

REAKTIONEN VON 4.5-DIHYDRO-1.3.5-OXAZAPHOSPH(V)OLEN IV<sup>1)</sup>

PHOTOCHEMISCHE CYCLOELIMINIERUNG

K. Burger und J. Fehn

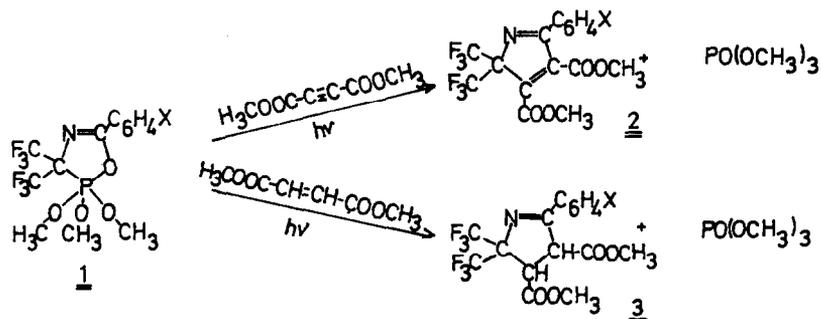
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

8 München 2, Arcisstr. 21

(Received in Germany 19 January 1972; received in UK for publication 21 February 1972)

Über die thermische [5+3+2] Cycloeliminierung von 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen 1<sup>2)</sup> und die Adduktbildung der entstehenden Nitril-ylide<sup>3)</sup> mit Alkinen und Alkenen<sup>4)</sup>, sowie über eine [3+1] Cycloaddition mit Isonitrilen<sup>1)</sup> haben wir vor kurzem berichtet.

Durch mehrstündige Bestrahlung einer benzolischen Lösung von 1 mit einer Quarzglaslampe wird ebenfalls eine Cycloeliminierung<sup>5)</sup> ausgelöst; analog zur thermischen [5+3+2] Cycloeliminierung lassen sich die photochemisch erzeugten Nitril-ylide<sup>6)</sup> mit Alkinen und Alkenen als 2H-Pyrrole 2 bzw. als Pyrrol-1-ine 3 abfangen.



Verwendet man unsymmetrisch substituierte Alkene als Dipolarophile, so werden wie bei den thermisch erzeugten Nitril-yliden beide möglichen Orientierungen des Dipolarophils bezüglich des 1,3-Dipols beobachtet<sup>4b)</sup>.

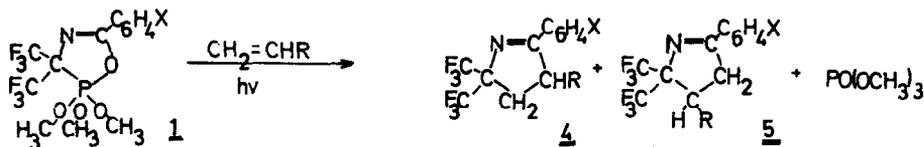


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen 2 und 3

Verb. X	Alken bzw. Alkin	Fp. (°C)	Ausb. (%)	Reaktionszeit (Stdn.)	IR cm <sup>-1</sup> in KBr <sup>a)</sup>	
<u>2a</u>	H	Acetylendicarbon-säuredimethylester	97-98	24	18	1745, 1730 1630
<u>2b</u>	p-CH <sub>3</sub>	Acetylendicarbon-säuredimethylester	58	65	48	1740, 1725 1625
<u>3a</u>	H	Maleinsäure-dimethylester	75	58	44	1735, 1615
<u>3b</u>	p-CH <sub>3</sub>	Maleinsäure dimethylester	92	45	36	1735, 1615

a) Aufnahmen mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord

Tabelle 2 gibt die NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisse 4/5 wieder und vergleicht die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der thermischen Cycloeliminiierung<sup>4b)</sup>.

Tabelle 2. Isomerenverhältnisse 4/5

X	Alken	Isomerenverhältnis <u>4/5</u> photochemisch bzw. (thermisch)	Reaktionszeit (Stdn.)	moleares Verhältnis <u>1/Alken</u>
H	Acrylsäuremethylester	45:55 (68:32)	48	1:1
p-CH <sub>3</sub>	Acrylsäuremethylester	40:60 (62:38)	36	1:3
H	Acrylsäureäthylester	57:43 (63:37)	60	1:3
p-CH <sub>3</sub>	Acrylsäureäthylester	58:42 (60:40)	36	1:1

Herrn Prof. Dr. G. Kresze danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium, sowie der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Unterstützung.

#### BIBLIOGRAPHIE

3. Mitteilung: K. Burger und J. Fehn, *Angew. Chem.* **84**, 35 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* (im Druck)
- K. Burger, J. Fehn und E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971)
- Nitril-ylide: a) R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 50 (1962); b) R. Huisgen und R. Raab, *Tetrahedron Letters* 1966, 649; c) R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2421 (1967); d) G. Höfle und W. Steglich, *Chem. Ber.* **104**, 1408 (1971); W. Steglich, P. Gruber, H.U. Heininger und F. Kneidl, *Chem. Ber.* **104**, 3816 (1971)
- a) K. Burger und J. Fehn, *Angew. Chem.* **83**, 761 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 728 (1971); b) K. Burger und J. Fehn, *Angew. Chem.* **83**, 762 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 729 (1971)
- Photochemische Cycloeliminiierungen von 1,3,2-Dioxaphosph(V)olen: W.G. Bentrude, *Chem. Commun.* 1967, 174
- A. Padwa und J. Smolanoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 548 (1971)