

Fünfgliedrige Chalkogen-Heterocyclen als Synthone für Heterodiene

Synthese von Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Thiaza- und Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholinen¹⁾

Klaus Burger*, Ralph Ottlinger, Herbert Goth und Joachim Firl

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 4. Dezember 1979

Synthesen für 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazole **3**, -3*H*-1,2,4-thiatellurazole **4** und -3*H*-1,2,4-diselenazole **13** werden beschrieben. Die neuen Verbindungsklassen eignen sich als Synthone für 1-Thia-3-aza-1,3-butadiene und 1-Selena-3-aza-1,3-butadiene. Diese Strategie bietet neue einfache Synthesemöglichkeiten für eine Vielzahl heterocyclischer Systeme, wie z. B. von Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Thiazaphospholinen **9**, Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholinen **15**, Δ^2 -1,3-Thiazolinen **11**, Δ^2 -1,3-Selenazolinen **16**, 4*H*-1,3-Thiazinen **12** und 4*H*-1,3-Selenazinen **17**.

Five-Membered Chalcogen Heterocycles as Synthons for Heterodienes

Synthesis of Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Thiaza- and Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholines¹⁾

Syntheses of 3,3-bis(trifluoromethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazoles **3**, -3*H*-1,2,4-thiatellurazoles **4**, and -3*H*-1,2,4-diselenazoles **13** are described. These new classes of compounds can be used as synthons for 1-thia-3-aza-1,3-butadienes and 1-selena-3-aza-1,3-butadienes. This strategy offers simple new synthetic routes to numerous heterocyclic systems like Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholines **9**, Δ^4 -1,4,2 λ^5 -selenazaphospholines **15**, Δ^2 -1,3-thiazolines **11**, Δ^2 -1,3-selenazolines **16**, 4*H*-1,3-thiazines **12**, and 4*H*-1,3-selenazines **17**.

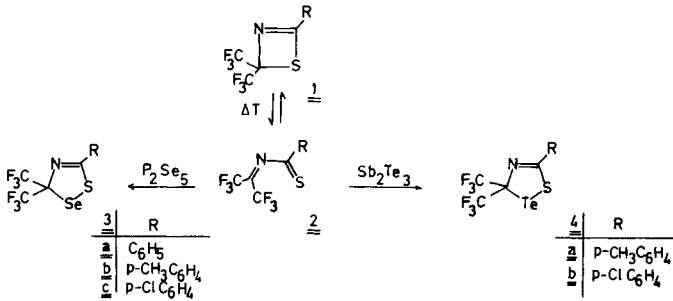
2,2-Bis(trifluormethyl)-2*H*-1,3-thiazete **1**²⁾ stehen in einem thermisch mobilen valenztautomeren Gleichgewicht mit 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-thia-3-aza-1,3-butadienen **2**. Cycloadditionen mit **2** bieten einfache Zugangsmöglichkeiten zu einer Vielzahl von Schwefelheterocyclen der Ringgröße 5 und 6³⁾, vorausgesetzt, die Addukte halten der für die Auslösung des elektrozyklischen Prozesses **1** \rightleftharpoons **2** notwendigen Temperatur stand.

Wir berichten nun über eine Methode, die ausgehend von 3*H*-1,2,4-Dichalkogenazolen auch die Synthese thermolabiler heterocyclischer Systeme erlaubt, die im Ringskelett die Sequenzen >C-N=C-S- und >C-N=C-Se- tragen.

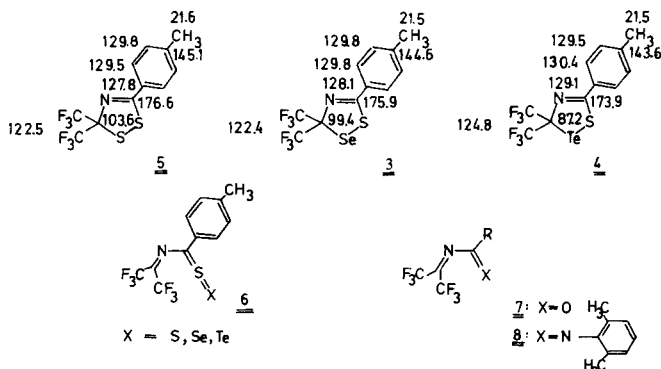
3*H*-1,2,4-Thiaselenazole und 3*H*-1,2,4-Thiatellurazole

Bringt man 2,2-Bis(trifluormethyl)-2*H*-1,3-thiazete **1** bei 110–120°C (Bad) mit feingepulvertem Phosphorpentaselelenid zur Reaktion, so entstehen unter Aufnahme eines Selenatoms in den Ring in sehr guten Ausbeuten die orange bis orange-rot farbenen 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazole **3**^{4,5)}. Der Einbau von Tellur gelingt mit Antimon(III)-tellurid, Indium(III)-tellurid und selbst, wenn auch in mäßigen Ausbeu-

ten, mit elementarem Tellur. Die rotbraunen, in Lösung violett gefärbten 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiatellurazole **4**^{6,7)} erwiesen sich als lichtempfindlich und thermisch weniger stabil als die Verbindungen **3**. Die Reaktion benötigt bei 80–90°C mehrere Wochen; auch bei Durchführung aller Operationen unter Lichtausschluß übersteigen die Ausbeuten 22% nicht.



Für die Thioanaloga **5** konnte anhand der ¹⁹F-NMR-Daten eine offenkettige Konstitution im Sinne von Formel **6** ausgeschlossen werden^{3a,8)}. Da die Tendenz, Doppelbindungen auszubilden, in der Reihe der Chalkogene mit steigender Ordnungszahl abnimmt⁹⁾, erwarteten wir für die Selen- und Tellurderivate gleichfalls eine cyclische Struktur. Ein Vergleich der ¹⁹F-NMR-Daten von **3** [(CCl₄): δ = –6.7 bis –6.9] und **4** [(CCl₄): δ = –9.6 bis –9.7] mit denen der offenkettigen Verbindungen **7** und **8**, die eine (F₃C)₂C=N-Funktion enthalten [(CCl₄): δ = –9 bis –11^{10,11)}], läßt, da keine systematischen Untersuchungen über den Einfluß von Chalkogenen auf die chemische Verschiebung nachbarständiger Trifluormethylgruppen bekannt sind, speziell im Falle der Tellurverbindungen **4** keine eindeutige Aussage zu. Die ¹³C-NMR-Spektren sind dagegen nur mit einer cyclischen Struktur vereinbar. Das Signal des Imin-C-Atoms der acyclischen Struktur **6** sollte wie das Imin-C-Atom von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadienen **7**¹²⁾ und von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diaza-1,3-butadienen **8**¹¹⁾ im Bereich von 130 bis 150 erscheinen. Für **3**, **4** und **5** wird das Signal des mit zwei Trifluormethylgruppen bestückten C-Atoms jedoch bei 99.4, 87.2 bzw. 103.6 beobachtet.



Dies schließt die offenkettige Struktur **6** eindeutig aus. Auch der große Einfluß des Chalkogens auf die chemische Verschiebung des C-3-Atoms ist nur mit einer direkten C-3-Chalkogen-Bindung erklärbar.

Die in den ^{19}F -NMR-Spektren in der Reihenfolge **5**, **3**, **4** zu beobachtende Tieffeldverschiebung des Signals für die beiden magnetisch äquivalenten Trifluormethylgruppen beim Ersatz des Schwefels durch Selen und Tellur ist somit ein Chalkogen-Effekt und nicht auf einen Hybridisierungswechsel des Kohlenstoffatoms ($\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$) zurückzuführen. Auch ein Gleichgewicht mit der offenkettigen Spezies **3** \rightleftharpoons **6** bzw. **4** \rightleftharpoons **6** kann aufgrund der spektroskopischen Daten zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Die neuen heterocyclischen Systeme **3** und **4** unterliegen elektronenstoß-induziert zwei konkurrierenden Cycloreversionsprozessen entsprechend dem Schema $5 \rightarrow [4+1]$ und $5 \rightarrow [3+2]$ ¹³⁾. Das massenspektrometrische Zerfallsmuster beider Systeme ist erwartungsgemäß sehr ähnlich. Es zeigt folgende charakteristische Fragment-Ionen: M^+ , $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$, $[\text{M} - \text{X}]^+$, $[\text{M} - \text{X}, - \text{F}]^+$, $[\text{M} - \text{X}, - \text{S}]^+$, $[\text{M} - \text{X}, - \text{S}, - \text{F}]^+$, $[\text{M} - \text{X}, - \text{CF}_3]^+$, $[\text{M} - \text{X}, - \text{S}, - \text{CF}_3]^+$, RCS^+ , RCN^+ , R^+ , CF_3^+ . Die aus **3** und **4** hervorgehenden, Selen und Tellur enthaltenden Fragmente besitzen das erwartete Isotopenverteilungsmuster $^{78}\text{Se}:^{80}\text{Se} = 1:2$ bzw. $^{126}\text{Te}:^{128}\text{Te}:^{130}\text{Te} = 1.9:3.2:3.5$.

3H-1,2,4-Thiaselenazole als Synthone für 1-Thia-3-aza-1,3-butadiene

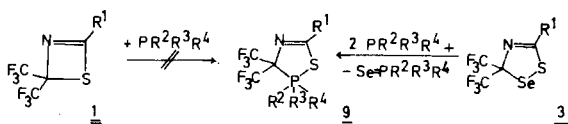
Die Stabilität von Phosphoranen mit einer Phosphor^V-Chalkogen-Bindung sinkt beim Übergang vom Sauerstoff zum Schwefel¹⁴⁾. Die Synthese von Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Thiazaphospholinen **9** aus **1** und Phosphiten scheiterte daher, nicht unerwartet, an der für die Auslösung des valenztautomereren Prozesses **1** \rightleftharpoons **2** notwendigen Temperatur ($> 80^\circ\text{C}$).

Die Desulfurierung von Episulfiden in Gegenwart von P^{III} -Verbindungen ist ein präparativ wertvolles Verfahren zur stereoselektiven Synthese von Olefinen¹⁵⁻¹⁷⁾. Eine allgemeine Methode zur Herstellung von α,β -ungesättigten Heterokumulenen entwickelten Goerdeler et al. durch Entschwefelung von schwefelhaltigen Fünfringheterocyclen mittels Triphenylphosphan^{18,19)}.

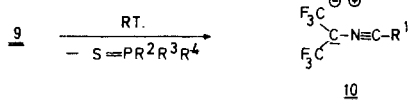
Da Selen- und Tellurheterocyclen im allgemeinen reaktiver als Schwefelheterocyclen sind²⁰⁾, vermuteten wir in den Verbindungsklassen **3** und **4** ideale Ausgangssubstanzen für die in-situ-Erzeugung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-thia-3-aza-1,3-butadienen **2** bei tiefer Temperatur. In der Tat reagieren P^{III} -Verbindungen wie Trimethylphosphit und 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan mit **3** im Molverhältnis 2:1 bereits im Temperaturbereich zwischen -30 und 0°C in exothermer Reaktion. Unter Entfärbung der Reaktionslösung fallen in Minutenfrist die 3,3-Bis(trifluormethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholine **9** als farblose kristallisierte Festsubstanzen an. Mit Triphenylphosphit konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung beobachtet werden. Tropft man jedoch zu einer äquimolaren Mischung von **3** und Triphenylphosphit in wasserfreiem Hexan ein Äquivalent Triisopropylphosphit, so werden die 2,2,2-Triphenoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholine **9d-f** in guten Ausbeuten gebildet.

Die Unreaktivität des Triphenylphosphits gegenüber **3** bei -30°C spricht für einen nucleophilen Angriff des dreibindigen Phosphors am Selen im Primärschritt der Reak-

tion. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Deselenierung ist wie die der Desulfurierung von Disulfiden¹⁹⁾ und der Deoxygenierung von Nitroverbindungen²¹⁾ eine Funktion der Nucleophilie der eingesetzten P^{III}-Spezies. Die unter Cycloelimination von Selenophosphorsäureester intermediär gebildeten 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-thia-3-aza-1,3-butadiene **2** werden, bevor sie einem electrocyclischen Ringschluß zu **1** unterliegen, von einem zweiten Äquivalent Phosphit unter [4 + 1]-Cycloaddition²²⁾ aufgenommen. Triphenylphosphit ist unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zwar nicht zur Deselenierung von **3**, wohl aber zur [4 + 1]-Cycloaddition mit **2** befähigt.



<u>9</u>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
<u>a</u>	C ₆ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
<u>b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
<u>c</u>	p-ClC ₆ H ₄	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
<u>d</u>	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅
<u>e</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅
<u>f</u>	p-ClC ₆ H ₄	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅
<u>g</u>	C ₆ H ₅	OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	
<u>h</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	
<u>i</u>	p-ClC ₆ H ₄	OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	



Die bislang synthetisierten Thiophosphorane **9** sind bei -30°C unter Feuchtigkeitsausschluß über längere Zeit lagerbar. Bei Raumtemperatur zerfallen sie innerhalb weniger Stunden dominierend nach dem Schema der 1,3-dipolaren Cycloreversion¹³⁾. Die unter Ausstoßung von Thiophosphorsäureester freigesetzten Nitril-ylide **10**²³⁾ können in Gegenwart von Dipolarophilen unter Adduktbildung abgefangen werden²⁴⁾.

Die Strukturzuordnung im Sinne der Konstitution **9** erfolgte anhand des Vergleichs der spektroskopischen Daten (Tab. 1) mit denen der von uns früher beschriebenen 3,3-Bis(trifluormethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -oxazaphospholine²⁵⁾ und $-\Delta^4$ -1,4,2 λ^5 -diazaphospholine²⁶⁾. Die magnetische Äquivalenz der Protonen der drei jeweils über Sauerstoffatome an den Phosphor gebundenen Methyl- (**9a** – **c**) bzw. Phenylgruppen (**9d** – **f**) zeigt bezüglich der NMR-Zeitskala schnell verlaufende Ligandenaustauschprozesse^{27–30)} an. Die chemischen Verschiebungswerte für die an C-3 gebundenen Trifluormethylgruppen liegen im gleichen Bereich wie für die Sauerstoff-^{25b)} und Stickstoffanaloga²⁶⁾, an deren

Fünfringstruktur aufgrund der ^{31}P -NMR-Daten²⁵⁾ sowie einer am Cycloaddukt aus 2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien^{12b,12c)} und 1-Phospha-2,8,9-trioxadamantan durchgeführten Röntgen-Strukturanalyse³¹⁾ kein Zweifel besteht. Die $^3J_{\text{PCCF}}$ -Kopplungskonstante für die Verbindungen **9** ist mit 1–1.5 Hz kleiner als die für Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Oxazaphospholine^{25b,31)} gemessene. Die Nichtäquivalenz der beiden an C-3 gebundenen Trifluormethylgruppen in den Spirophosphoranen **9g–i** spricht dafür, daß unter den Beobachtungsbedingungen keine irregulären Topomerisierungsprozesse²⁹⁾ im Spiele sind.

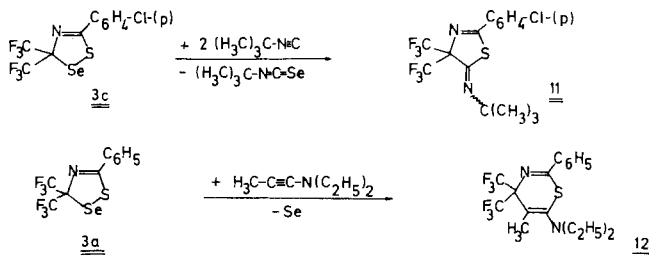
Tab. 1. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **9a)**

9	R^1	R^2	R^3	R^4	$\text{>C}(\text{CF}_3)_2$; $^3J_{\text{PCCF}}$	P
a	C_6H_5 7.44–7.76 (m) 3H 7.99–8.30 (m) 2H	OCH_3 3.75 (d, $J = 14.6$ Hz)	OCH_3 9H ^{b)}	OCH_3	–13.2 (d, $J = 1.4$ Hz) 6F	–2.9
b	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.43 (s) 3H 7.23–7.52 (m) 2H 7.88–8.18 (m) 2H	OCH_3 3.74 (d, $J = 14.6$ Hz)	OCH_3 9H ^{b)}	OCH_3	–13.3 (d, $J = 1.4$ Hz) 6F	–2.8
c	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7.36–7.66 (m) 2H 7.90–8.20 (m) 2H	OCH_3 3.76 (d, $J = 14.5$ Hz)	OCH_3 9H ^{b)}	OCH_3	–13.4 (d, $J = 1.4$ Hz) 6F	–2.9
d	C_6H_5 7.60–7.92 (m) 2H	OC_6H_5 6.66–7.44(m) 18H	OC_6H_5	OC_6H_5	–14.1 (d, $J = 1$ Hz) 6F	+9.6
e	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.21 (s) 3H 7.36–7.70 (m) 2H	OC_6H_5 6.51–7.18(m) 17H	OC_6H_5	OC_6H_5	–14.0 (d, $J = 1$ Hz) 6F	+9.5
f	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7.37–7.80 (m) 2H	OC_6H_5 6.45–7.25(m) 17H	OC_6H_5	OC_6H_5	–14.2 (d, $J = 1$ Hz) 6F	+9.4
g	C_6H_5 7.30–7.68 (m) 3H 7.79–8.20 (m) 2H	OCH_3 3.71 (d, $J = 15.2$ Hz) 3H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 3.90–4.55 (m) 4H		–12.8 (q ^o), $J = 9$ Hz) 3F –14.0 (dq, $J = 2.5$ Hz, $J = 9$ Hz) 3F	–15.2
h	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.41 (s) 3H 7.09–7.46 (m) 2H 7.74–8.13 (m) 2H	OCH_3 3.68 (d, $J = 15.2$ Hz) 3H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 3.91–4.56 (m) 4H		–12.8 (q ^o), $J = 9$ Hz) 3F –13.9 (dq, $J = 2.5$ Hz, $J = 9$ Hz) 3F	–15.2
i	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7.30–7.62 (m) 2H 7.82–8.14 (m) 2H	OCH_3 3.63 (d, $J = 15.6$ Hz) 3H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 3.86–4.52 (m) 4H		–12.8 (q ^o), $J = 9$ Hz) 3F –14.0 (dq, $J = 2.5$ Hz, $J = 9$ Hz) 3F	–15.5

a) In CDCl_3 aufgenommen. – b) Aufnahmetemp. –23 °C. – c) Breites Signal aufgrund einer $^3J_{\text{PCCF}}$ -Kopplung.

Die Tieffeldlage der ^{31}P -NMR-Signale (s. Tab. 1) ist für Thiophosphorane^{32–35)} nicht ungewöhnlich und spricht keineswegs gegen eine Pentakoordination am Phosphor.

Eine Reaktionsfolge, bestehend aus Deselenierung und anschließender [4 + 1]-Cycloaddition, wird auch bei der Umsetzung von **3** mit der doppelt molaren Menge an Isonitril bereits bei Raumtemperatur beobachtet^{4,36)}. In sehr guten Ausbeuten können das 5-(*tert*-Butylimino)-2-(4-chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,3-thiazolin **11** und *tert*-Butylselenoisocyanat isoliert werden. Die Synthese der Verbindungsklasse **11** aus **1** und Isonitrilen erforderte dagegen 12stündiges Rückflußkochen in Xylol^{3a)}.



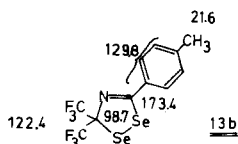
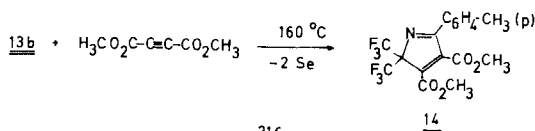
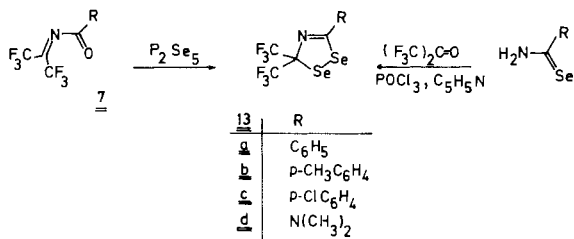
In einer äquimolaren Mischung von **3a** und 1-(Diethylamino)-1-propin in wasserfreiem Benzol sind nach zwei Tagen bei 70°C keine Ausgangskomponenten mehr nachweisbar. Aus der durch kolloidal ausgeschiedenes Selen intensiv rot gefärbten Reaktionslösung kann das 6-Diethylamino-5-methyl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4*H*-1,3-thiazin (**12**) zu 81% isoliert werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Rohprodukts belegt die Bildung nur eines Orientierungsisomeren. Die Einbaurichtung des Inamins in den Sechsering im Sinne von Struktur **12** kann anhand des für die C-5-Methylgruppe bei 2.21 registrierten Septetts ($^5J_{\text{HF}} = 1.3 \text{ Hz}$) abgeleitet werden^{37–39)}.

3*H*-1,2,4-Diselenazole

Hetero-1,3-diene, die Selen als Skelettatom besitzen, sind unseres Wissens nicht bekannt. Die voranstehend beschriebenen Ergebnisse ließen voraussehen, daß 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-diselenazole **13** potentielle 1-Selena-3-aza-1,3-butadiene darstellen, die die Synthese zahlreicher neuer stickstoffhaltiger Selenheterocyclen ermöglichen sollten.

Analog der Synthese von **3** und **4** entwickelten wir mit der Umsetzung von *N*-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]carbonsäureamiden **7**¹²⁾ mit Phosphorpentasele-nid einen einfachen Zugang zu **13**. Die Ausbeuten sind im Vergleich zu **3** und **5**^{3a)} geringer, da in der Reihenfolge **5** (S–S), **3** (S–Se), **13** (Se–Se) die Thermostabilität deutlich abnimmt. Die in den ^{19}F -NMR-Spektren der Rohprodukte von **13** nachweisbaren Nitril-ylid-Dimerisierungsprodukte^{40,41)} sprechen für eine 1,3-dipolare Cycloreversion als dominierenden Zerfallsweg bei der thermischen Belastung. Beim Erhitzen von **13b** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Solvens auf 160°C (Badtemperatur) konnte das Produkt der [3 + 2]-Cycloaddition **14**⁴²⁾ in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Im massenspektrometrischen Zerfallsschema der Verbindungen **13** stellt der zum Nitril-ylid-Ionenradikal führende 5→[3 + 2]-Zerfall ebenfalls die bevorzugte Abbaureaktion

dar. Aus dem Isotopenverteilungsmuster des Molekül-Ionenradikals kann überdies sofort die Präsenz zweier Selenatome im Molekül erkannt werden. Ein Vergleich der ^{19}F -NMR- $[(\text{CCl}_4)_4]$: $\delta = -6.2$ bis -7.3] und der ^{13}C -NMR-Daten mit denen der Verbindungen **3**, **4** und **5** läßt an einer Ringstruktur keinen Zweifel.



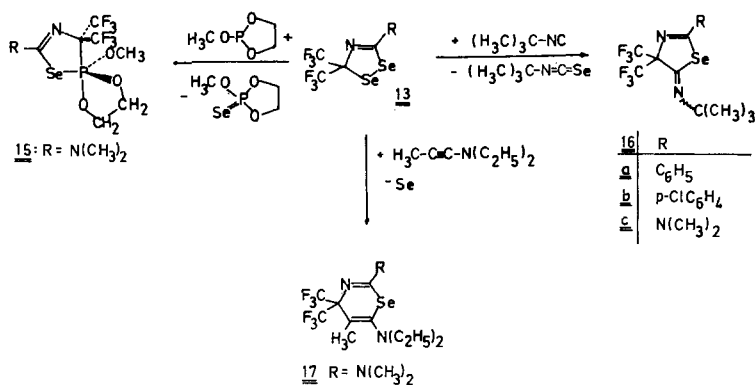
Mit der Umsetzung von Hexafluoracetone mit Selenocarbonsäureamiden bei nachfolgender Behandlung des Reaktionsgemisches mit Phosphoroxotrichlorid/Pyridin steht ein zweiter Syntheseweg für das bisher noch nicht beschriebene **3H-1,2,4-Diselenazol**-System **13** zur Verfügung⁴³⁾.

3H-1,2,4-Diselenazole als Synthone für 1-Selena-3-aza-1,3-butadiene

Wir erwarteten, daß sich der beim Übergang von Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Oxazaphospholinen zu Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Thiazaphospholinen beobachtete Stabilitätsrückgang bei den Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholinen fortsetzt. Da Spirophosphorane im allgemeinen größere Stabilität zeigen als cyclische und acyclische Phosphorane einer Reihe⁴⁴⁾, setzten wir, um maximale Stabilität für die Phosphor^V-Selen-Verbindung zu erzielen, das 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan als P^{III}-Komponente in die Reaktion ein. Bereits beim Zutropfen des Phosphits zu der rot gefärbten Lösung von **13d** in wasserfreiem Hexan bei -30°C erfolgt augenblickliche Entfärbung. Nach wenigen Minuten setzt die Kristallisation des Selenophosphorans **15** und des als Nebenprodukt anfallenden Selenophosphorsäureesters ein. **15** wird durch zweimaliges Umlösen aus Chloroform (Kältebad, -30°C) analysenrein erhalten. Das farblose, kristalline 5-Dimethylamino-3,3-bis(trifluormethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -selenazaphospholin **15** ist unter Feuchtigkeitsausschluß bei -30°C über mehrere Wochen stabil.

15 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum für die beiden magnetisch äquivalenten Methylgruppen der Dimethylamino-Funktion aufgrund einer $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplung (1.5 Hz) ein

Dublett^{*)}. Damit ist das Strukturelement P–Se–C–N–C–H belegt. Die beiden an C-3 gebundenen Trifluormethylgruppen sind, wie im Falle der Thioanaloga **9g–i** anisochron; dies spricht gegen irreguläre, über dipolare Spezies verlaufende, Isomerisierungsprozesse²⁹⁾ unter den Beobachtungsbedingungen, d. h. es sollte ein ringgeschlossenes Produkt und somit eine pentakoordinierte Phosphorverbindung vorliegen. Damit ist erstmals die Synthese eines Vertreters aus der Reihe der Selenophosphorane gelungen. Die Tieffeldlage des ³¹P-NMR-Signals, es ist mit –26.1 der niedrigste Wert, der bislang für eine pentakoordinierte Phosphorverbindung gemessen wurde, findet eine Parallele in der Reihe der Thiophosphorane, für die δ -Werte bis –18^{32–35)} registriert wurden, und scheint ein Chalkogen-Effekt zu sein. Der bisher für pentakoordinierte Phosphorverbindungen als charakteristisch angesehene Absorptionsbereich^{30a,45)} muß demnach zu tiefem Feld erweitert werden.



Eine Röntgen-Strukturanalyse erbrachte schließlich die zweifelsfreie Bestätigung für die vorgeschlagene Struktur **15**. Sie zeigte überdies, daß das Selenatom im kristallisierten Zustand aufgrund seiner Größe und verminderten Elektronegativität eine äquatoriale Position in der leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Phosphors einnimmt, während das die beiden Trifluormethylgruppen tragende Kohlenstoffatom apical plaziert ist⁴⁶⁾. Beide Ringsysteme nehmen unter Minimierung der Winkelspannung eine apical-äquatoriale Gerüstplazierung ein^{30b)}. Diese Anordnung wurde aufgrund der modifizierten Polaritätsregeln²⁹⁾ vorhergesagt⁴⁷⁾. Der gefundene P–Se-Abstand von 227.3(2) pm entspricht sehr gut dem aus den Kovalenzradien berechneten Einfachbindungsabstand. Der P–C(9)-Abstand beträgt 199.9 pm; für eine P–C(CF₃)₂-Bindung in äquatorialer Position wurde ein Bindungsabstand von 194.9 pm gemessen³¹⁾.

Selenophosphorane wurden bei einer Vielzahl von Reaktionen, wie der Hydrolyse von Selenophosphorsäure-*O,O*-diestern⁴⁸⁾, bei der stereospezifischen Deoxygenierung von Oxiranan mittels Triphenylphosphan- oder Tri-*n*-butylphosphan-selenid^{49,50)} so-

*) Eine Nichtäquivalenz aufgrund behinderter Rotation um die C(7)–N-Bindung kann ausgeschlossen werden, da bei strukturell ähnlichen Systemen wie **13d** und **16c** die Rotation um die C–N-Bindung bereits bei Raumtemperatur schnell bezüglich der NMR-Zeitskala verläuft.

wie bei der Oxidation von trivalentem Phosphor mit Dimethylselenoxid⁵¹⁾ als Zwischenstufe postuliert, ohne daß es bisher Anhaltspunkte für ihre Existenz gab. Die vorliegenden Ergebnisse stützen diese Annahme.

Gegenüber Isonitrilen und Inaminen zeigen die Verbindungen **13** gleichfalls wie erwartet hohe Reaktivität. Die zu Δ^2 -1,3-Selenazolinen **16** und 4*H*-1,3-Selenazinen **17** führenden Reaktionen verlaufen bereits bei Raumtemperatur. Für die Verbindungen **16** sind, wie für die Schwefelanaloga **11**, zwei $\nu\text{C}=\text{N}$ -Absorptionen im Bereich von 1680 (semicyclisch) und 1610 cm^{-1} (endocyclisch) charakteristisch. Im Falle der 5-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,3-oxazoline werden die entsprechenden CN-Doppelbindungsabsorptionen bei höheren Wellenzahlen (1735–1728, 1655–1630 cm^{-1}) gefunden^{52,53)}. Die 4*H*-1,3-Selenazine **17** besitzen wie die 4*H*-1,3-Thiazine **12**^{3a)} zwei IR-Absorptionen im Doppelbindungsbereich bei 1630 ($\nu\text{C}=\text{C}$) und 1605 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$), während die der entsprechenden 4*H*-1,3-Oxazine bei 1710 und 1660 cm^{-1} gefunden werden^{54,55)}. Die Orientierung des Inamins bezüglich des 1-Selena-3-aza-1,3-butadien-Skeletts entspricht der bei den Thioanaloga ermittelten.

Über die dynamische Stereochemie der beschriebenen Thio- und Selenophosphorane berichten wir an anderer Stelle.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. R. O. ist dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktoranden-Stipendium zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. G. R. Coraor, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA, danken wir für eine großzügige Hexafluoraceton-Spende.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 157G und 257. – ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60, TMS als interner Standard. – ^{19}F -NMR-Spektren: Jeol C 60 HL, 56.45 MHz, Trifluoressigsäure als externer Standard. – ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 60, TMS als interner Standard. – ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker HX-90, 85proz. Phosphorsäure als externer Standard. – Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, Ionisierungsenergie 70 eV.

Säulenchromatographische Trennungen: Säule 50 cm Länge und 2.5 cm Innendurchmesser, Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0.063–0.200 mm). – Präp. Schichtchromatographie: Glasplatten 20 cm × 20 cm, 2.00 mm dicke Kieselgelschicht (Kieselgel 60 F₂₅₄, „Merck“).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazole 3*

Eine Lösung von 5.0 mmol 2,2-Bis(trifluormethyl)-2*H*-1,3-thiazet **1**^{3a)} in 25 ml wasserfreiem Xylol wird mit 1.40 g (3.0 mmol) fein gepulvertem Phosphorpentaselenid 48h unter intensivem Rühren auf 110–120°C (Bad) erhitzt. Nach Abtrennung vom unlöslichen Rückstand und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird säulenchromatographiert (Eluent Tetrachlormethan) und anschließend i. Vak. fraktionierend destilliert bzw. aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert (Kältebad).

5-Phenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazol (**3a**): Aus 1.43 g (5.0 mmol) **1a**. Ausb. 1.62 g (89%), Sdp. 121°C/10 Torr. – IR (Film): 1602, 1579 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 7.21–7.67 (m; 3H, Aromaten-H), 7.77–8.17 (m; 2H, Aromaten-H). – ^{19}F -NMR (CCl_4): δ = –6.7 (s; 6F).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_6\text{NSe}$ (364.2) Ber. C 32.98 H 1.38 N 3.85 Gef. C 33.03 H 1.42 N 3.95

5-(*p*-Tolyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazol (**3b**): Aus 1.50 g (5.0 mmol) **1b**. Ausb. 1.34 g (71 %), Schmp. 60 °C. – IR (KBr): 1596, 1562, 1555 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.39 (s; 3 H, CH₃), 7.08–7.39 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.75–8.04 (m; 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –6.9 (s; 6F).

C₁₁H₇F₆NSSe (378.2) Ber. C 34.94 H 1.88 N 3.70 Gef. C 34.98 H 1.92 N 3.82

5-(4-Chlorphenyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiaselenazol (**3c**): Aus 1.60 g (5.0 mmol) **1c**. Ausb. 1.50 g (75 %), Schmp. 63.5 °C. – IR (KBr): 1597, 1588, 1555 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.28–7.59 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.79–8.10 (m; 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –6.8 (s; 6F).

C₁₀H₄ClF₆NSSe (398.6) Ber. C 30.13 H 1.01 N 3.51 Gef. C 30.26 H 1.07 N 3.67

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiatellurazole **4**

Eine Lösung von 5.0 mmol 2,2-Bis(trifluormethyl)-2*H*-1,3-thiazet **1**^{3a}) in 25 ml wasserfreiem Toluol wird mit 3.15 g (5.0 mmol) fein gepulvertem Antimon(III)-tellurid 4–6 Wochen unter intensivem Rühren auf 80–90 °C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Filtrat wird eingeeengt und zweimal säulenchromatographiert (Eluent wasserfreies Hexan). Die rotbraunen Kristalle geben violette Lösungen. Alle Operationen wurden unter Lichtausschluß durchgeführt.

5-(*p*-Tolyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiatellurazol (**4a**): Aus 1.50 g (5.0 mmol) **1b**, Reaktionszeit 6 Wochen. Ausb. 0.30 g (14 %), Schmp. 72–73 °C. – IR (KBr): 1607, 1594 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.48 (s; 3 H, CH₃), 7.15–7.45 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.91–8.20 (m; 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –9.7 (s; 6F); (Hexan): δ = –8.4 (s; 6F).

C₁₁H₇F₆NSTe (426.8) Ber. C 30.95 H 1.65 N 3.28 Gef. C 31.03 H 1.76 N 3.20

5-(4-Chlorphenyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-thiatellurazol (**4b**): Aus 1.60 g (5.0 mmol) **1c**, Reaktionszeit 4 Wochen. Ausb. 0.49 g (22 %), Schmp. 68–69 °C. – IR (KBr): 1612, 1592 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20–7.45 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.75–8.03 (m; 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –9.6 (s; 6F); (Hexan): δ = –8.3 (s; 6F).

C₁₀H₄ClF₆NSTe (447.3) Ber. C 26.85 H 0.90 N 3.13 Gef. C 27.13 H 1.24 N 3.15

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,3-Bis(trifluormethyl)-Δ⁴-1,4,2λ⁵-thiazaphospholine **9**

Zu einer Lösung von 5.0 mmol **3** in 10 ml wasserfreiem Hexan werden bei –30 bis 0 °C unter Stickstoffatmosphäre 10 mmol des entsprechenden Phosphits, ebenfalls in 10 ml Hexan gelöst, getropft. Die Reaktionslösung entfärbt sich spontan. Nach kurzer Zeit setzt die Kristallisation der Δ⁴-1,4,2λ⁵-Thiazaphospholine **9** ein. Die unter den angegebenen Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Triphenylphosphit nicht ablaufende Reaktion wird durch Zusatz eines Äquivalents Triisopropylphosphit in Gang gebracht. Zur Entfernung des anhaftenden Selenophosphorsäureesters werden die farblosen Kristalle mehrmals mit wasserfreiem Hexan gewaschen. Die Verbindungen **9g**–**i** sind erst nach zweimaliger Umkristallisation aus Chloroform analysenrein. Die Daten der Verbindungen **9a**–**i** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

5-(*tert*-Butylimino)-2-(4-chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-Δ²-1,3-thiazolin (**11**): Einer Lösung von 2.00 g (5.0 mmol) **3c** in 25 ml wasserfreiem Benzol werden 0.83 g (10 mmol) *tert*-Butylisocyanid zugesetzt. Nach 24stündigem Stehenlassen bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol (Kältebad) umkristallisiert. Ausb. 1.85 g (92 %), Schmp. 57 °C. – IR (CCl₄): 1680, 1607 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.34 [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.25–7.53 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.68–7.98 (m; 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –6.8 (s; 6F).

C₁₅H₁₃ClF₆N₂S (402.8) Ber. C 44.73 H 3.25 N 6.95 Gef. C 44.59 H 3.04 N 6.77

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten der Verbindungen 9

9	Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N
a	2,2,2-Trimethoxy-5-phenyl-3,3-bis(trifluoromethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholin	89	62–63 Zers.	C ₁₃ H ₁₄ F ₆ NO ₃ PS (409.3)	Ber. 38.15 3.45 3.42 Gef. 37.53 3.39 3.44
b	2,2,2-Trimethoxy-5-(<i>p</i> -tolyl)-3,3-bis(trifluoromethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholin	91	54–56 Zers.	C ₁₄ H ₁₆ F ₆ NO ₃ PS (423.3)	Ber. 39.72 3.81 3.31 Gef. 39.47 3.66 3.32
c	5-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-trimethoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholin	92	49–50 Zers.	C ₁₃ H ₁₃ ClF ₆ NO ₃ PS (443.7)	Ber. 35.19 2.95 3.16 Gef. 34.99 2.96 3.25
d	2,2,2-Triphenoxy-5-phenyl-3,3-bis(trifluoromethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholin	73	97–98	C ₂₈ H ₂₀ F ₆ NO ₃ PS (595.5)	Ber. 56.48 3.39 2.35 Gef. 56.41 3.27 2.32
e	2,2,2-Triphenoxy-5-(<i>p</i> -tolyl)-3,3-bis(trifluoromethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholin	81	96–96.5	C ₂₉ H ₂₂ F ₆ NO ₃ PS (609.5)	Ber. 57.15 3.64 2.30 Gef. 56.78 3.83 2.26
f	5-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-triphenoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)- Δ^4 -1,4,2 λ^5 -thiazaphospholin	79	95	C ₂₈ H ₁₉ ClF ₆ NO ₃ PS (629.9)	Ber. 53.39 3.04 2.22 Gef. 53.45 2.97 2.14
g	5-Methoxy-7-phenyl-9,9-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxa-6-thia-8-aza-5-phosphaspiro[4.4]non-7-en	80	135	C ₁₃ H ₁₂ F ₆ NO ₃ PS (407.3)	Ber. 38.34 2.97 3.44 Gef. 38.26 3.06 3.18
h	5-Methoxy-7-(<i>p</i> -tolyl)-9,9-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxa-6-thia-8-aza-5-phosphaspiro[4.4]non-7-en	83	132	C ₁₄ H ₁₄ F ₆ NO ₃ PS (421.3)	Ber. 39.91 3.35 3.32 Gef. 39.65 3.24 3.13
i	7-(4-Chlorphenyl)-5-methoxy-9,9-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxa-6-thia-8-aza-5-phosphaspiro[4.4]non-7-en	84	134	C ₁₃ H ₁₁ ClF ₆ NO ₃ PS (441.7)	Ber. 35.35 2.51 3.17 Gef. 35.16 2.53 3.09

6-Diethylamino-5-methyl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-thiazin (12): 1.82 g (5.0 mmol) **3a** und 0.56 g (5.0 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin werden in 25 ml wasserfreiem Benzol **2d** auf 70°C erwärmt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. anfallende Produkt wird aus Methanol (Kältebad) umkristallisiert. Ausb. 1.63 g (81%), Schmp. 63°C. – IR (CCl₄): 1630, 1603 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.04 [t, J = 7 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 2.21 (sept, J = 1.3 Hz; 3H, 5-CH₃), 2.85 [q, J = 7 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 7.32–7.67 (m; 3H, Aromaten-H), 7.85–8.20 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –7.7 (q, J = 1.3 Hz; 6F).

C₁₇H₁₈F₆N₂S (396.4) Ber. C 51.51 H 4.58 N 7.07 Gef. C 51.43 H 4.56 N 7.17

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,3-Bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-diselenazole 13a–c

Eine Lösung von 5.0 mmol eines *N*-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]carbonsäureamids **7**(12c) in 25 ml wasserfreiem Xylol wird mit 2.75 g (6.0 mmol) fein gepulvertem Phosphor-pentasele-nid **3–5d** unter intensivem Rühren auf 130°C (Bad) erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abtrennung des unlöslichen Rückstands wird i. Vak. eingengt und das anfallende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Eluent Tetrachlormethan) und anschließende fraktionierende Destillation bzw. durch Kristallisation aus Hexan (Kältebad, –30°C) gereinigt.

5-Phenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-diselenazol (13a): Aus 1.35 g (5.0 mmol) **7a** (R = Phenyl). Ausb. 0.42 g (20%), Sdp. 72–73°C/0.1 Torr. – IR (CCl₄): 1625 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.33–7.65 (m; 3H, Aromaten-H), 7.75–8.05 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –7.2 (s; 6F).

C₁₀H₅F₆NSe₂ (411.1) Ber. C 29.22 H 1.23 N 3.41 Gef. C 29.57 H 1.44 N 3.15

5-(p-Tolyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-diselenazol (13b): Aus 1.42 g (5.0 mmol) **7b** (R = *p*-Tolyl). Ausb. 0.45 g (21%), Schmp. 75°C. – IR (CCl₄): 1623, 1606 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.43 (s; 3H, CH₃), 7.12–7.45 (m; 2H, Aromaten-H), 7.70–7.97 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –7.3 (s; 6F).

C₁₁H₇F₆NSe₂ (425.1) Ber. C 31.08 H 1.66 N 3.30 Gef. C 31.43 H 1.84 N 3.58

5-(4-Chlorphenyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-diselenazol (13c): Aus 1.52 g (5.0 mmol) **7c** (R = 4-Chlorphenyl). Ausb. 0.43 g (19%), Schmp. 61°C. – IR (CCl₄): 1615, 1587 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.33–7.63 (m; 2H, Aromaten-H), 7.72–8.02 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –7.3 (s; 6F).

C₁₀H₄ClF₆NSe₂ (445.5) Ber. C 26.96 H 0.91 N 3.15 Gef. C 27.47 H 1.45 N 3.20

5-Dimethylamino-3,3-bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-diselenazol (13d): In einer mit CO₂-Rückflußkühler und Quecksilberventil ausgestatteten Apparatur wird auf eine Suspension von 5.05 g (33 mmol) *N,N*-Dimethylselenoharnstoff in 100 ml wasserfreiem Ether unter intensivem Rühren bei –10°C Hexafluoracetone geleitet. Nach beendeter Reaktion (erkenntlich am beginnenden Rückfluß des Hexafluoracetons) werden gleichzeitig 5.06 g = 3.00 ml (33 mmol) Phosphoroxotrichlorid und 10.50 g = 10.7 ml (132 mmol) Pyridin zugetropft. Nach 4tägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei –30°C wird das ausgefallene Pyridiniumsalz abgetrennt und die etherische Lösung zur Entfernung des noch gelösten Salzes mehrmals mit Eiswasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das anfallende Rohprodukt wird schließlich säulenchromatographiert (Eluent Tetrachlormethan) und i. Vak. destilliert. Ausb. 2.10 g (17%), dunkelrote Flüssigkeit mit Sdp. 57°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1615 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.22 [s; 6H, N(CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –6.2 (s; 6F).

C₆H₆F₆N₂Se₂ (378.0) Ber. C 19.06 H 1.60 N 7.41 Gef. C 19.24 H 1.71 N 7.29

5-(*p*-Tolyl)-2,2-bis(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**14**): 0.43 g (1.0 mmol) **13b** werden in 2 ml Acetylendicarbonsäure-dimethylester 24 h auf 160 °C (Bad) erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetylendicarbonsäure-dimethylesters i. Vak. wird der Rückstand mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Der beim Eindampfen der Hexanauszüge verbleibende Rückstand wird schließlich durch präp. Schichtchromatographie gereinigt. Ausb. 0.32 g (78 %), Schmp. 62.5–63 °C, Lit. Schmp. 58 °C⁴². – IR (KBr): 1748, 1735, 1625 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.39 (s; 3H, CH₃), 3.91 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.94 (s; 3H, CO₂CH₃), 7.10–7.43 (m; 2H, Aromaten-H), 7.57–7.88 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –11.1 (s; 6F).

C₁₇H₁₃F₆NO₄ (409.3) Ber. C 49.89 H 3.20 N 3.42 Gef. C 49.85 H 3.22 N 3.45

7-Dimethylamino-5-methoxy-9,9-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxo-6-selena-8-aza-5-phosphaspiro[4.4]non-7-en (**15**): Zu einer Lösung von 0.38 g (1.0 mmol) **13d** in 5 ml wasserfreiem Hexan wird bei –30 °C unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 0.31 g (2.5 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan in 5 ml wasserfreiem Hexan getropft. Unter Entfärbung der Reaktionslösung setzt die Kristallisation alsbald ein. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Chloroform (Kältebad, –30 °C) war **15** analysenrein. Ausb. 0.30 g (69 %), Schmp. 102 °C (Zers). – IR (CHCl₃): 1632, 1598 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.12 [d, *J* = 1.5 Hz; 6H, N(CH₃)₂], 3.71 (d, *J* = 14.6 Hz; 3H, POCH₃), 3.83–4.60 [m; 4H, P(OCH₂)₂]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –11.9 bis –13.1 (m; 6F). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = –26.1.

C₉H₁₃F₆N₂O₃PSe (421.1) Ber. C 25.67 H 3.11 N 6.65 Gef. C 25.79 H 3.37 N 6.66

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5-(*tert*-Butylimino)-4,4-bis(trifluormethyl)-Δ²-1,3-selenazoline **16**

Der Lösung eines 3,3-Bis(trifluormethyl)-3*H*-1,2,4-diselenazols **13** in wasserfreiem Benzol wird die doppelt molare Menge an *tert*-Butylisocyanid zugesetzt. Nach beendeter Reaktion ist die Reaktionslösung farblos. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. anfallende Rohprodukt wird aus Methanol (Kältebad, –30 °C) umkristallisiert.

5-(*tert*-Butylimino)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-Δ²-1,3-selenazolin (**16a**): Aus 0.41 g (1.0 mmol) **13a**, Reaktionstemp. 70 °C, Reaktionszeit 3 d. Ausb. 0.38 g (89 %), Schmp. 89.5 °C. – IR (CCl₄): 1680, 1612 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.33 [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.26–7.57 (m; 3H, Aromaten-H), 7.69–7.96 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –7.7 (s; 6F).

C₁₅H₁₄F₆N₂Se (415.2) Ber. C 43.39 H 3.40 N 6.75 Gef. C 43.57 H 3.20 N 6.67

5-(*tert*-Butylimino)-2-(4-chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-Δ²-1,3-selenazolin (**16b**): Aus 0.45 g (1.0 mmol) **13c**, Reaktionstemp. 80 °C, Reaktionszeit 15 h. Ausb. 0.42 g (94 %), Schmp. 59.5 °C. – IR (CCl₄): 1694, 1680, 1612, 1596 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.32 [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.27–7.56 (m; 2H, Aromaten-H), 7.67–7.96 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –7.7 (s; 6F).

C₁₅H₁₃ClF₆N₂Se (449.7) Ber. C 40.07 H 2.91 N 6.23 Gef. C 40.11 H 2.87 N 6.24

5-(*tert*-Butylimino)-2-dimethylamino-4,4-bis(trifluormethyl)-Δ²-1,3-selenazolin (**16c**): Aus 0.38 g (1.0 mmol) **13d**, Raumtemp., Reaktionszeit 15 h. Ausb. 0.32 g (83 %), Schmp. 74.5 °C. – IR (CCl₄): 1675, 1613 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.29 [s; 9H, C(CH₃)₃], 3.12 [s; 6H, N(CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = –6.4 (s; 6F).

C₁₁H₁₅F₆N₃Se (382.2) Ber. C 34.57 H 3.96 N 10.99 Gef. C 34.66 H 3.88 N 10.84

6-Diethylamino-2-dimethylamino-5-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4*H*-1,3-selenazin (**17**): Eine Lösung von 0.38 g (1.0 mmol) **13d** in 5 ml wasserfreiem Benzol wird mit 0.11 g (1.0 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin versetzt und 14 d bei Raumtemp. gerührt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird aus Methanol (Kältebad, –30 °C) umkristal-

lisiert. Ausb. 0.32 g (78 %), Schmp. 39 °C. – IR (CCl₄): 1628, 1607 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.05 [t, J = 7.2 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 2.16 (sept, J = 1.5 Hz; 3H, 5-CH₃), 2.75 [q, J = 7.2 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 3.09 [s; 6H, N(CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = -7.3 (q, J = 1.5 Hz; 6F).

C₁₃H₁₉F₆N₃Se (410.3) Ber. C 38.06 H 4.67 N 10.24 Gef. C 38.16 H 4.77 N 9.86

Literatur

- 1) K. Burger, vorgetragen beim Eighth International Symposium on Organic Sulphur Chemistry, Portorož, Jugoslawien, Juni 1978.
- 2) K. Burger, J. Albanbauer und M. Eggersdorfer, *Angew. Chem.* **87**, 816 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 766 (1975).
- 3) ^{3a)} K. Burger, R. Ottlinger und J. Albanbauer, *Chem. Ber.* **110**, 2114 (1977). – ^{3b)} K. Burger und R. Ottlinger, *Chem.-Ztg.* **101**, 402 (1977). – ^{3c)} K. Burger und R. Ottlinger, *J. Fluorine Chem.* **11**, 29 (1978).
- 4) Vorläuf. Mitteilung: K. Burger und R. Ottlinger, *Synthesis* **1978**, 44.
- 5) Lit.-Zusammenfassung über stickstoffhaltige Selenheterocyclen siehe: E. Bulka in *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, D. L. Klayman und W. H. H. Günther, Edit., S. 459, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1973.
- 6) Vorläuf. Mitteilung: K. Burger, R. Ottlinger, A. Proksch und J. Firl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 80.
- 7) Lit.-Zusammenfassung über Tellurheterocyclen siehe: K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach, New York 1974.
- 8) K. E. Peterman und J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **6**, 83 (1975).
- 9) A. A. Kudryavtsev, *Chemistry & Technology of Selenium and Tellurium*, englische Übersetzung der 2. Aufl. S. 4, Collet's Publishers, London & Wellington 1974.
- 10) ^{10a)} R. F. Swindell, D. P. Babb, T. J. Quellette und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **11**, 242 (1972). – ^{10b)} S. G. Metcalf und J. M. Shreeve, ebenda **11**, 1631 (1972). – ^{10c)} K. E. Peterman und J. M. Shreeve, ebenda **13**, 2705 (1974).
- 11) K. Burger und S. Penninger, *Synthesis* **1978**, 524.
- 12) ^{12a)} W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30**, 1398 (1965). – ^{12b)} Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 2046 [*Chem. Abstr.* **64**, 6554f (1966)]. – ^{12c)} W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, *Chem. Ber.* **107**, 1488 (1974).
- 13) G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi, *Angew. Chem.* **91**, 781 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 721 (1979).
- 14) J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, S. 217, Harper & Row, London – New York 1976.
- 15) ^{15a)} R. D. Schuetz und R. L. Jacobs, *J. Org. Chem.* **23**, 1799 (1958). – ^{15b)} A. Schönberg und M. M. Sidky, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2259 (1959).
- 16) R. E. Davis, *J. Org. Chem.* **23**, 1767 (1958).
- 17) J. I. G. Cadogan und R. K. Mackie, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 87 (1974), Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 18) ^{18a)} J. Goerdeler, J. Haag, C. Lindner und R. Losch, *Chem. Ber.* **107**, 502 (1974). – ^{18b)} J. Goerdeler und K. Nandi, ebenda **108**, 3066 (1975).
- 19) Lit.-Zusammenfassung zum Reaktionsverhalten von Disulfiden gegenüber dreibindigem Phosphor: T. Mukaiyama und H. Takei, *Topics in Phosphorus Chemistry*, E. J. Griffith und M. Grayson, Edit., Vol. 8, S. 587, Wiley-Interscience, London – New York, 1976.
- 20) ^{20a)} D. L. J. Clive, *Tetrahedron* **34**, 1049 (1978), und dort zitierte Lit. – ^{20b)} H. K. Spencer, M. V. Lakshminantham, M. P. Cava und A. F. Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 867.
- 21) J. I. G. Cadogan und M. J. Todd, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2808.
- 22) Klassifikation nach R. Huisgen: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **80**, 329 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 321 (1968).
- 23) K. Burger, J. Albanbauer und F. Manz, *Chem. Ber.* **107**, 1823 (1974).
- 24) K. Burger und R. Ottlinger, *J. Fluorine Chem.* **12**, 519 (1978).
- 25) ^{25a)} K. Burger, J. Fehn und E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971). – ^{25b)} J. Albanbauer, K. Burger, E. Burgis, D. Marquarding, L. Schabl und I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 36.
- 26) K. Burger und S. Penninger, *Synthesis* **1978**, 526.

- 27) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).
- 28) E. L. Muetterties und R. A. Schunn, *Q. Rev.*, *Chem. Soc.* **20**, 245 (1966).
- 29) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).
- 30) ^{30a)} D. Hellwinkel in *Organic Phosphorus Compounds*, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Edit., 1. Aufl., Bd. 3, S. 240 ff., Wiley Interscience, London – New York 1972. – ^{30b)} R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Thieme, Stuttgart 1973.
- 31) H. L. Carrell, H. M. Berman, J. S. Ricci jr., W. C. Hamilton, F. Ramirez, J. F. Marecek, L. Kramer und I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 38 (1975).
- 32) F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, *J. Org. Chem.* **33**, 3387 (1968).
- 33) ^{33a)} A. P. Stewart und S. Trippett, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1279. – ^{33b)} S. Antczak, S. A. Bone, J. Brierley und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 278. – ^{33c)} S. A. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, ebenda **1977**, 80.
- 34) ^{34a)} N. J. De'Ath und D. B. Denney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 395. – ^{34b)} B. S. Campbell, N. J. De'Ath, D. B. Denney, D. Z. Denney, I. S. Kipnis und T. B. Min, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2924 (1976).
- 35) M. Eisenhut, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 144, sowie persönliche Mitteilung von R. Schmutzler.
- 36) W. H. H. Günther in *Lit.*⁵⁾, S. 33.
- 37) M. G. Barlow, *Fluorocarbons and their Derivatives*, R. E. Banks, Edit., 2. Aufl., S. 232 ff., Macdonald, London 1970.
- 38) E. O. Fischer, K. Weiß und K. Burger, *Chem. Ber.* **106**, 1581 (1973).
- 39) K. Burger und K. Einhellig, *Chem. Ber.* **106**, 3421 (1973).
- 40) ^{40a)} K. Burger, K. Einhellig, G. Süß und A. Gieren, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 156 (1973). – ^{40b)} K. Burger, H. Goth, K. Einhellig und A. Gieren, Publikation in Vorbereitung.
- 41) ^{41a)} K. Einhellig, Dissertation, Technische Univ. München 1974. – ^{41b)} H. Goth, Dissertation, Technische Univ. München 1979.
- 42) K. Burger und J. Fehn, *Chem. Ber.* **105**, 3814 (1972).
- 43) K. Burger und R. Ottlinger, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 973.
- 44) ^{44a)} F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler und C. P. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3053. – ^{44b)} *Tetrahedron* **24**, 2275 (1968).
- 45) E. Fluck, *Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, 1. Aufl., S. 197, Springer, Berlin 1963.
- 46) K. Burger, R. Ottlinger, A. Frank und U. Schubert, *Angew. Chem.* **90**, 824 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 774 (1978).
- 47) I. Ugi, persönliche Mitteilung.
- 48) J. Michalski und A. Markowska, in *Lit.*⁵⁾, S. 331 und 355.
- 49) D. L. J. Clive und C. V. Denyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 253.
- 50) T. H. Chan und J. R. Finkenbine, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2091.
- 51) M. Mikolajczek und J. Luczak, *J. Org. Chem.* **43**, 2132 (1978).
- 52) N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, L. A. Simonyan und I. L. Knunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **166**, 864 (1966) [*Chem. Abstr.* **64**, 15861 (1966)].
- 53) K. Burger, H. Goth und W. Höhenberger, *Chem.-Ztg.* **101**, 453 (1977).
- 54) Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan, R. B. Minasyan und I. L. Knunyants, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, 2476 [*Chem. Abstr.* **69**, 2919 (1968)].
- 55) K. Burger, W.-D. Roth, K. Einhellig und L. Hatzelmann, *Chem. Ber.* **108**, 2737 (1975).