

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).

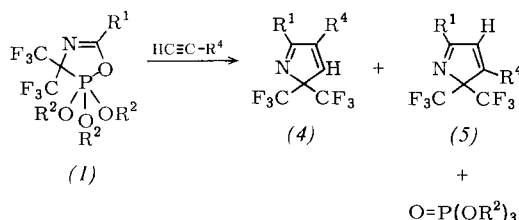
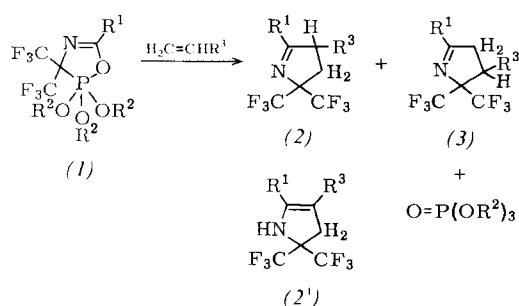
[5] G. Höfle u. W. Steglich, Chem. Ber. 104, 1408 (1971).

[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^[*]

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.

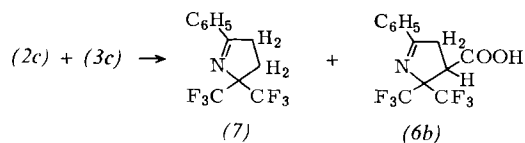
substituierten Alkinen und Alkenen, die zu 2H-Pyrrolen und Pyrrol-1-inen führt^[1].

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.

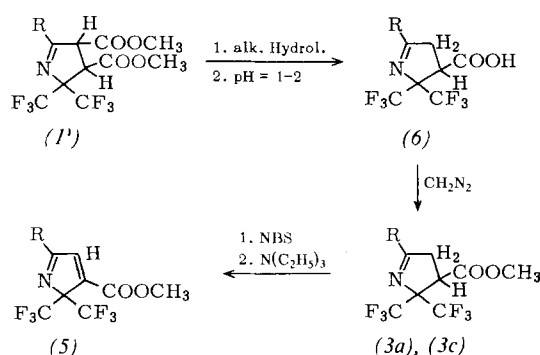
(1)	Alken	(2) oder (2'):(3)	
(a) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Acrylsäuremethylester	(2)	65:35
(b) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Acrylsäureäthylester	(2)	65:35
(c) R ¹ =C ₆ H ₅ R ² =CH ₃	Acrylsäuremethylester	(2)	68:32
(d) R ¹ =C ₆ H ₅ R ² =CH ₃	Acrylsäureäthylester	(2)	63:37
(e) R ¹ =C(CH ₃) ₃ R ² =CH ₃	Acrylnitril	(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



Diester (1') isomerenfrei synthetisiert und charakterisiert. In Tabelle 2 sind die Daten der dargestellten Verbindungen zusammengefaßt.

IR-Spektren (KBr): (3a): $\nu(\text{OH})$ und/oder $\nu(\text{NH})=3480$, 3220 , 3100 , 2980 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})=1700\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ (Lactam und α, β -ungesättigter Ester); (3b) und (3c):

Tabelle 2. Neue Verbindungen.

Verb.	R ¹	R ³ oder R ⁴	Fp (°C) Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)
(2'e)	C(CH ₃) ₃	CN	179	57	3175, 2185, 1600 [a]
(3a)	C(CH ₃) ₃	COOCH ₃	96/12	95	1730, 1620 [b]
(3c)	C ₆ H ₅	COOCH ₃	99/0.3	90	1740, 1620 [b]
(3e)	C(CH ₃) ₃	CN	47–48	15	2230, 1630 [a]
(5f)	C(CH ₃) ₃	COOCH ₃	57; 98/12	80	1735, 1620 [c]
(6a)	C(CH ₃) ₃	COOH	162–163	95	3100–2750, 1710, 1620 [a]
(6b)	C ₆ H ₅	COOH	134	90	3125–2700, 1715, 1615 [a]
(7)	C ₆ H ₅	H	66	85	1610 [a]

Aufnahmen [a] in KBr, [b] als Film, [c] in CHCl₃ mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 461b]

[1] Reaktionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen mit Alkinen und Alkenen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: K. Burger u. J. Fehn, Angew. Chem. 84, 761 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

[2] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[3] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 50 (1962).

[4] R. Huisgen u. R. Raab, Tetrahedron Lett. 1966, 649.

[5] R. Huisgen, Helv. Chim. Acta 50, 2421 (1967).

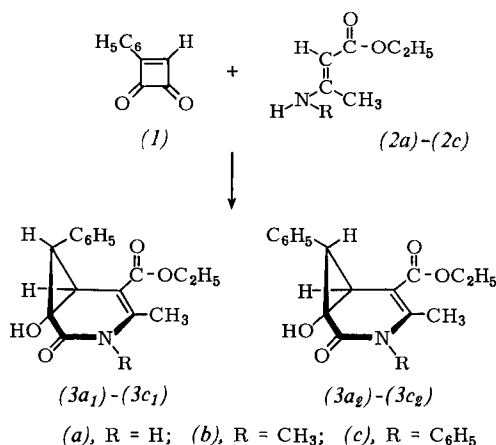
[6] A. Padwa u. J. Smolanoff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 548 (1971).

[7] K. Burger u. E. Burgis, Liebigs Ann. Chem. 741, 39 (1970).

Synthese und Reaktionen von 1-Hydroxy-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en-2-onen^{[1][**]}

Von Walter Ried und Friedrich Bätz^[*]

Phenylcyclobutendion und Enamine reagieren zu substituierten 3-Hydroxy-2-pyridonen (4)^[2] über Zwischenprodukte, deren Struktur im folgenden geklärt wird. Die aus Phenylcyclobutendion (1) und substituierten β -Aminocrotonsäureestern (2a)–(2c) in Benzol erhältlichen 1:1-Addukte^[2] erweisen sich als 1-Hydroxy-4-methyl-2-oxo-7-phenyl-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en-5-carbonsäureester (3a)–(3c) unterschiedlicher Konfiguration, die NMR-spektroskopisch ermittelt wurde.



$\nu(\text{OH}) \approx 3300\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{O})=1720$ und $\approx 1650\text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR-Spektren (vgl. auch Tabelle): (3a) (in CDCl₃ und [D₆]-DMSO, TMS intern): neben den erwarteten Signalen tritt ein AB-System mit $\tau_A=7.09$ und $\tau_B=8.01$ ppm auf ($J_{AB}=6.3\text{ Hz}$). (3b) (in CDCl₃ mit einer etwas größeren Menge Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Standard): schwach aufgespaltenes AB-System ($J_{AB}=10.2\text{ Hz}$). (3c) (in CDCl₃ gegen TMS): schwach aufgespaltenes AB-System um $\tau_{AB}=6.82\text{ ppm}$ ($\tau_A=6.76$, $\tau_B=6.88\text{ ppm}$ (berechnete Werte), $J_{AB}10.2\text{ Hz}$).

Aus den Kopplungskonstanten können die Konfigurationen abgeleitet werden. (3a) liegt demnach als (3a₂) vor ($J_{trans}=5\text{--}7\text{ Hz}^{[3]}$), (3b) und (3c) fallen als (3b₁) bzw. (3c₁) an ($J_{cis}=9\text{--}11\text{ Hz}^{[3]}$). (cis und trans beziehen sich auf die Anordnung der H-Atome im Cyclopropan-Ring.)

Neben (3a₂), (3b₁) und (3c₁) ist auch (3b₂) zugänglich. Es kann aus der Mutterlauge des Reaktionsansatzes von (3b₁) durch chromatographische Trennung an Kieselgel mit Methylchlorid als Fließmittel in etwa 2-proz. Ausbeute isoliert werden. (3b₂) wird in ca. 25-proz. Ausbeute erhalten, wenn die Reaktion von (1) mit (2b) in mit trockenem HCl gesättigtem Dioxan durchgeführt wird.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von (3a₂), (3b₂) und (3b₁) kann als weiterer Beweis für die angegebenen Strukturen betrachtet werden (vgl. Tabelle). Bei (3a₂) erscheint das Signal e' für das endo-ständige Proton aufgrund von Ringstrom-Effekten bei relativ hoher Feldstärke (vgl. ¹H-NMR-Spektrum von 2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien^[4]).

Tabelle. Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von (3a₂), (3b₂) und (3b₁) (τ -Werte in ppm gegen TMS).

Signal	(3a ₂)	(3b ₂)	(3b ₁)	Anzahl der H	Zuordnung
a	2.6–2.85	2.6–2.9	2.65–3.15	5	C ₆ H ₅
b	3.59	6.45	4.29	1	OH
c	5.82	5.79	5.68	2	O–CH ₂ –CH ₃
d	—	6.75	7.26	3	N–CH ₃
e	7.09	6.84	6.85	1	CH–CH–C ₆ H ₅
f	7.74	7.53	8.00	3	C–CH ₃
e'	8.01	8.04	6.85	1	CH–CH–C ₆ H ₅
g	8.72	8.69	8.62	3	O–CH ₂ –CH ₃

Die Signale e und e' von (3a₂) und (3b₂) erscheinen etwa bei gleicher Feldstärke. Dagegen sind bei (3b₁) die Signale, die auf die C_{Ring}–CH₃- sowie N–CH₃-Gruppen

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. F. Bätz
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: W. Ried u. H. Kohl, Chem. Ber., im Druck.