

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

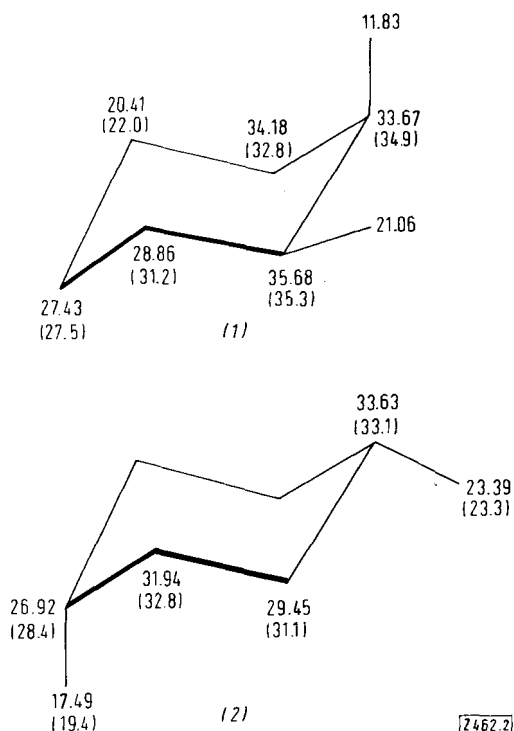


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (1) bei 158 K und *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan (2) bei 180°K; Lösungsmittel $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{TMS}$ (5:1). δ -Werte in ppm von TMS zu tieferem Feld, Werte in Klammern: nach Grant [2] berechnete Verschiebungen.

müssen neben sterischen^[2] auch elektronische Effekte verantwortlich gemacht werden^[5, 6]. 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}C -Tiefstemperaturspektroskopie erleichtert^[4]. Aus den Methylsignalen von *cis*-4-Methylcyclohexanol bei 200°K konnte auf ein Gleichgewicht mit 7.7% axialem CH_3 geschlossen werden. Der daraus berechnete Energieunterschied der Konformerer beträgt $\Delta G = 1.07 \text{ kcal/mol}$; seine Übereinstimmung mit dem durch Addition bekannter Konformationsenergien der 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^[4] nicht unterscheiden. Bei der Auswertung von ^{13}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 CH_3 und CH_2 weniger als 0.5%, bei CH 4% betrug.

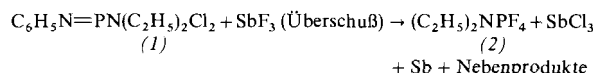
Eingegangen am 21. Juni 1971, in veränderter Form am 9. Juli 1971
[Z 462]

- [1] H. Friebohn, 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. Pekk, J. Paasivirta, N. Belikova u. A. Platé, *J. Org. Magnet. Res.* 2, 581 (1970).
- [6] H.-J. Schneider u. W. Bremser, *Tetrahedron Lett.* 1970, 5197.

Diäthylaminotetrafluorphosphoran durch fluorierende Spaltung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung^[**]

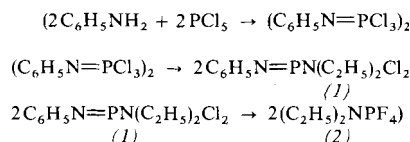
Von Manfred Bermann und John R. Van Wazer^[*]

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



Diese Reaktionsweise ist unerwartet, da die $\text{P}=\text{N}$ -Bindung in Phenyliminophosphorsäuredialkylamiddichloriden sonst recht reaktionsträge ist: So wird HCl nicht direkt angelagert^[3], sondern nur auf dem Umweg einer Ammonolyse^[4], Methyljodid nur langsam^[5], und die Hydrolyse zur Anilidogruppe^[6] 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], ClSO_2 ^[8, 9], FSO_2 ^[7, 10, 11], CF_3SO_2 ^[12], Perfluoralkyl-CO^[13]) sind allerdings bekannt.

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



ausgehend von käuflichen Produkten, umgeht aber die unangenehme Verwendung des teuren PF_5 wie bei der Silanzerspaltung 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 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ mit SbF_3 ist $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ nicht erhältlich^[16].

[*] 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-28698X) unterstützt.

Diäthylaminotetrafluorophosphoran (2)

Nach Zugabe von 12 g fein gepulvertem 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^[14]) destillieren 5.2 g (59%) (2) als wasserhelle Flüssigkeit über. NMR-Spektren^[17]: $\tau = 7.07$ (CH_2), 9.00 (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}P -NMR], 853 Hz [aus ^{19}F -NMR] (+70.2 ppm, +66.5 ppm; 851 Hz, 863 Hz^[14, 18]). Bei 224–228°C gehen 3.4 g 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. Kemenater u. K. Utvary, Mh. Chem. 96, 836 (1965).
 [2] AsF_3 reagiert analog, nur ist das erhaltene $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ nicht vollständig von AsCl_3 zu trennen.
 [3] M. Bermann, unveröffentlicht.
 [4] K. Utvary u. M. Bermann, Inorg. Chem. 8, 1038 (1969).
 [5] P. Haasemann, Dissertation, Universität Stuttgart 1963.
 [6] M. Bermann u. K. Utvary, 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. H_3PO_4 , beide extern (Varian XL-100-15); Aufnahme-temperatur: 29°C.

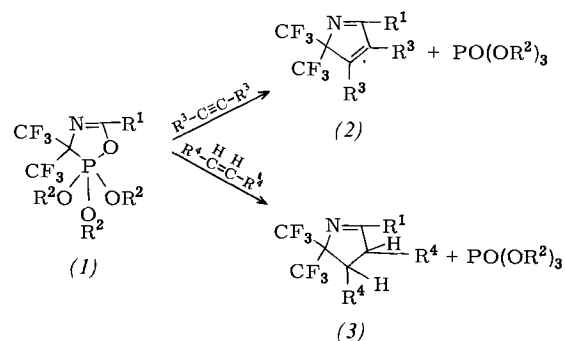
[18] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).

Reaktionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)-olen mit Alkinen und Alkenen^[**]

Von Klaus Burger und Josef Fehn^[*]

4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ole (1)^[1] 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^[2–4] 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^{-1})
(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)	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Maleinsäuredimethylester	75	78	1730, 1615 [a]
		Fumarsäuredimethylester	75	75	1730, 1615 [a]
(3b)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	Maleinsäuredimethylester	69/02	72	1735, 1620 [b]
	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Fumarsäuredimethylester	69/0.2	77	1735, 1620 [b]
(3c)	$\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Maleinsäuredimethylester	64/0.2	10	1720, 1625 [b]
(3d)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Maleinsäureanhydrid	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] ^1H -NMR-Spektrum gegenüber externem TMS (Varian A-60); ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren als Reinsubstanzen gegenüber 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.