), $\text{O}(1)\text{-P}(1)\text{-N}(1)$ mit 77.6 (**5a**) und 76.7° (**5b**), sowie $\text{N}(1)\text{-P}(1)\text{-N}(2)$ mit 124.2 (**5a**) und 124.6° (**5b**) (Tabelle 1). Die P-O -Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich von 168–180 pm für axial gebundene Sauerstoffatome in Ringssystemen.⁵ Im Oxaphospholen-Ringsystem wird an $\text{P}(1)$ ein Winkel von 77.6 (**5a**) bzw. 76.7° (**5b**) gemessen. Die Atome des Vierrings sind koplanar mit einer Abweichung von 2.3 (**5a**) bzw. 3.4 pm (**5b**) von der idealen Ebene. Die Winkelsummen an $\text{N}(1)$ und $\text{N}(2)$ betragen $358.8\text{--}360.0^\circ$, d.h. daß eine trigonal-planare Koordination vorliegt. Der Fünfring liegt in einer verzerrten twist ("half-chair")-Konformation vor, ${}^0\text{T}_4$ (**5a**) und ${}^4\text{T}_0$ (**5b**).

Die ${}^1\text{H}$ -, ${}^{19}\text{F}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten für die Verbindungen **3a-c**(**A,B**) und **5a-c** (im Fall von **3a-c**(**A,B**) auch ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten) (Tabellen II–IV)

TABELLE I
Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und
-Winkel $^\circ$ von **5a** und **5b**

	5a	5b
$\text{P}(1)\text{-O}(1)$	173.5 (3)	175.5 (2)
$\text{P}(1)\text{-O}(2)$	172.9 (3)	170.4 (2)
$\text{P}(1)\text{-N}(1)$	167.6 (3)	168.5 (3)
$\text{P}(1)\text{-N}(2)$	163.0 (4)	163.5 (3)
$\text{P}(1)\text{-C}(7)$	191.0 (5)	190.2 (3)
$\text{O}(1)\text{-C}(1)$	139.9 (4)	138.7 (4)
$\text{N}(1)\text{-C}(1)$	145.9 (6)	145.8 (4)
$\text{O}(2)\text{-C}(4)$	136.5 (5)	136.7 (4)
$\text{C}(4)\text{-C}(6)$	131.2 (8)	131.2 (5)
$\text{C}(6)\text{-C}(7)$	149.5 (7)	148.3 (5)

TABELLE I (Continued)

	5a	5b
O(1)-P(1)-O(2)	168.9 (1)	169.0 (1)
O(1)-P(1)-N(1)	77.6 (2)	76.7 (1)
O(1)-P(1)-C(7)	94.3 (2)	95.2 (1)
O(1)-P(1)-N(2)	93.9 (2)	92.8 (1)
O(2)-P(1)-N(1)	91.4 (2)	92.3 (1)
O(2)-P(1)-C(7)	90.2 (2)	95.2 (1)
O(2)-P(1)-N(2)	93.5 (2)	93.3 (1)
N(1)-P(1)-C(7)	121.2 (2)	120.5 (1)
N(1)-P(1)-N(2)	124.2 (2)	124.6 (1)
C(7)-P(1)-N(2)	114.3 (2)	114.5 (2)
P(1)-O(1)-C(1)	92.5 (2)	92.6 (2)
P(1)-O(2)-C(4)	111.6 (3)	113.0 (3)
P(1)-N(1)-C(1)	92.8 (2)	93.1 (2)
P(1)-N(1)-Si(1)	133.0 (2)	133.0 (2)
C(1)-N(1)-Si(1)	133.0 (2)	133.9 (2)
O(1)-C(1)-N(1)	96.9 (3)	97.2 (2)
O(2)-C(4)-C(6)	120.3 (4)	117.2 (3)
P(1)-C(7)-C(6)	104.6 (3)	103.2 (2)
P(1)-N(2)-Si(2)	137.5 (3)	136.7 (2)
H(2)-N(2)-Si(2)	113.2 (20)	111.7 (19)
H(2)-N(2)-P(1)	108.2 (19)	111.4 (19)

TABELLE II

¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Oxaphospholene 3a–c (J in Hz angegeben)

	R	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$				$\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$		$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$
		=NSiMe ₃	NRSiMe ₃	OSiMe ₃	NH	=CH	CF ₃	
						(³ J _{HP} , ⁴ J _{HF})	(³ J _{FP})	
3aA	H	0.01	0.18	0.26	2.85	5.85	-77.1 ^b	10.1
						(25.3, 1.0)	(3.9)	
3aB	H	0.10	0.22	0.24	- ^c	- ^c	-77.8 ^d	11.4
						(26.7, -)	(3.7)	
3bA ^e	H	-0.01	0.18	0.26	2.75	5.10	-77.3	13.6
						(24.9, 1.2)	(4.1)	
3bB ^f	H	0.10	0.20	0.24	2.23	5.15	-77.5	13.4
						(25.2, 1.1)	(4.0)	
3cA	Me ₃ Si	-0.05 ^g	0.18	0.26	-	5.77	-77.8 ^h	8.6
						(25.1, 1.0)	(4.3)	

TABELLE II (Continued)

R	δ_H^a				δ_F^a		δ_P^a
	=NSiMe ₃	NRSiMe ₃	OSiMe ₃	NH	=CH (³ J _{HP} , ⁴ J _{HF})	CF ₃ (³ J _{FP})	
3cB Me ₃ Si	0.02 ⁱ	0.31	0.34	-	5.89 (28.5, 1.0)	-73.7 ^j (3.4)	13.5

^a Hochfeld von TMS, CCl₃F und 85%iger H₃PO₄ negativ abgegeben; ^b $\delta_F(R'=CF_3) = -77.2$ (⁴J_{FP} = 1.7); ^c Lage konnte nicht ermittelt werden; ^d $\delta_F(R'=CF_3) = -77.2$ (⁴J_{FP} = 2.2); ^e $\delta_H(R'=CH_3) = 1.93$ (⁴J_{HP} = 1.1); ^f Lage der Gruppe R'=CH₃ konnte nicht ermittelt werden; ^g ⁴J_{HP} = 0.4; ^h $\delta_F(R'=CF_3) = -76.8$ (⁴J_{FP} = 1.9); ⁱ ⁴J_{HP} = 0.6; ^j $\delta_F(R'=CF_3) = -76.3$ (⁴J_{FP} = 1.7).

TABELLE III

¹³C-NMR-Daten der Oxaphospholene **3aA**, **3bA** und **3cA**, **3cB** (J in Hz angegeben)

R	δ_C^a						
	=NSiMe ₃	OSiMe ₃	NRSiMe ₃	P-C-CF ₃	=C-H	P-C-CF ₃	=C-O
	(³ J _{CP})		(³ J _{CP})	(¹ J _{CP} , ² J _{CF})	(² J _{CP} , ³ J _{CF})	(¹ J _{CF} , ² J _{CP})	(² J _{CF} , ² J _{CP})
3aA^b H	0.8 (1.4)	1.5	2.5 (3.3)	76.0 (130.8, 32.0)	105.8 (12.7, -)	123.6 (282.4, 7.3)	148.5 (40.3, 7.9)
3bA^c H	0.8 (2.5)	1.4	2.8 (3.7)	77.3 (126.8, 31.1)	100.4 (13.0, 1.7)	124.1 (282.1, 6.8)	159.5 (-, 6.3)
3cA Me ₃ Si	1.9 (-)	2.3 ^d	3.5 (3.6)	79.0 (150.0, 29.8)	107.5 ^e (15.3, 1.9)	124.3 (285.4, 7.8)	145.7 (40.6, 6.4)
3cB Me ₃ Si	4.4 (2.1)	4.1 ^f	2.8 (3.7)	80.0 (145.8, 31.4)	108.5 ^g (16.5, 1.8)	124.3 (285.4, 7.3)	146.8 (40.0, 7.6)

^a Hochfeld von TMS negativ angegeben; ^b $\delta_C(R'=CF_3) = 118.3$ (¹J_{CF} = 271.9, ³J_{CP} = 9.6); ^c $\delta_C(R'=CH_3) = 17.2$ (³J_{CP} = 5.5); ^d Quartett-Aufspaltung J_{CF} = 1.5; ^e ³J_{CF} = 4.0; ^f Quartett-Aufspaltung J_{CF} = 1.3; ^g ³J_{CF} = 3.6.

bestätigen die angenommenen Strukturen. Die δ_P -Werte der Diastereomerenpaare unterscheiden sich um bis zu 4.9 ppm (**3cA**, **3cB**). Bei den Isomeren **3cA** und **3cB** wird eine weitreichende Kopplung von ⁶J_{HF} = 0.40 Hz für die geminalen Me₃SiO- und CF₃-Gruppen beobachtet. Das Vorhandensein von nur jeweils *einem* Isomeren für die Phosphorane **5a–c** wird durch das Auftreten von jeweils nur *einem* Satz von Signalen deutlich.⁶ Die Signale der geminalen CF₃-Reste des Oxazaphospho-

TABELLE IV
¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindung 5a–c (J in Hz angegeben)

R			δ_H^a				δ_F^a			δ_P^a
	=NSiMe ₃	NRSiMe ₃	OSiMe ₃	NH	=CH	CF ₃	CF ₃	CF ₃		
				(² J _{HP})	(³ J _{HP} , ⁴ J _{HF})	(³ J _{FP})	(⁴ J _{FF})	(⁴ J _{FP})		
5a^b	H	0.13	0.19	0.22	2.30	5.85	-73.2	-74.8	-81.6	-30.5
					(-)	(37.8,0.9)	(5.6)	(8.5)	(0.7)	
5b^c	H	0.15	0.19	0.24	2.35	5.12	-74.0	-74.8	-81.7	-30.9
					(-)	(38.8,1.1)	(5.5)	(8.5)	(0.7)	
5c^d	Me ₃ Si	0.13	0.19 ^e	0.18	-	5.93	-73.2	-74.8	-81.7	-30.3
						(37.9,1.0)	(5.6)	(8.5)	(1.0)	

^a Hochfeld von TMS, CCl₃F und 85%iger H₃PO₄ negativ angegeben. ^b $\delta_F(R'=CF_3) = -74.0$

(⁴J_{FP} = 2.0); ^c $\delta_H(R'=CH_3) = 1.91$ (⁴J_{HP} = 1.1); ^d $\delta_F(R'=CF_3) = -74.0$ (⁴J_{FP} = 2.1); ^e ⁴J_{HP} =

2.4.

tanrings zeigen sehr unterschiedliche δ_F -Werte -74.8, -81.7 mit einer ⁴J_{FF}-Kopplung von 8.5 Hz.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. - Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. - MS: Spektrometer CH-7A der Fa. Varian-MAT bei 70 eV. - IR: Spektrometer FT-IR FTS7-80 der Fa. Bio-Rad; kapillarer Film zwischen NaCl-Platten. - NMR: Spektrometer AC-80 der Fa. Bruker bei 80.13 MHz (¹H, Standard TMS), 75.39 MHz (¹⁹F, Standard CCl₃F), 32.44 MHz (³¹P, Standard 85%ige H₃PO₄). Verbindungen 1⁷ und 2a⁸ wurden nach Literaturverfahren dargestellt.

 TABELLE V
 Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3a–c(A,B), 5a–c

Produkt	Edukte/ g(mmol)	Sdp./Schmp.	Ausbeute/ g(%)	
3a(A,B)	1	9.40(33.7)	60°C	10.5(64)
	2a	7.00(33.7)		
3b(A,B)	1	5.40(19.4)	80°C	4.5(53)
	2b	3.00(19.4)		
3c(A,B)	1	5.7(20.5)	105°C	6.8(60)
	2c	5.7(20.5)		
5a	3a(A,B)	3.4(6.9)	85°C ^a	4.2(88)
	4	1.4(8.5)		
5b	3b(A,B)	1.1(2.5)	89°C ^b	1.1(54)
	4	0.9(5.3)		
5c	3c(A,B)	0.6(1.1)	85°C ^a	0.5(63)
	4	1.2(7.2)		

^a Aus Chloroform umkristallisiert. ^b Aus n-Hexan umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsbedingungen zur Darstellung von **3a-c(A,B)** und **5a-c** (siehe Tabelle V). Verbindung **1** wird in Diethylether vorgelegt und bei 0°C langsam **2a-c** zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 h bei 0°C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt, bzw. im Falle von **2c** die Reaktionslösung ohne Diethylether auf 80°C über 12h erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum destilliert. Zur Darstellung von **5a-c** wird zu **3a-c(A,B)** in einem dickwandigen Glasgefäß mit Teflonspindelhahnverschluß im Hochvakuum die entsprechende Menge an **4** kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Verbindung **5c** bildet sich erst beim Erwärmen auf 80°C über 3 d.

2-Trimethylsilylamino-2-trimethylsilylimino-3,5-bis-(trifluormethyl)-3-trimethylsiloxy-1,2λ⁵σ⁴-oxaphosphol-4-en (3aA, 3aB):

MS (Quellentemp. 150°C): m/e (%) = 486 (M⁺, 2), 471 ([M-CH₃]⁺, 7), 379 ([M-CH₃-FSiMe₃]⁺, 7), 147 (Me₃SiOSiMe₂⁺, 100), 77 (FSiMe₂⁺, 43), 73 (SiMe₃⁺, 44), 69 (CF₃⁺, 5) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3383 m ($\nu_{\text{N-H}}$) [cm⁻¹], 3105 schw ($\nu_{\text{C-H}}$ vinyl.), 2958 (m), 2900 st ($\nu_{\text{C-H}}$), 1662 m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1423 Sch sst (δ_{asSiCH_3}), 1369 sst ($\nu_{\text{P=N}}$), 1305 sst ($\nu_{\text{C-F}}$), 1255 st (δ_{SiCH_3}), 1194 sst, 1164 sst, 1132 st, 1101 sst, 1066 st (ν_{POC}), 988 st, 839 sst (δ_{asSiCH_3}), 782 st (δ_{SiCH_3}) und andere Banden.

C₁₄H₂₉F₆N₂O₂PSi₃ (486.62)

Ber. C 34.56 H 6.01 F 23.4 P 6.37

Gef. C 34.85 H 6.12 F 25.2 P 5.34

2-Trimethylsilylamino-2-trimethylsilylimino-3-trifluormethyl-3-trimethylsiloxy-5-methyl-1,2λ⁵σ⁴-oxaphosphol-4-en (3bA, 3bB):

MS (Quellentemp. 30°C): m/e (%) = 432 (M⁺, 42), 417 ([M-CH₃]⁺, 325 ([M-CH₃-FSiMe₃]⁺, 10), 146 (Me₃SiOSi(Me)=CH₂⁺, 37), 77 (FSiMe₂⁺, 29), 73 (SiMe₃⁺, 100), und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3384 m ($\nu_{\text{N-H}}$) [cm⁻¹], 3081 schw ($\nu_{\text{C-H}}$ vinyl.), 2956 st, 2899 m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1657 m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1457 Sch st (δ_{asSiCH_3}), 1380 sst ($\nu_{\text{P=N}}$), 1290 st ($\nu_{\text{C-F}}$), 1244 sst (δ_{SiCH_3}), 1190 sst, 1162 sst, 1084 sst (ν_{POC}), 980 st, 838 sst (δ_{asSiCH_3}), 779 st (δ_{SiCH_3}).

C₁₄H₃₂F₆N₂O₂PSi₃ (432.64)

Ber. C 38.87 H 7.45 F 13.2 P 7.16

Gef. C 39.14 H 7.55 F 13.4 P 6.92

2-Bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-3,5-bis-(trifluormethyl)-3-trimethylsiloxy-1,2λ⁵σ⁴-oxaphosphol-4-en (3cA, 3cB):

MS (Quellentemp. 20°C): m/e (%) = 558 (M⁺, 27), 543 ([M-CH₃]⁺, 39), 489 ([M-CF₃]⁺, 3), 451 ([M-CH₃-FSiMe₃]⁺, 5), 278 ((Me₃Si)₂NPNSiMe₃⁺, 68), 263 ([278-Me]⁺, 38), 147 (Me₃SiOSiMe₂⁺, 24), 118 (PNSiMe₃⁺, 23), 77 (FSiMe₂⁺, 25), 73 (SiMe₃⁺, 100), 69 (CF₃⁺, 3) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3095 sschw ($\nu_{\text{C-H}}$ vinyl.) [cm⁻¹], 2940 m, 2880 schw ($\nu_{\text{C-H}}$), 1660 schw ($\nu_{\text{C=C}}$), 1380 Sch m (δ_{asSiCH_3}), 1365 m ($\nu_{\text{P=N}}$), 1260 sst ($\nu_{\text{C-F}}$), 1250 sst (δ_{SiCH_3}), 1190 st, 1155 st, 1090 m, 1050 m (ν_{POC}), 980 st, 950 m, 880 m, 860 st, 845 sst (δ_{asSiCH_3}), 750 m (δ_{SiCH_3}) und andere Banden.

C₁₇H₃₇F₆N₂O₂PSi₄ (558.75)

Ber. C 36.54 H 6.67 F 20.4 P 5.54

Gef. C 36.22 H 6.10 F 19.7 P 5.64

2,2,6,8-Tetrakis(trifluormethyl)-3-trimethylsilyl-4-trimethylsilylamino-8-trimethylsiloxy-1,5,3λ⁵σ⁵-dioxaza-4-phosphaspiro[3.4]oct-6-en (5a):

Röntgenstrukturanalyse von **5a**: C₁₇H₂₉F₁₂N₂O₃PSi₃ kristallisiert aus Chloroform monoklin, P2₁/c, mit $a = 1070.6$ (2), $b = 1954.4$ (5), $c = 1458.2$ (3) pm, $\beta = 107.37$ (2)°, $Z = 4$, $D_c = 1.489$ Mg/m³. Größe des vermessenen Einkristalls 0.7 × 0.6 × 0.4 mm. 2θ - ω -Scan. Von den 5109 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 3133 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ als beobachtet eingestuft ($5.0 < 2\theta < 50^\circ$, Mo-K α , $\mu = 0.32$ mm⁻¹, Siemens P4-Diffraktometer). Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL PLUS (VMS)) gelöst und zu $R = 0.0498$, $R_w = 0.0492$ verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Gewichte waren durch die Gleichung $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0004F_0^2$ gegeben. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.34 eÅ⁻³ (Tabelle VI).

MS (Quellentemp. 30°C): m/e (%) = 652 (M⁺, 38), 637 ([M-CH₃]⁺, 32), 372 (-, 20), 208 (-, 78), 77 (FSiMe₂⁺, 45), 73 (SiMe₃⁺, 100) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3380 m ($\nu_{\text{N-H}}$) [cm⁻¹], 3123 schw ($\nu_{\text{C-H}}$ vinyl.), 2965 m, 2905 m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1672 m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1380 m ($\nu_{\text{P=N}}$), 1317 m ($\nu_{\text{C-F}}$), 1258 st (δ_{asSiCH_3}), 1196 st, 1163 sst, 1113 m, 1071 m (ν_{POC}), 1039 st, 1007 m ($\nu_{\text{asSi-N}}$), 962 m, 844 sst (δ_{asSiCH_3}), 765 m (δ_{SiCH_3}).

TABELLE VI

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung 5a

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1317(1)	1730(1)	2506(1)	22(1)
O(1)	2554(3)	2196(1)	2253(2)	24(1)
O(2)	292(3)	1256(1)	2980(2)	28(1)
N(1)	2396(3)	1832(2)	3597(2)	23(1)
C(1)	3262(4)	2253(2)	3226(3)	24(1)
C(2)	4673(4)	1984(3)	3388(3)	35(2)
F(1)	5041(3)	2056(2)	2605(2)	57(1)
F(2)	5553(3)	2323(2)	4094(2)	53(1)
F(3)	4791(3)	1333(2)	3639(2)	51(1)
C(3)	3273(5)	3011(2)	3514(3)	35(2)
F(4)	3983(3)	3387(1)	3077(2)	52(1)
F(5)	3776(3)	3115(1)	4458(2)	47(1)
F(6)	2077(3)	3269(1)	3268(2)	47(1)
C(4)	-37(4)	647(2)	2513(3)	32(2)
C(5)	-970(6)	234(3)	2884(4)	51(2)
F(7)	-1346(4)	-322(2)	2370(3)	95(2)
F(8)	-443(3)	41(2)	3783(3)	81(2)
F(9)	-2026(3)	584(2)	2885(3)	78(2)
C(6)	479(4)	466(2)	1838(3)	32(2)
C(7)	1448(4)	978(2)	1703(3)	26(2)
C(8)	1116(5)	1182(3)	654(3)	36(2)
F(10)	1186(3)	634(1)	105(2)	50(1)
F(11)	1915(3)	1647(1)	474(2)	51(1)
F(12)	-97(3)	1421(2)	307(2)	54(1)
Si(1)	2587(1)	1426(1)	4741(1)	31(1)
C(9)	4054(5)	1792(3)	5630(3)	48(2)
C(10)	2799(5)	495(2)	4616(3)	42(2)
C(11)	1148(5)	1603(2)	5160(3)	43(2)
N(2)	182(3)	2282(2)	1996(3)	30(1)
Si(2)	-1448(1)	2455(1)	1959(1)	36(1)
C(12)	-2592(4)	1841(3)	1166(4)	51(2)
C(13)	-1628(5)	2465(3)	3183(4)	51(2)
C(14)	-1725(5)	3319(3)	1405(4)	60(3)
O(3)	2745(3)	738(2)	2037(2)	32(1)
Si(3)	3625(1)	114(1)	1752(1)	34(1)
C(15)	4494(6)	470(3)	952(5)	76(3)
C(16)	4854(6)	-133(3)	2898(4)	69(3)
C(17)	2673(6)	-647(3)	1248(5)	82(3)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors

 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{PSi}_3$ (652.64)

Ber. C 31.29 H 4.48 F 34.9 P 4.75

Gef. C 31.81 H 4.59 F 34.3 P 4.90

2,2,8-Tris(trifluormethyl)-3-trimethylsilyl-4-trimethylsilyl-amino-6-methyl-8-trimethylsiloxy-1,5,3a α σ δ -dioxaza-4-phospha-spiro[3.4]oct-6-en (5b):

Röntgenstrukturanalyse von 5b: $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{PSi}_3$ kristallisiert aus Chloroform monoklin, $P2_1/n$, mit $a = 1013.9(2)$, $b = 1458.6(3)$, $c = 1964.8(4)$ pm, $\beta = 91.78(2)^\circ$, $Z = 4$, $D_c = 1.369 \text{ Mg/m}^3$. Größe des vermessenen Einkristalls $0.6 \times 0.5 \times 0.4$ mm. 2θ - ω -Scan. Von den 5136 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 3158 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ als beobachtet eingestuft ($5.0 < 2\theta < 50^\circ$, Mo-K α , $\mu = 0.30 \text{ mm}^{-1}$, Siemens P4-Diffraktometer). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (SHELXTL PLUS (VMS)) gelöst und zu $R = 0.0482$, $R_w = 0.0463$ verfeinert. Die Wassertoffatome konnten frei verfeinert

TABELLE VII
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung **5b**

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1165(1)	7280(1)	6606(1)	459(3)
O(1)	591(2)	8259(1)	7023(1)	495(8)
C(1)	-696(3)	7936(2)	7019(2)	486(13)
C(2)	-1207(4)	7958(3)	7754(2)	663(17)
F(1)	-2519(2)	8001(2)	7771(1)	952(11)
F(2)	-857(2)	7235(2)	8112(1)	932(11)
F(3)	-773(3)	8691(2)	8080(1)	1077(12)
C(3)	-1574(4)	8530(3)	6544(2)	642(16)
F(4)	-2755(2)	8168(2)	6413(1)	967(11)
F(5)	-1027(2)	8649(2)	5948(1)	837(10)
F(6)	-1761(3)	9358(2)	6802(1)	953(11)
N(1)	-430(3)	7032(2)	6736(1)	460(10)
Si(1)	-1402(1)	6025(1)	6600(1)	600(4)
C(9)	-563(4)	5025(3)	6988(2)	897(19)
C(10)	-3011(4)	6154(3)	7010(3)	1105(24)
C(11)	-1693(5)	5863(3)	5675(2)	1144(24)
O(2)	1419(2)	6256(2)	6214(1)	552(9)
C(4)	2496(4)	5797(3)	6474(2)	638(15)
C(5)	2807(5)	4934(3)	6099(2)	957(21)
C(6)	3109(4)	6155(3)	7009(2)	634(15)
C(7)	2489(3)	6995(2)	7280(2)	521(13)
C(8)	3485(4)	7763(3)	7387(3)	787(19)
F(7)	4394(2)	7532(2)	7869(1)	997(11)
F(8)	4171(3)	7924(2)	6833(2)	1153(13)
F(9)	2989(3)	8548(2)	7577(2)	1215(14)
O(3)	1850(2)	6860(2)	7899(1)	615(9)
Si(3)	2198(1)	6337(1)	8629(1)	672(4)
C(15)	824(5)	5556(3)	8803(3)	1193(25)
C(16)	3743(5)	5654(3)	8656(2)	1073(23)
C(17)	2274(6)	7250(3)	9272(2)	1128(24)
N(2)	1689(3)	7875(2)	5964(2)	573(12)
Si(2)	2290(1)	7640(1)	5150(1)	824(5)
C(12)	1174(5)	6903(3)	4644(2)	1151(25)
C(13)	2327(6)	8789(4)	4744(2)	1312(28)
C(14)	3955(5)	7137(5)	5203(3)	1542(34)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Gewichte waren durch die Gleichung $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0003F_o^2$ gegeben. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (Tabelle VII).

MS (Quellentemp. 60°C): m/e (%) = 598 (M^+ , 33), 583 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 22), 461 (–, 56), 389 (–, 24), 208 (–, 78), 147 ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$, 31), 77 (FSiMe_2^+ , 45), 73 (SiMe_2^+ , 100) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu} = 3392 \text{ m}$ ($\nu_{\text{N-H}}$) [cm^{-1}], 3099 ssschw ($\nu_{\text{C-H}}$ vinyl.), 2963 m, 2905 m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1672 m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1383 m ($\delta_{\text{C-H}}$), 1301 m ($\nu_{\text{C-F}}$), 1256 st (δ_{asSiCH_3}), 1209 st, 1166 sst, 1126 st, 1093 m (ν_{POC}), 1040 st ($\nu_{\text{asSi-N}}$), 993 st, 959 m, 872 sst ($\delta_{\text{C-H}}$ o.p.), 844 sst (δ_{asSiCH_3}), 818 st (δ_{SiCH_3}), 755 st und andere Banden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{PSi}_3$ (598.64)

Ber. C 34.10 H 5.39 F 28.4

Gef. C 34.34 H 5.93 F 29.2

2,2,6,8-Tetrakis(trifluormethyl)-3-trimethylsilyl-4-bis(trimethylsilyl)amino-8-trimethylsiloxy-1,5,3λ⁵σ⁵-dioxaza-4-phosphaspiro[3.4]oct-6-en (5c):

MS (Quellentemp. 50°C): m/e (%) = 652 ([M-Me₂SiCH₃]⁺, 40), 637 ([652-CH₃]⁺, 28), 391 (–, 8), 372 (–, 12), 208 (–, 63), 77 (FSiMe₂⁺, 39), 73 (SiMe₃⁺, 100) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3120 schw (ν_{C-H} vinyl.) [cm^{–1}], 2965 schw, 2962 schw (ν_{C-H}), 1676 schw ($\nu_{C=C}$), 1384 m ($\nu_{P=N}$), 1318 m (ν_{C-F}), 1260 st (δ_{SiCH_3}), 1196 st, 1154 sst, 1113 st, 1072 m (ν_{POC}), 1040 m, 1008 st (ν_{asSi-N}), 962 m, 846 sst (δ_{asSiCH_3}), 765 m (δ_{SiCH_3}).

C₂₀H₃₇F₁₂N₂O₃PSi₄ (724.77)

Ber. C 33.14 H 5.15 F 31.5 P 4.27

Gef. C 30.57 H 4.35 F 34.7 P 5.04

DANKSAGUNG

Wir danken den Firmen HOECHST AG und CHEMETALL GmbH für die Bereitstellung von Chemikalien und den Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Prof. Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg und Dipl.-Chem. E. Lork, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, danken wir für die Hilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

ANMERKUNGEN UND LITERATURANGABEN

1. F. U. Seifert und G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 1089 (1993).
2. Verfolgt man die Reaktion bei Temperaturen unterhalb –40°C ³¹P-NMR-spektroskopisch, kann ein Signal bei $\delta_P = 132$, charakteristisch für λ³σ³-Phosphor, beobachtet werden (siehe auch Lit. 1).
3. E. Niecke und D. Gudat, *Angew. Chemie*, **103**, 251 (1991).
4. R. Francke, D. Dakternicks, R. W. Gable, B. F. Hoskins und G.-V. Rösenthaller, *Chem. Ber.*, **118**, 922 (1985).
5. W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.*, **73**, 1 (1978).
6. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Messungen im Bereich von –80 bis +100°C zeigen keinerlei Veränderungen.
7. O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2123.
8. S. Matsumoto, H. Kobayashi und K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 960 (1969).