

107. Photoinduzierte Cycloadditionen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin an Nitrile und «push-pull»-Olefine

43. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Werner Stegmann²⁾, Paul Gilgen³⁾, Heinz Heimgartner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

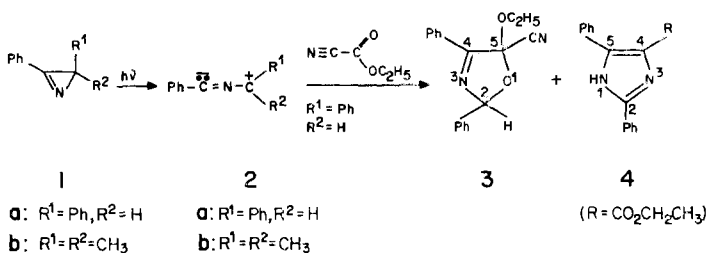
(3. III. 76)

Photoinduced Cycloadditions of 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine with Nitriles and 'push-pull' Olefines. - *Summary.* Electron deficient nitriles of the type **5a-e** in contrast to nonactivated nitriles undergo regiospecific [2+3]cycloadditions to benzonitrile isopropylide (**2b**), which was generated *in situ* by irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1b**), to yield the 2*H*-imidazole derivatives **6a-e** (Scheme 2). The structure of the photoproducts was mainly deduced from ¹³C-NMR. and mass spectrometry.

Whereas normal olefins or enol ethers do not react with **2b**, push-pull olefins of the type **10a-d** readily undergo the cycloaddition to give the 3-alkoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolines **11a-d** (Scheme 3 and 4). The structure of the photoproducts **11a-d** indicates that the regioselectivity of the cycloaddition corresponds to that of acrylonitriles and acrylesters with **2b**.

Vor einiger Zeit haben wir über die Cycloaddition des aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1a**) photochemisch erzeugten Benzonitril-benzylids (**2a**; vgl. [1]) an Cyanameisensäure-äthylester berichtet [2], bei der die Produkte **3** und **4**, Cycloaddukte von **2a** an die Estercarbonyl- (vgl. [3]) bzw. Cyanogruppe des Cyanameisensäure-äthylesters, resultieren (Schema 1). «Nichtaktivierte» Nitrile, wie z. B. Acetonitril oder Benzonitril, zeigen unter den Bestrahlungsbedingungen keine Additionen an die Benzonitril-methylide **2a, b**⁴⁾.

Schema 1



1) 42. Mitt., siehe [1].

2) Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

3) Neue Adresse: Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich.

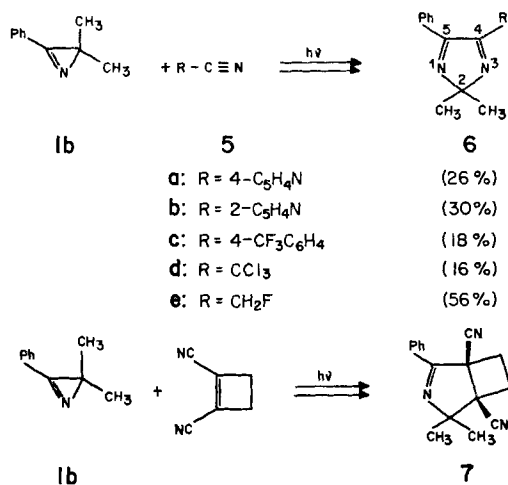
4) Auch das aus 4-Nitrobenzyl-benzimidoylchlorid durch HCl-Abspaltung erzeugte Benzonitril-(4-nitrobenzylid) reagiert weder mit Acetonitril noch mit Benzonitril [4]. Beim Erhitzen von 5,5,5-Trimethoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen in Benzonitril auf 140° konnten dagegen in 70–80% Ausbeute 4*H*-Imidazol-Derivate, d. h. Cycloaddukte der Carbonitril-hexafluor-isopropylid-Zwischenprodukte an Benzonitril isoliert werden [5].

Durch elektronenanziehende Substituenten im Acyl- oder Alkylteil «aktivierte» Carbonsäure-ester gehen im Gegensatz zu «nichtaktivierten» Estern mit den dipolaren Verbindungen **2a, b** regiospezifische Additionen zu 5-Alkoxy-4-phenyl-3-oxazolinen ein [3]. In Analogie dazu wurden nun Additionen des Benzonnitril-isopropylids (**2b**) an ähnlich «aktivierte» Nitrile untersucht.

1. Cycloadditionen mit «aktivierten» Nitrilen. – Bestrahlungen von ca. $(2-4) \cdot 10^{-2} M$ Lösungen des 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirins (**1b**) in Benzol bei Gegenwart eines 2–10molaren Überschusses der Nitrile **5a–e** lieferten in Ausbeuten von 16–56% 4-substituierte 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2*H*-imidazole **6a–e** (Schema 2), deren Konstitution anhand der Analysen und spektralen Daten bewiesen wurde (s. exper. Teil).

Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren die Addukte bei 267–253 nm ($\log \epsilon = 3,2-4,0$)⁵⁾ Die beiden Methylgruppen an C(2) treten in den ¹H-NMR.-Spektren⁶⁾ als *s* im Bereich von 1,67–1,48 ppm auf; in 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-2*H*-imidazol (**6**, R = C₆H₅) erscheinen die Methylgruppen bei 1,57 ppm (CCl₄) [6]. Die Massenspektren der 2*H*-Imidazole **6a–e** weisen neben dem Molekelionenpik (*M*⁺) intensive Fragmentationenpik für *M*⁺ – C₆H₅CN, *M*⁺ – RCN (*m/e* 145), C₆H₅CNH⁺ (*m/e* 104), C₆H₅CN⁺ (*m/e* 103) und C₆H₅⁺ (*m/e* 77) auf (vgl. [3]). Die beiden nahezu gleich intensiven Pike *M*⁺ – C₆H₅CN und *M*⁺ – RCN sprechen für einen «quasi-symmetrischen» Einbau von C₆H₅CN und RCN gemäss **6** und gegen die isomere Struktur **8** (vgl. dazu [5]). Im ¹³C-NMR.-Spektrum⁷⁾ von **6a** erscheint C(2) bei 102,48; die Signale für C(4) und C(5) treten bei

Schema 2

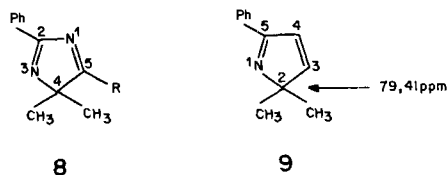


⁵⁾ 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-2*H*-imidazol (**6**, R = C₆H₅) zeigt in Äthanol ein λ_{\max} bei 262 nm ($\log \epsilon = 3,94$) [6], 2,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4*H*-imidazol absorbiert bei 282 nm ($\log \epsilon = 3,99$) [7].

⁶⁾ ¹H-NMR.-Spektren in CCl₄; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Kopplungskonstanten *f* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett und *m* = Multipllett; FS. = Feinstruktur.

⁷⁾ ¹³C-NMR.-Spektren in CDCl₃ bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

162,11 bzw. 163,05 ppm auf, in guter Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen von C(2) (101,34 ppm), C(4) und C(5) (beide letztere bei 163,70 ppm) in 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-2*H*-imidazol (**6**, R = C₆H₅). Im isomeren 4*H*-Imidazol **8** (R = 4-pyridyl) würde man für die Absorption des sp³-hybridisierten C(4) eine chemische Verschiebung von *ca.* 79 ppm erwarten, ähnlich wie für C(2) im 2*H*-Pyrrol **9** [8]. Im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur stehen auch die IR.-Spektren (vgl. [6] [9]).



Die Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1a**) in Gegenwart von Heptafluorbutyronitril bei -17 bis 0° lieferte in 39% Ausbeute 2,5-Diphenyl-4-heptafluorpropyl-imidazol (**4**, R = C₃F₇)⁸.

Die Nitrilgruppe wird somit – ähnlich wie dies für die Estercarbonylgruppe gezeigt wurde [3] – durch Substituenten mit Elektronenakzeptor-Wirkung für die Cycloaddition mit **2b** aktiviert. Die Addition der dipolaren Verbindung **2b** an die C,N-Dreifachbindung erfolgt dabei mit der gleichen Regiospezifität wie sie bei der Reaktion der dipolaren Zwischenprodukte **2a, b** mit (C=O)- [3] [10–16] und (C=N)-Bindungen [13] [15] [17] [18] beobachtet wurde (vgl. dazu das Modell für den Übergangszustand in [3]). Es ist bemerkenswert, dass Carbonitril-hexafluor-isopropylide mit Nitrilen zu 4*H*-Imidazolen reagieren [5], d.h. die Additionsreaktion verläuft hier – wie auch im Falle des Benzaldehyds [5] [10] – mit umgekehrter Regiospezifität.

1,2-Cyclobutendicarbonitril reagiert mit Benzonitril-isopropylid (**2b**) erwartungsgemäss (vgl. dazu die Addition von Benzonitril-benzylid (**2a**) an Maleo- und Fumaronitril [17]) nicht mit einer der Nitrilgruppen, sondern mit der aktivierten C,C-Doppelbindung zu 4,4-Dimethyl-2-phenyl-3-azabicyclo[3.2.0]hept-2-en-1,5-dicarbonitril (**7**, *Schema 2*).

2. Cycloadditionen mit «push-pull»-Olefinen. – Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [17] [19], addieren sich photochemisch aus 2*H*-Azirinen erzeugte Benzonitril-methylide leicht an elektronenarme Olefine und gespannte C,C-Doppelbindungen, während an die Doppelbindungen von Cyclohexen oder 1-Octen keine Addition erfolgt. *Huisgen et al.* beobachteten, dass Phenylazid [20], Benzonitril-oxid [21] und Benzonitril-phenylimid [21] [22] sich nur langsam an die letztgenannten Olefine addieren, während sie mit den elektronenreichen C,C-Doppelbindungen von Enaminen und Vinyläthern rasch [2 + 3]Cycloadditionen eingehen [20–23] (vgl. auch [24]).

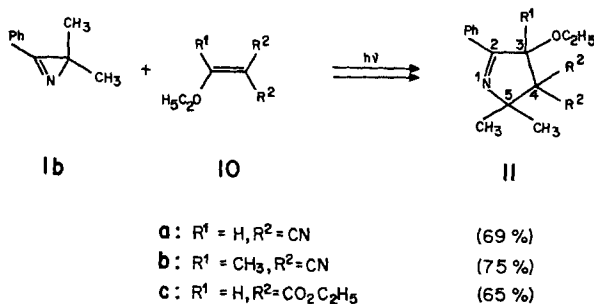
Bei der Bestrahlung einer benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1b**; *c* ≈ 10⁻²M) mit Licht der Wellenlänge λ > 290 nm bei 25° in Gegenwart einer äquimolaren Menge Isobutyl-vinyl-äther liessen sich keine Cycloaddukte beob-

⁸) Für die Durchführung dieses Versuches danken wir Herrn Doz. Dr. P. Claus (jetzige Adresse: Organisch-chemisches Institut der Universität, A-1090 Wien).

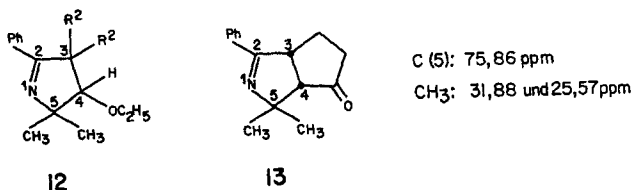
achten. Bei der Bestrahlung von **1b** in Gegenwart von Essigsäure-vinylester wurde kein C,C-Addukt, sondern nur 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-vinyloxy-3-oxazolin, das Addukt von **2b** an die Estercarbonylgruppe, gebildet [3].

In guten Ausbeuten erhält man 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrroline des Typs **11** bei der Photolyse des Azirins **1b** in Gegenwart der Cyano- bzw. Äthoxycarbonyl-substituierten Vinyläther **10a-c** (Schema 3). Die Konstitution der Verbindungen **11** folgt aus Analysen und spektralen Daten (s. exper. Teil).

Schema 3



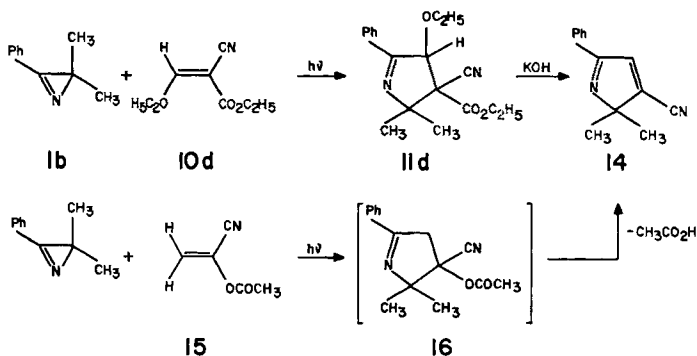
Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren **10a-c** bei 249–242 nm ($\log \epsilon = 4,15$); im IR.-Spektrum (CCl₄) wird die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1630 cm^{-1} beobachtet. In den Massenspektren treten neben M^+ , $M^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ und $M^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3 - \text{R}^2$ ($\text{R}^2 = \text{CN}$ bzw. $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) als intensivste Fragment-Ionenpeke m/e 145 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$) und 104 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}^+$) auf (vgl. [3]). In den ¹H-NMR.-Spektren der Verbindungen **11a** und **c** absorbiert das Proton an C(3) als *s* bei 5,25 bzw. 5,46 ppm; die Methylgruppen an C(5) treten als *s* bei 1,62 bzw. als zwei *s* bei 1,62 und 1,10 ppm auf. Im Spektrum von **11b** erscheinen in der Region von 1,84–1,57 ppm drei *s* für CH₃ an C(3) und zwei CH₃ an C(5). Den Beweis, dass es sich bei den Addukten **11a, c** um 3-Äthoxy-1-pyrroline und nicht um die isomeren 4-Äthoxy-1-pyrroline des Typs **12** handelt, liefert das ¹³C-NMR.-Spektrum: Das mit einer Äthoxygruppe substituierte C(3) erscheint im nicht entkoppelten Spektrum von **11a** bei 91,54 und im Spektrum von **11c** bei 88,04 ppm jeweils als *d*, während für das entsprechende C-Atom C(4) in den isomeren Verbindungen des Typs **12** ein δ von *ca.* 72–78 ppm erwartet würde [25].



Im Dicarbonitril **11a** treten C(2) und C(4) als 2 *d* (² J_{HC}) bei 165,21 bzw. 48,25 ppm auf. Die C-Atome der Methylgruppen an C(5) absorbieren in **11a** und **11c** bei 27,80 und 26,31 bzw. 26,57 und 25,44 ppm als $q \times q$ mit den Kopplungskonstanten ¹ $J_{\text{HC}} = 130$ –131 und ³ $J_{\text{HC}} = 4$ –5. In den Isomeren des Typs **12** müsste für mindestens eines der Methylgruppen-C-Atome ein ($q \times qi$)-artiges Signal erwartet werden, wie dies im Falle des bicyclischen Pyrrolins **13** gefunden wurde [26]: Die C-Atome der zwei Methylgruppen erscheinen bei 31,88 als $q \times qi$ (¹ $J_{\text{HC}} = 130$, ³ $J_{\text{HC}} = 5$) und bei 25,57 ppm als $q \times q$ (¹ $J_{\text{HC}} = 130$, ³ $J_{\text{HC}} = 4,5$).

Bei der Bestrahlung des 2*H*-Azirins **1b** in Gegenwart von (*E*)-Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-äthylester (**10d**)⁹ erhielt man in einer Ausbeute von 70% 3-Äthoxy-4-cyano-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonsäureäthylester (**11d**, *Schema 4*). Die Regiospezifität der Cycloaddition wurde in Analogie zu **11a** und **11c** durch die ¹H- und ¹³C-NMR.-Daten des Produktes **11d** bewiesen.

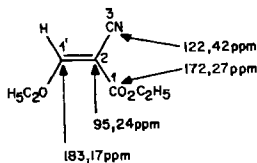
Schema 4



Im NMR.-Spektrum von **11d** absorbiert H an C(3) bei 5,34 ppm; die C-Atome der Methylgruppen an C(5) erscheinen im nichtentkoppelten ¹³C-NMR.-Spektrum als $q \times q$ bei 28,55 und 25,06 ppm ($^1J_{\text{HC}} = 130$, $^3J_{\text{HC}} = 5$). Die Konfiguration der Zentren C(3) und C(4) im einheitlichen Produkt **11d** kann aufgrund spektraler Daten (vgl. exper. Teil) nicht abgeleitet werden. Nach kurzzeitiger Bestrahlung zurückerhaltener Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-äthylester erwies sich als (*E*)/(*Z*)-Stereoisomeren-Gemisch¹⁰ (GC. und ¹H-NMR.-Evidenz (H an C(1') im (*E*)-Isomeren absorbiert bei 8,05 ppm, H an C(1') im (*Z*)-Isomeren bei 7,53 ppm)¹¹).

Erhitzen des 1-Pyrrolins **11d** mit gesättigter wässriger Kalilauge auf 125° lieferte in 80% Ausbeute 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2*H*-pyrrol-3-carbonitril (**14**,

⁹) Die Konfiguration des Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-äthylesters (**10d**, *Fluka*) wurde mittels ¹³C-NMR.-Spektroskopie bewiesen: Die Konstante der weittragenden Kopplung zwischen H–C(1') und C(3) beträgt 9,4 Hz, diejenige zwischen H–C(1') und C(1) nur 3,1 Hz. In Analogie zu andern Acrylonitrilen und Acrylsäuren (vgl. [27]) sprechen die Kopplungskonstanten für (*E*)-Konfiguration.



10d

¹⁰) Bestrahlung einer ca. 10⁻²M Lösung von (*E*)-Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-methylester in Benzol führte zu einem photostationären (*E*)/(*Z*)-Gemisch von 7:5.

¹¹) Bei der Cycloaddition an Benzonitril-benzylid (**2a**) erweist sich Fumarodinitril im Vergleich zu Maleodinitril 82mal, Fumarsäure-diäthylester im Vergleich zu Maleinsäure-diäthylester 42mal reaktiver. Für diese Unterschiede werden sterische Gründe verantwortlich gemacht [17]. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass im Produkt **11d** die Äthoxy- und die Äthoxycarbonylgruppe *trans*-ständig angeordnet sind.

Schema 4). Die Struktur von **14** wurde durch Analysen und spektrale Daten bestimmt (vgl. exper. Teil). **14** bildete sich auch bei der Photolyse des 2*H*-Azirins **1b** in Gegenwart von α -Acetoxy-acrylonitril (**15**; 54% Ausbeute). Das postulierte Zwischenprodukt **16** konnte nicht isoliert werden.

Abschliessend kann gesagt werden, dass Alkoxyäthylene nur dann mit dem photochemisch aus 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1b**) gebildeten Benzonitril-isopropylid (**2b**) Cycloadditionen eingehen, wenn sie durch elektronenanziehende Substituenten wie z.B. Nitril- oder Äthoxycarbonylgruppen am β -Kohlenstoffatom «aktiviert» sind («push-pull»-Olefine). Die Addition erfolgt in allen aufgeführten Beispielen regiospezifisch. Die Additionsrichtung ist dabei dieselbe, wie sie bei der Addition von **2b** an Acrylonitril und Acrylsäure-methylester beobachtet wurde [17]. Damit kann das in [10] vorgeschlagene Modell für den Übergangszustand auch für diese dipolare Cycloaddition verwendet werden (vgl. auch [3] und dort zitierte Literatur).

Olefine vom Typ **10a-d** scheinen bisher noch nicht für Cycloadditionen an 1,3-dipolare Verbindungen eingesetzt worden zu sein¹²). Enoläther reagieren wie erwähnt mit Phenylazid, Benzonitril-oxid und Benzonitril-phenylimid, hingegen nicht mit Benzonitril-methyliden [20–22] (vgl. auch [24]).

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn und Herrn dipl.-chem. U. Voegeli für NMR.-Spektren, der analytischen Abteilung unter Leitung von Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Peter Uebelhart)

Allgemeine Bemerkungen. – Siehe [11]. Die Smp. wurden auf einem Smp.-Apparat Mettler FP-2 bestimmt. UV.-Spektren in Äthanol; IR.-Spektren in CCl₄. Für die Bestrahlungen wurden Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ-150, Hanau GmbH) und als Lösungsmittel Benzol verwendet.

1. Cycloadditionen mit Nitrilen. – 1.1. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-4-(4-pyridyl)-2*H*-imidazol (**6a**). 210 mg (1,45 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1b**, $c = 1,8 \cdot 10^{-2} M$) und 900 mg (8,65 mmol) 4-Pyridincarbonitril wurden während 4 Std. bestrahlt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand bei 10^{-2} Torr sublimiert, wobei man 730 mg 4-Pyridincarbonitril zurückerhielt. Mittels präp. DC. des Rückstandes (Benzol/Essigester 8:2) wurde noch verbliebenes 4-Pyridincarbonitril abgetrennt. Die Zone mit dem kleinsten R_f-Wert wurde mit Essigester eluiert und nochmals einer präp. DC. (Benzol/Aceton 5:1) unterworfen. Die mit Kaliumjodoplatinat-Lösung (Schlittlers Reagens (S.-R.) [29]) gelb anfängende Hauptzone wurde wieder mit Essigester eluiert. Nach Sublimation ($100^{\circ}/10^{-3}$ Torr) und Umkristallisation aus Pentan/Äther erhielt man 95 mg (26%) **6a** vom Smp. 134–135,5°. – UV.: λ_{\max} 267 (3,80), 225 (4,08); λ_{\min} 256 (3,76). – IR.: 1598, 1543 und 1489 (2*H*-Imidazol [9]). – ¹H-NMR.: 8,7–8,6 (*m*, 2 arom. H); 7,6–7,25 (*m*, 7 arom. H); 1,67 (*s*, 2CH₃ an C(2)). – ¹³C-NMR.: 163,05 und 162,11 (C(4), C(5)); 149,9–122,7 (aromat. C); 102,48 (C(2)); 23,91 (2CH₃ an C(2)). – MS.: 249 (*M*⁺, 2,5), 146 (100), 145 (78), 105 (34), 104 (51), 103 (16), 77 (17), 51 (14).

C₁₆H₁₅N₃ (249,32) Ber. C 77,08 H 6,06 N 16,85% Gef. C 76,90 H 6,03 N 16,92%

¹²) Von diesen Verbindungen scheinen auch keine Ionisationspotentiale bekannt zu sein, die nach Sustmann [23] eine halbquantitative Reaktivitätseinstufung ermöglichen würden (vgl. auch [28]).

1.2. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-4-(2-pyridyl)-2H-imidazol (**6b**). 453 mg (3,12 mmol) **1b** ($c = 3,9 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 2,09 g (20,1 mmol) 2-Pyridincarbonitril während 10 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden durch Sublimation (30–35°/10⁻²Torr) 1,5 g 2-Pyridincarbonitril zurückerhalten. Der Rückstand wurde mittels präp. DC. gereinigt, die mit S.-R. braunviolett anfärbende Hauptzone wurde eluiert und das Rohprodukt durch 2malige Sublimation und Umkristallisation (Pentan/Äther) gereinigt. Ausbeute an **6b**: 240 mg (30%) als farblose Kristalle vom Smp. 83,0–83,5°. – UV.: λ_{\max} 263 (3,96), 218 (4,00); λ_{\min} 241 (3,85). – IR.: 1590, 1545 und 1495 (2H-Imidazol). – ¹H-NMR.: 8,45 (*d* mit FS., $J \approx 5$, 1 arom. H); 7,95–7,45 (*m*, 4 arom. H); 7,4–7,15 (*m*, 4 arom. H); 1,59 (*s*, 2CH₃ an C(2)). – MS.: 249 (M^+ , 28), 146 (80), 145 (100), 105 (64), 104 (99), 103 (41), 78 (45), 77 (45), 51 (45).

C₁₆H₁₅N₃ (249,32) Ber. C 77,08 H 6,06 N 16,85% Gef. C 77,02 H 6,12 N 16,86%

1.3. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-4-(4-trifluormethylphenyl)-2H-imidazol (**6c**). 323 mg (2,22 mmol) **1b** ($c = 2,8 \cdot 10^{-2} M$) und 950 mg (5,56 mmol) 4-Trifluormethyl-benzonitril wurden während 12 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) aufgetrennt. Dabei erhielt man 114 mg **1b** und 500 mg 4-Trifluormethyl-benzonitril zurück. Die am Start verbleibende Zone wurde eluiert und erneut chromatographiert (präp. DC., Benzol/Essigester 8:2). Elution der Hauptzone ergab 150 mg eines kristallinen Rohproduktes. Sublimation (75°/10⁻³Torr) und Umkristallisation aus Pentan/Methylenchlorid lieferte 80 mg (18% bezogen auf umgesetztes **1b**) **6c** als farblose Kristalle vom Smp. 101,8–102,7°. – UV.: λ_{\max} 276 (*S*, 3,71), 253 (3,98); λ_{\min} 241 (3,96). – IR.: 1620, 1545 und 1492 (2H-Imidazol), 1325, 1171 und 1135 (CF₃). – ¹H-NMR.: 7,61 (schmales *m*, 4 arom. H); 7,6–7,2 (*m*, 5 arom. H); 1,58 (*s*, 2CH₃). – MS.: 316 (M^+ , 2), 297 (3), 213 (92), 172 (35), 145 (100), 104 (44), 103 (15), 77 (10).

C₁₈H₁₅F₃N₂ (316,33) Ber. C 68,35 H 4,77 N 8,86% Gef. C 68,64 H 4,94 N 8,99%

1.4. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-4-trichlormethyl-2H-imidazol (**6d**). 506 mg (3,49 mmol) **1b** ($c = 4,4 \cdot 10^{-2} M$) und 1,0 g (6,94 mmol) Trichloracetonitril wurden während 5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der erstarrte Rückstand in Aceton aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle gekocht und nach Zusatz von Methylenchlorid über 10 g Kieselgel filtriert. Nach Einengen des Filtrates wurde der Rückstand bei 110–120°/10⁻²Torr destilliert und das erstarrte Destillat aus Äther umkristallisiert: 160 mg (16%) **6d**, farblose Kristalle vom Smp. 109,0–109,7°. – UV.: λ_{\max} 262 (3,41); λ_{\min} 245 (3,26). – IR.: 1625, 1565, 1550 und 1499 (2H-Imidazol). – ¹H-NMR.: 7,75–7,55 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,25 (*m*, 3 arom. H); 1,58 (*s*, 2CH₃). – MS.: 292 (7), 290 (21) und 288 (22) (alle M^+), 189 (27), 187 (85), 185 (91), 171 (85), 152 (45), 150 (74), 145 (46), 104 (100), 103 (46), 77 (43).

C₁₂H₁₁Cl₃N₂ Ber. C 49,77 H 3,83 Cl 36,73 N 9,67%
(289,60) Gef. „ 49,77 „ 3,88 „ 36,36 „ 9,55%

1.5. 4-Fluormethyl-2,2-dimethyl-5-phenyl-2H-imidazol (**6e**). 502 mg (3,46 mmol) **1b** ($c = 4,3 \cdot 10^{-2} M$) wurden zusammen mit 2,05 g (34,7 mmol) Fluoracetonitril im geschlossenen Gefäß während 5 Std. bestrahlt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand chromatographiert (präp. DC., Pentan/Äther 2:1). Das Hauptprodukt wurde bei 60°/10⁻²Torr destilliert und ergab 392 mg (56%) **6e** als farbloses Öl. – UV.: λ_{\max} 261 (3,84); λ_{\min} 233 (3,61). – IR.: 1630, 1610, 1550 und 1499 (2H-Imidazol), 1261 und 1180 (CF). – ¹H-NMR.: 8,0–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,25 (*m*, 3 arom. H); 5,39 (*d*, $J_{HF} = 47$, CH₂F); 1,48 (*s*, 2CH₃). – MS.: 204 (M^+ , 23), 145 (72), 104 (54), 103 (16), 101 (100), 77 (14).

C₁₂H₁₃FN₂ (204,24) Ber. C 70,56 H 6,41 N 13,71% Gef. C 70,29 H 6,49 N 13,63%

1.6. 2,5-Diphenyl-4-heptafluorpropyl-imidazol (**4**, R = C₃F₇). 1,85 g (8,7 mmol) Heptafluorbutyramid wurden mit 1,42 g Phosphorpentoxid vermischt und in einer Destillationsapparatur, deren Kühler von Methanol (–18°) durchflossen wurde, langsam auf 180° erhitzt. Bei etwa 150° setzte die Reaktion ein; das entstehende Heptafluorbutyronitril (Sdp. 3–5°) wurde in eine auf –17° gekühlte Lösung von 251,2 mg (1,30 mmol) 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1a**) in 90 ml Toluol destilliert. Die Mischung wurde dann 3 Std. bestrahlt, wobei die Temperatur der Kühlflüssigkeit auf 0° anstieg. Abdampfen des Lösungsmittels, Kristallisation des Rückstandes aus Benzol und Sublimation bei 210°/11 Torr ergab 196,2 mg (38,8%) **4** (R = C₃F₇), Smp. 232–233°. – ¹H-NMR. (60 MHz, CD₃OD): 7,95–7,3 (*m*, 10 arom. H). – IR. (KBr): 1623, 1592, 1540, 1490 und 1480

(Imidazol), 1450–1100 (mehrere CF-Banden). – MS.: 388 (M^+ , 55), 368 (71), 350 (8), 269 (65), 265 (100), 247 (62), 196 (23), 146 (95), 103 (24,5), 93 (20), 89 (61), 77 (69).

$C_{18}H_{11}F_7N_2$ (388,30) Ber. C 55,68 H 2,85 N 7,21% Gef. C 55,92 H 3,06 N 7,67%

1.7. 4,4-Dimethyl-2-phenyl-3-azabicyclo[3.2.0]hept-2-en-1,5-dicarbonitril (**7**). 301,5 mg (2,08 mmol) **1b** wurden zusammen mit 264,2 mg (2,54 mmol) 1,2-Cyclobutendicarbonitril in 80 ml Cyclohexan gelöst (c (Azirin) = $2,6 \cdot 10^{-2} M$) und während 90 Min. bestrahlt. Nach Abdestillieren des Cyclohexans wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung filtriert. Einengen des Filtrates ergab 390 mg Rohprodukt. Nach Umkristallisation (Hexan/Äther) zeigten die farblosen Prismen von **7** einen Smp. von 100,6–101,6°; Ausbeute 351,5 mg (68%). – UV.: λ_{max} 250 (4,24). – IR. ($CHCl_3$): 2240 ($C\equiv N$), 1630 ($C=N$). – 1H -NMR.: 7,95–7,8 (m , 2 arom. H); 7,55–7,4 (m , 3 arom. H); 3,3–2,85 (m , 1H–C(7)); 2,7–2,35 (m , 1H–C(7) und 2H–C(6)); 1,50 und 1,43 (2s, 2CH₃ an C(4)). – MS.: 249 (M^+ , 18), 145 (100), 104 (100), 103 (30), 77 (60), 51 (58).

$C_{16}H_{15}N_3$ (249,30) Ber. C 77,08 H 6,06 N 16,86% Gef. C 76,96 H 6,21 N 16,72%

2. Cycloadditionen mit «push-pull»-Olefinen. – 2.1. 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonitril (**11a**). 290 mg (2 mmol) des Azirins **1b** ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) und 244 mg (2 mmol) Äthoxymethylen-malonodinitril wurden während 5 Std. in Benzol bestrahlt¹³. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels präp. DC. (Hexan/Äther 9:1) gereinigt und das Produkt **11a** bei 130°/0,5 Torr als gelbes Öl destilliert. Ausbeute 370 mg (69%). – UV.: λ_{max} 249 (4,17). – IR.: 2250 ($C\equiv N$), 1630 ($C=N$), 1580 (Aromat), 1452 (δ_{as} (CH₃)), 1392 und 1374 ($C(CH_3)_2$). – 1H -NMR.: 7,85–7,6 (m , 2 arom. H); 7,5–7,2 (m , 3 arom. H); 5,25 (s, H–C(3)); 4,3–3,7 (m , OCH₂CH₃); 1,62 (s, 2CH₃ an C(5)); 1,31 (t , $J = 7$, OCH₂CH₃). – ^{13}C -NMR.: 165,21 (C(2)), 131,5–128,1 (aromat. C), 114,01 und 111,78 (2CN an C(4)), 91,54 (C(3)), 76,77 (C(5)), 69,41 (OCH₂CH₃), 48,25 (C(4)), 27,80 und 26,31 (2CH₃ an C(5)), 15,15 (OCH₂CH₃). – MS.: 267 (M^+ , 2), 250 (2), 222 (2), 196 (3,5), 195 (3,5), 145 (100), 104 (44), 103 (8), 77 (11).

$C_{16}H_{17}N_3O$ (267,33) Ber. C 71,89 H 6,41 N 15,72% Gef. C 72,08 H 6,45 N 15,89%

2.2. 3-Äthoxy-3,5,5-trimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonitril (**11b**). 290 mg (2 mmol) **1b** ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) und 272 mg (2 mmol) 1-Äthoxyäthyliden-malonodinitril wurden 6 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde **11b** bei 110°/0,1 Torr als gelbes Öl destilliert. Ausbeute 420,8 mg (75%). – UV.: λ_{max} 247 (4,12). – IR.: 2250 ($C\equiv N$), 1630 ($C=N$), 1580 (Aromat), 1450 (δ_{as} (CH₃)), 1382 und 1371 ($C(CH_3)_2$). – 1H -NMR.: 8,05–7,65 (m , 2 arom. H); 7,45–7,05 (m , 3 arom. H); 4,1–3,55 (m , OCH₂CH₃); 1,84, 1,74 und 1,57 (3s, CH₃ an C(3) und 2CH₃ an C(5)); 1,42 (t , $J = 7$, OCH₂CH₃). – MS.: 281 (M^+ , 0,2), 250 (2), 236 (2), 221 (2), 210 (2), 209 (2), 195 (2), 145 (100), 104 (73), 103 (15), 77 (14).

$C_{17}H_{19}N_3O$ (281,35) Ber. C 72,57 H 6,80 N 14,93% Gef. C 72,67 H 6,75 N 15,15%

2.3. 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonsäure-diäthylester (**11c**). 290 mg (2 mmol) **1b** ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) und 432 mg (2 mmol) Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester wurden während 5 Std. bestrahlt und der Ansatz wie üblich aufgearbeitet (präp. DC. Hexan/Äther 5:2). Das Produkt **11c** wurde bei 120°/0,5 Torr als gelbliches Öl destilliert, erstarrte nach Zugabe von Hexan/Äther 9:1 und wurde aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert, Smp. 64,8–65,9°; Ausbeute 471,5 mg (65%). – UV.: λ_{max} 242 (4,19). – IR.: 1755 und 1732 (Ester-carbonyl), 1630 ($C=N$), 1580 (Aromat), 1450 (δ_{as} (CH₃)), 1382 und 1370 ($C(CH_3)_2$). – 1H -NMR.: 7,85–7,65 (m , 2 arom. H); 7,45–7,1 (m , 3 arom. H); 5,46 (s, H–C(3)); 4,4–3,4 (m , 3 OCH₂CH₃); 1,62 und 1,10 (2s, 2CH₃ an C(5)); 1,37, 1,22 und 1,16 (3t, $J = 7$, 3 OCH₂CH₃; Gesamtintegral von 1,7–1,0: 15H). – ^{13}C -NMR.: 169,79 (C(2)), 168,23 und 167,06 (2CO₂CH₂CH₃), 133,3–128,0 (aromat. C), 88,04 (C(3)), 72,71 und 72,51 (C(4), C(5)), 67,80 (OCH₂CH₃), 61,45 und 60,95 (2CO₂CH₂CH₃), 26,57 und 25,44 (2CH₃ an C(5)), 15,37 (OCH₂CH₃), 14,03 (2CO₂CH₂CH₃). – MS.: 361 (M^+ , 6), 316 (6), 243 (5), 242 (7), 185 (7), 145 (100), 104 (28), 77 (8).

$C_{20}H_{27}NO_5$ (361,43) Ber. C 66,46 H 7,52 N 3,87% Gef. C 66,19 H 7,41 N 3,80%

2.4. 3-Äthoxy-4-cyano-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester (**11d**). 290 mg (2 mmol) **1b** ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) und 338 mg (2 mmol) (E)-Äthoxymethylen-cyanessigsäure-

¹³) Bestrahlungen in 1,2-Dimethoxyäthan und Acetonitril lieferten das Photoprodukt **11a** in unveränderten Ausbeuten.

äthylester (**10d**)¹⁴) wurden während 6 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung (präp. DC., Pentan/Äther 3:1) wurde **11d** bei 160°/1 Torr als gelbliches Öl destilliert; Ausbeute 437,1 mg (70%). - UV.: λ_{\max} 246 (4,02). - IR.: 2250 (C \equiv N), 1745 (Estercarbonyl), 1638 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1390 und 1370 (C(CH₃)₂). - ¹H-NMR.: 7,9-7,65 (*m*, 2 arom.H); 7,45-7,1 (*m*, 3 arom.H); 5,34 (*s*, H-C(3)); 4,26 (*q*, *J* = 7, CO₂CH₂CH₃); 4,0-3,5 (*m*, OCH₂CH₃); 1,66 und 1,26 (2*s*, 2 CH₃ an C(5)); 1,37 und 1,30 (2*t*, *J* = 7, CO₂CH₂CH₃ und OCH₂CH₃; Gesamtintegral von 1,8-1,0: 12 H). - ¹³C-NMR.: 166,89 und 166,55 (C(2) und CO₂CH₂CH₃), 131,8-128,0 (aromat. C), 115,02 (CN), 88,61 (C(3)), 76,37 (C(5)), 68,18 (OCH₂CH₃), 63,03 (CO₂CH₂CH₃), 60,88 (C(4)), 28,55 und 25,06 (2 CH₃ an C(5)), 15,21 und 13,96 (OCH₂CH₃ und CO₂CH₂CH₃). - MS.: 314 (*M*⁺, 2), 269 (2), 195 (2), 145 (100), 104 (67), 77 (24).

C₁₈H₂₂N₂O₃ (314,38) Ber. C 68,76 H 7,05 N 8,91% Gef. C 68,56 H 7,03 N 9,07%

2.5. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-3-carbonitril (**14**). 2.5.1. 80 mg (0,25 mmol) des 1-Pyrrolins **11d** wurden mit 5 ml konzentrierter wässriger Kaliumhydroxid-Lösung 1,5 Std. im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde **14** bei 100°/5 · 10⁻³ Torr destilliert; es erstarrte nach Zugabe von Hexan/Äther 9:1 und zeigte nach Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel einen Smp. von 50,6-51,5°. Ausbeute: 39,8 mg (80%). - UV.: λ_{\max} 276 (*S*, 3,76), 237 (4,17). - IR.: 2222 (C \equiv N), 1612 mit Schulter bei 1623 (C=N, C=C), 1580 (Aromat), 1450 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$). - ¹H-NMR.: 7,95-7,65 (*m*, 2 arom.H); 7,45-7,15 (*m* mit *s* bei 7,25, 3 arom.H und H-C(4)); 1,45 (2 CH₃ an C(2)). - ¹³C-NMR.: 167,52 (C(5)), 143,75 (C(3)), 133,73 (C(4)), 132,1-127,5 (aromat. C), 113,50 (CN), 82,20 (C(2)), 22,97 (2 CH₃ an C(2)). - MS.: 196 (*M*⁺, 96), 195 (100), 181 (56), 154 (12), 153 (17), 145 (9), 140 (30), 104 (35), 77 (26).

C₁₃H₁₂N₂ (196,25) Ber. C 79,56 H 6,16 N 14,27% Gef. C 79,53 H 6,21 N 14,26%

2.5.2. 290 mg (2 mmol) **1b** (*c* = 2,5 · 10⁻²M) und 222 mg (2 mmol) α -Acetoxy-acrylonitril (**15**) wurden 5 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Merck 0,063-0,200 mm mit UV-Indikator, Benzol/Essigester 9:1). Das 2H-Pyrrol **14** wurde bei 100°/5 · 10⁻³ Torr destilliert und aus Hexan/Äther 9:1 umkristallisiert. Ausbeute 278,5 mg (54,5%), Smp. 50,6-51,5°. Die spektralen Daten waren identisch mit denjenigen der unter 2.5.1 beschriebenen Substanz.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, Helv. 58, 2662 (1975).
- [2] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 919 (1972).
- [3] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhänsli, Helv. 58, 1739 (1975).
- [4] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. J. Sturm, Chem. Ber. 105, 1307 (1972).
- [5] K. Burger & K. Einhellig, Chem. Ber. 106, 3421 (1973).
- [6] D. R. Arnold, V. Y. Abraitys & D. McLeod, jr., Canad. J. Chemistry 49, 923 (1971).
- [7] L. B. Volodarskii, L. A. Fust & V. S. Kobrin, Chin. Geterotsikl. Soedin. 1972, 1246.
- [8] N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 57, 1403 (1974).
- [9] D. M. White & J. Sonnenberg, J. org. Chemistry 29, 1926 (1964).
- [10] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2611 (1973).
- [11] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, Helv. 57, 2173 (1974); H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, Chimia 26, 424 (1972).
- [12] U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 57, 1393 (1974).
- [13] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, Helv. 55, 916 (1972).

¹⁴) ¹³C-NMR. (Aceton-d₆): 183,17 (C(1')), 172,27 (CO₂CH₂CH₃), 122,42 (CN), 95,24 (C(2)), 83,65 und 70,83 (CO₂CH₂CH₃, OCH₂CH₃), 24,50 und 23,51 (CO₂CH₂CH₃, OCH₂CH₃). Im nicht-entkoppelten Spektrum wurden die Kopplungen H(C(1')), C(3) zu 9,4 Hz und H(C(1')), C(1) zu 3,1 Hz bestimmt.

- [14] *A. Padwa, D. Dean & J. Smolanoff*, *Tetrahedron Letters* 1972, 4087.
 [15] *A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr.*, *J. org. Chemistry* 38, 1333 (1973).
 [16] *A. Padwa & S. I. Wetmore, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 2414 (1974).
 [17] *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1945, 1954 (1973).
 [18] *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 55, 748 (1972).
 [19] *A. Padwa & J. Smolanoff*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 548 (1971); *A. Padwa & S. I. Wetmore, jr.*, *J. org. Chemistry* 39, 1396 (1974).
 [20] *R. Huisgen, G. Szeimies & L. Moebius*, *Chem. Ber.* 100, 2494 (1967).
 [21] *K. Bast, M. Christl, R. Huisgen & W. Mack*, *Chem. Ber.* 106, 3312 (1973).
 [22] *A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey & E. Spindler*, *Chem. Ber.* 100, 2192 (1967).
 [23] *R. Sustmann & H. Trill*, *Angew. Chem.* 84, 887 (1972); *R. Sustmann*, *Tetrahedron Letters* 1974, 963; *idem*, *Pure appl. Chemistry* 40, 569 (1974).
 [24] *R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab & K. Bunge*, *Chem. Ber.* 105, 1258 (1972).
 [25] *J. T. Clerc, E. Pretsch & S. Sternhell*, «¹³C-Kernresonanzspektroskopie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main 1973, S. 62.
 [26] *W. Stegmann, N. Gakis, P. Uebelhart, H. Heimgartner & H. Schmid*, in Vorbereitung.
 [27] *U. Vögeli & W. von Philipsborn*, *Org. magn. Res.* 7, 617 (1975).
 [28] *K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, jr., R. W. Strozier & J. K. George*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 7287 (1973); *K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts & L. J. Luskus*, *ibid.* 95, 7301 (1973).
 [29] *E. Schlittler & J. Hohl*, *Helv.* 35, 29 (1952).

108. Neue Verfahren zur Herstellung von 21-Fluorsteroiden

Über Steroide. 232. Mitteilung¹⁾

von **Peter Wieland**

Departement Forschung, Division Pharma, *Ciba-Geigy AG*, Basel, Schweiz

(2. XII. 75)

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. *V. Prelog* zum 70. Geburtstag gewidmet

New methods for the preparation of 21-fluoro-steroids. – *Summary.* 21-Fluoro-20-oxosteroids are obtained either by reacting a 21-diazo-20-oxo-steroid with hydrofluoric acid or by subjecting a 21-mesyloxy-20-oxo-steroid to reduction with the radical anion derived from lithium and biphenyl, followed by treatment of the resulting enolate with perchloryl fluoride.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von in 21-Stellung fluorierten Steroiden wurde unter anderem die Verbindung **9b** als Ausgangsmaterial benötigt. Ausgehend von 16-Dehydropregnenolon-acetat (**1**) sollte diese auf einfache Weise über die Zwischenprodukte **2**, **5b**, **7** und **8** zugänglich sein. Die Umsetzung des Oxalo-esters **2** mit Perchlorylfluorid verlief indessen uneinheitlich. Unter verschiedensten Reaktionsbedingungen wurden stets wechselnde Gemische an Methylketon **5a**, dem gewünschten Fluormethylketon **5b** und Difluormethylketon **4** erhalten²⁾. Während sich die Difluorverbindung **4** chromatographisch vom Fluormethylketon **5b** abtrennen liess, war dies beim Methylketon **5a** nicht möglich. Ebenso konnte **5a** auch durch Kristallisation nur mit Schwierigkeiten von **5b** entfernt werden. Es war daher ein Verfahren erwünscht, bei dem das Fluormethylketon **5b** frei vom Methylketon **5a** anfällt.

¹⁾ 231. Mitteilung vgl. [1].

²⁾ Über die Fluorierung von 21-Äthoxalylpregnenolon mit Perchlorylfluorid vgl. [2].