

## 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.

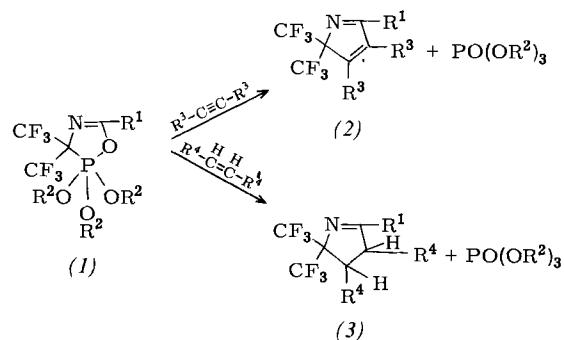
[18] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3, 1298 (1964).

## 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 Dreifachbindungsysteme, 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.

stituierte Oxazole wahrscheinlich<sup>[5]</sup>; für die 1,3-dipolare Cycloaddition von 2,2-disubstituierten 5-Oxazolonen wurde das Auftreten von Nitril-yliden durch Addukt-Bildung nachgewiesen<sup>[6]</sup>.

Eine sehr leicht eintretende Epimerisierung ist die Ursache dafür, daß die Umsetzung von Malein- wie auch von Fumarsäuredimethylester mit (1) zu den gleichen Produkten führt. Die Methanolyse von (3d) gibt ebenfalls (3b) (trans-Form). Sämtliche Verbindungen sind durch korrekte Elementaranalysen belegt.

### 2,2-Bis(trifluormethyl)-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-phenyl-2H-pyrrol (2a)

4.32 g (11 mmol) 2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5,5-trimethoxy-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ol (1) werden mit 1.42 g (10 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester 10 Std. in wasserfreiem Xylol erhitzt (125–135°C Badtemperatur). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des bei der Reaktion entstandenen Phosphorsäureesters im Vakuum kristallisiert der Rückstand beim Anreiben. Er wird aus wenig Methanol oder Methanol/Wasser umkristallisiert, Ausbeute 2.88 g (70%).

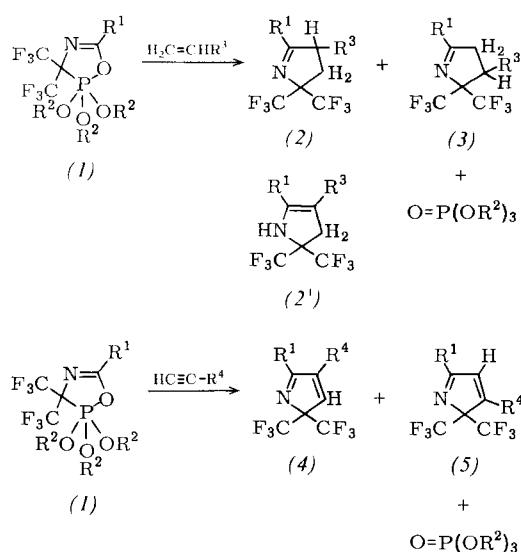
Eingegangen am 23. Juni 1971 [Z 461a]

- [1] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971).
- [2] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 50 (1962).
- [3] R. Huisgen u. R. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 649.
- [4] R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2421 (1967).
- [5] G. Höfle u. W. Steglich, *Chem. Ber.* **104**, 1408 (1971).
- [6] W. Steglich, G. Höfle u. P. Gruber, noch unveröffentlicht.

### Orientierungsverhalten bei der Addition von unsymmetrisch substituierten Alkinen und Alkenen an 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ole<sup>[\*\*][1]</sup>

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

Vor kurzem berichteten wir über die Reaktion von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen (1)<sup>[2]</sup> mit symmetrisch



[\*] 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.

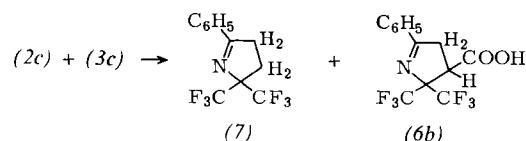
substituierten Alkinen und Alkenen, die zu 2H-Pyrrolen und Pyrrol-1-inen führt<sup>[1]</sup>.

Bei der Umsetzung von (1) mit unsymmetrisch substituierten Alkinen und Alkenen werden in allen bisher untersuchten Fällen beide möglichen Orientierungen gefunden. Tabelle 1 gibt die NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisse der Verbindungen (2) oder (2'):(3) bzw. (4):(5) wieder, die bei der Reaktion in Xylol bei 120–140°C (Badtemperatur) erhalten werden. Beispiele für Orientierungen bei vergleichbaren Reaktionen finden sich in<sup>[3–6]</sup>.

Tabelle 1. Isomerenverhältnisse.

(1)	Alken	(2) oder (2'):(3)	
		(2)	65:35
(a)	R <sup>1</sup> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Acrylsäuremethylester	(2) 65:35
(b)	R <sup>1</sup> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Acrylsäureäthylester	(2) 65:35
(c)	R <sup>1</sup> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Acrylsäuremethylester	(2) 68:32
(d)	R <sup>1</sup> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Acrylsäureäthylester	(2) 63:37
(e)	R <sup>1</sup> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Acrylnitril	(2') 80:20
(1)	Alkin	(4):(5)	
		(4)	78:22
(f)	R <sup>1</sup> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Propiolsäuremethylester	78:22
(g)	R <sup>1</sup> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Propiolsäuremethylester	70:30

Die bei der Reaktion (1) → (2), (3) erhaltenen Gemische (2a)/(3a); (2b)/(3b); (2c)/(3c) und (2d)/(3d) können nicht durch Destillation getrennt werden. Von den durch alkalische Hydrolyse und Einstellen des pH-Wertes auf 1–2 gebildeten Säuren decarboxylieren die von (2) abgeleiteten β-Ketosäuren bereits bei Raumtemperatur<sup>[7]</sup>. Eine Trennung der Verbindungen (6) und (7)



gelingt dann ohne Schwierigkeiten. Das Pyrrol-2-in (2'e) ist leicht von (3e) durch Kristallisation trennbar.

(3a) und (3c) bzw. (5f), die bei der Reaktion von (1) mit Acrylsäuremethylester bzw. Propiolsäuremethylester nur in untergeordnetem Maße entstehen, wurden aus dem

