

Reaktionsverhalten von Nitril-yliden verschiedener Provenienz

Klaus Burger*, Josef Albanbauer und Friedrich Manz

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,

D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 24. Januar 1974

Die Thermolyse und Photolyse von 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen **2**, die Photolyse von 1-Azetinen **3** wie auch die 1,3-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Imidoylchloriden **4** verläuft über die Nitril-ylid-Zwischenstufe **1**. Dies wird aus dem jeweils gleichen Produktverhältnis der isomeren Cycloaddukte **5:6** bei der Abfangreaktion mit Acrylsäureestern abgeleitet.

Reactivity of Nitrile Ylides of Different Origin

Thermolysis and photolysis of 2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholes **2**, photolysis of 1-azetines **3** as well as 1,3-elimination of hydrogen chloride from imidoyl chlorides **4** proceeds *via* the nitrile ylide intermediate **1**. This is deduced from the same product ratio of the isomeric cycloadducts **5:6** on trapping with acrylic acid esters.

Nitril-ylide wurden erstmals von Huisgen et al.¹⁻³⁾ aus Imidoylchloriden durch 1,3-Eliminierung mit Triäthylamin *in situ* erzeugt und mit aktivierten Dipolarophilen unter Adduktbildung abgefangen. In den letzten Jahren wurden weitere Wege zu Nitril-yliden erschlossen: durch Umsetzung des Triphenylbor-Adduktes des Benzhydrylisonitrils mit Phenyllithium⁴⁾, durch thermische [3+2]-Cycloreversion von Δ³-Oxazolinonen⁵⁾, durch thermische und photochemische [3+2]-Cycloreversion von 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen^{6,7)}, durch photochemisch ausgelöste elektrocyclische Ringöffnung von Azirinen^{8,9)} sowie durch photochemische [3+1]-Cycloreversion von 1-Azetinen¹⁰⁾.

1) R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 50 (1962).

2) R. Huisgen und R. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 649.

3) 3a) R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, *Chem. Ber.* **105**, 1258 (1972). — 3b) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl, ebenda **105**, 1279 (1972). — 3c) K. Bunge, R. Huisgen und R. Raab, ebenda **105**, 1296 (1972). — 3d) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. J. Sturm, ebenda **105**, 1307 (1972). — 3e) R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, ebenda **105**, 1324 (1972).

4) G. Bittner, H. Witte und G. Hesse, *Liebigs Ann. Chem.* **713**, 1 (1968).

5) W. Steglich, P. Gruber, H. U. Heininger und F. Kneidl, *Chem. Ber.* **104**, 3816 (1971).

6) 6a) K. Burger und J. Fehn, *Chem. Ber.* **105**, 3814 (1972). — 6b) K. Burger und K. Einhellig, ebenda **106**, 3421 (1973). Bei der früheren Bezeichnung 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosphol entsprach die Ringbezeichnung nicht der IUPAC-Regel B-1.53.

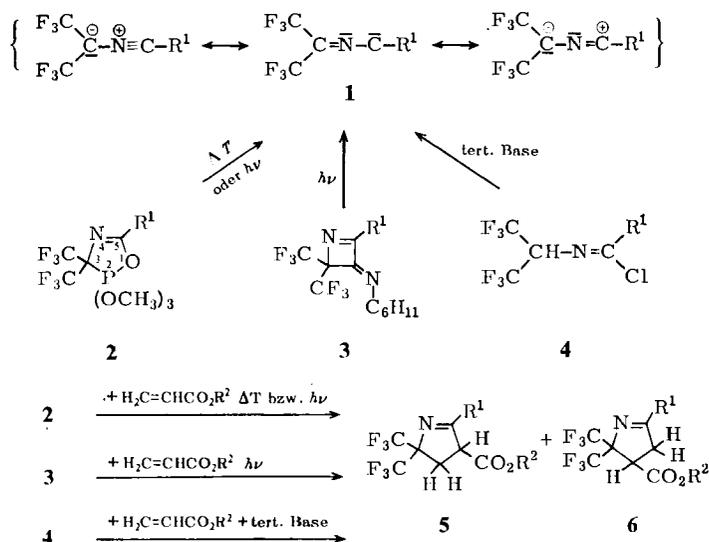
7) K. Burger und J. Fehn, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1263.

8) 8a) A. Padwa und J. Smolanoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 548 (1971). — 8b) A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff und S. I. Wetmore jr., ebenda **95**, 1945 (1973); **95**, 1954 (1973).

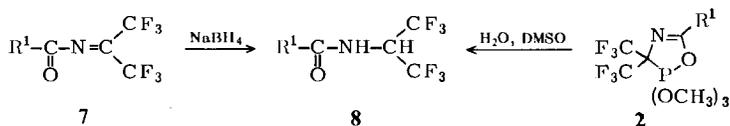
9) 9a) H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **55**, 745 (1972). — 9b) H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen und H. Schmid, ebenda **56**, 2611 (1973).

10) K. Burger, W. Thenn und E. Müller, *Angew. Chem.* **85**, 149 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 155 (1973).

Während für das durch 1,3-Eliminierung erzeugte Benzonitril-(4-nitrobenzylid) bei der Abfangreaktion mit unsymmetrisch substituierten Alkenen und Alkinen Regiospezifität gefunden wurde^{3a)}, werden im Falle der Nitril-ylide vom Typ 1, die durch Thermolyse oder Photolyse aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen 2¹¹⁾ bzw. durch Photolyse aus 1-Azetinen 3¹²⁾ zugänglich sind, bei der Abfangreaktion mit Acrylsäureestern jeweils beide möglichen Orientierungsisomeren 5 und 6 erhalten. Um den Reaktionsverlauf über die, in allen Fällen, postulierte Nitril-ylid-Zwischenstufe abzusichern, wurde 1 nach der *Huisgen*-Methode¹⁻³⁾ erzeugt. Die bei der Abfangreaktion mit Acrylsäureestern erhaltenen Isomerenverhältnisse 5:6 wurden ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.



Die zur Synthese der *N*-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]imidoylchloride 4 als Ausgangssubstanzen notwendigen *N*-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]carbonsäureamide 8 sind durch Hydrolyse von 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen 2 bzw. durch Natriumborhydrid-Reduktion der Carbonsäureamide 7¹³⁾ auf einfache Weise in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Bei der Hydrolyse von 2 wird sehr wahrscheinlich eine Zwischenstufe mit hexakoordiniertem Phosphor durchlaufen¹⁴⁾.



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

12) K. Burger, J. Fehn und E. Müller, Chem. Ber. **106**, 1 (1973).

13) W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, Chem. Ber. **107**, 1488 (1974).

14) A. J. Kirby und S. G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, S. 262 ff., Elsevier, Amsterdam-London-New York 1967.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten *) der Verbindungen **8**, δ (ppm) bzw. *J* (Hz)

8	R ¹ CONHCH(CF ₃) ₂ R ¹ =		CH	NH
a	(CH ₃) ₂ CH 1.14 (d, 6.8) 2.70 (h, 6.8)	6H 1H	5.65 (hh, 10.0, 7.5)	8.30 (d, 10.0 breit) ^{a)}
b	(CH ₃) ₃ C 1.27 (s)	9H	5.69 (hh, 10.0, 7.5)	7.90 (breit) ^{a)}
c	C ₆ H ₅ 7.32–7.66 (m) 7.82–8.12 (m)	3H 2H	5.90 (hh, 10.0, 7.5)	8.90 (d, 10.0 breit) ^{a)}
d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ 2.38 (s) 7.16–7.44 (m) 7.75–8.05 (m)	3H 2H 2H	5.90 (hh, 10.0, 7.5)	8.80 (d, 10.0 breit) ^{a)}
e	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ 3.83 (s) 6.83–7.11 (m) 7.80–8.08 (m)	3H 2H 2H	5.90 (hh, 10.0, 7.5)	8.65 (d, 10.0 breit) ^{a)}
f	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ 7.28–7.57 (m) 7.80–8.10 (m)	2H 2H	5.93 (hh, 10.0, 7.5)	8.92 (d, 10.0 breit) ^{a)}
g	CH ₃ O 3.77 (s)	3H	5.00 (hh, 10.5, 7.0)	5.60 (d, breit) ^{b)}
h	C ₂ H ₅ O 1.25 (t, 7.1) 4.20 (q, 7.1)	3H 2H	5.32 (hh, 10.5, 7.4)	7.70 (d, 10.5 breit) ^{a)}
i	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O 0.75–1.13 (m) 1.17–1.82 (m) 4.17 (t, 6.4)	3H 4H 2H	5.02 (hh, 10.5, 7.0)	6.15 (d, 10.5 breit) ^{b)}
j	(CH ₃) ₃ CO 1.47 (s)	9H	5.29 (hh, 10.5, 7.5)	7.64 (d, breit) ^{a)}

*¹ Varian-Gerät A 60, TMS innerer Standard, [D₆]Aceton^{a)} bzw. CDCl₃^{b)} als Lösungsmittel.

Die Amide **8** können auf bekannte Weise mit Phosphorpentachlorid in die Imidoylchloride **4** übergeführt werden, für die eine IR-Absorptionsbande bei 1650–1660 cm⁻¹ (νC=N)¹⁵⁾ charakteristisch ist.

Das Reaktionsverhalten von Imidoylchloriden gegenüber Triäthylamin ist an den Beispielen *N*-(4-Nitrobenzyl)benzimidoylchlorid und *N*-Benzyl-4-nitrobenzimidoylchlorid eingehend untersucht worden^{3c)}. Die Abscheidung von Triäthylammoniumchlorid aus dem System **4**, Triäthylamin, Acrylsäureester erfolgt langsamer als im Falle des *N*-(4-Nitrobenzyl)benzimidoylchlorids^{3a)} in Gegenwart von Triäthylamin und Acrylsäureester in Benzol unter vergleichbaren Bedingungen. Um kürzere Reaktionszeiten zu erzielen, wurde in siedendem Benzol gearbeitet. Die Reaktionstemperatur erwies sich ohne Einfluß auf das Isomerenverhältnis **5:6**. Eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte ferner, daß das Isomerenverhältnis **5:6**

¹⁵⁾ K. Burger und E. Burgis, Liebigs Ann. Chem. **741**, 39 (1970).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten *) der Verbindungen 4, δ (ppm) bzw. J (Hz)

4	$\text{R}^1\text{CIC}=\text{NCH}(\text{CF}_3)_2$ $\text{R}^1 =$		CH
a	C_6H_5		
	7.15–7.50 (m)	3 H	5.12 (h, 6.25)
b	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		
	2.31 (s)	3 H	5.12 (h, 6.25)
	7.00–7.22 (m)	2 H	
c	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		
	3.69 (s)	3 H	5.09 (h, 6.25)
	6.63–6.83 (m)	2 H	
d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$		
	7.21–7.44 (m)	2 H	5.04 (h, 6.25)
	7.87–8.08 (m)	2 H	

*) In CCl_4 , TMS innerer Standard.

auch nicht von der Umsatzrate abhängt. Tab. 3 gibt einen Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisse **5:6** (Spalte 1) mit den bei der Thermolyse (Spalte 2) bzw. Photolyse (Spalte 3) von 2,3-Dihydro-1,4,2, λ^5 -oxazaphospholen **2** und bei der Photolyse von 1-Azetinen **3** (Spalte 4) erhaltenen Werten.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse **5:6** *) (s. Text)

R^1	R^2	5:6 ^{a)}	5:6 ^{b)}	5:6 ^{c)}	5:6 ^{d)}	5:6 ^{e)}
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3		65:35			
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_2H_5		65:35			
C_6H_5	CH_3	60:40	62:38	58:42	58:42	62:38
C_6H_5	C_2H_5	64:36	63:37	60:40	62:38	64:36
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	61:39	62:38	58:42	63:37	
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	63:37	60:40	60:40	63:37	
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	57:43	59:41	57:43	60:40	
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_2H_5	61:39	62:38	61:39	60:40	
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	CH_3	62:38	60:40	56:44	56:44	61:39
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	C_2H_5	62:38	63:37	60:40	63:37	64:36

*) Mittelwerte: Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt und je fünfmal vermessen.

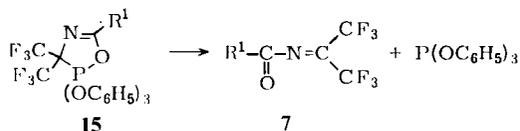
a) Durch 1,3-Eliminierung aus **4** (Benzol, 80°C oder Tetrahydrofuran, 20°C).b) Thermolyse von **2** (Xylol, 140°C).c) Photolyse von **2** (Hanovia TQ 718, Benzol, 25–27°C).d) Photolyse von **3** (Hanovia TQ 718, Benzol, 25–27°C).e) Thermolyse von **2** in Gegenwart von Collidin (Xylol, 140°C).

Die in Tab. 3 aufgeführten Werte zeigen eine, im Rahmen der Fehlergrenze (NMR-Genauigkeit $\pm 5\%$), gute Übereinstimmung und sprechen für das Durchlaufen einer gemeinsamen Zwischenstufe. Die Unabhängigkeit der Isomerenverteilung vom Rest X spricht für sein Fehlen in der reaktiven Zwischenstufe und damit gegen Strukturen vom Typ **9–13** für die im Cycloadditionsprozess reagierende Spezies.

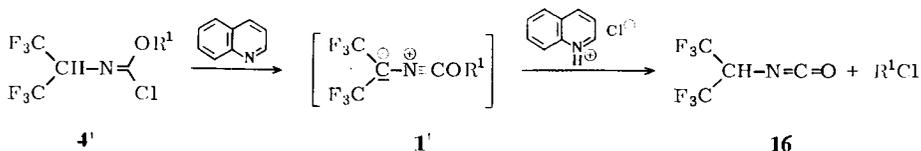
Die IR-Absorptionen für $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ der Körperklasse **14** liegen bei 1655–1660 cm^{-1} .

Die 1,3-dipolare Cycloreversion ist als konzertierter Prozeß erlaubt¹⁶⁾; sie ist allerdings weniger gut untersucht als die vergleichbare Retro-Diels-Alder-Reaktion¹⁷⁾. Für die Thermolyse von 2,5-Diaryltetrazolen wird ein Aryl-Substituenteneffekt gefunden und als Hinweis auf einen nichtsymmetrischen Übergangszustand des [3+2]-Zerfalls gedeutet¹⁸⁾. Die Cycloeliminierung an 4,5-Dihydro-1,2,5 λ^5 -oxazaphospholen^{19–21)} erfolgt mehrstufig. Ein nichtsynchrone Verlauf der [3+2]-Cycloreversion von 2,3-Dihydro-1,4,2 λ^5 -oxazaphospholen **2** würde dem intermediären Auftreten von Nitril-yliden nicht widersprechen.

Der Zusatz äquimolarer Mengen an Collidin bei der thermisch ausgelösten [3+2]-Cycloreversion blieb ohne Einfluß auf das Isomerenverhältnis der mit Acrylsäureestern erhaltenen Abfangprodukte **5:6**. Durch Ersatz der Methoxygruppen in den Dihydro-oxazaphospholen **2** durch Phenoxygruppen (**15**) wird der Zerfallsmechanismus geändert; die [4+1]-Cycloreversion tritt in den Vordergrund⁶⁾.



Eine Nitril-ylid-Dimerisierung, wie sie bei der Thermolyse und Photolyse von 2,3-Dihydro-1,4,2 λ^5 -oxazaphospholen **2** gefunden wurde²²⁾, konnte bisher bei der Behandlung von **4** mit tert. Basen nicht nachgewiesen werden; Imidoylchloride vom Typ **4'** erfahren bei der 1,3-Eliminierung mit Chinolin als tertiärer Base eine spontane Stabilisierung zum Isocyanat **16**. Auch diese Reaktion läßt sich zwanglos mit dem Durchlaufen einer Nitril-ylid-Zwischenstufe **1'** erklären. In Gegenwart von Chinolin/Chinoliniumchlorid erfolgt eine Protonierung und Dealkylierung von **1'** schneller als eine mögliche 1,4-Alkylwanderung²³⁾.



16) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

17) T. L. Gilchrist und R. C. Storr, *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, S. 123 ff., Cambridge at the University Press, Cambridge 1972.

18) S.-Y. Hong und J. E. Baldwin, *Tetrahedron* **24**, 3787 (1968).

19) H. J. Bestmann und R. Kunstmann, *Chem. Ber.* **102**, 1816 (1969).

20) R. Huisgen und J. Wulf, *Chem. Ber.* **102**, 1833 (1969).

21) A. Umani-Ronchi, M. Acampora, G. Gaudiano und A. Selva, *Chim. Ind. (Milan)* **49**, 388 (1967).

22) K. Burger, K. Einhellig, G. Süß und A. Gieren, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 156 (1973).

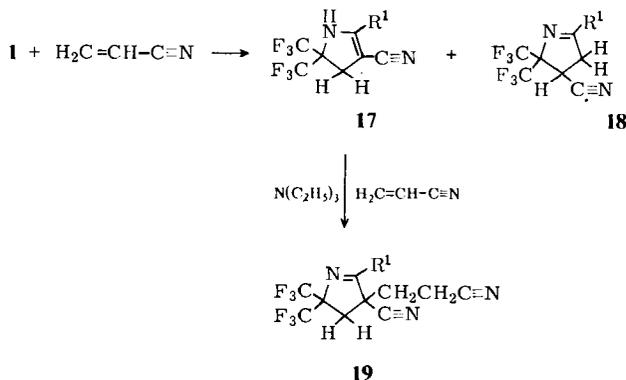
23) K. Burger und J. Albanbauer, unveröffentlichte Ergebnisse.

Diese Ergebnisse beweisen auch das intermediäre Auftreten von Nitril-yliden bei der 1,3-Eliminierung von Imido-ylchloriden mit tert. Basen und schließen Aza-allyl-Anionen als im Cycloadditionsprozeß reagierende Spezies aus. *Huisgens* Postulat einer Nitril-ylid-Zwischenstufe^{3a)}, in Analogie zur abgesicherten Nitrilimin-Zwischenstufe²⁴⁾, ist auf eindeutige Weise bestätigt.

Die beobachteten Orientierungsphänomene — für die Abfangreaktion von Benzonitril-(4-nitrobenzylid) mit Acrylsäureestern wurde Regiospezifität^{3a)}, für Nitril-ylide vom Typ **1** wurden dagegen vergleichbare Mengen beider Isomeren **5** und **6** gefunden — sind demnach nicht Eigenschaften des Nitril-ylid-Grundgerüsts, sondern durch die Substituenten verursacht. Diese besitzen, neben dem sterischen Effekt, entscheidenden Einfluß auf die HOMO- und LUMO-Energien der 1,3-dipolaren Spezies sowie auf die Größe der Atomorbitalkoeffizienten^{25, 26)} und bestimmen, ob die Wechselwirkung $HOMO_{(1,3-Dipol)}$ und $LUMO_{(Dipolarophil)}$ oder das korrespondierende Paar $LUMO_{(1,3-Dipol)}$ und $HOMO_{(Dipolarophil)}$ bzw. beide zusammen im Cycloadditionsprozeß zum Zuge kommen^{27, 28)}.

Abfangreaktionen mit Acrylnitril

Die Abfangreaktion von Nitril-yliden, die durch Thermolyse aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen **2** erzeugt werden, mit Acrylnitril führt zu einem Gemisch der isomeren 2-Pyrroline **17** und 1-Pyrroline **18**^{6a)}.



Unter den basischen Bedingungen der 1,3-Eliminierung erfährt die Verbindung **17** eine Deprotonierung am Stickstoffatom zu einem mesomeriestabilisierten Anion, das mit einem weiteren Molekül des im Überschuß vorhandenen Acrylnitrils zum 1-Pyrrolin **19** reagiert. Das Durchlaufen des 1:1-Adduktes als Zwischenstufe wurde durch Einsetzen von **17** ($\text{R}^1 = \text{tert-Butyl}$)^{6a)} in die Reaktion bewiesen. Das durch

24) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).

25) R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717.

26) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier und J. K. George, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7287 (1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Lukus, ebenda **95**, 7301 (1973).

27) K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1 (1970).

28) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973).

Deprotonierung entstehende Anion ist von leuchtend blauer Farbe, die sich im Verlaufe der Reaktion **17** → **19** nach grün und schließlich nach grünbraun verändert. Die 2:1-Addukte zeigen IR-Absorptionen bei 2240–2220 und 2250–2240 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$) sowie bei 1600–1623 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **18** und **19** sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten *) der Verbindungen **18** und **19**, δ (ppm) bzw. J (Hz)

Nr.	R ¹		Substituenten an C-3	Substituenten an C-4
18b	C_6H_5 7.23–7.62 (m) 7.72–8.05 (m)	3 H	2H 3.15–3.95 (m)	H 3.15–3.95 (m) ^{a)}
		2H		
18c	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.38 (s) 7.04–7.39 (m) 7.58–8.08 (m)	3 H	2H 3.17–3.92 (m)	H 3.17–3.92 (m) ^{a)}
		2H		
		2H		
19a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.42 (s)	9 H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 1.85–3.05 (m)	2H 1.85–3.05 (m) ^{b)}
19b	C_6H_5 7.32–7.67 (m) 7.90–8.15 (m)	3 H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 1.80–2.76 (m)	2H 2.66 (d, 15.5) ^{b)}
		2H		3.08 (d, 15.5)
19c	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.40 (s) 7.17–7.38 (m) 7.82–8.03 (m)	3 H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 1.80–2.75 (m)	2H 2.64 (d, 15.5) ^{b)}
		2H		3.06 (d, 15.5)
		2H		
19d	<i>p</i> - ClC_6H_4 7.35–7.60 (m) 7.87–8.10 (m)	2H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 1.80–2.75 (m)	2H 2.67 (d, 15.5) ^{b)}
		2H		3.09 (d, 15.5)

* In $\text{CCl}_4^{\text{a)}$ bzw. $\text{CDCl}_3^{\text{b)}$, TMS innerer Standard.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* unterstützt. Herrn *A. Richter* danken wir für die sorgfältige Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die Schmp. sind nicht korrigiert.

N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]carbonsäureamide **8** (Tab. 1 und 6)

Methode A: Man versetzt eine Lösung von 30 mmol **2**¹¹⁾ in 50 ml Dimethylsulfoxid unter Rühren mit Wasser. Nach Abklingen der spontan auftretenden Wärmeentwicklung wird noch weitere 3–4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird **8** durch Zugabe von Wasser ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und aus Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Methode B: Zur Lösung von 30 mmol 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-acyliminopropan **7**¹³⁾ in wasserfreiem Äther gibt man unter Rühren bei 0°C portionenweise 15 mmol Natriumborhydrid, läßt dann langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 16–20 h. Danach wird in Eiswasser eingebracht, mit verd. Salzsäure neutralisiert und die äther. Phase abgetrennt. Diese wird über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft, dabei fällt **8** von hohem Reinheitsgrad an.

Tab. 6. Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 8

8	N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluor-methyl)äthyl]-	% Ausb. Methode		Schmp.	IR (cm ⁻¹) (KBr)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		A	B				C	H	N
a	-isobuttersäureamid	81	91	132°C	3240 1665	C ₇ H ₉ F ₆ NO (237.2)	Ber. 35.40 Gef. 35.73	3.83 3.91	5.92 5.53
b	-pivalinsäureamid	78	93	126°C	3280 1660	C ₈ H ₁₁ F ₆ NO (251.2)	Ber. 38.25 Gef. 38.43	4.42 4.71	5.58 4.78
c	-benzamid	86	91	149°C	3275 1660	C ₁₀ H ₇ F ₆ NO (271.2)	Ber. 44.29 Gef. 44.35	2.58 2.81	5.18 5.11
d	-p-toluamid	83	92	148°C	3320 1660	C ₁₁ H ₉ F ₆ NO (285.2)	Ber. 46.33 Gef. 46.61	3.15 3.26	4.84 4.87
e	-p-anisamid	84	94	152°C	3320 1660	C ₁₁ H ₉ F ₆ NO ₂ (301.2)	Ber. 43.87 Gef. 44.24	3.01 2.86	4.75 4.66
f	-p-chlorbenzamid	80	90	146°C	3280 1665	C ₁₀ H ₆ ClF ₆ NO (305.6)	Ber. 39.33 Gef. 39.15	1.98 2.27	4.58 4.22
g	-methylcarbammat		87	85°C	3300 1710	C ₅ H ₅ F ₆ NO ₂ (225.1)	Ber. 26.68 Gef. 26.83	2.24 2.58	6.22 6.29
h	-äthylcarbammat		85	68°C	3300 1710	C ₆ H ₇ F ₆ NO ₂ (239.1)	Ber. 30.13 Gef. 30.37	2.95 2.94	5.86 6.11
i	-butylcarbammat		86	51°C	3300 1710	C ₈ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (267.2)	Ber. 35.96 Gef. 36.00	4.15 4.24	5.24 5.00
j	-tert-butylcarbammat		90	87°C	3310 1705	C ₈ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (267.2)	Ber. 35.96 Gef. 35.72	4.15 4.20	5.24 5.00

N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]imidoylchlorid **4** (Tab. 2 und 7): 50 mmol Carbonsäureamid **8** werden mit 55 mmol Phosphorpentachlorid gut vermischt und 12 h auf etwa 120°C erhitzt. Nach Abdestillieren des entstandenen Phosphorylchlorids wird das Imidoylchlorid **4** i. Vak. destilliert.

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 4

4	N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluor-methyl)äthyl]-	% Ausb.	Sdp./Torr	IR (cm ⁻¹) (Film)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
						C	H	N
a	-benzimidoylchlorid	70	44°C/0.4	1660	C ₁₀ H ₆ ClF ₆ N (289.6)	Ber. 41.47 Gef. 41.72	2.09 2.13	4.84 4.62
b	-p-toluimidoylchlorid	68	56°C/0.5	1655	C ₁₁ H ₈ ClF ₆ N (303.7)	Ber. 43.51 Gef. 43.69	2.66 2.70	4.61 4.73
c	-p-anisimidoylchlorid	75	60°C/0.2	1650	C ₁₁ H ₈ ClF ₆ NO (319.6)	Ber. 41.34 Gef. 41.56	2.52 2.63	4.38 4.50
d	-p-chlorbenzimidoylchlorid	65	65°C/0.15	1660	C ₁₀ H ₅ Cl ₂ F ₆ N (324.1)	Ber. 37.06 Gef. 37.37	1.55 1.59	4.32 4.32

N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]carbimidsäureester **14** (Tab. 4 und 8): 15 mmol Imidoylchlorid **4** sowie 5 ml wasserfreier Alkohol werden in wasserfreiem Benzol unter Eiskühlung langsam mit 16 mmol Kalium-*tert*-butylat versetzt. Anschließend wird 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Danach werden das Lösungsmittel und der überschüss. Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird in wasserfreiem Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Der nach Abdampfen des Hexans verbleibende Rückstand wird i. Vak. destilliert.

Tab. 8. Ausbeuten, Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 14

14	<i>N</i> -[2,2,2-Tri- fluor-1-(trifluor- methyl)äthyl]-	% Ausb.	Sdp./Torr	IR (cm ⁻¹) (Film)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
						C	H	N
a	-benzimidssäure- methylester	38	78°C/12	1655	C ₁₁ H ₉ F ₆ NO (285.2)	Ber. 46.28 Gef. 46.48	3.22 3.29	4.98 4.87
b	-benzimidssäure- äthylester	52	86°C/12	1660	C ₁₂ H ₁₁ F ₆ NO (299.2)	Ber. 48.17 Gef. 47.81	3.71 3.66	4.68 4.57
c	- <i>p</i> -toluimidsäure- methylester	43	44°C/0.2	1655	C ₁₂ H ₁₁ F ₆ NO (299.2)	Ber. 48.17 Gef. 48.31	3.71 3.79	4.68 4.66
d	- <i>p</i> -toluimidsäure- äthylester	45	44°C/0.15	1655	C ₁₃ H ₁₃ F ₆ NO (313.2)	Ber. 49.84 Gef. 50.43	4.18 4.27	4.77 4.62
e	- <i>p</i> -anisimidsäure- methylester	41	56°C/0.15	1655	C ₁₂ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (315.2)	Ber. 45.69 Gef. 45.41	3.52 3.49	4.45 4.67
f	- <i>p</i> -anisimidsäure- äthylester	43	63°C/0.15	1655	C ₁₃ H ₁₃ F ₆ NO ₂ (329.2)	Ber. 47.43 Gef. 47.94	4.98 4.48	4.25 4.28

Darstellung der Isomerenmische 5:6 (Tab. 3)

1) Aus Imidoylchloriden (Methode A): 15 mmol Imidoylchlorid **4**, 20 mmol Triäthylamin und 50 mmol Acrylsäureester werden in 30 ml Benzol 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Danach werden das Lösungsmittel, das überschüss. Amin sowie der überschüss. Acrylsäureester abdestilliert. Der Rückstand wird mit Hexan digeriert und filtriert und das Filtrat eingengt. Die letzten Reste des Imidoylchlorids **4** werden i. Vak. entfernt. Die so vorbereitete Probe wird NMR-spektrometrisch vermessen.

Methode B: 10 mmol Imidoylchlorid **4** werden mit 15 mmol Triäthylamin und 50 mmol Acrylsäureester in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie Methode A.

2) Aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen **2** durch Thermolyse: Äquimolare Mengen (15 mmol) **2** und Acrylsäureester werden in 50 ml Xylol 8–12 h auf 140°C (Bad) erhitzt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und der entstandene Phosphorsäure-trimethylester i. Vak. entfernt. Die so erhaltene Probe wird direkt vermessen.

3) Aus **2** durch Photolyse: Äquimolare Mengen (15 mmol) **2** und Acrylsäureester werden in 500 ml wasserfreiem Benzol in einer Quarzapparatur 15–20 h mit einer UV-Lampe bestrahlt (Hanovia TQ 718). Aufarbeitung siehe oben.

4) Aus 3-Cyclohexylimino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetinen **3**: 15 mmol **3** in 500 ml Benzol werden in Gegenwart der äquivalenten Menge Acrylsäureester 15–20 h in einer Quarzapparatur mit einer UV-Lampe (Hanovia TQ 718) bestrahlt. Danach wird eingengt und das entstandene Cyclohexylisonitril i. Vak. abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird direkt vermessen.

2-Aryl-4-cyan-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrroline **18** und 2-Aryl-3-cyan-3-(2-cyanäthyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrroline **19** (Tab. 5 und 9): Die Lösung von 15 mmol Imidoylchlorid **4**, 20 mmol Triäthylamin und 10 ml Acrylnitril in 50 ml Benzol wird 4–6 Tage bei Raumtemp. gerührt. Danach werden das Lösungsmittel und die überschüss. Reaktionspartner abdestilliert, der Rückstand wird mehrmals mit kaltem Hexan digeriert, wobei **18**

Tab. 9. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte, IR ^{a)}- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 18 und 19

	-5,5-bis(trifluormethyl)- 1-pyrrolin	% Ausb.	Sdp./Torr bzw. Schmp.	IR (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analys C H N
18b	4-Cyan-2-phenyl-	16	103°C/0.2	1620 ^{a)} 2260	C ₁₃ H ₉ F ₆ N ₂ (306.2)	Ber. 50.99 2.63 9.15 Gef. 50.82 2.77 9.00
18c	4-Cyan-2- <i>p</i> -tolyl-	12	110°C/0.2	1612 ^{a)} 2255	C ₁₄ H ₁₀ F ₆ N ₂ (320.2)	Ber. 52.51 3.15 8.75 Gef. 52.66 3.29 8.66
19a	2- <i>tert</i> -Butyl-3-cyan- 3-(2-cyanäthyl)-	47	96°C	1623 ^{b)} 2222 2247	C ₁₄ H ₁₃ F ₆ N ₃ (339.3)	Ber. 49.56 4.45 12.38 Gef. 49.71 4.59 12.32
19b	3-Cyan-3-(2-cyan- äthyl)-2-phenyl-	55	116°C	1613 ^{b)} 2228 2239	C ₁₆ H ₁₁ F ₆ N ₃ (359.3)	Ber. 53.50 3.09 11.70 Gef. 53.30 2.98 11.34
19c	3-Cyan-3-(2-cyan- äthyl)-2- <i>p</i> -tolyl-	52	122°C	1600 ^{b)} 2228 2240	C ₁₇ H ₁₃ F ₆ N ₃ (373.3)	Ber. 54.43 3.51 11.26 Gef. 54.28 3.47 10.94
19d	2-(<i>p</i> -Chlorphenyl)- 3-cyan-3-(2-cyanäthyl)-	45	126—127°C	1620 ^{b)} 2240 2250	C ₁₆ H ₁₀ ClF ₆ N ₃ (393.5)	Ber. 48.81 2.56 10.67 Gef. 48.68 2.48 10.20

^{a)} Als Film^{a)} bzw. in KBr^{b)}.

in Lösung geht, während **19** zurückbleibt. **18b** und **c** fallen nach Abdampfen des Hexans als Öle an und werden i. Vak. fraktioniert. Der kristalline Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Säulenlänge 25 cm, Säulendurchmesser 2 cm, Aluminiumoxid Merck neutral, Aktivitätsstufe 1, Eluierungsmittel Chloroform) und anschließend aus Hexan umkristallisiert.

2-tert-Butyl-3-cyan-3-(2-cyanäthyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (19a): 2,86 g (10 mmol) *2-tert-Butyl-3-cyan-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (17, R¹ = tert-Butyl)*^{6a)} werden mit 10 ml Acrylnitril 24 h in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemp. gerührt. Danach werden das Lösungsmittel sowie die überschüss. Reaktionspartner abdestilliert. Das zurückbleibende kristalline Produkt wird aus Hexan umkristallisiert.

[19/74]