

Received: July 25, 1978

PRELIMINARY NOTE

3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -thiazaphospholine als Quelle für bis(trifluormethyl)-substituierte Nitril-ylide bei Raumtemperatur

KLAUS BURGER\* UND RALPH OTTLINGER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München (Germany)

3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,2,4-thiaselenazoline liefern bei der Umsetzung mit Phosphiten im Temperaturbereich zwischen -30 bis 0 °C in sehr guten Ausbeuten 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -thiazaphospholine 1). Wir fanden nun, daß die 2,2,2-Trimethoxy-Derivate 1 bereits bei Raumtemperatur einer Cycloeliminierung von Thiophosphorsäure-trimethylester unterliegen.

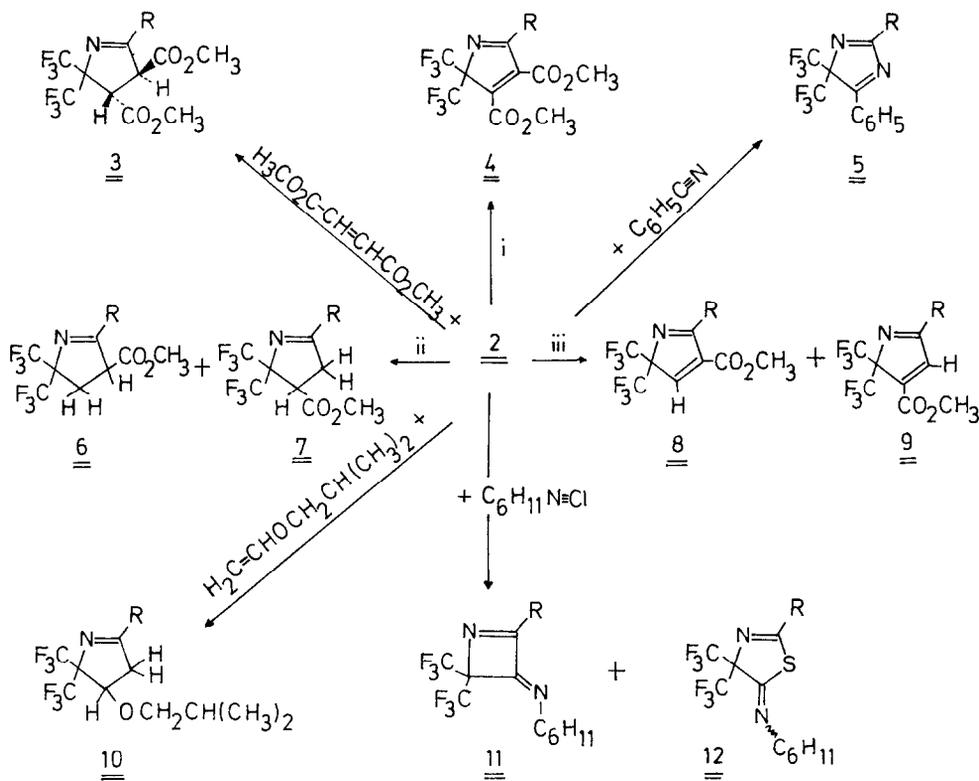
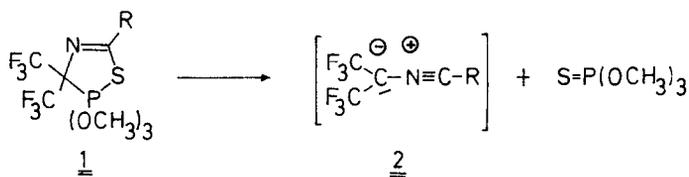
Findet die Zerfallsreaktion in Gegenwart von Fumarsäure-dimethylester statt, werden 5,5-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^1$ -pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 3 gebildet, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester entstehen 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 4. Führt man die Cycloreversion von 1 in Benzonitril als Solvens durch, so werden in hohen Ausbeuten 4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-imidazole 5 erhalten.

Acrylsäure-methylester wird unter Bildung zweier regioisomerer Cycloaddukte 6 und 7 aufgenommen. Die Regioisomerenverhältnisse entsprechen den bei der Thermolyse und Photolyse von 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen, bei der Photolyse von

3-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetinen sowie bei der 1,3-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]imidoylchloriden in Gegenwart von Acrylsäure-methylester gefundenen ( $\pm 5\%$ ) <sup>2)</sup>. Das Isomerenverhältnis zeigte sich überdies als unabhängig von der Umsatzrate. Diese Ergebnisse belegen zweifelsfrei das intermediäre Auftreten von Nitril-yliden 2 beim Zerfall von 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -thiazaphospholinen

Bei der Cycloaddition der bindungsunsymmetrisch substituierten CC-Dreifachbindung des Propiolsäure-methylesters resultieren gleichfalls zwei Orientierungsisomere (8,9). Für die Abfangreaktion von 2 mit iso-Butylvinylether wurde <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch ein regiospezifischer Verlauf gesichert. Eine Bildung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazinen, wie sie bei der Thermolyse von 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen in Gegenwart von iso-Butylvinylether bei 100 - 120 °C beobachtet wird <sup>3)</sup>, konnte nicht festgestellt werden.

Bis(trifluormethyl)-substituierte Nitril-ylide nehmen Isocyanitrile nach dem Schema der [3+1]-Cycloaddition unter Bildung von 3-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetinen auf <sup>4)</sup>. Bei Verwendung von 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -thiazaphospholinen 1 als Nitril-ylid-Quelle wurde beim Umsatz mit Cyclohexylisonitril neben 11 in beträchtlicher Menge das 5-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-thiazolin 12 isoliert. Die Bildung von 12 weist auf einen zur [3+2]-Cycloreversion (1→2) konkurrierenden [4+1]-Zerfall hin, der im Falle elektronenreicher, sterisch anspruchsloser Dipolarophile registriert werden konnte. Die auf diesem Wege gebildeten N-(Hexafluorisopropyliden)thiocarboxamide sind ihrerseits zu Cycloadditionen befähigt <sup>5)</sup>. Die Ursache für das gewandelte Cycloreversionverhalten könnte in einer primär verlaufenden Hexakoordination am Phosphor zu suchen sein.



i =  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ; ii =  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ; iii =  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ .

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß 3,3-Bis(trifluoromethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -thiazaphospholine **1** bereits bei Raumtemperatur als Nitril-ylid-Quelle eingesetzt werden können. Das bedeutet, daß nun auch thermo- und photolabile Verbindungen auf dem Wege der

[3+2]- und [3+1]-Cycloaddition zugänglich werden. Die Nitril-ylid Erzeugung aus 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholine verlangte Temperaturen oberhalb von 80 - 100 °C<sup>6)</sup>. Bis(trifluormethyl)-substituierte Nitril-ylide gewinnen vor allem unter dem Aspekt der Gerüstgeometrie zunehmendes Interesse<sup>7,8)</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen. R.O. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium zu großem Dank verpflichtet.

- 1 K. Burger u. R. Ottlinger, Synthesis 1978, 44.
- 2 K. Burger, J. Albanbauer u. F. Manz, Chem. Ber. 107, 1823 (1973)
- 3 K. Burger, W.-D. Roth, K. Einhellig u. L. Hatzelmann, Chem. Be 108, 2737 (1975).
- 4 K. Burger, J. Fehn u. E. Müller, Chem. Ber. 106, 1 (1973).
- 5 K. Burger, R. Ottlinger u. J. Albanbauer, Chem. Ber. 110, 2114 (1977).
- 6 K. Burger u. J. Fehn, Chem. Ber. 105, 3814 (1972).
- 7 K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 94, 8953 (1972). - K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke jr., R.W. Strozier u. J.K. George, J. Am. Chem Soc., 95, 7287 (1973). - K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts u. L.J. Luskus, J. Am. Chem. Soc., 95, 7301 (1973). - J. Sims u. K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 95, 5798 (1973). - P. Caramella u. K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 98, 6397 (1976). - P. Caramella, R.W. Gandour, J.A. Hall, C.G. Deville u. K.N. Houk, J. Am. Che Soc., 99, 385 (1977).
- 8 L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 96, 3486 (1974).