

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.

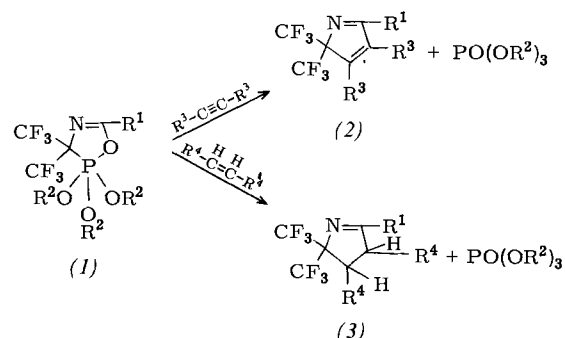
[18] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).

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)	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = CH ₃	Acetylendicarbonsäuredimethylester	97	70	1730, 1715 1615 [a]
(2b)	R ¹ = C(CH ₃) ₃ R ² = C ₂ H ₅	Acetylendicarbonsäuredimethylester	61	68	1730, 1618 [a]
(2c)	R ¹ = C(CH ₃) ₃ R ² = CH ₃	Tolan	143	15	1615 [a]
(3a)	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = CH ₃	Maleinsäuredimethylester	75	78	1730, 1615 [a]
		Fumarsäuredimethylester	75	75	1730, 1615 [a]
(3b)	R ¹ = C(CH ₃) ₃ R ² = C ₂ H ₅	Maleinsäuredimethylester	69/02	72	1735, 1620 [b]
	R ¹ = C(CH ₃) ₃ R ² = CH ₃	Fumarsäuredimethylester	69/0.2	77	1735, 1620 [b]
(3c)	R ¹ = CH(CH ₃) ₂ R ² = CH ₃	Maleinsäuredimethylester	64/0.2	10	1720, 1625 [b]
(3d)	R ¹ = C(CH ₃) ₃ R ² = 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. Sokol'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); ¹⁹F- und ³¹P-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.

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

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)-5,5,5-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).

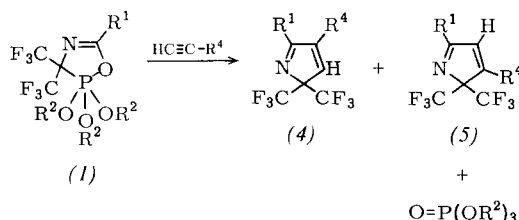
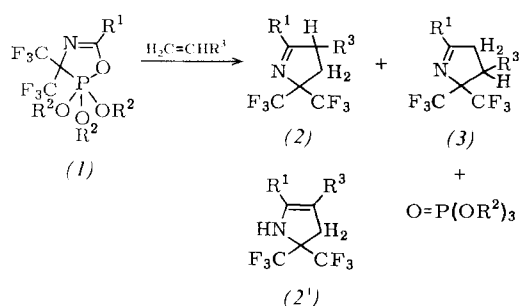
[5] G. Höfle u. W. Steglich, Chem. Ber. 104, 1408 (1971).

[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^[**][1]

Von Klaus Burger und Josef Fehn^[1]

Vor kurzem berichteten wir über die Reaktion von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen (1)^[2] 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.

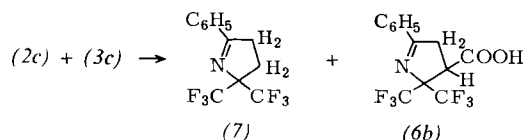
substituierten Alkinen und Alkenen, die zu 2H-Pyrrolen und Pyrrol-1-inen führt^[1].

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^[3–6].

Tabelle 1. Isomerenverhältnisse.

(1)	Alken	(2) oder (2'):(3)
(a) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Acrylsäuremethylester	(2) 65:35
(b) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Acrylsäureäthylester	(2) 65:35
(c) R ¹ =C ₆ H ₅ R ² =CH ₃	Acrylsäuremethylester	(2) 68:32
(d) R ¹ =C ₆ H ₅ R ² =CH ₃	Acrylsäureäthylester	(2) 63:37
(e) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Acrylnitril	(2') 80:20
	Alkin	(4):(5)
(f) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Propiolsäuremethylester	78:22
(g) R ¹ =C ₆ H ₅ R ² =CH ₃	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^[7]. 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

