

Klaus Burger und Josef Fehn

Nitril-ylide durch thermische und photochemische Cycloeliminierung von 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München
(Eingegangen am 5. Mai 1972)

4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ole **1** zerfallen beim Erhitzen sowie bei der Photolyse unter Cycloeliminierung von Phosphorsäureester zu Nitril-yliden, die mit Dipolarophilen abgefangen werden können. Bei der Verwendung von unsymmetrisch substituierten Alkinen und Alkenen konnten in allen bisher untersuchten Fällen beide möglichen Orientierungen des Dipolarophils bezüglich des 1.3-Dipols nachgewiesen werden.

Nitrile Ylides by Thermal and Photochemical Cycloelimination of 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)oles¹⁾

4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)oles **1** undergo thermal as well as photochemical cycloelimination of phosphoric acid ester to yield nitrile ylides which can be trapped by dipolarophiles. Using unsymmetrically substituted alkynes and alkenes both orientation directions of the dipolarophile with respect to the 1.3-dipole were observed.

Für den thermisch sowie den photochemisch ausgelösten Zerfall von 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen **1**²⁾ sind zwei Zerfallsmechanismen denkbar³⁾:

a) [3+2]-Cycloeliminierung von Phosphorsäureester unter Bildung von Nitril-yliden⁴⁾,

¹⁾ Reaktionen mit 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen, 5. Mitteil.; 4. Mitteil.: K. Burger und J. Fehn, Tetrahedron Letters [London] 1972, 1263.

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

³⁾ Vgl. Thermischer und photochemischer Zerfall von 1.3.2-Dioxaphosph(V)olen: ^{3a)} W. G. Benrude, Chem. Commun. 1967, 174; ^{3b)} T. Mukaiyama, H. Nambu und T. Kumamoto, J. org. Chemistry 29, 2243 (1964); ^{3c)} T. Mukaiyama und T. Kumamoto, Bull. chem. Soc. Japan 39, 879 (1966).

⁴⁾ Nitril-ylide vgl. ^{4a)} R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 50 (1962); ^{4b)} R. Huisgen und R. Raab, Tetrahedron Letters [London] 1966, 649; ^{4c)} R. Huisgen, Helv. chim. Acta 50, 2421 (1967); ^{4d)} A. Padwa und J. Smolanoff, J. Amer. chem. Soc. 93, 548 (1971); ^{4e)} G. Höfle und W. Steglich, Chem. Ber. 104, 1408 (1971); ^{4f)} W. Steglich, P. Gruber, H. U. Heininger und F. Kneidl, Chem. Ber. 104, 3816 (1971); ^{4g)} K. Burger und J. Fehn, Angew. Chem. 83, 761 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 728 (1971); ^{4h)} Angew. Chem. 83, 762 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 729 (1971); ⁴ⁱ⁾ K. Burger und J. Fehn, Angew. Chem. 84, 35 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 47 (1972); ^{4j)} R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972); ^{4k)} K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl, ebenda 105, 1279 (1972); ^{4l)} K. Bunge, R. Huisgen und R. Raab, ebenda 105, 1296 (1972); ^{4m)} K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. J. Sturm, ebenda 105, 1307 (1972); ⁴ⁿ⁾ R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, ebenda 105, 1324 (1972); ^{4o)} H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H. J. Hansen und H. Schmid, Helv. chim. Acta 55, 745 (1972); ^{4p)} N. Gakis, M. Märky, H. J. Hansen und H. Schmid, ebenda 55, 748 (1972); ^{4q)} B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H. J. Hansen, W. von Philipsborn und H. Schmid, ebenda 55, 916 (1972); ^{4r)} B. Jackson, M. Märky, H. J. Hansen und H. Schmid, ebenda 55, 919 (1972).

b) [4+1]-Cycloeliminierung von Phosphit entgegengesetzt der Bildungsweise²⁾.

Beide Reaktionswege sind, in Abhängigkeit von den Substituenten R¹ und R², realisierbar. Während für R¹ = *tert.*-Butyl, Phenyl, *p*-Tolyl, *p*-Methoxy-phenyl und R² = Methyl bzw. Äthyl praktisch ausschließlich der [3+2]-Zerfall abläuft, tritt für R¹ = Isopropyl und R² = Phenyl der [4+1]-Zerfall in den Vordergrund⁵⁾.

I. Reaktion mit symmetrisch substituierten Alkinen und Alkenen

4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ole **1** (R¹ und R² vgl. oben) zerfallen bei 100 bis 140° in Lösungsmitteln wie Toluol und Xylol oder bei Bestrahlung mit einer Quarzlampe (Hanovia) in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur unter Cycloeliminierung von Phosphorsäureester in Nitril-ylide, die mit aktivierten Alkinen und Alkenen als 1:1-Addukte abgefangen werden können. Sie wurden anhand der IR-, NMR- sowie der Massen-Spektren als 2*H*-Pyrrole **2** bzw. Δ^1 -Pyrroline **3** identifiziert (Tab. 1, 2).

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen **2** und **3**

Nr.	R ¹ - R ³	Ausb. (%)		Schmp. Sdp./Torr	IR* (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
		1) thermisch	2) photochemisch (Ausb./Stdn.) 1) 2)				C	H	N
2a	R ¹ = C(CH ₃) ₃ (R ² = C ₂ H ₅) R ³ = CO ₂ CH ₃	68	—	61°	1730 1618 ^{a)}	C ₁₄ H ₁₅ F ₆ NO ₄ (375.3)	Ber. 44.80 Gef. 44.95	4.03 4.24	3.74 3.61
2b	R ¹ = C ₆ H ₅ (R ² = CH ₃) R ³ = CO ₂ CH ₃	70	24/18	97°	1730 1715 1615 ^{a)}	C ₁₆ H ₁₁ F ₆ NO ₄ (395.3)	Ber. 48.61 Gef. 48.74	2.81 2.78	3.54 3.53
2c	R ¹ = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (R ² = CH ₃) R ³ = CO ₂ CH ₃	62	65/48	58°	1740 1725 1625 ^{a)}	C ₁₇ H ₁₃ F ₆ NO ₄ (409.3)	Ber. 49.93 Gef. 50.0	3.20 3.63	3.42 3.36
2d	R ¹ = C(CH ₃) ₃ (R ² = CH ₃) R ³ = C ₆ H ₅	15	—	143°	1615 ^{a)}	C ₂₂ H ₁₀ F ₆ N (411.4)	Ber. 64.35 Gef. 63.58	4.66 4.61	3.41 3.28
3a	R ¹ = CH(CH ₃) ₂ (R ² = CH ₃) R ³ = CO ₂ CH ₃	10	—	64°/0.2	1720 1625 ^{b)}	C ₁₃ H ₁₅ F ₆ NO ₄ (363.3)	Ber. 43.68 Gef. 43.0	4.62 4.16	4.30 3.86
3b	R ¹ = C(CH ₃) ₃ (R ² = CH ₃) R ³ = CO ₂ CH ₃	77	—	69°/0.2	1735 1620 ^{b)}	C ₁₄ H ₁₇ F ₆ NO ₄ (377.3)	Ber. 44.56 Gef. 44.49	4.55 4.50	3.71 3.65
3c	R ¹ = C(CH ₃) ₃ (R ² = CH ₃) R ³ , R ³ = (CO ₂) ₂ O	75	—	81 - 82°	1860 1785 1630 ^{a)}	C ₁₂ H ₁₁ F ₆ NO ₃ (331.2)	Ber. 43.50 Gef. 43.45	3.35 3.45	4.23 4.14
3d	R ¹ = C ₆ H ₅ (R ² = CH ₃) R ³ = CO ₂ CH ₃	78	58/44	75°	1730 1615 ^{a)}	C ₁₆ H ₁₃ F ₆ NO ₄ (397.3)	Ber. 48.37 Gef. 48.67	3.30 3.28	3.53 3.58
3e	R ¹ = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (R ² = CH ₃) R ³ = CO ₂ CH ₃	62	45/36	92°	1735 1615 ^{a)}	C ₁₇ H ₁₅ F ₆ NO ₄ (411.3)	Ber. 49.63 Gef. 49.56	3.68 3.96	3.41 3.37

Systematische Namen

- 2a 2.2-Bis-trifluormethyl-5-*tert.*-butyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-2*H*-pyrrol
 2b 2.2-Bis-trifluormethyl-5-phenyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-2*H*-pyrrol
 2c 2.2-Bis-trifluormethyl-5-*p*-tolyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-2*H*-pyrrol
 2d 2.2-Bis-trifluormethyl-5-*tert.*-butyl-3.4-diphenyl-2*H*-pyrrol
 3a 5.5-Bis-trifluormethyl-2-isopropyl-3.4-bis-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 3b 5.5-Bis-trifluormethyl-2-*tert.*-butyl-3.4-bis-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 3c 5.5-Bis-trifluormethyl-2-*tert.*-butyl- Δ^1 -pyrrolindicarbonsäure-(3.4)-anhydrid
 3d 5.5-Bis-trifluormethyl-2-phenyl-3.4-bis-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 3e 5.5-Bis-trifluormethyl-2-*p*-tolyl-3.4-bis-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin

* IR-Spektren in KBr^{a)} bzw. als Filme^{b)} mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord aufgenommen.

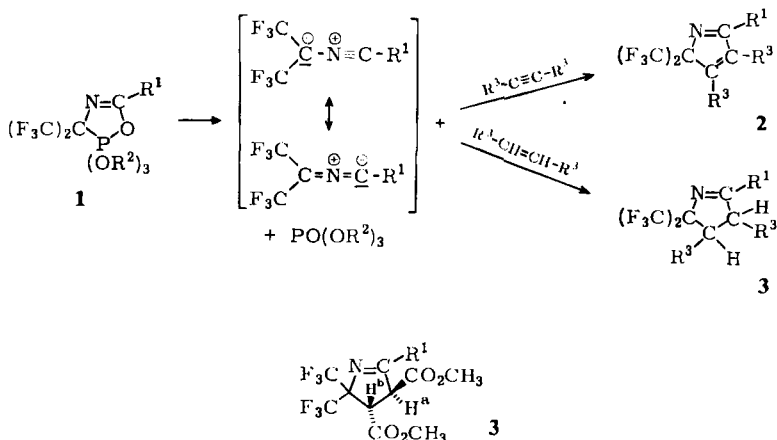
⁵⁾ Substituenteneinflüsse auf den Zerfallsmechanismus: *K. Burger* und *S. Nigrin*, in Vorbereitung.

Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen 2 und 3, δ (ppm) bzw. J (Hz)

Nr.	R ¹	R ³	H ^a	H ^b
2a	C(CH ₃) ₃ 1.34 (s) 9H	CO ₂ CH ₃ 3.88 (s) 3H 3.93 (s) 3H	—	—
2b	C ₆ H ₅ 7.2–7.5 (m) 3H 7.6–7.85 (m) 2H	CO ₂ CH ₃ 3.85 (s) 6H	—	—
2c	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ 2.38 (s) 3H 7.18 (d, 8.2) 2H 7.70 (d, 8.2) 2H	CO ₂ CH ₃ 3.87 (s) 6H	—	—
3a	CH(CH ₃) ₂ 1.13 (d, 6.6) 6H 2.8 (m) 1H	CO ₂ CH ₃ 3.77 (s) 3H 3.82 (s) 3H	4.56 (d, 9.5)	4.12 (d, 9.5)
3b	C(CH ₃) ₃ 1.25 (s) 9H	CO ₂ CH ₃ 3.77 (s) 3H 3.80 (s) 3H	4.59 (d, 9.5)	4.02 (d, 9.5)
3c	C(CH ₃) ₃ 1.39 (s) 9H	—	4.85 (d, 9.8)	4.12 (d, 9.8)
3d	C ₆ H ₅ 7.3–7.55 (m) 3H 7.78–8.03 (m) 2H	CO ₂ CH ₃ 3.64 (s) 3H 3.79 (s) 3H	5.03 (d, 8.8)	4.02 (d, 8.8)
3e	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ 2.38 (s) 3H 7.18 (d, 8.2) 2H 7.78 (d, 8.2) 2H	CO ₂ CH ₃ 3.65 (s) 3H 3.79 (s) 3H	4.98 (d, 8.8)	4.00 (d, 8.8)

Aufnahmen mit dem Varian-Gerät A 60 in CCl₄, 3c in CDCl₃.

Die chemische Verschiebung des Dubletts für das Wasserstoffatom H^a an C-3 in den Δ^1 -Pyrrolinen 3 ist erwartungsgemäß durch den Rest R¹ beeinflussbar (Tab. 2). Für R¹ = Phenyl bzw. *p*-Tolyl erscheint das Dublett bei δ = 5.03–4.98 ppm, für R¹ = Isopropyl bzw. tert.-Butyl bei δ = 4.56–4.59 ppm, während die chemische Verschiebung für H^b an C-4 unabhängig von R¹ ist (δ = 4.0–4.12 ppm).

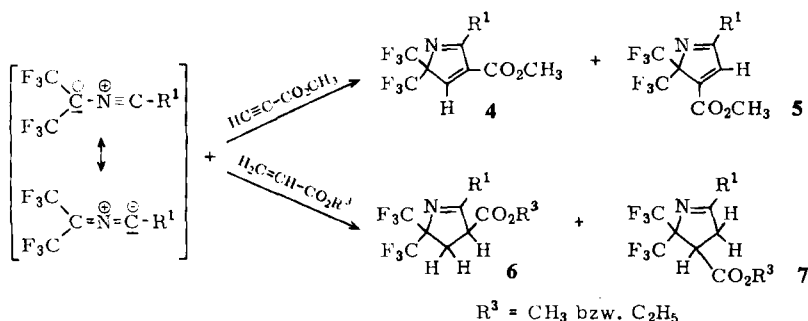


Eine unter den Reaktionsbedingungen leicht eintretende Epimerisierung ist die Ursache dafür, daß die Umsetzungen von Maleinsäure- wie auch Fumarsäure-dimethylester mit **1** zu identischen Produkten führen. Die Methanolyse von **3c**, das aus **1** ($R^1 = \text{tert.-Butyl}$, $R^2 = \text{Methyl}$) und Maleinsäureanhydrid erhalten wird, liefert ein in allen Daten mit **3b** übereinstimmendes Produkt. **3b** wird durch Umsetzung von **1** ($R^1 = \text{tert.-Butyl}$, $R^2 = \text{Methyl}$ bzw. Äthyl) sowohl mit Maleinsäure- als auch mit Fumarsäure-dimethylester in etwa gleicher Ausbeute erhalten. Es sollte sich dabei um die thermodynamisch stabilere Form mit *trans*-ständiger Anordnung der beiden Methoxycarbonyl-Gruppen bezüglich der Ebene des Fünfringes handeln.

Die durch einen [4+1]-Zerfall entstehenden *N*-Hexafluorisopropyliden-carbonsäureamide⁶⁾ wären ebenfalls zu Cycloadditionen befähigt⁷⁾. Es sollten dabei Verbindungen mit einem um 16 höheren Molekulargewicht als den Verbindungen **2** und **3** zukommt, beobachtet werden. Das Fehlen dieser Peaks in den Massenspektren für **2** und **3** zeigt, daß die 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ole **1** bei 120–140° ganz überwiegend unter [3+2]-Cycloelimierung zerfallen. Die Ausbeuten an Phosphorsäure-trimethylester liegen bei 60–95%.

II. Reaktion mit unsymmetrisch substituierten Alkinen und Alkenen

Wir fanden in allen bisher untersuchten Fällen der Reaktion der durch Thermolyse sowie durch Photolyse aus 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen **1** erzeugten Nitril-ylide mit unsymmetrisch substituierten Alkinen und Alkenen in Benzol, Toluol oder Xylol zwei Isomere (Tab. 3).



Hierbei unterscheiden sich die Produktverhältnisse der thermischen und der photochemischen Reaktion nur im Falle der Adduktbildung mit Acrylsäure-methylester stärker. Doch scheint wegen der geringen Entfernung der Signale im NMR-Spektrum eine größere Fehlergrenze angebracht. Wir halten in beiden Fällen Nitril-ylide als Zwischenstufen der Reaktion für wahrscheinlich.

6) 6a) M. Dürr, Dissertation, Techn. Univ. München 1970; 6b) Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan und I. L. Knunyants, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **11**, 2046 (1965), C. A. **64**, 6554 (1966); 6c) Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan, R. B. Minasyan und I. L. Knunyants, Zh. Obshch. Khim. **37**, 2476 (1967), C. A. **69**, 2919 (1968); 6d) W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. org. Chemistry **30**, 1398 (1965).

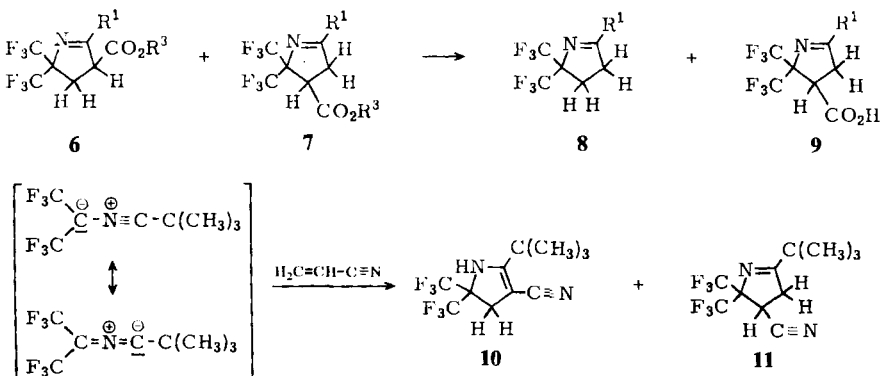
7) 7a) N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, L. A. Simonyan und I. L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR **166**, 864 (1966), C. A. **64**, 15861a (1966); 7b) Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan und R. B. Minasyan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **11**, 1910 (1965), C. A. **64**, 2155c (1966).

Tab. 3. NMR-Spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse der Verbindungen 4:5, 6:7 bzw. 10:11

R ¹ in 1 (R ² stets CH ₃)		Alkin	4:5
a	R ¹ = tert.-Butyl	Propiolsäure-methylester	78 : 22
b	R ¹ = Phenyl	Propiolsäure-methylester	70 : 30
			6:7 thermisch (photochemisch)
		Alken	
a	R ¹ = tert.-Butyl	Acrylsäure-methylester	65 : 35
b	R ¹ = tert.-Butyl	Acrylsäure-äthylester	65 : 35
c	R ¹ = Phenyl	Acrylsäure-methylester	68 : 32 (45 : 55)
d	R ¹ = Phenyl	Acrylsäure-äthylester	63 : 37 (57 : 43)
e	R ¹ = <i>p</i> -Tolyl	Acrylsäure-methylester	62 : 38 (40 : 60)
f	R ¹ = <i>p</i> -Tolyl	Acrylsäure-äthylester	60 : 40 (58 : 42)
			10:11
R ¹ = tert.-Butyl		Acrylnitril	80 : 20

Chemischer Beweis für das Vorhandensein von zwei Isomeren

Von den durch alkalische Hydrolyse der Gemische 6a/7a, 6b/7b, 6c/7c und 6d/7d, die korrekte Elementaranalysen geben, (5*n* NaOH/Dioxan 1:10, 8 Stdn. bei Raumtemperatur) und Einstellen des pH-Wertes auf 1–2 gebildeten Säuren decarboxylieren die von Struktur 6 sich ableitenden β-Imino-säuren bereits bei Raumtemperatur^{8,9)}. Eine Trennung der entstandenen Verbindungen 8 und 9 gelingt nun mit NaHCO₃. Damit ist gesichert, daß im Reaktionsgemisch zwei Verbindungen vorhanden sind, die sich lediglich durch die Lage der Carboxylfunktion unterscheiden.



⁸⁾ W. Pritzkow und W. Rösler, Liebigs Ann. Chem. **703**, 66 (1967).

⁹⁾ K. Burger und E. Burgis, Liebigs Ann. Chem. **741**, 39 (1970).

Von den beiden durch Umsetzung von **1** ($R^1 = \text{tert.}-\text{Butyl}$, $R^2 = \text{Methyl}$) mit Acrylnitril erhaltenen isomeren Δ^1 -Pyrroline lagert sich das mit der Cyan-Gruppe in 3-Stellung zum konjugierten System des Δ^2 -Pyrrolins **10** um. Die großen Löslichkeitsunterschiede erlauben eine Trennung durch Kristallisation.

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen **5** und **7–11**

Nr.	R ¹ und Substituent an C-3 bzw. C-4	Ausb. (%)	Sdp./Torr Schmp.	IR (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
5a	C(CH ₃) ₃ CO ₂ CH ₃	80 (bezogen auf 3b)	98°/12 57°	1735 1620 ^{a)}	C ₁₂ H ₁₃ F ₆ NO ₂ (317.2)	Ber. 45.44 4.13 4.42 Gef. 45.73 4.37 4.78
5b	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	15 (bezogen auf 3d)	105°	1727 1615 ^{a)}	C ₁₄ H ₉ F ₆ NO ₂ (337.2)	Ber. 49.46 3.00 4.10 Gef. 49.89 2.70 4.16
7a	C(CH ₃) ₃ CO ₂ CH ₃	95 (bezogen auf 3b)	96°/12 51°	1730 1620 ^{b)}	C ₁₂ H ₁₅ F ₆ NO ₂ (319.3)	Ber. 45.15 4.74 4.38 Gef. 44.68 4.32 4.35
7b	C(CH ₃) ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	98 (bezogen auf 3b)	107—108°/12	1740 1635 ^{b)}	C ₁₃ H ₁₇ F ₆ NO ₂ (333.3)	Ber. 46.84 5.14 4.20 Gef. 47.01 5.02 4.23
7c	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	90 (bezogen auf 3d)	99°/0.3	1735 1620 ^{b)}	C ₁₄ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (339.2)	Ber. 49.56 3.27 4.13 Gef. 49.61 2.91 3.92
7d	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	78 (bezogen auf 3d)	56°	1725 1615 ^{a)}	C ₁₅ H ₁₃ F ₆ NO ₂ (353.3)	Ber. 51.00 3.71 3.97 Gef. 51.36 3.31 3.86
10	C(CH ₃) ₃ CN	57	179°	3175 2185 1600 ^{a)}	C ₁₁ H ₁₂ F ₆ N ₂ (286.2)	Ber. 46.15 4.23 9.78 Gef. 46.24 4.16 9.63
11	C(CH ₃) ₃ CN	15	47—48°	2230 1630 ^{a)}	C ₁₁ H ₁₂ F ₆ N ₂ (286.2)	Ber. 46.15 4.23 9.78 Gef. 45.78 4.40 9.38
8a	C(CH ₃) ₃ H	90	54°/12	1630 ^{b)}	C ₁₀ H ₁₃ F ₆ N (261.2)	Ber. 45.98 5.02 5.36 Gef. 45.96 5.19 5.57
8b	C ₆ H ₅ H	85	66°	1610 ^{a)}	C ₁₂ H ₉ F ₆ N (281.2)	Ber. 51.25 3.23 4.98 Gef. 51.18 3.57 4.84
9a	C(CH ₃) ₃ CO ₂ H	95	162—163°	3100—2750 1710 1620 ^{a)}	C ₁₁ H ₁₃ F ₆ NO ₂ (305.2)	Ber. 43.29 4.29 4.59 Gef. 43.33 4.42 4.61
9b	C ₆ H ₅ CO ₂ H	90	134°	3125—2700 1715 1615 ^{a)}	C ₁₃ H ₉ F ₆ NO ₂ (325.2)	Ber. 48.01 2.79 4.37 Gef. 48.14 2.34 4.19

Systematische Namen

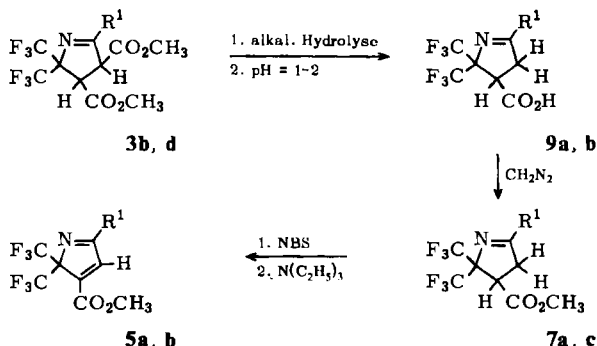
- 5a 2,2-Bis-trifluormethyl-5-tert.-butyl-3-methoxycarbonyl-2H-pyrrol
 5b 2,2-Bis-trifluormethyl-5-phenyl-3-methoxycarbonyl-2H-pyrrol
 7a 5,5-Bis-trifluormethyl-2-tert.-butyl-4-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 7b 5,5-Bis-trifluormethyl-2-tert.-butyl-4-äthoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 7c 5,5-Bis-trifluormethyl-2-phenyl-4-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 7d 5,5-Bis-trifluormethyl-2-phenyl-4-äthoxycarbonyl- Δ^1 -pyrrolin
 10 5,5-Bis-trifluormethyl-2-tert.-butyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolin
 11 5,5-Bis-trifluormethyl-2-tert.-butyl-4-cyan- Δ^1 -pyrrolin
 8a 5,5-Bis-trifluormethyl-2-tert.-butyl- Δ^1 -pyrrolin
 8b 5,5-Bis-trifluormethyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin
 9a 5,5-Bis-trifluormethyl-2-tert.-butyl-4-carboxy- Δ^1 -pyrrolin
 9b 5,5-Bis-trifluormethyl-2-phenyl-4-carboxy- Δ^1 -pyrrolin

IR-Spektren in KBr^{a)} bzw. als Film^{b)}.

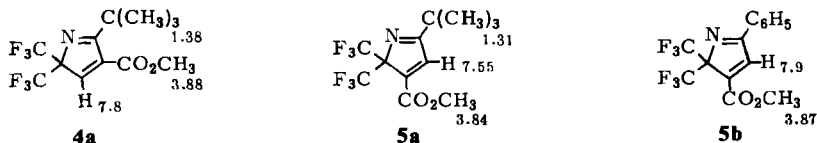
5 und **7**, die bei der thermischen Reaktion von **1** mit Propiolsäure-methylester bzw. Acrylsäure-methylester und Acrylsäure-äthylester nur in untergeordneter Menge entstehen, sind auf folgendem Wege isomerenfrei zugänglich:

Die Esterfunktionen der Δ^1 -Pyrrolin-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester **3b** bzw. **d** werden innerhalb 6—8 Stunden mit einem Gemisch 5*n* NaOH/Dioxan (1:10) bei Raumtemperatur quantitativ verseift. Beim Einstellen des pH-Wertes auf 1—2 erfolgt spontane Decarboxylierung der Iminogruppe β -ständigen Carboxyl-Gruppe zu **9a** bzw. **b**. Die Veresterung mit Diazomethan bzw. mit Diazoäthan führt zu den entsprechenden Estern **7a—d**, die durch Dehydrierung mit Tetrachlor-*p*-benzochinon, in besserer Ausbeute durch Allylbromierung

mit *N*-Brom-succinimid und anschließender Eliminierung mit tertiärer Base, in die 2*H*-Pyrrol-carbonsäure-(3)-methylester **5a** und **b** übergeführt werden können. Ein Vergleich der NMR-Spektren von **5a** und **b** sowie **7a**–**d** mit denen der Isomerengemische erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale sowie die quantitative Auswertung.

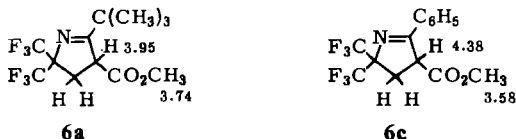


Das Isomerengemisch **4a/5a** enthält neben den für **5a** gefundenen Werten $\delta = 1.31$ (s), 3.84 (s) und 7.55 ppm (s) (Tab. 5) im Verhältnis 9 : 3 : 1 Signale bei 1.38 (s), 3.88 (s) und 7.8 ppm (s) ebenfalls im Verhältnis 9 : 3 : 1. Die Elementaranalyse des Gemisches entspricht der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_2$ wie **5a**. Durch Vergleich



der Integrale wird ein Isomerenverhältnis von 78 : 22 gefunden (Tab. 3). Der große Einfluß des Restes R^1 auf die chemische Verschiebung der Vinylprotonen-Signale bei $\delta = 7.55$ ($\text{R}^1 = \text{tert.}-\text{Butyl}$) und $\delta = 7.9$ ppm ($\text{R}^1 = \text{Phenyl}$) ist nur verständlich, wenn sie in direkter Nachbarschaft zu R^1 stehen.

Während die chemische Verschiebung für die tert.-Butyl-Gruppe und die Methylgruppe der Esterfunktion der isomeren Verbindungen **6a** und **7a** sich kaum unterscheidet [$\delta = 1.23$ (s) bzw. 3.74 (s) für **6a** und 1.24 (s) bzw. 3.72 (s) für **7a**], sind die



Unterschiede für die Protonen der CH_2 - bzw. CH -Gruppe deutlich. Sie erscheinen für **6a** bei $\delta = 2.55$ ppm (d, $J = 8.5$ Hz) breit (2H) und 3.95 (t, 8.5) (1H), für **7a** bei 2.85–3.65 (m) (3H).

6a und **c** zeigen den erwarteten Unterschied in der chemischen Verschiebung des Protons an C-Atom 3: $\delta = 3.95$ ($\text{R}^1 = \text{tert.}-\text{Butyl}$) bzw. 4.38 ppm ($\text{R}^1 = \text{Phenyl}$).

Für $\text{R}^1 = \text{Phenyl}$ treten größere Unterschiede in der chemischen Verschiebung für die Methyl-Gruppe der Esterfunktion der beiden Isomeren **6c/7c** auf: $\delta = 3.58$ für **6c** bzw. 3.72 ppm für **7c**.

Von allen synthetisierten Derivaten sowie von einer Reihe der Isomerengemische wurden Massenspektren aufgenommen¹⁰. Das Fehlen der Massenpeaks $M+16$ bzw. das in wenigen Fällen nur spurenweise Auftreten beweist unabhängig von den chemischen Reaktionen und den Ergebnissen der NMR-Spektrometrie, daß es sich bei den Reaktionsprodukten mit bindungs-unsymmetrischen Alkinen und Alkenen um zwei

Tab. 5. NMR-Spektren der Verbindungen **5** und **7–11**, δ (ppm) bzw. J (Hz)

Nr.	R ¹	Substituent an C-3 bzw. C-4	H an C-3	H an C-4
5a	C(CH ₃) ₃ 1.31 (s) 9H	CO ₂ CH ₃ 3.84 (s) 3H	—	7.55 (s) 1H
5b	C ₆ H ₅ 7.4–7.6 (m) 3H 7.92–8.13 (m) 2H	CO ₂ CH ₃ 3.87 (s) 3H	—	7.9 (s) 1H
7a	C(CH ₃) ₃ 1.24 (s) 9H	CO ₂ CH ₃ 3.72 (s) 3H	2.85–3.65 (m) 2H	2.85–3.63 (m) 1H
7b	C(CH ₃) ₃ 1.23 (s) 9H	CO ₂ C ₂ H ₅ 1.27 (t, 7.2) 3H 4.18 (q, 7.2) 2H	2.80–3.55 (m) 2H	2.80–3.55 (m) 1H
7c	C ₆ H ₅ 7.28–7.52 (m) 3H 7.75–7.97 (m) 2H	CO ₂ CH ₃ 3.72 (s) 3H	3.15–4.0 (m) 2H	3.15–4.0 (m) 1H
7d	C ₆ H ₅ 7.25–7.55 (m) 3H 7.75–8.0 (m) 2H	CO ₂ C ₂ H ₅ 1.27 (t, 7.2) 3H 4.18 (q, 7.2) 2H	3.15–3.95 (m) 2H	3.15–3.95 (m) 1H
11	C(CH ₃) ₃ 1.22 (s) 9H	—	2.9–3.7 (m) 2H	2.9–3.7 (m) 1H
8a	C(CH ₃) ₃ 1.22 (s) 9H	—	2.82 (t, 8.0) 2H	2.23 (t, 8.0) 2H
8b	C ₆ H ₅ 7.25–7.5 (m) 3H 7.75–8.0 (m) 2H	—	3.15 (t, 8.0) 2H	2.36 (t, 8.0) 2H
9a	C(CH ₃) ₃ 1.24 (s) 9H	CO ₂ H 9.2 (s) 1H	2.85–3.65 (m) 2H	2.85–3.65 (m) 1H
9b	C ₆ H ₅ 7.37–7.61 (m) 3H 7.82–8.05 (m) 2H	CO ₂ H 11.25 (s) 1H	3.3–4.0 (m) 2H	3.3–4.0 (m) 1H
10	C(CH ₃) ₃ 1.36 (s) 9H	—	H an C-4 3.23 (s) 2H	NH 6.85 (s) 1H breit

Lösungsmittel CCl₄, für **9a, b** CDCl₃ und für **10** Aceton-d₆.

Isomere aufgrund unterschiedlicher Additionsrichtung des Dipolarophils handelt und nicht um Produkte zweier verschiedener Zerfallsmechanismen der 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ole.

Über Reaktionen mit Heterodoppel- und Dreifachbindungs-Systemen¹¹ berichten wir an anderer Stelle.

¹⁰ J. Fehn, Dissertation, Techn. Univ. München 1972.

¹¹ E. Lewi, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1972; K. Einhellig, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1972.

Herrn Prof. Dr. G. Kresze danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Herrn A. Richter für die gewissenhafte Ausführung der Elementaranalysen. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für Sachmittel zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

5.5.5-Trimethoxy-4.4-bis-trifluormethyl-2-R¹-4.5-dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ole 1: Zur Lösung eines *N*-Hexafluorisopropyliden-amids^{6,10} in absol. Hexan wird bei $-20-0^{\circ}$ unter intensivem Rühren die äquimolare Menge von Trimethylphosphit getropft. Nach kurzer Zeit beginnt Kristallisation, nach mehrstündigem Aufbewahren im Kühlschrank wird abgenutscht. Die Umkristallisation erfolgt aus Hexan.

5.5.5-Trimethoxy-4.4-bis-trifluormethyl-2-*p*-tolyl-4.5-dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ol: 14.15 g (50 mMol) *N*-Hexafluorisopropyliden-*p*-tolylsäureamid und 6.2 g (50 mMol) Trimethylphosphit geben 17.9 g (88%) Oxazaphosphol vom Schmp. 113° ; IR (KBr): 1620/cm.

$C_{14}H_{16}F_6NO_4P$ (407.3) Ber. C 41.29 H 3.96 N 3.44 Gef. C 41.24 H 3.73 N 3.39

5.5.5-Trimethoxy-4.4-bis-trifluormethyl-2-[*p*-methoxy-phenyl]-4.5-dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ol: 14.95 g (50 mMol) *N*-Hexafluorisopropyliden-anissäureamid und 6.2 g (50 mMol) Trimethylphosphit geben 19.45 g (92%) des Oxazaphosphols vom Schmp. 80° (*n*-Hexan); IR (KBr): 1625/cm.

$C_{14}H_{16}F_6NO_5P$ (423.3) Ber. C 39.72 H 3.81 N 3.31 Gef. C 40.12 H 3.73 N 3.33

2.2-Bis-trifluormethyl-2H-pyrrole 2: 11 mMol 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)ol **1** werden mit 10 mMol Alkin in 30–50 ccm absol. Xylol 8–12 Stdn. auf $130-140^{\circ}$ (Bad) erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des entstandenen Phosphorsäureesters i. Vak. wird fraktioniert bzw. durch Kristallisation aus Methanol bzw. Methanol/Wasser gereinigt. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Ausbeuten, Elementaranalysen und IR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

5.5-Bis-trifluormethyl- Δ^1 -pyrroline 3: Versuchsvorschrift wie bei **2**, Daten in Tab. 1.

Hydrolyse der Isomergemische 6/7: 20 mMol 6/7 werden mit 6 ccm 5*n* NaOH in 50 ccm Dioxan 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wird zur Trockne eingedampft und mit verd. Salzsäure auf pH 1–2 gebracht, dabei erfolgt spontane Decarboxylierung, die innerhalb einer halben Stde. beendet ist. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 8–9 wird das 2-R¹-5.5-Bis-trifluormethyl- Δ^1 -pyrrolin **8** mit Äther extrahiert und anschließend durch Destillation gereinigt.

Die wäßr. Phase wird bei pH 1–2 nochmals extrahiert und liefert **9**, die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff. Die Konstanten der Verbindungen **8** und **9** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

5.5-Bis-trifluormethyl-2-R¹-4-carboxy- Δ^1 -pyrroline 9a, b: 50 mMol Δ^1 -Pyrrolin-dicarbon-säure-(3.4)-diester **3b, d** werden mit 15 ccm 5*n* NaOH in 150 ccm Dioxan 6–8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, danach wird eingedampft, bei pH 1–2 decarboxyliert und mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen der Ätherauszüge bleibt die Verbindung **9** quantitativ zurück.

5.5-Bis-trifluormethyl-2-R¹-4-methoxy(bzw. äthoxy)carbonyl- Δ^1 -pyrroline 7a–d: **9a** bzw. **b** wird bis zur bleibenden Gelbfärbung mit äther. Diazomethan- bzw. Diazoäthanlösung versetzt, anschließend wird eingedampft und durch fraktionierte Destillation i. Vak. gereinigt.

2.2-Bis-trifluormethyl-5-R¹-3-methoxycarbonyl-2H-pyrrole 5a, b: Äquimolare Mengen an **7a** bzw. **c** und *N*-Brom-succinimid werden in absol. Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart einer Spur Azo-bis-isobutyronitril unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Induktionsperiode

verläuft die Reaktion unter kräftigem Aufsieden. Es wird filtriert, das beim Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und 5 Stdn. mit einem Überschuß an Triäthylamin unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abfiltrieren des Triäthylaminhydrobromids zurückbleibende Filtrat wird eingedampft und anschließend i. Vak. fraktioniert. Die Konstanten der Verbindungen **9**, **7** und **5** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Photochemische Cycloeliminierung von 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen 1: Äquimolare Mengen **1** und symmetrisch substituiertes Alkin bzw. Alken (20–40 mMol) werden in Benzol (200 ccm) mit einer Quarztauchlampe (Hanovia) 18–48 Stdn. bestrahlt. Aufarbeitung siehe thermische Darstellung von **2**. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Belichtungszeiten, Elementaranalysen und IR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei der Abfangreaktion mit unsymmetrisch substituierten Alkenen wurden bis zur doppelten Menge des Dipolarophils zugesetzt, ohne daß sich die Isomerenverteilung nennenswert unterschied (Tab. 3).

[156/72]