

# Bi- und tricyclische $\lambda^5\sigma^5$ -Phosphorane mit Kohlenstoff in axialer Position: Darstellung und Molekülstruktur

Rudolph Francke<sup>a</sup>, William S. Sheldrick<sup>\*b</sup> und Gerd-Volker Rösenthaller<sup>\*a</sup>

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen<sup>a</sup>,  
Leobener Straße, D-2800 Bremen 33

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>b</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 20. Juli 1988

**Keyword:**  $\lambda^5\sigma^5$ -Phosphoranes

Aus den Isocyanatophosphiten **1a–d** und (Z)-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-hydroxy-3-penten-2-on (**2**) bzw. (Z)-1,1,1-Trifluor-4-hydroxy-3-penten-2-on (**3**) wurden bicyclische  $\lambda^5\sigma^5$ -Phosphorane, **4a–d** und **5a, b** in einer Doppelcycloaddition synthetisiert. Die äquatorial-axial-äquatoriale Anordnung des Bicyclus wurde für **4d** und **5a** durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Auch in Lösung wurde aufgrund der  $^1J_{PC}$ -Werte eine trigonal-bipyramidale Struktur mit Kohlenstoff in axialer Position gesichert.

In einer „Doppelcycloaddition“<sup>1)</sup> setzten sich Phosphor-(III)-isocyanate  $(R^1O)_2P(NCO)$  (**1a**:  $R^1 = Me$ , **1c**:  $R^1 - R^1 = CH_2CH_2$ ) mit (Z)-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-hydroxy-3-penten-2-on (**2**)<sup>2,3)</sup> (Enolform von 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion) bzw. (Z)-1,1,1-Trifluor-4-hydroxy-3-penten-2-on (**3**)<sup>2,3)</sup> (Enolform des 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandions) zu bicyclischen Ringsystemen<sup>4,5)</sup>, den Phosphoranen **4a** und **5c**, um.

Über Zwischenstufe **A** bildet sich vermutlich das [3 + 2]-Additionsprodukt **B** (Schema 1), in dem sich an die P=N-Doppelbindung die Z-ständige HO-Gruppe anlagert<sup>4)</sup>. Eine Dimerisierung<sup>5,6)</sup> des Phosphazens **B** wurde nicht beobachtet, wohl aber in Lit.<sup>5)</sup> beschrieben mit dem Hinweis auf Lit.<sup>4)</sup>, wo ein entsprechendes Diazadiphosphetidin allerdings nicht erwähnt ist. Die Strukturvorschläge für **4a** und **5c** wurden aufgrund von IR-,  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten getroffen. Wir haben das Studium von Phosphorderivaten des Hexafluor- und Trifluoracetylacetons<sup>7,8)</sup> auch auf Di- und Trialkylphosphite<sup>9)</sup> sowie Isocyanatophosphite  $(R^1O)_2P(NCO)$  (**1a**:  $R^1 = Me$ <sup>10)</sup>, **1b**:  $R^1 = Et$ <sup>10)</sup>, **1c**:  $R^1 - R^1 = CH_2CH_2$ <sup>11)</sup>, **1d**:  $R^1 - R^1 = CMe_2CMe_2$ <sup>11)</sup>, ausgedehnt.

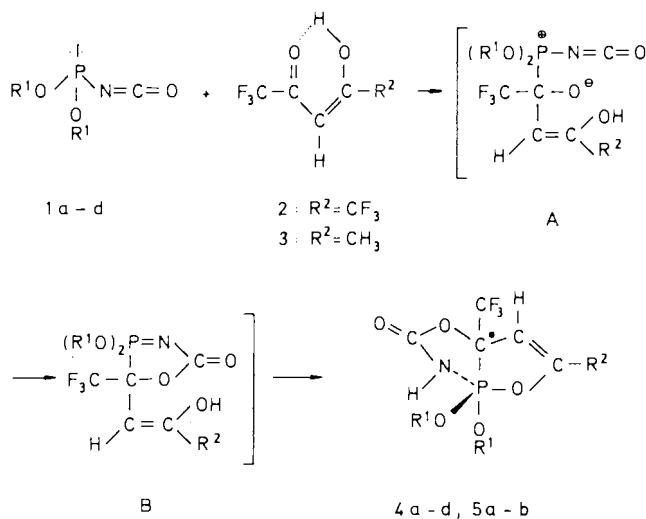
Die Phosphite **1a–d** wurden von den fluorierten Ketonen **2** und **3** in die Phosphorane **4a–d** bzw. **5a** und **b**, farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe übergeführt. Im Falle von **3** entstanden nur Produkte, die auf einen nucleophilen Angriff des Phosphors von **1a** bzw. **1b** auf den der  $CF_3$ -Gruppe benachbarten Ketokohlenstoff schließen lassen. Eine mögliche Dimerisierung von **B** zu einem Diazadiphosphetidin<sup>5,6)</sup> ist offenbar wesentlich langsamer als die Bildung des anellierten Fünfringes, die nur dann möglich ist, wenn das Z-Isomere von Hexafluor-4-hydroxy-3-penten-2-on vorliegt. Geht man von einem E-Derivat von **2**, nämlich z. B. (E)-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-(trimethylsilyloxy)-3-penten-2-on<sup>8)</sup>,

## Bicyclic and Tricyclic $\lambda^5\sigma^5$ -Phosphoranes with Carbon in Axial Position: Synthesis and Molecular Structure

The bicyclic  $\lambda^5\sigma^5$ -phosphoranes **4a–d** and **5a, b** were synthesized from the isocyanatophosphites **1a–d** and (Z)-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-hydroxy-3-penten-2-one (**2**) and (Z)-1,1,1-trifluoro-4-hydroxy-3-penten-2-one (**3**), respectively, by a double cycloaddition. The equatorial-axial-equatorial arrangement of the bicyclus was confirmed for **4d** and **5a** by X-ray structural analysis. The trigonal-bipyramidal structure in solution with carbon in axial position could be derived from the typical  $^1J_{PC}$  values.

aus können sowohl das entsprechende Phosphazene als auch sein Dimeres beobachtet werden<sup>12)</sup>. Eine Anellierungsreaktion läuft nicht ab.

Schema 1



	$R^1$	$R^1-R^1$	$R^2$
4a	$CH_3$		$CF_3'$
4b	$C_2H_5$		$CF_3'$
4c		$CH_2CH_2$	$CF_3'$
4d		$CMe_2CMe_2$	$CF_3'$
5a	$CH_3$		$CH_3$
5b	$C_2H_5$		$CH_3$

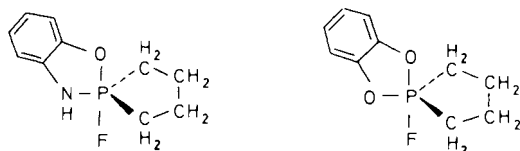
### Molekülstruktur von 4d und 5a

Für trigonal-bipyramidale Derivate des pentakoordinierten Phosphors lassen sich zwei allgemeine Strukturregeln aufstellen<sup>13)</sup>:

(a) aus elektronischen Gründen besetzen die elektronegativsten Liganden bevorzugt die axialen Positionen,

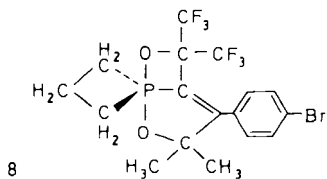
(b) eine axial-äquatoriale (ae) Anordnung von vier- oder fünfgliedrigen Ringsystemen führt zu einer geringeren Ringspannung als für die alternative äquatorial-äquatoriale (ee) Anordnung.

Nur wenige Beispiele für Ringe in der diäquatorialen ee-Stellung sind bei den strukturell charakterisierten Phosphoranen bekannt. In den spirobicyclischen bzw. tricyclischen Derivaten **6–8**<sup>14,15)</sup> mit sowohl ae- als auch ee-Ringanordnungen wird die erste Regel befolgt. Offensichtlich sind hier elektronische Faktoren ausschlaggebend für die beobachteten Ringplatzierungen. Für bi- und tricyclische Phosphorane sind zwei Anordnungen der anellierten Ringsysteme möglich, die aea-Anordnung mit einem äquatorialen Brückenkopf wie in der bicyclischen Verbindung **9**<sup>16)</sup> oder die eae-Anordnung mit einem axialen Brückenkopf wie im tricyclischen Beispiel **10**<sup>17)</sup>. In **9** befindet sich das  $p_z$ -Orbital des planaren Brückenstickstoffatoms in der äquatorialen Ebene, was zu einer zusätzlichen Stabilisierung der aea-Anordnungen führt<sup>13)</sup>. Die spannungsgünstigere ae-Plazierung des einfachen Ringsystems in **10** bewirkt die eae-Anordnung des Bicyclus.

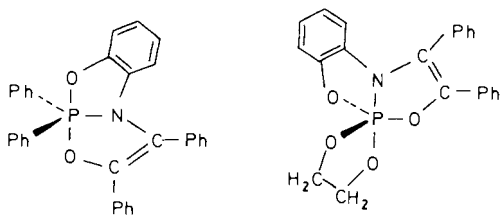


6

7



8



9

10

In den beiden hier untersuchten Verbindungen **4d** und **5a** nimmt das Brückenkohlenstoffatom eine axiale Stellung ein, was deutlich im Widerspruch zu Regel 1 steht. Modellvorstellungen zeigen, daß eine äquatoriale Anordnung des  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffs C3 zu beträchtlichen Ringspannungen führt. Das Phosphoratom in **4d** und **5a** weicht nur

geringfügig von der Kleinsten-Quadrat-Ebene durch die Atome O1, C1, C12 und C3 ab: **4d** P  $-5.8$ , O1  $-0.7$ , C1  $1.3$ , C12  $-1.2$ , C3  $0.6$  pm; **5a** P  $-8.2$ , O1  $0.3$ , C1  $-0.5$ , C12  $0.5$ , C3  $-0.2$  pm.

Für den zweiten Ring des Bicyclus ist die Abweichung des Phosphoratoms von den restlichen Atomen N2, C2, O3 und C3 deutlich größer: **4d** P  $-11.4$ , N2  $0.4$ , C2  $-0.6$ , O3  $0.6$ , C3  $0.3$  pm; **5a** P  $-19.1$ , N2  $-1.6$ , C2  $2.8$ , O3  $-2.7$ , C3  $1.5$  pm.

Eine aea-Anordnung würde zu wesentlich größeren Abweichungen von der Planarität führen und ist offensichtlich

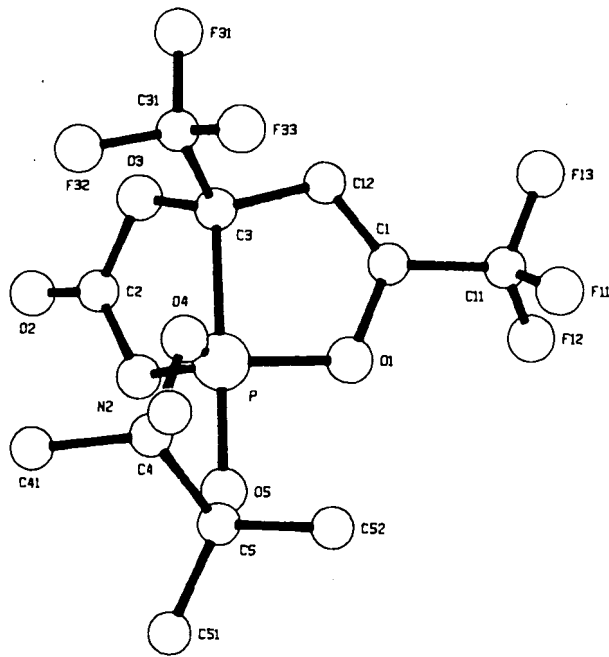


Abb. 1. Molekülstruktur von 4d

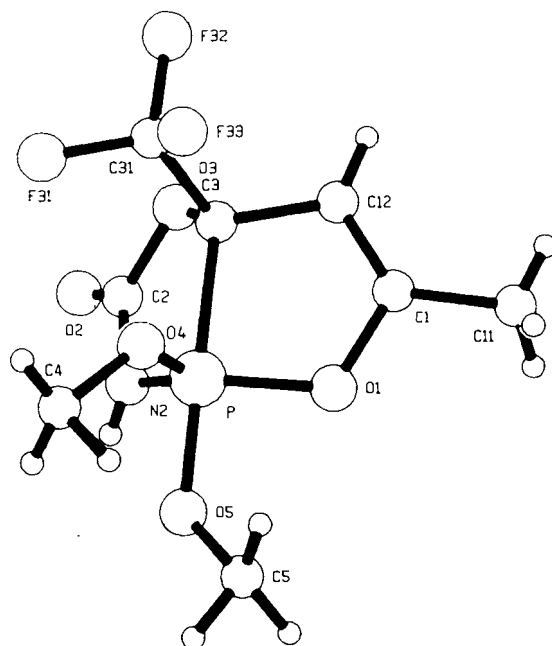


Abb. 2. Molekülstruktur von 5a



Tab. 4.  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **4a–d**, **5a–b** ( $J$  in Hz)

	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$			$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$		$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$	
	NH ( $^2J_{\text{PH}}$ )	=CH ( $^3J_{\text{PH}}$ )	CH <sub>3</sub> ( $^3J_{\text{PH}}$ )	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> <sup>*</sup> ( $^3J_{\text{PF}}$ )		CF <sub>3</sub> ( $^3J_{\text{PF}}$ )
<b>4a</b>	7.28 <sup>b)</sup>	6.15 <sup>c)</sup> (24.38)	3.80 (3, 13.96) 3.54 (3, 13.04)		-72.30 (2.40)	-73.22 (2.25)	-45.16
<b>4b</b>	7.77 (9.80)	5.97 <sup>d)</sup> (23.72)	1.23 (4, 1.54) 1.29 (4, 1.54)	4.00– 4.22 <sup>e)</sup> 3.73– 3.91 <sup>e)</sup>	-73.06 (2.50)	-73.31 (2.00)	-47.80
<b>4c</b>	7.02 (7.90)	6.22 <sup>f)</sup> (22.19)		3.85– 4.65 <sup>g)</sup>	-72.86 (2.61)	-73.21 (2.06)	-26.73
<b>4d</b>	6.95 <sup>b)</sup>	6.06 <sup>h)</sup> (23.56)	1.43 <sup>i)</sup> 1.36 <sup>i)</sup> 1.35 <sup>i)</sup>		-73.21 (2.58)	-73.36 (2.01)	-34.70
<b>5a<sup>j)</sup></b>	7.25 <sup>b)</sup>	5.26 <sup>k)</sup> (23.75)	3.77 (3, 13.92) 3.57 (3, 12.46)			-73.30	-47.13
<b>5b<sup>l)</sup></b>	7.56 (9.25)	5.24 <sup>m)</sup> (24.05)	1.27 (4, 1.48) 1.24 (4, 1.45)	4.05– 4.24 <sup>e)</sup> 3.75– 4.01 <sup>e)</sup>		-73.54	-50.03

<sup>a)</sup> Hochfeld von TMS, CCl<sub>3</sub>F und 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> negativ angegeben. — <sup>b)</sup> Breites Signal. — <sup>c)</sup>  $^4J_{\text{FH}} = 1.20$ ,  $^4J_{\text{FH}} = 0.85$ . — <sup>d)</sup>  $^4J_{\text{FH}} = 1.15$ ,  $^4J_{\text{FH}} = 0.80$ . — <sup>e)</sup> A<sub>3</sub>BB'X-Spektrum. — <sup>f)</sup>  $^4J_{\text{FH}} = 1.10$ ,  $^3J_{\text{FH}} = 0.80$ . — <sup>g)</sup> AA'BB'X-Spektrum. — <sup>h)</sup>  $^4J_{\text{FH}} = 1.10$ ,  $^4J_{\text{FH}} = 0.80$ . — <sup>i)</sup> Ring-CH<sub>3</sub>. — <sup>j)</sup>  $\delta = 1.97$  (CH=CCH<sub>3</sub>,  $^4J_{\text{HH}} = 1.22$ ). — <sup>k)</sup>  $^4J_{\text{FH}} = 0.85$ . — <sup>l)</sup>  $\delta = 1.95$  (CH=CCH<sub>3</sub>,  $^4J_{\text{HH}} = 1.17$ ). — <sup>m)</sup>  $^4J_{\text{FH}} = 0.80$ .

der eingeschränkten Anzahl von Reaktionskanälen nicht möglich. Modelle zeigen, daß aus **B** (mit zwei Enantiomeren) über einen nucleophilen Angriff des HO-Sauerstoffs an einer Kante des Tetraeders mit Phosphor im Zentrum<sup>20)</sup> ohne weitere Pseudorotation nur zwei spiegelbildlichen bicyclische Phosphorane gebildet werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für Sachmittel gedankt, Dr. B. Wilkes, Kalichemie AG, Hannover, für die großzügige Überlassung von **2** und **3** und Frau I. Erxleben für die Aufnahme von Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 577. Feststoffe als KBr-Preßlinge (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). — NMR: Spektrometer AC-80 der Firma Bruker bei 80.0 MHz ( $^1\text{H}$ , Standard TMS), 75.0 MHz ( $^{19}\text{F}$ , Standard CCl<sub>3</sub>F), 32.3 MHz ( $^{31}\text{P}$ , Standard 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und 20.1 MHz ( $^{13}\text{C}$ , Standard TMS). — MS: Spektrometer CH7 der Firma Varian-MAT. — Die Verbindungen **1a–d** wurden nach Literaturverfahren dargestellt<sup>10,11)</sup>.

**Röntgenstrukturanalyse von 4d<sup>21)</sup>**: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>P kristallisiert aus Tetrahydrofuran monoklin,  $P2_1/c$ , mit  $a = 1455.1(4)$ ,  $b = 1021.3(3)$ ,  $c = 1205.5(4)$  pm,  $\beta = 111.33(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.59$  g·cm<sup>-3</sup>. Größe des vermessenen Einkristalls  $0.48 \times 0.38 \times 0.27$  mm. Scangeschwindigkeit zwischen 0.91 und 5.03 min<sup>-1</sup>;  $\omega$ -Scan; Scanbreite  $0.90 + 0.35 \tan \Theta$ . Von den 2925 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 2292 mit  $F_o^2 \geq (F_c^2)$  als beobachtet eingestuft ( $2\Theta \leq 50^\circ$ , Mo-K $\alpha$ ,  $\mu = 2.4$  cm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (MULTAN-82) gelöst und zu  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.040$  verfeinert.

Die Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Gewichte waren durch die Gleichung  $w = (\sigma^2(F_o) + 0.000025 F_o^2)^{-1}$  gegeben. Die maximale Restelextronendichte betrug  $0.29 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ .

Tab. 5. Lageparameter der Atome von **4d** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
P	0.2163(1)	-0.0029(1)	0.2499(1)	0.037(1)
F11	0.5285(2)	-0.0383(3)	0.3143(3)	0.130(1)
F12	0.4620(2)	-0.0633(3)	0.1303(2)	0.147(1)
F13	0.5217(1)	0.1206(2)	0.2005(2)	0.125(1)
F31	0.2709(1)	0.3975(2)	0.3056(2)	0.078(1)
F32	0.1660(1)	0.2848(2)	0.3514(2)	0.078(1)
F33	0.3208(1)	0.2452(2)	0.4352(2)	0.077(1)
O1	0.3226(1)	-0.0420(2)	0.2390(2)	0.053(1)
O2	0.0305(1)	0.1708(2)	-0.0148(2)	0.050(1)
O3	0.1680(1)	0.2323(2)	0.1306(2)	0.046(1)
O4	0.2125(1)	0.0209(2)	0.3771(1)	0.043(1)
O5	0.1865(1)	-0.1567(2)	0.2474(2)	0.042(1)
N2	0.1220(2)	0.0214(2)	0.1215(2)	0.041(1)
C1	0.3761(2)	0.0609(3)	0.2225(3)	0.052(1)
C2	0.1007(2)	0.1418(3)	0.0717(2)	0.041(1)
C3	0.2464(2)	0.1813(3)	0.2350(2)	0.038(1)
C4	0.1687(2)	-0.0871(3)	0.4229(3)	0.053(1)
C5	0.1936(2)	-0.2076(3)	0.3624(3)	0.049(1)
C11	0.4715(2)	0.0191(4)	0.2139(3)	0.083(1)
C12	0.3411(2)	0.1791(3)	0.2165(3)	0.049(1)
C31	0.2502(2)	0.2764(3)	0.3335(3)	0.056(1)
C41	0.0582(2)	-0.0583(3)	0.3781(3)	0.070(1)
C42	0.2121(3)	-0.0823(4)	0.5564(3)	0.086(1)
C51	0.1219(2)	-0.3200(3)	0.3407(3)	0.067(1)
C52	0.2986(3)	-0.2572(4)	0.4258(3)	0.083(1)

Tab. 6. Lageparameter der Atome von **5a** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
P	0.2234(1)	0.2814(1)	0.5877(2)	0.033(1)
F31	0.4812(3)	0.3215(3)	1.1135(4)	0.077(1)
F32	0.5805(3)	0.1547(3)	1.0758(4)	0.074(1)
F33	0.3270(3)	0.1510(3)	1.0448(4)	0.071(1)
O1	0.1438(3)	0.1547(2)	0.3981(4)	0.041(1)
O2	0.6513(3)	0.4170(3)	0.6409(5)	0.048(1)
O3	0.5530(3)	0.2559(2)	0.7289(4)	0.046(1)
O4	0.1639(3)	0.2948(2)	0.7959(4)	0.045(1)
O5	0.0929(3)	0.3548(2)	0.4362(4)	0.041(1)
N2	0.3757(3)	0.3772(3)	0.5814(5)	0.036(1)
C1	0.2221(4)	0.0550(4)	0.4369(6)	0.042(1)
C2	0.5349(4)	0.3575(4)	0.6490(6)	0.036(1)
C3	0.4021(4)	0.1988(3)	0.7445(6)	0.037(1)
C4	0.0766(5)	0.3875(4)	0.8729(7)	0.065(2)
C5	-0.0807(4)	0.3103(4)	0.3361(7)	0.054(1)
C11	0.1380(6)	-0.0571(4)	0.2635(8)	0.065(2)
C12	0.3576(5)	0.0725(4)	0.6129(7)	0.048(1)
C31	0.4457(5)	0.2071(4)	0.9947(7)	0.053(1)

**Röntgenstrukturanalyse von 5a<sup>21)</sup>**: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>P kristallisiert aus n-Hexan/Chloroform (9:1) triklin,  $P1$ , mit  $a = 869.1(3)$ ,  $b = 1146.1(4)$ ,  $c = 640.4(3)$  pm,  $\alpha = 100.66(2)^\circ$ ,  $\beta = 109.31(2)^\circ$ ,  $\gamma = 93.85(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.64$  g·cm<sup>-3</sup>. Größe des vermessenen Einkristalls  $0.48 \times 0.34 \times 0.29$  mm. Scangeschwindigkeit zwischen 0.96 und 4.02 min<sup>-1</sup>;  $\omega$ -Scan; Scanbreite  $0.95 + 0.35 \tan \Theta$ . Von den 2069 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 1641 mit  $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$  als beobachtet eingestuft ( $2\Theta \leq 50^\circ$ , Mo-K $\alpha$ ,  $\mu = 2.8$  cm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (MULTAN-82) gelöst und zu  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.054$  verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Gewichte waren durch die Gleichung  $w = (\sigma^2(F_o) + 0.000025 F_o^2)^{-1}$  gegeben. Die maximale Restelextronendichte betrug  $0.32 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ .

Tab. 7. Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **4a–d**, **5a, b**

Produkt	Reaktanden/g(mmol)	Schmp. [ °C ]	Ausb. [g(%)]
<b>4a<sup>a)</sup></b>	<b>1a</b> 2.0 (15.0)	122 (Zers.)	3.7 (71)
	<b>2</b> 3.2 (15.0)		
<b>4b<sup>b)</sup></b>	<b>1b</b> 1.8 (11.3)	68	2.7 (65.5)
	<b>2</b> 2.3 (11.3)		
<b>4c<sup>c)</sup></b>	<b>1c</b> 3.0 (22.5)	124 (Zers.)	5.6 (72.6)
	<b>2</b> 4.7 (22.5)		
<b>4d<sup>d)</sup></b>	<b>1d</b> 2.7 (14.4)	192 (Zers.)	3.7 (65)
	<b>2</b> 3.0 (14.4)		
<b>5a<sup>c)</sup></b>	<b>1a</b> 2.0 (15.0)	146 (Zers.)	2.8 (64.3)
	<b>3</b> 2.3 (15.0)		
<b>5b<sup>c)</sup></b>	<b>1b</b> 4.7 (30.0)	124 (Zers.)	5.6 (60.3)
	<b>3</b> 4.6 (30.0)		

<sup>a)</sup> Aus THF/CHCl<sub>3</sub> (4:1) umkristallisiert. — <sup>b)</sup> Aus *n*-Hexan umkristallisiert. — <sup>c)</sup> Aus *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> (9:1) umkristallisiert. — <sup>d)</sup> Aus THF umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsbedingungen zur Darstellung von **4a–d** und **5a, b**: Zu **2** bzw. **3** in 5 ml Chloroform wurde unter Rühren innerhalb 1 h das entsprechende Isocyanatophosphit **1** getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden die Rohprodukte umkristallisiert.

**1,1-Dimethoxy-5,7-bis(trifluormethyl)-4,8-dioxa-2-aza-1- $\lambda^5\sigma^5$ -phosphabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on (4a<sup>d)</sup>**: MS (Quellentemp. 90 °C): *m/z* (%) = 343 (M<sup>+</sup>, 1), 312 (M<sup>+</sup> – HNCO, 78), 285 (M<sup>+</sup> – HNCO – CH<sub>3</sub>, 6), 281 (M<sup>+</sup> – HNCO – F, 12), 269 (M<sup>+</sup> – HNCO – OCH<sub>3</sub>, 4), 246 (M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>CO, 11), 231 (M<sup>+</sup> – HNCO – CF<sub>3</sub>, 6), 230 (M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub>, 9), 219 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, 5), 109 [(MeO)<sub>2</sub>PO<sup>+</sup>, 16], 93 [(MeO)<sub>2</sub>P<sup>+</sup>, 100], 81 (C<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>, 19), 69 (CF<sup>+</sup>, 13) und andere Fragmente. — IR: 3446 cm<sup>-1</sup> st (ν<sub>NH</sub>); 3226 m (ν<sub>CO</sub> + δ<sub>NH</sub>); 3115 m, 2997 m, 2866 schw, 2803 schw (ν<sub>CH</sub>); 1761 sst (ν<sub>CO</sub>); 1693 m (ν<sub>C=C</sub>); 1387 m, 1324 m (δ<sub>NH</sub> und δ<sub>CH</sub>); 1294 st, 1266 sst, 1200 sst, 1167 sst, 1155 sst, 1131 st (ν<sub>CF</sub>); 1104 m, 1065 sst, 997 m, 975 schw, 906 schw, 886 m, 825 m, 813 m, 773 m, 731 m, 719 m, 696 m, 634 schw, 610 schw, 587 m.

**1,1-Diethoxy-5,7-bis(trifluormethyl)-4,8-dioxa-2-aza-1- $\lambda^5\sigma^5$ -phosphabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on (4b)**: MS (Quellentemp. 80 °C): *m/z* (%) = 371 (M<sup>+</sup>, 5), 328 (M<sup>+</sup> – HNCO, 6), 326 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 38), 298 (M<sup>+</sup> – HNCO – 2CH<sub>3</sub>, 62), 272 (M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub> – 2CH<sub>3</sub>, 48), 252 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – HNCO<sub>2</sub>, 65), 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 53), 45 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 45), 43 (HNCO<sup>+</sup>, 15), 29 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100) und andere Fragmente. — IR: 3432 cm<sup>-1</sup> m (ν<sub>NH</sub>); 3229 m (ν<sub>CO</sub> + δ<sub>NH</sub>); 3117 m, 2994 m, 2994 m, 2920 m (ν<sub>CH</sub>); 1764 sst (ν<sub>CO</sub>); 1695 m (ν<sub>C=C</sub>); 1386 st, 1324 st (δ<sub>NH</sub> und δ<sub>CH</sub>); 1296 st, 1265 sst, 1205 sst, 1163 sst, 1138 sst (ν<sub>CF</sub>); 1104 st, 1062 sst, 1046 sst, 983 m, 949 m, 883 m, 832 m, 806 m, 768 m, 734 m, 722 m, 699 schw, 633 schw, 597 m, 502 m, 418 schw.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>O<sub>5</sub>NP (371.2) Ber. C 32.36 H 3.26 F 30.71  
Gef. C 32.29 H 3.44 F 30.3

**Spiroverbindung 4c**: MS (Quellentemp. 65 °C): *m/z* (%) = 341 (M<sup>+</sup>, 1), 311 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>, 7), 298 (M<sup>+</sup> – HNCO, 87), 271 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – H, 16), 238 (M<sup>+</sup> – HNCO – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 9), 91 [P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, 100], 69 (CF<sub>3</sub>, 15), 43 (HNCO, 20) und andere Fragmente. — IR: 3302 cm<sup>-1</sup> m (ν<sub>NH</sub>); 3234 m (ν<sub>CO</sub> und δ<sub>NH</sub>); 3099 m, 3030 schw, 2914 schw, 2899 schw, 2785 schw (ν<sub>CH</sub>); 1779 sst (ν<sub>CO</sub>); 1689 m (ν<sub>C=C</sub>); 1483 m, 1384 sst, 1351 m, 1312 sst (δ<sub>NH</sub> und δ<sub>CH</sub>); 1297 sst, 1282 sst, 1261 sst, 1214 sst, 1175 sst, 1133 sst (ν<sub>CF</sub>); 1100 st, 1061 sst, 1001 m, 981 schw, 944 sst, 919 m, 883 st, 842 sst, 810 m, 787 sst, 740 st, 720 st, 705 st, 672 st, 638 m, 627 m, 575 m, 555 schw, 540 schw, 527 st, 515 st, 467 schw, 453 schw, 418 m, 399 schw.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>5</sub>P (341.1) Ber. C 28.17 H 1.77 F 33.42  
Gef. C 28.03 H 1.89 F 33.10

**Spiroketon 4d**: MS (Quellentemp. 100 °C): *m/z* (%) = 397 (M<sup>+</sup>, 1), 382 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 3), 354 (M<sup>+</sup> – HNCO, 1), 339 (M<sup>+</sup> – HNCO – CH<sub>3</sub>, 5), 298 (M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O, 2), 85 (CF<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 33), 83 (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 100), 59 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>, 38), 43 (HNCO<sup>+</sup>, 31) und andere Fragmente. — IR: 3441 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NH</sub>); 3211 m (ν<sub>CO</sub> + δ<sub>NH</sub>); 3134 m, 3103 m, 2997 schw, 2951 schw, 2774 schw (ν<sub>CH</sub>); 1770 sst (ν<sub>CO</sub>); 1693 m (ν<sub>C=C</sub>); 1388 st, 1323 m (δ<sub>NH</sub> und δ<sub>CH</sub>); 1295 st, 1265 sst, 1222 st, 1204 sst, 1194 sst, 1267 sst, 1155 sst, 1132 sst (ν<sub>CF</sub>); 1016 m, 980 sst, 971 sst, 952 st, 906 m, 879 st, 816 m, 799 st, 778 m, 752 st, 738 m, 723 m, 703 schw, 680 m, 667 m, 626 m, 573 schw, 539 m, 487 schw, 462 schw.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>5</sub>P (397.2) Ber. C 36.29 H 3.55 F 28.70  
Gef. C 36.44 H 3.40 F 28.90

**1,1-Dimethoxy-7-methyl-5-(trifluormethyl)-4,8-dioxa-2-aza-1- $\lambda^5\sigma^5$ -phosphabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on (5a)**: MS (Quellentemp. 120 °C): *m/z* (%) = 289 (M<sup>+</sup>, 1), 258 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>, 28), 246 (M<sup>+</sup> – HNCO, 99), 231 (M<sup>+</sup> – HNCO – CH<sub>3</sub>, 17), 227 (M<sup>+</sup> – HNCO – F, 5), 215 (M<sup>+</sup> – HNCO – OCH<sub>3</sub>, 8), 192 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CO, 8), 177 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – HNCO, 3), 164 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>C – CO<sub>2</sub>, 12), 109 [(MeO)<sub>2</sub>PO<sup>+</sup>, 33], 93 [(MeO)<sub>2</sub>P<sup>+</sup>, 100], 43 (HNCO<sup>+</sup>, 21) und andere Fragmente. — IR: 3438 cm<sup>-1</sup> m (ν<sub>NH</sub>); 3224 m (ν<sub>CO</sub> + δ<sub>NH</sub>); 3103 schw, 2965 schw, 2929 schw, 2857 schw, 2763 schw (ν<sub>CH</sub>); 1754 sst (ν<sub>CO</sub>); 1684 st (ν<sub>C=C</sub>); 1440 m, 1390 st, 1378 m, 1332 st, 1316 st (δ<sub>NH</sub> und δ<sub>CH</sub>); 1283 st, 1194 sst, 1168 sst, 1130 sst (ν<sub>CF</sub>); 1063 sst, 1038 sst, 990 m, 962 m, 928 m, 907 m, 814 st, 778 st, 750 st, 731 m, 704 st, 666 m, 597 sst, 569 m, 551 schw, 533 schw, 458 m.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>P (289.1) Ber. C 33.23 H 3.83 F 19.71  
Gef. C 33.43 H 3.84 F 19.80

**1,1-Diethoxy-7-methyl-5-(trifluormethyl)-4,8-dioxa-2-aza-1- $\lambda^5\sigma^5$ -phosphabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on (5b)**: MS (Quellentemp. 120 °C): *m/z* (%) = 317 (M<sup>+</sup>, 4), 274 (M<sup>+</sup> – HNCO, 28), 272 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 37), 244 (M<sup>+</sup> – 2CH<sub>3</sub> – HNCO, 66), 218 (M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub> – 2CH<sub>3</sub>, 24), 198 (M<sup>+</sup> – HNCO<sub>2</sub> – OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>), 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 16), 43 (HNCO<sup>+</sup>, 100) und andere Fragmente. — IR: 3444 cm<sup>-1</sup> m (ν<sub>NH</sub>); 3226 m (ν<sub>CO</sub> + δ<sub>NH</sub>); 3108 m, 2984 m, 2939 m (ν<sub>CH</sub>); 1749 sst (ν<sub>CO</sub>); 1685 m (ν<sub>C=C</sub>); 1437 schw, 1390 m, 1366 m, 1338 st, 1307 m (δ<sub>NH</sub> und δ<sub>CH</sub>); 1281 st, 1198 st, 1160 sst, 1128 sst (ν<sub>CF</sub>); 1058 sst, 1011 m, 992 m, 981 m, 964 schw, 947 schw, 926 m, 894 schw, 813 m, 790 m, 779 schw, 762 st, 735 m, 718 m, 663 schw, 587 m, 570 schw, 531 schw, 514 schw.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>P (317.2) Ber. C 37.87 H 4.77 F 17.97  
Gef. C 37.95 H 4.71 F 17.80

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 61385-80-6 / **1b**: 31334-44-8 / **1c**: 17419-12-4 / **1d**: 72666-66-1 / **2**: 1694-30-0 / **3**: 7291-30-7 / **4a**: 117020-30-1 / **4b**: 116952-03-5 / **4c**: 116952-04-6 / **4d**: 116952-05-7 / **5a**: 97462-00-5 / **5b**: 116952-06-8

<sup>1)</sup> Zu dem Begriff „Doppelcycloaddition“ siehe A. Schmidpeter, W. Zeiß, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **92** (1980) 860.

<sup>2)</sup> J. L. Burdett, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2105.

<sup>3)</sup> R. L. Lintred, H. F. Holtzclaw jr., *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2713.

<sup>4)</sup> I. V. Konovalova, L. A. Burnaeva, N. M. Kashtanova, R. D. Gareev, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **54** (1984) 2445.

<sup>5)</sup> A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, L. A. Burnaeva, *Synthesis* **1986**, 793.

<sup>6)</sup> A. S. Tarasevich, I. E. Boldeskul, V. P. Kukhar, *Usp. Khim.* **55** (1986) 1344 [*Russian Chem. Rev.* **55** (1986) 758].

<sup>7)</sup> J. Heine, R. Francke, G.-V. Rösenthaller, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 146.

<sup>8)</sup> R. Francke, G.-V. Rösenthaller, *Phosphorus Sulfur* **36** (1988) 125.

- <sup>9)</sup> F. Francke, G.-V. Rösenthaller, unveröffentlichte Untersuchungen.
- <sup>10)</sup> I. V. Konovalova, R. D. Gareev, L. A. Burnaeva, N. K. Novikova, T. A. Faskhutdinova, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 1451.
- <sup>11)</sup> Zh. M. Ivanova, E. A. Stukalo, G. J. Derkach, *Zh. Obshch. Khim.* **38** (1969) 551.
- <sup>12)</sup> R. Francke, G.-V. Rösenthaller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- <sup>13)</sup> W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73** (1978) 1.
- <sup>14)</sup> W. S. Sheldrick und R. Schmutzler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>15)</sup> H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles, S. Trippett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 449.
- <sup>16)</sup> W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, (1976) 925.
- <sup>17)</sup> W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, (1980) 2316.
- <sup>18)</sup> R. G. Cavell in *Methods in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), Bd. 8, S. 236, VCH Publishers, Weinheim 1987.
- <sup>19)</sup> G. Buono, J. R. Llinas, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4532.
- <sup>20)</sup> J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, S. 70–72, Harper & Row, Publishers, London 1976.
- <sup>21)</sup> Strukturfaktorlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar (W. S. S.). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53235, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[203/88]