

daß die an Modellsubstanzen gewonnenen empirischen Verschiebungsparameter durch nunmehr mögliche Messungen an isolierten Konformeren korrigiert werden müssen. Das  $^{13}\text{C}$ -Signal einer axialen ist um 5.9 ppm höher als das einer äquatorialen Methylgruppe [siehe (2), vgl. <sup>[4]</sup>]. Für die Hochfeldverschiebung eines  $^{13}\text{C}$ -Signals durch  $\gamma$ -ständige Substituenten (im Falle der axialen Methylgruppe durch die diaxialen Protonen in  $\gamma$ -Stellung)

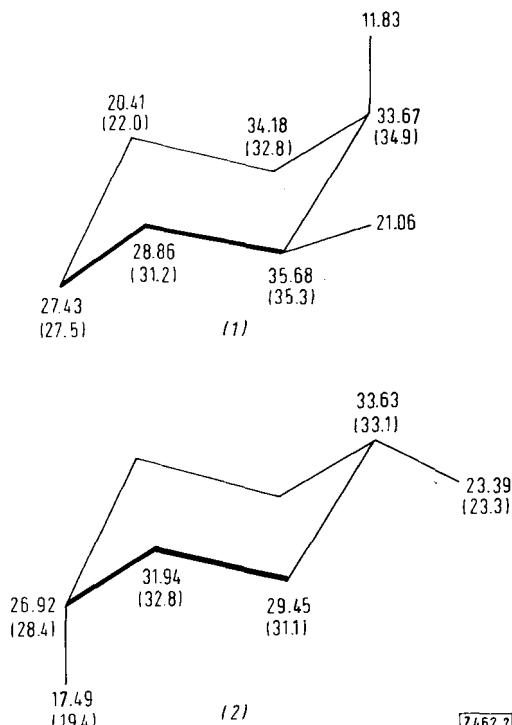


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (1) bei 158 K und *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan (2) bei 180 K; Lösungsmittel  $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{TMS}$  (5:1).  $\delta$ -Werte in ppm von TMS zu tiefem Feld, Werte in Klammern: nach Grant [2] berechnete Verschiebungen.

müssen neben sterischen<sup>[2]</sup> auch elektronische Effekte verantwortlich gemacht werden<sup>[5, 6]</sup>. Der Unterschied im Bindungszustand einer axialen und einer äquatorialen Methylgruppe zeigt sich darin, daß die gegenseitige Wechselwirkung beider Gruppen in (1) bei der axialen Gruppe zu einer diamagnetischen Verschiebung von +5.7 ppm, bei der äquatorialen Gruppe dagegen von nur +2.3 ppm führt.

Auch die Identifizierung energetisch ungleicher Konformerer und die Bestimmung ihrer Gleichgewichtslagen wird durch die  $^{13}\text{C}$ -Tieftemperaturspektroskopie erleichtert<sup>[4]</sup>. Aus den Methylsignalen von *cis*-4-Methylcyclohexanol bei 200 K konnte auf ein Gleichgewicht mit 7.7% axialem  $\text{CH}_3$  geschlossen werden. Der daraus berechnete Energieunterschied der Konformeren beträgt  $\Delta G = 1.07 \text{ kcal/mol}$ ; seine Übereinstimmung mit dem durch Addition bekannter Konformationsenergien der  $\text{CH}_3$ - und der OH-Gruppe erhaltenen Wert von  $\Delta G = 1 \text{ kcal/mol}$  beweist, daß sich die im Molekül entfernt voneinander stehenden Gruppen gegenseitig nicht beeinflussen. Dies wird durch die Verschiebungen der Methylgruppen bestätigt, welche mit  $\delta_{\text{TMS}} = 23.5 \text{ ppm}$  bzw.  $\delta_{\text{TMS}} = 17.6$  sich von den Werten für *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan (2) und für Methylcyclohexan<sup>[4]</sup> nicht unterscheiden. Bei der Auswertung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist zu beachten, daß die Signalintensitäten durch verschiedene Relaxationszeiten und Overhauser-Effekte verfälscht werden können. Daß bei gleichartig substituierten

C-Atomen die relativen Häufigkeiten richtig wiedergegeben werden, zeigte z.B. die Integration des Tieftemperaturspektrums von (2), welches bei stereoisomeren (austauschenden) C-Atomen Flächenintegrale ergab, deren Abweichungen bei  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  weniger als 0.5%, bei  $\text{CH}$  4% betrug.

Eingegangen am 21. Juni 1971, in veränderter Form am 9. Juli 1971  
[Z 462]

[1] H. Friebolin, W. Faist, H. G. Schmid u. S. Kabuss, Tetrahedron Lett. 1966, 1317, und dort zit. Lit.

[2] D. K. Dalling u. D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6612 (1967).

[3] J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

[4] Vgl. F. A. L. Anet, C. H. Bradley u. G. W. Buchanan, J. Amer. Chem. Soc. 93, 258 (1971).

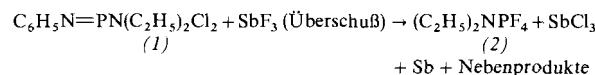
[5] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova u. A. Platé, J. Org. Magn. Res. 2, 581 (1970).

[6] H.-J. Schneider u. W. Bremser, Tetrahedron Lett. 1970, 5197.

### Diäthylaminotetrafluorophosphoran durch fluorierende Spaltung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung<sup>[\*\*]</sup>

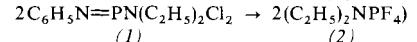
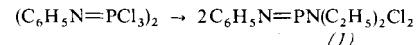
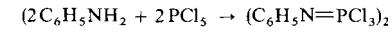
Von Manfred Bermann und John R. Van Wazer<sup>[†]</sup>

Phenyliminophosphorsäurediäthylamiddichlorid (1)<sup>[1]</sup> reagiert mit überschüssigem Antimontrifluorid nicht zum Phenyliminophosphorsäurediäthylamiddifluorid, sondern weiter unter Spaltung der  $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zu Diäthylaminotetrafluorophosphoran (2)<sup>[2]</sup>.



Diese Reaktionsweise ist unerwartet, da die  $\text{P}=\text{N}$ -Bindung in Phenyliminophosphorsäuredialkylamiddichloriden sonst recht reaktionsträge ist: So wird  $\text{HCl}$  nicht direkt angelagert<sup>[3]</sup>, Methyljodid nur langsam<sup>[5]</sup>, und die Hydrolyse zur Anilidogruppe<sup>[6]</sup> erfolgt auch nur allmählich. Einige fluorierende Spaltungen der  $\text{P}=\text{N}$ -Bindung von Iminophosphorsäuretrichloriden  $\text{RN}=\text{PCl}_3$  ( $\text{R}=\text{F}_2\text{OP}^{[7]}, \text{ClSO}_2^{[8, 9]}, \text{FSO}_2^{[7, 10, 11]}, \text{CF}_3\text{SO}_2^{[12]}, \text{Perfluoralkyl-CO}^{[13]}$ ) sind allerdings bekannt.

Die hier beschriebene Methode zur Darstellung von Diäthylaminotetrafluorophosphoran (2) benötigt zwar drei Stufen



ausgehend von käuflichen Produkten, umgeht aber die unangenehme Verwendung des teuren  $\text{PF}_5$  wie bei der Silazanspaltung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3^{[14]}$  oder bei der thermischen Zersetzung des Addukts  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{PF}_5^{[15]}$ . Durch Fluorierung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_2$  mit  $\text{SbF}_3$  ist  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$  nicht erhältlich<sup>[16]</sup>.

[†] Dr. M. Bermann und Prof. Dr. J. R. Van Wazer  
Department of Chemistry, Vanderbilt University  
Nashville, Tenn. 37203 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (Grant GP-2869X) unterstützt.

## Diäthylaminotetrafluorophosphoran (2)

Nach Zugabe von 12 g fein gepulvertem  $\text{SbF}_3$  zu 13.5 g (1) (exotherm!) wird der Kolben sofort auf eine mit Stickstoff durchspülte Apparatur aufgesetzt. Bei 100–102°C/756 Torr (99–100°C/760 Torr<sup>[14]</sup>) destillieren 5.2 g (59%) (2) als wasserhelle Flüssigkeit über. NMR-Spektren<sup>[17]</sup>:  $\tau = 7.07$  ( $\text{CH}_2$ ), 9.00 ( $\text{CH}_3$ );  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $J_{\text{PNCH}_2} = 2.0$  Hz;  $\delta = +68.7$  ppm (P);  $\delta = +65.1$  ppm (F);  $J_{\text{PF}} = 859$  Hz [aus  $^{31}\text{P}$ -NMR], 853 Hz [aus  $^{19}\text{F}$ -NMR] (+70.2 ppm, +66.5 ppm; 851 Hz, 863 Hz<sup>[14, 18]</sup>). Bei 224–228°C gehen 3.4 g  $\text{SbCl}_3$  über. Der schwarz-grünliche Rückstand enthält neben metallischem Antimon nicht weitercharakterisierte Produkte.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 467]

- [1] V. Gutmann, Ch. Kemenauer u. K. Utváry, *Mh. Chem.* 96, 836 (1965).
- [2]  $\text{AsF}_3$  reagiert analog, nur ist das erhaltene  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$  nicht vollständig von  $\text{AsCl}_3$  zu trennen.
- [3] M. Bermann, unveröffentlicht.
- [4] K. Utváry u. M. Bermann, *Inorg. Chem.* 8, 1038 (1969).
- [5] P. Haasemann, Dissertation, Universität Stuttgart 1963.
- [6] M. Bermann u. K. Utváry, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* 1, 171 (1971); vgl. auch *Mh. Chem.* 100, 1280 (1969).
- [7] O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 179 (1968).
- [8] L. K. Huber u. H. C. Mandell jr., *Inorg. Chem.* 4, 919 (1965).
- [9] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 81, 493 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 510 (1969).
- [10] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 6, 2108 (1967).
- [11] H. W. Roesky, H. H. Giere u. D. P. Babb, *Inorg. Chem.* 9, 1076 (1970); H. W. Roesky u. H. H. Giere, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 378, 177 (1970).
- [12] H. W. Roesky u. H. H. Giere, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 171 (1971).
- [13] R. F. W. Raetz u. E. H. Kober, US-Pat. 2981734 (1961), Olin Mathieson Chem. Corp.; Chem. Abstr. 56, 10170 (1962).
- [14] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 76, 893 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 753 (1964); US-Pat. 3300503 (1967), E. I. du Pont de Nemours & Co.; Chem. Abstr. 66, 65631 (1967).

bzw. 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , beide extern (Varian XL-100-15); Aufnahmeterminatur: 29°C.

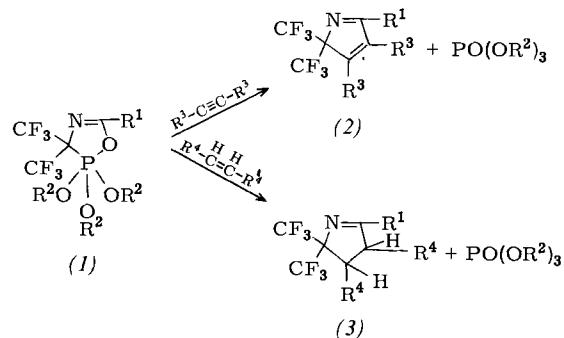
[18] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3, 1298 (1964).

## Reaktionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)-olen mit Alkinen und Alkenen<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Burger und Josef Fehn<sup>[\*]</sup>

4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ole (1)<sup>[1]</sup> reagieren mit Alkinen bzw. Alkenen zwischen 100 und 140°C in Lösungsmitteln wie Toluol und Xylol im Molverhältnis 1:1 unter Abspaltung von Phosphorsäureester. Den Produkten dieser [3+2]-Cycloaddition wird aufgrund der IR- und NMR-Daten wie auch der Massenspektren die Struktur von 2H-Pyrrolen (2) bzw. Pyrrol-1-inen (3) zugeschrieben.

Die Reaktion sollte, wie die 1,3-dipolare Addition von Imidsäurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin an Doppel- und Dreifachbindungssysteme, über Nitril-ylide<sup>[2–4]</sup> verlaufen. Neueste Untersuchungen machen Nitril-ylide als Zwischenstufe der Umwandlung von 4-Acyl-5-oxazolonen und 2-Acyl-2H-5-oxazolonen in trisub-



Verb.	(1)	Alkin/Alken	Fp (°C) Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	IR (cm <sup>-1</sup> )
(2a)	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Acetylendicarbonsäuredimethylester	97	70	1730, 1715 1615 [a]
(2b)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	Acetylendicarbonsäuredimethylester	61	68	1730, 1618 [a]
(2c)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Tolan	143	15	1615 [a]
(3a)	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Maleinsäure-dimethylester Fumarsäure-dimethylester	75	78	1730, 1615 [a]
(3b)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	Maleinsäure-dimethylester Fumarsäure-dimethylester	69/02	72	1735, 1620 [b]
(3c)	$\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Maleinsäure-dimethylester	64/0.2	10	1720, 1625 [b]
(3d)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Maleinsäure-anhydrid	81–82	75	1860, 1785 1630 [a]

Aufnahmen [a] in KBr, [b] als Filme mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

[15] D. H. Brown, G. W. Fraser u. D. W. A. Sharp, *Chem. Ind.* 1964, 367; *J. Chem. Soc. A* 1966, 171.

[16] R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3, 416 (1963); vgl. aber G. I. Drozd, M. A. Sokal'skii, O. G. Strukov u. S. Z. Ivin, *Zh. Obshch. Khim.* 40, 2396 (1970); *Chem. Abstr.* 75, 20505 (1971).

[17]  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gegenüber externem TMS (Varian A-60);  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren als Reinsubstanzen gegenüber  $\text{CFCl}_3$ .

[\*] Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. J. Fehn  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.