

Received: January 24, 1977

BIS(TRIFLUORMETHYL)-SUBSTITUIERTE AZOMETHIN-YLIDE DURCH
THERMOLYSE VON 3-ARYL-2,2-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1,3-OXA-
ZOLIDIN-5-ONEN

K. BURGER, A. MEFFERT und S. BAUER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München (Germany)

ZUSAMMENFASSUNG

3-Aryl-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-oxazolidin-5-ones (I) on thermolysis yield 1-aryl-2,2-bis(trifluoromethyl)-aziridines (III), in presence of dimethyl acetylenedicarboxylate dimethyl 2,2-bis(trifluoromethyl)- Δ^3 -pyrroline-3,4-dicarboxylates (IV) are formed.

EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen über trifluormethyl-substituierte 1,3-Dipole [1,2] berichten wir nachfolgend über einen neuen Weg zur Erzeugung von bis(trifluormethyl)-substituierten Azomethin-yliden [3].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

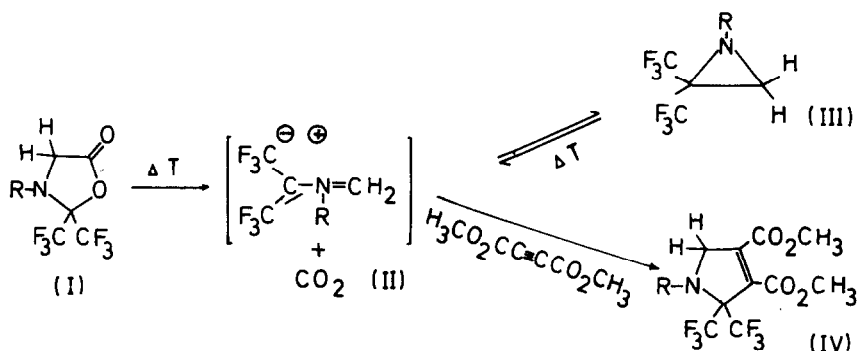
Wir haben gefunden, daß 3-Aryl-2,2-bis(trifluormethyl)-1,3-oxazolidin-5-one (I) [4] im Temperaturbereich von 185 - 195 °C einer Cycloeliminierung von CO₂ unterliegen. Die dabei freigesetzten Azomethin-ylide (II) können mit Dipolarophilen unter Adduktbildung abgefangen werden; Acetylendicarbonsäure-dimethylester liefert mit (II) die Δ^3 -Pyrroline (IV). Ohne Abfangreagenz entstehen Aziridine (III) [5], die

Tabelle 1

^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen (III)
und (IV)

Nr.	R	CH_2	CO_2CH_3	CF_3
IIIa	C_6H_5 6.80 - 7.45 (m) 5H	2.60 (s) 2H	-	-11.0 (s) 6F
IIIb	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.26 (s) 3H 6.75 - 7.25 (m) 4H	2.70 (s) 2H	-	-11.25(s) 6F
IIIc	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ 3.75 (s) 3H 6.88 (s) 4H	2.72 (s) 2H	-	-11.35(s) 6F
IIId	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 6.80 - 7.05 (m) 2H 7.15 - 7.40 (m) 2H	2.75 (s) 2H	-	-11.0 (s) 6F
IVa	C_6H_5 7.33 (m) 5H	4.57 (s) 2H	3.76 (s) 3H 3.83 (s) 3H	-9.6 (s) 6F
IVb	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.35 (s) 3H 7.23 (s) 4H	4.57 (s) 2H	3.82 (s) 3H 3.88 (s) 3H	-9.9 (s) 6F
IVc	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ 3.83 (s) 3H 6.76 - 7.00 (m) 2H 7.22 - 7.46 (m) 2H	4.54 (s) 2H	3.82 (s) 3H 3.89 (s) 3H	-9.75(s) 6F
IVd	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7.27 (s) 4H	4.53 (s) 2H	3.82 (s) 3H 3.89 (s) 3H	-10.0 (s) 6F

durch Erhitzen in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester ebenfalls in (IV) übergeführt werden können [6,7].



Die Methylengruppen sowie die geminalen Trifluormethylgruppen von (III) erscheinen in den NMR-Spektren jeweils als scharfe Singulets und zeigen damit eine bezüglich der NMR-Zeitskala schnell verlaufende Inversion am Stickstoff an. Die Ursache dafür liegt in der N-Arylsubstitution; durch konjugative Wechselwirkung wird eine Abflachung der pyramidalen Anordnung am Stickstoff erzwungen und die Inversionsbarriere abgesenkt [8,9].

Über die Darstellung fluor-substituierter Oxirane durch Photolyse von 1,3-Dioxolan-4-onen wurde unlängst berichtet [10].

EXPERIMENTELLER TEIL

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 in CDCl_3 (TMS als innerer Standard), die ^{19}F -NMR-Spektren in CHCl_3 mit einem Gerät Jeol C 60 HL (Trifluoressigsäure als äußerer Standard) aufgenommen.

1-Aryl-2,2-bis(trifluormethyl)-aziridine (III), (allgemeine Arbeitsvorschrift): 15 mmol 3-Aryl-2,2-bis(trifluormethyl)-1,3-oxazolidin-5-on (I) [4] werden 5 - 20 Stunden auf 185 - 195 $^\circ\text{C}$ (Bad) erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels IR- oder ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie

Ausbeuten, Siede- bzw. Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen (III) und (IV)

Nr.	R	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	IR (cm ⁻¹)	Summenformel Mol.-Masse	Analyse		
						C	H	N
IIIa	1-Phenyl-	68	64/12	1592, 1488 ^a)	C ₁₀ H ₇ F ₆ N (255.2)	Ber. 47.07 Gef. 46.90	2.77	5.49
IIIb	1-(p-Tolyl)-	50	75/12	1608, 1505 ^a)	C ₁₁ H ₉ F ₆ N (269.2)	Ber. 49.08 Gef. 48.46	3.37	5.20
IIIc	1-(4-Methoxy- phenyl)-	51	101/12	1582, 1499 ^a)	C ₁₁ H ₉ F ₆ NO (285.2)	Ber. 46.33 Gef. 45.99	3.18	4.91
IIId	1-(4-Chlor- phenyl)-	55	92/12	1588, 1485 ^a)	C ₁₀ H ₆ ClF ₆ N (289.6)	Ber. 41.47 Gef. 41.13	2.09	4.84
IVa	1-Phenyl-	53	113/0.15	1725, 1660, 1595 ^a)	C ₁₆ H ₁₃ F ₆ NO ₄ (397.3)	Ber. 48.38 Gef. 48.08	3.30	3.52
IVb	1-(p-Tolyl)-	51	99	1753, 1732, 1670 ^b)	C ₁₇ H ₁₅ F ₆ NO ₄ (411.3)	Ber. 49.64 Gef. 49.62	3.68	3.41
IVc	1-(4-Methoxy- phenyl)-	68	83	1760 - 1730, 1655, 1605 ^b)	C ₁₇ H ₁₅ F ₆ NO ₅ (427.3)	Ber. 47.79 Gef. 47.78	3.54	3.28
IVd	1-(4-Chlor- phenyl)-	26	88	1750, 1735, 1670, 1588 ^b)	C ₁₆ H ₁₂ ClF ₆ NO ₄ (431.7)	Ber. 44.51 Gef. 44.65	2.80	3.24

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

(Kieselgel/Chloroform) und anschließende Destillation. Analysenrein werden die Verbindungen durch präparative Dünnschichtchromatographie (Fertigplatten Kieselgel 60F₂₅₄ Merck, Laufmittel: Tetrachlorkohlenstoff) erhalten.

1-Aryl-2,2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -pyrrolin-3,4-dicarbon-säure-dimethylester (IV), (allgemeine Arbeitsvorschrift): 15 mmol (I) werden mit 30 - 60 mmol Acetylendicarbonsäure-dimethylester 3 - 5 Stunden auf 185 - 195 °C (Bad) erhitzt. Die Reinigung der Verbindungen (IV) erfolgt durch Säulen-chromatographie (Kieselgel/Chloroform) und anschließende Destillation oder Umkristallisation aus Hexan.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. S.B. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium zu großem Dank verpflichtet.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Trifluormethyl-substituierte Nitril-ylide siehe: K. Burger, K. Einhellig und M. Fröhler, *Chemiker Zeitg.* 1976, 340 sowie dort zitierte frühere Arbeiten dieser Reihe.
- 2 Trifluormethyl-substituierte Azomethin-imine siehe: K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, G. Ebner und C. Zettl, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck und dort zitierte frühere Arbeiten dieser Reihe.
- 3 Azomethin-ylide siehe: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565 (1963). - *Helv. Chim. Acta* 50, 2421 (1967).
- 4 K. Burger, A. Meffert und A. Gieren, Publikation in Vorbereitung.
- 5 Trifluormethyl-substituierte Aziridine siehe: I.L. Knunyants und Yu.V. Zeifman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 711 [C.A. 67, 100073c 1967]. - K. Burger und J. Fehn, *Liebigs Ann. Chem.* 757, 9 (1972) und dort zitierte Literatur.

- 6 R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies und H. Huber, Tetrahedron Lett. 1966, 397.
- 7 Y.M. Saunier, R. Danion-Bougot, D. Danion und R. Carriè, Tetrahedron 1976, 1995.
- 8 R.G. Kostyanovsky, I.I. Tchervin, A.A. Fomichov, Z.E. Samoilova, C.N. Makarov, Yu.V. Zeifman und B.L. Dyatkin, Tetrahedron Lett. 1969, 4021. - R.G. Kostyanovsky, G. Kadorkina und K.S. Zakharov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 221, 126 (1975) [C.A. 83, 28022w 1975].
- 9 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973, S. 260.
- 10 S.T. Croft, J. Fluorine Chem. 7, 438 (1976).