

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>

TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS PHOSPHONIGSAUREDICHLORIDEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL: STRUKTUR VON 3,4:8,9-DIBENZO-5,7-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1-METHYL-2, 6,10,11-TETRAOXA-1-PHOSPHA(V)TRICYCLO [5.3.1.0^{4,5}]UNDECAN

Rolf-Dieter Hund^a; Ulrich Behrens^b; Gerd-Volker Rösenthaller^a

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, Bremen ^b Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Hund, Rolf-Dieter, Behrens, Ulrich and Rösenthaller, Gerd-Volker(1992) 'TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS PHOSPHONIGSAUREDICHLORIDEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL: STRUKTUR VON 3,4:8,9-DIBENZO-5,7-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1-METHYL-2, 6,10,11-TETRAOXA-1-PHOSPHA(V)TRICYCLO [5.3.1.0^{4,5}]UNDECAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 1, 119 – 127

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208036860

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208036860>

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.

TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS PHOSPHONIGSÄUREDICHLORIDEN UND 2- TRIFLUORACETYLPHENOL: STRUKTUR VON 3,4:8,9-DIBENZO-5,7-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1- METHYL-2,6,10,11-TETRAOXA-1- PHOSPHA(V)TRICYCLO [5.3.1.0^{1,5}]UNDECAN

ROLF-DIETER HUND,^a ULRICH BEHRENS^b und
GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER^{*,a}

^aInstitut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen,
Leobener Straße, D-2800 Bremen 33; ^bInstitut für Anorganische und Angewandte
Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg
13, Bundesrepublik Deutschland

Prof. J. Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received January 9, 1992)

The reaction of 2-trifluoroacetylphenol (**1**), with the phosphonous acid dichlorides RPhCl_2 (**2a–i**) ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, tBu, PhCH}_2, \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{Ph, CF}_3, \text{CCl}_3$) furnished the tricyclic phosphoranes **3a–i**. The molecular structure of 3,4:8,9-dibenzo-5,7-bis(trifluoromethyl)-1-methyl-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo[5.3.1.0^{1,5}]undecane (**3a**) was established by a single crystal X-ray structure determination which confirmed the presence of a tricyclic system. **3a** crystallizes in $\text{P}\bar{1}$ with $a = 12.603$ (3), $b = 8.831$ (3), $c = 8.680$ (4) Å, $\alpha = 69.17$ (2), $\beta = 76.22$ (2), $\gamma = 74.74$ (2)° and $Z = 2$; $R = 0.0375$ for 1619 unique observed reflections. The CF_3 groups are in close proximity which may explain the rather large coupling value $J_{\text{FF}} = 7.1$ Hz.

Key words: 2-Trifluoroacetylphenol; phosphonous acid dichlorides; tricyclic phosphoranes; through-space coupling; X-ray.

EINLEITUNG

In einer Kopf-Schwanz Cyclisierung setzt sich 2-Trifluoracetylphenol (**1**) mit Phenylphosphonigsäuredichlorid (**2g**) zu dem Tricyclus **3g** um:¹ In Analogie zur Molekülstruktur des entsprechenden Phosphorans, das sich aus 2-Acetylphenol und **2g** ergibt,² wurde bei **3g** für die Substituenten am Phosphor eine trigonal-bipyramidale Anordnung angenommen, wobei Kohlenstoff und die beiden Sauerstoffatome der zwei anellierten Fünfringe äquatorial sowie jeweils axial gebunden sind. Der angegliederte Sechsring ist axial-äquatorial mit seinen Phosphor-gebundenen Sauerstoffatomen ausgerichtet. Wir haben die Reaktionsweise von Phosphonigsäuredichloriden RPhCl_2 (**2a**: $\text{R} = \text{Me}$, **2b**: $\text{R} = \text{Et}$, **2c**: $\text{R} = \text{iPr}$, **2d**: $\text{R} = \text{tBu}$, **2e**: $\text{R} = \text{PhCH}_2$, **2f**: Me_3SiCH_2 , **2h**: $\text{R} = \text{CF}_3$, **2i**: $\text{R} = \text{CCl}_3$) gegenüber **1** studiert um evtl. Informationen über sterische und elektronische Einflüsse auf die Produkte zu erhalten.

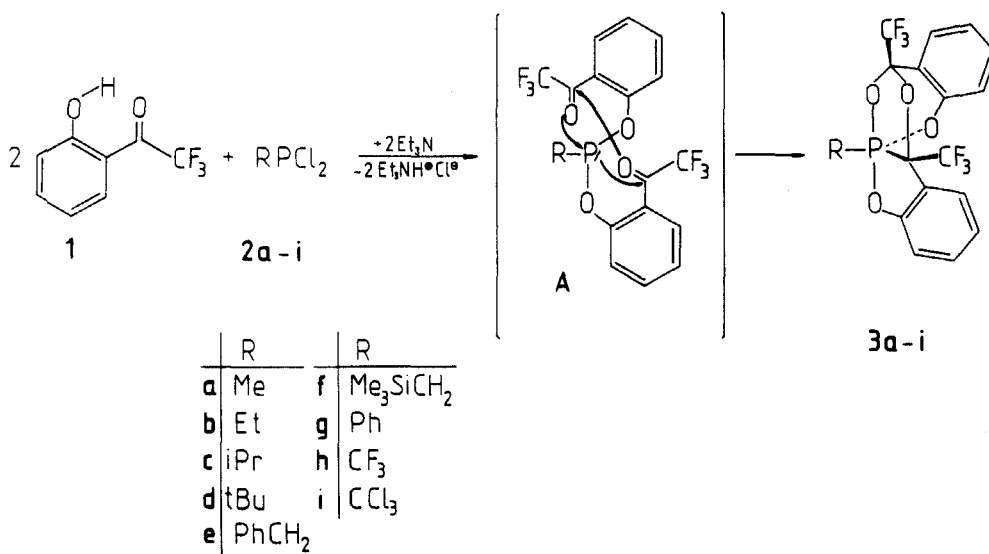
*Korrespondenzautor

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Alle eingesetzten Phosphonigsäuredichloride **3a-i** reagierten in Gegenwart der erforderlichen Menge an Triethylamin mit 2-Trifluoracetylphenol³ innerhalb einer Stunde zu den tricyclischen Phosphoranen **3a-i**, hydrolyseempfindliche Feststoffe (Schema I). Wahrscheinlich über die nicht faßbaren Phosphonigsäurediester (Zwischenstufe A), verläuft die Bildung der neuen Verbindungen **3a-i**, die überraschenderweise, wie die NMR-Spektren zeigen, jeweils nur in *einer* diastereomeren Form anfallen. Es ist kein merklicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Raumerfüllung oder Gruppenelektronegativität von *R* zu beobachten.

Die Röntgenstrukturanalyse (ABB.1) von **3a** zeigt, daß die Substituenten am Phosphor eine verzerrte trigonale Bipyramide (26% Abweichung auf der Berry-Koordinate⁴ mit P-O1 als "pivot") bilden mit unterschiedlichen axialen Bindungslängen P-O2(1.720 Å) und P-O4(1.688 Å) sowie Kohlenstoff in äquatorialer Position (P-C17(1.783 Å), P-C15(1.860 Å)). Auch die Winkel O2-P-O4 (173.6°) und O1-P-C15 (110.9°), O1-P-C17 (116.8°) sowie C15-P-C17(132.3°) machen die Abweichung von einer idealen trigonalen Bipyramide deutlich. Das Phosphoratom liegt 0.012 Å in Richtung O4 unterhalb der Ebene C15, O1, C17. Der axial-äquatorial angeordnete Sechsring (P, O1 (äq), C1, C6, C7, O2 (ax)) liegt in einer Umschlagkonformation vor⁵ wie auch der Fünfring (P, O4 (ax), C9, C14, C15 (äq)), während der anellierte Fünfring (P, O2 (ax), C7, O3, C15 (äq)) fast ideale Twistkonformation erreicht.⁵ Bemerkenswerterweise sind die CF₃-Gruppen einander zugewandt mit einem kürzesten F3 . . . F4-Abstand von 2.822(4) Å.

Diese Nähe ist offenbar der Grund für die Quartettaufspaltung bei den zwei CF₃ Resonanzen mit einer Kopplung J_{FF} von ca. 7 Hz bei **3a-g**, bzw. 3 Hz bei **3h** und **3i** (siehe Tabelle III). Eine Wechselwirkung dieser Größenordnung über sechs



SCHEME I

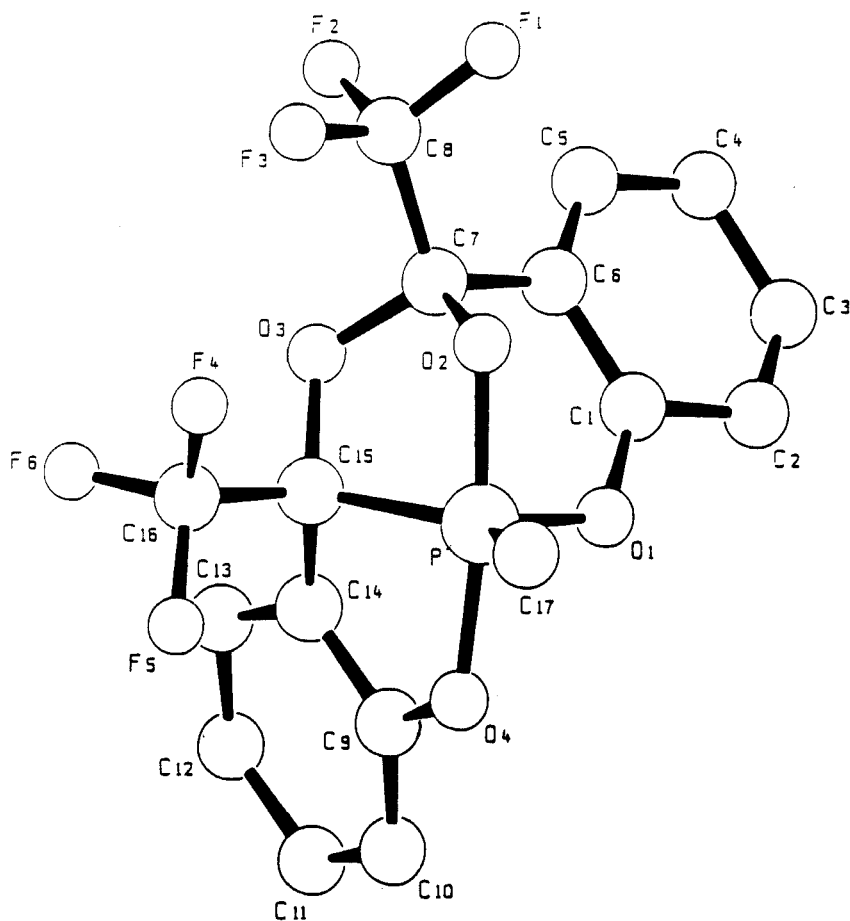


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **3a** (Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen.)

TABELLE I
Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von **3a**

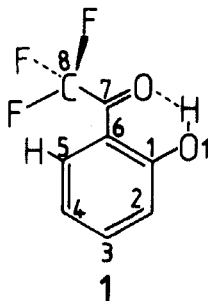
P-O1	1.606(3)	P-C15	1.860(4)
P-O2	1.720(3)	P-C17	1.783(4)
P-O4	1.688(3)		

Bindungen scheidet wohl aus. Das gleiche Phänomen wird bei ähnlichen Systemen angetroffen.⁶ Da für die Verbindungen **3a–i** nur *ein* Satz von Signalen in den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet wird, wurde jeweils nur *ein* Diastereomeres bei jeder Umsetzung gebildet trotz der Anwesenheit von drei chiralen Zentren, unter der Annahme, daß auch die Pseudorotation an Phosphor "eingefroren" ist. Das zu tiefem Feld gelegene C(16)F₃-Signal weist neben der Quartettstruktur noch ein Dublett durch eine Phosphorkopplung auf ($^3J_{\text{PF}}$ von ca. 7 Hz

TABELLE II
Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **3a**

O1-P- O2	93.4(1)	O4-P-C15	88.9(2)
O1-P- O4	90.1(1)	O1-P-C17	116.8(2)
O2-P- O4	173.6(1)	O2-P-C17	91.2(2)
O1-P-C15	110.9(2)	O4-P-C17	92.1(2)
O2-P-C15	84.8(2)	C15-P-C17	132.3(2)

für **3a-g** bzw. 4.2 Hz für **3h** und 5.4 für **3i**). Hingegen enthält das Quartett für C(8)F₃ noch zusätzliche Dublettfeinaufspaltungen mit $^4J_{PF}$ (bei **3a**, **3g-i**) und $^5J_{FH}$ (F . . . C(5)H, bei **3a-f** (ca. 2 Hz), **3h** (0.4 Hz)). Der Diederwinkel, der durch die Ebene des Phenylringes (C1-C6) und C7 sowie der Ebene durch C6, C7 und C8 bestimmt wird, beträgt 22.2° also wenig von der Koplanarität abweichend, so daß ähnliche Verhältnisse wie an der Ausgangsverbindung **1** anzutreffen sind, wo wohl durch die Wasserstoffbrückenbindung die Ketogruppe C(7)O und C(8)F₃ in



einer Ebene fixiert sind (Diederwinkel 0°, siehe auch⁷). Hier wird bei Raumtemperatur ein Kopplungswert von 2.2 Hz beobachtet.⁸ Die O(1)-silylierte Verbindung, in der keine Wasserstoffbrücke mehr vorhanden ist und wohl durch die große Raumerfüllung der Me₃Si-Gruppe die Kohlenstoffatome C(7) und C(8) aus der gemeinsamen Ebene herausgedreht sind, zeigt keine meßbare F-H-Kopplung mehr.⁶ Hingegen steht C(16)F₃ (78.9°) fast senkrecht auf der Ebene C9-C14 und C15. In diesem Falle ist $^5J_{HF} \sim 0$ Hz.)

Je größer die Gruppenelektronegativität der Reste *R* in R₃PCl₂ desto weiter zu hohen Feld sind die ³¹P-Resonanzen verschoben. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **3a** sind die direkten P-C-Kopplungswerte zu 148.0 (P—CH₃) und 118.5 Hz (P—C(CF₃)₂) entnehmbar. Letzterer Wert entspricht einem geringeren s-Charakter in der P—C-Bindung, was auch durch die längere Bindung (1.860 Å) verdeutlicht wird.⁹

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet.- Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.- IR-Spektrometer

TABELLE III
 ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 3a-g (J in Hz)

R	CH_3 (m, $^3\text{J}_{\text{PH}}$)	δ_{CH_3} ($^3\text{J}_{\text{PH}}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}$)	C_6H_5	CF_3 ($^3\text{J}_{\text{PF}}$, $^3\text{J}_{\text{FF}}$)	δ_{F} ^a)	CF_3 ($^3\text{J}_{\text{PF}}$, $^3\text{J}_{\text{FF}}$)	δ_{P} ^a)
Me, 3a	1.82 (2; 16.5)		6.31-7.37	-78.0 (7.1; 7.3)		-82.1 (0.4; 1.8)	5.8
Et, 3b	1.40 (3; 25.7)	2.63 (7.7; 7.8)	6.66-7.38	-77.8 (7.0; 7.2)		-82.4 (-; 1.7)	6.3
iPr, 3c ^b	1.40; 1.50 (3; 25.3); (3; 25.3)		6.67-7.40	-77.2 (7.5; 7.2)		-82.5 (-; 1.8)	7.7
tBu, 3d	1.50 (3; 21.4)		6.65-7.38	-77.0 (7.4; 7.3)		-82.4 (-; 1.7)	7.9
PhCH ₂ , 3e ^c		3.77 (7.4; -)	6.68-7.35	-77.4 (7.3; 7.3)		-81.9 (-; 1.8)	-0.8
Me ₃ SiCH ₂ , 3f ^d		1.81 (14.6; -)	6.32-7.41	-77.8 (7.0; 7.9)		-82.1 (-; 1.9)	7.5
Ph, 3g ^c			6.68-7.61(11H)	-77.6 (7.1; 7.3)		-82.2 (0.7; -)	-12.2
CF ₃ , 3h ^f			6.32-7.62	-75.6 (3.0; 4.2)		-88.0 (1.3; 0.4)	-41.2
CCl ₃ , 3i			6.02-7.60	-75.8 (3.2; 5.4)		-87.5 (0.7; -)	-36.2

^a Hochfeld von TMS, CCl₄F und 85% H₃PO₄ negativ angegeben. ^b δ_{H} -2.93(CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ =7.1, $^3\text{J}_{\text{FH}}$ =7.0). ^c δ_{H} -6.22-6.60(C₆H₅).
^d δ_{H} -0.06(Me₃Si). ^e δ_{H} -8.05-8.42 (Ph, 2H). ^f δ_{H} -76.8(CF₃, $^3\text{J}_{\text{FF}}$ =117.6).

FT-IR FTS 7-80 der Fa. Bio-Rad; Messungen an KBr-Preßlingen.- MS: Spektrometer CH-7A der Fa. Variant-MAT bei 70 eV.- NMR: Spektrometer AC-80 der Fa. Bruker bei 80.13 MHz (^1H , Standard TMS), 75.39 MHz (^{19}F , Standard CCl_3F), 32.44 MHz (^{31}P , Standard 85% H_3PO_4) und Spektrometer WH 360 der Fa. Bruker bei 90.54 MHz (^{13}C , Standard TMS).

Röntgenstrukturanalyse von 3a (siehe Tabelle IV): $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}$ kristallisiert aus Methylcyclohexan triklin, $\text{P}\bar{1}$, mit $a = 12.603(4)$, $b = 8.831(3)$, $c = 8.680(3)$ Å, $\alpha = 69.17(2)$, $\beta = 76.22(8)$, $\gamma = 70.74(2)^\circ$, $Z = 2$, $D_c = 1.669$ g cm^{-3} . Größe des vermessenen Einkristalls $0.4 \times 0.5 \times 0.1$ mm. $\omega/2\theta$ -Scan. Von den 2108 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 1619 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft ($2\theta \leq 45^\circ$, $\text{Mo}-\text{K}\alpha$, $\mu = 1.94$ cm^{-1} , Synfax P21 CAD4-Diffraktometer). Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXS-86) gelöst und zu $R = 0.0374$, $R_w = 0.0363$ verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Gewichte waren durch die Gleichung $w = (\sigma^2(F_o) + 0.004 F_o^2)^{-1}$ gegeben. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.16 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Verbindungen **1**, **3c-f**, **2h**, **2i** wurden nach Literaturverfahren^{3,10-15} dargestellt.

Allgemeine Arbeitsbedingungen zur Darstellung von 3a-g (siehe Tabelle V): Zu **2a** und der äquivalenten Menge Et_3N in ca. 20 ml Diethylether wurde unter Rühren innerhalb 1h das entsprechende Alkyldichlorphosphin **2** getropft. Nach Abtrennung des Triethylammonium-chlorids und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Rohprodukte aus Methylcyclohexan bzw. n-Hexan (**3i**) umkristallisiert.

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-methyl-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo [5.3.1.0^{1,5}]undecan (3a): $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 15.2$ (PCH_3 , $^1J_{\text{PC}} = 148.0$ Hz); 76.5 (PCCF_3 , $^1J_{\text{PC}} = 118.5$, $^2J_{\text{CF}} = 32.8$ Hz); $\delta = 98.5$ (POCCF_3 , $^2J_{\text{CF}} = 36.2$ Hz); $\delta = 121.1$ (POCCF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 290.0$, $^3J_{\text{PC}} = 45.0$ Hz); $\delta = 122.7$ (PCCF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 300.0$, $^2J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz); $\delta = 118.8, 119.5, 123.1, 125.6$ (C(arom)); $\delta = 113.3$,

TABELLE IV

Lageparameter der Atome von **3a** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$]

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
P	0.32078(7)	0.1293(1)	0.2578(1)	0.0462(3)
F(1)	0.4113(1)	0.4608(3)	0.4652(2)	0.0730(9)
F(2)	0.2335(1)	0.5786(3)	0.4990(3)	0.0754(9)
F(3)	0.3000(1)	0.3218(3)	0.6361(3)	0.0787(9)
F(4)	0.2217(2)	0.0568(3)	0.6370(3)	0.0890(9)
F(5)	0.1423(2)	-0.0450(3)	0.5210(3)	0.100(1)
F(6)	0.0472(2)	0.1657(3)	0.6071(3)	0.101(1)
O(1)	0.3477(1)	0.2587(3)	0.0786(2)	0.044(1)
O(2)	0.3686(1)	0.2234(3)	0.3604(2)	0.044(1)
O(3)	0.1802(1)	0.3659(3)	0.3864(2)	0.046(1)
O(4)	0.2598(1)	0.0414(3)	0.1709(3)	0.057(1)
C(1)	0.3502(2)	0.4229(4)	0.0505(4)	0.039(1)
C(2)	0.3823(3)	0.5083(5)	-0.1112(4)	0.049(1)
C(3)	0.3786(3)	0.6737(5)	-0.1496(4)	0.055(1)
C(4)	0.3426(3)	0.7527(5)	-0.0285(5)	0.059(1)
C(5)	0.3121(3)	0.6653(4)	0.1338(4)	0.050(1)
C(6)	0.3165(2)	0.4963(4)	0.1765(4)	0.037(1)
C(7)	0.2951(3)	0.3818(4)	0.3495(4)	0.042(1)
C(8)	0.3102(3)	0.4355(5)	0.4887(5)	0.054(1)
C(9)	0.1509(3)	0.1375(4)	0.1450(4)	0.051(1)
C(10)	0.0954(3)	0.1331(5)	0.0296(5)	0.065(1)
C(11)	-0.0129(4)	0.2357(6)	0.0168(5)	0.077(1)
C(12)	-0.0642(3)	0.3387(6)	0.1143(5)	0.075(1)
C(13)	-0.0075(3)	0.3420(5)	0.2304(4)	0.059(1)
C(14)	0.1006(3)	0.2406(4)	0.2450(4)	0.046(1)
C(15)	0.1782(3)	0.2159(4)	0.3634(4)	0.044(1)
C(16)	0.1460(4)	0.0983(6)	0.5336(5)	0.069(1)
C(17)	0.4289(3)	-0.0616(4)	0.3203(5)	0.075(1)

TABELLE V
Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3a–g

Produkt	Reaktanden [g(mmol)]	Smp[°C]	Ausbeute [g(%)]
3a	1: 3.80 (20.0) 2a: 1.17 (10,0)	105	3.51 (82.1)
3b	1: 3.80 (20.0) 2b: 1.31 (10.0)	101	3.22 (73.1)
3c	1: 2.10 (11.0) 2c: 0.80 (5.5)	109	1.96 (78.7)
3d	1: 2.15 (11.4) 2d: 0.90 (5.7)	138	2.26 (85.1)
3e	1: 3.50 (18.4) 2e: 1.78 (9.2)	117	3.35 (72.8)
3f	1: 2.40 (13.4) 2f: 1.26 (6.7)	117	2.98 (89.7)
3h	1: 1.90 (10.0) 2f: 0.86 (5.0)	165	1.31 (54.8)
3i	1: 2.80 (14.5) 2g: 1.60 (7.3)	124	1.95 (50.7)

118.7, 122.3, 123.3, 124.3, 126.8, 130.9, 132.1 (CH(arom)). -MS(Quellentemp. 80°): m/z (%) = 424 (M^+ , 92), 355 ($M^+ - CF_3$, 35), 327 ($M^+ - OCCF_3$, 30), 286 ($M^+ - 2CF_3$, 15), 235 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3$, 100), 201 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3 - CH_3 - F$, 20), 185 ($OC_6H_4CFOPCH_3^+$, 20), 151 ($OC_6H_4COP^+$, 40), 121 ($HOC_6H_4CO^+$), 84 ($CH_3CF_3^+$, 5), 65 ($CH_3CF_2^+$, 5) und andere Fragmente. IR: $\bar{\nu}$ = 3088 cm^{-1} m, 2935 m, (CH); 1952 m; 1923 m; 1807 m; 1612 sst; 1590 sst; 1486 sst; 1411 st; 1360 st; 1307 st; 1152 st, (CF); 1059 st; 999 sst; 915 sst; 843 st; 756 sst; 699 sst; 651 sst; 607 st; 560 st; 520 m.

$C_{17}H_{11}F_6O_4P$ (424.2) Ber. C 48.13 H 2.61 F 26.9 P 7.30
Gef. C 48.06 H 2.69 F 27.0 P 7.30

3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-ethyl-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo[5.3.1.0^{4,5}]-undecan (3b): MS (Quellentemp. 100°C): m/z (%) = 438 (M^+ , 95), 419 ($M^+ - F$, 5), 369 ($M^+ - CF_3$, 30), 341 ($M^+ - OCCF_3$, 35), 300 ($M^+ - C_2F_6$, 5), 249 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3$, 100), 221 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3 - CO$, 40), 189 ($OC_6H_4C(O)CF_3^+$, 42), 151 ($C_3H_5P(O)OCFCO^+$, 28), 123 ($C_3H_5P(O)OCF^+$, 23), 104 ($C_6H_4CO^+$, 12), 77 ($C_6H_5^+$, 13), 29 ($C_2H_5^+$, 10) und andere Fragmente. -IR: $\bar{\nu}$ = 3048 cm^{-1} m, 2967 m, 2921 m, 2860 m, (CH); 1900 m, 1833 m; 1611 m; 1587 m; 1488 m; 1459 m; 1359 m; 1261 st; 1212 st; 1161 st, (CF); 1058 m; 984 m; 848 m; 747 st; 646 st; 607 st; 568 m; 542 m; 525 m.

$C_{18}H_{13}F_6O_4P$ (438.20) Ber. C 49.34 H 2.99 F 26.0
Gef. C 49.44 H 3.49 F 26.0

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-(1-methyl-ethyl)-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{4,5}]undecan (3c): MS (Quellentemp. 230°C): m/z (%) = 452 (M^+ , 92) 409 ($M^+ - C_3H_7^+$, 9), 383 ($M^+ - CF_3$, 12), 355 ($M^+ - OCCF_3$, 25), 279 ($M^+ - C_6H_4C(O)CF_3$, 38), 263 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3$, 49), 260 ($M^+ - C_6H_4C(O)CF_3 - F$, 98), 221 ($HPOC(CF_3)_2C_6H_4O^+$, 45), 190 ($HOC_6H_4C(O)CF_3^+$, 48), 189 ($OC_6H_4C(O)CF_3^+$, 43), 121 ($HOC_6H_4CO^+$, 90) 94 ($C_6H_5OH^+$, 55), 65 ($CH_3CF_2^+$, 31) 43 ($C_3H_7^+$, 100) 28 (CO^+ , 82) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3058 cm^{-1} m, 2987 m, 2948 m, 2883 m, (CH); 1611 m; 1587 st; 1488 m; 1460 st; 1359 m; 1303 m; 1261 st; 1213 st; 1165 st, (CF); 1109 m; 988 m; 932 m; 905 m; 849 st; 785 st; 753 m; 739 m; 702 st; 685 st; 647 m; 605 m; 570 m; 559 m; 510 m.

$C_{19}H_{15}F_6O_4P$ (452.29) Ber. C 50.46 H 3.34 F 25.2 P 6.85

Gef. C 50.61 H 3.42 F 25.2 P 6.81

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-(1,1-dimethyl-ethyl)-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{4,5}]undecan (3d): MS (Quellentemp. 110°C): m/z (%) = 466 (M^+ , 38), 409 ($M^+ - (CH_3)_3C$, 10), 321 ($M^+ - (CH_3)_3C - CF_3$, 5), 220 ($OC_6H_4C(CF_3)OP^+$, 45), 189 ($OC_6H_4C(O)CF_3^+$, 7), 104 ($C_6H_4CO^+$, 8), 57 ($(CH_3)_3C^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 19), 29 (C_2H_5 , 14) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} m, 3000 m, 2968 st, 2927 m, 2911 m, 2895 m, (CH); 1630 st; 1604 m; 1497 st; 1465 st; 1356 st; 1274 st; 1226 st; 1186 st; 1145 st, (CF); 1111 st; 1054 m; 985 st; 979 st; 957 m; 939 m; 897 st; 848 st; 824 m; 785 st; 753 m; 740 m; 696 st; 664 st; 612 m; 565 m; 548 m; 516 m.

$C_{20}H_{17}F_6O_4P$ (466.32) Ber. C 51.51 H 3.67 F 24.4 P 6.64

Gef. C 51.30 H 3.67 F 24.4 P 6.67

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-(phenylmethyl)-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{4,5}]undecan(3e): MS (Quellentemp. 110°C): m/z (%) = 500 (M^+ , 90), 431 ($M^+ - CF_3$, 8), 409 ($M^+ - C_7H_7$, 48), 403 ($M^+ - OCCF_3$, 8), 310 ($M^+ - HOC_6H_4C(O)CF_3$, 10), 239 ($F_2COC_6H_4C(O)CF_3^+$, 25), 205 ($OC_6H_4CO_2CF_3^+$, 10), 189 ($OC_6H_4C(O)CF_3^+$, 48), 151 ($OC_6H_4C(O)P^+$, 18), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 65 ($H_3PO_4^+$, 5) und andere Fragmente. -IR: $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} m, 3028 m (CH), 1960 m; 1815 m; 1608 st; 1588 st; 1487 sst; 1420 m; 1358 st; 1304 m; 1258 sst; 1212 sst; 1175 sst (CF_3); 1111 st; 1052 m; 996 sst; 911 st; 841 st; 778 st; 754 st; 712 st; 655 st; 647 st; 608 st; 565 st; 527 m.

$C_{23}H_{15}F_6O_4P$ (500.33) Ber. C 55.21 H 3.02 F 22.8 P 6.19

Gef. C 55.02 H 3.02 F 22.8 P 6.07

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-(trimethylsilylmethyl)-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{4,5}]undecan(3f): MS (Quellentemp. 90°C): m/z (%) = 496 (M^+ , 88), 481 ($M^+ - CH_3$, 40), 399 ($M^+ - CF_3CO$, 15), 307 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3$, 12), 292 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3 - CH_3$, 17), 149 ($H_3CPCC_6H_4O^+$, 58), 73 ($(CH_3)_3Si^+$, 100) 28 (CO^+ , 70) und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3051 m, 2967 m, 2909 m, (CH); 1953 m; 1919 m; 1611 st; 1597 m; 1487 st; 1462 st; 1366 m; 1262 st; 1220 st; 1207 st; 1178 st; 1141 st, (CF); 1115 st; 1076 st; 983 st; 966 st; 935 m; 908 m; 845 st; 782 m; 767 st; 717 m; 693 m; 653 m; 612 m; 564 m; 528 m.

$C_{20}H_{19}F_6O_4PSi$ (496.42) Ber. C 48.39 H 3.86 F 23.0 P 6.24

Gef. C 48.25 H 4.02 F 23.0 P 6.15

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-trifluormethyl-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{4,5}]undecan(3h): MS (Quellentemp. 150°C): m/z (%) = 478 (M^+ , 18) 409 ($M^+ - CF_3$, 47) 362 ($M^+ - CF_3 - COF$, 5), 343 ($M^+ - CF_3 - COF_2$, 5), 289 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3$, 15), 239 ($F_2COC_6H_4C(O)CF_3^+$, 30), 189 ($OC_6H_4C(O)CF_3^+$, 100), 151 ($OC_6H_4C(O)P^+$, 26) 123 ($C_6H_4OP^+$, 24) 121 ($HOC_6H_4CO^+$, 22), 95 ($C_6H_4F^+$, 14), 69 (CF_3^+ , 4), 28 (CO^+ , 18) und andere Fragmente.

$C_{17}H_8F_9O_4P$ (478.21) Ber. C 42.70 H 1.69 F 35.7

Gef. C 42.70 H 1.50 F 34.4

3,4,8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-1-trichlormethyl-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{4,5}]undecan(3i): MS (Quellentemp. 120°C): m/z (%) = 526 (M^+ , 30), 409 ($M^+ - CCl_3$, 100) 337 ($M^+ - OC_6H_4C(O)CF_3$, 26), 239 ($F_2COC_6H_4C(O)CF_3^+$, 47), 189 ($OC_6H_4C(O)CF_3^+$, 62), 151 ($OC_6H_4C(O)P^+$, 35), 123 ($C_6H_4OP^+$, 30) 121 ($HOC_6H_4CO^+$, 28), 104 ($C_6H_4CO^+$, 19), 95 ($C_6H_4F^+$, 24), 69 (CF_3^+ , 8), 28 (CO^+ , 28) und andere Fragmente. -IR: $\tilde{\nu}$ = 3012 m, (CH); 2613 m; 1598 schw; 1495 m; 1463 m; 1359 m; 1261 st; 1231 m; 1195 st; 1163 st, (CF); 1108 m; 1035 m; 1010 m; 970 m; 903 m; 879 m; 854 m; 802 st; 758 st; 709 m; 660 m; 629 m; 572 m; 548 m; 532 m.

$C_{17}H_8Cl_3F_6O_4P$ (527.57) Ber. C 38.70 H 1.53 F 21.6 P 5.87

Gef. C 38.41 H 1.70 F 21.9 P 5.80

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung sowie der Firma Hoechst-Knapsack für großzügige Chemikalienspenden gedankt.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. S. D. Harper und A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2497 (1982).
2. G. M. L. Cragg, B. Davidowitz, G. V. Fazakerly, L. R. Nassimbeni und R. J. Haines, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 510.
3. S. Matsumoto, H. Kobayashi und K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 960 (1969).
4. R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.*, **32**, 119 (1984).
5. D. Cremer und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1354 (1975); P. Köll, H. G. John und J. Köpf, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 626.
6. G. Bekiaris und G.-V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1460 (1990); R. Bohlen, J. Heine, W. Kuhn, W. Offermann, J. Stelten, W. G. Bentrude und G.-V. Röschenthaler, *Phosphorus & Sulfur*, **27**, 313 (1986).
7. J. Hilton und L. H. Sutcliffe, *Progr. NMR Spectrosc.*, **10**, 27 (1975).
8. R.-D. Hund und G.-V. Röschenthaler, unveröffentlichte Untersuchungen.
9. H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme Stuttgart-New York, 1984, S. 530.
10. W. Voskuil und J. F. Arens, *Org. Synth. Vol. V.*, 211 (1968).
11. M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **14**, 4 (1973).
12. Th. Weil, B. Priefs und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1314 (1953).
13. D. Seyferth und W. Freyer, *J. Org. Chem.*, **26**, 2604 (1961).
14. W. Volbach und I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5509 (1983).
15. R. Schmutzler und M. Fild, *Inorg. Synth.*, **12**, 290 (1970).