

Received: July 22, 1982

PRELIMINARY NOTE

ÜBERRASCHENDE SELEKTIVITÄTEN BEI DER CYCLOADDITION VON α , β -UNGE-
SÄTTIGTEN NITRILEN AN TRIFLUORMETHYL-SUBSTITUIERTE HETERO-1,3-
DIENE

KLAUS BURGER^{*}, WOLFGANG SCHÖNTAG UND ULRIKE WASSMUTH

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
München,
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene 1 wie auch 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-diene 2 liefern mit α , β -ungesättigten Nitrilen (Methacrylsäurenitril, Crotonsäurenitril, Zimtsäurenitril, Phenylacetylencarbonitril) [4+2]-Cycloaddukte. Die Cycloaddition erfolgt positionsspezifisch an der CN-Dreifachbindung unter Bildung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazinen 5 bzw. 4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-oxadiazinen 6,7.

SUMMARY

4,4-Bis(trifluoromethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienes 1 as well as 4,4-bis(trifluoromethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienes 2 with α , β -unsaturated nitriles (methacrylonitrile, crotononitrile, cinnamonnitrile, phenylacetylenecarbonitrile) react to give [4+2]-cycloadducts. The cycloaddition process was found to occur across the CN triple bond exclusively, with formation of 4,4-bis(trifluoromethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazines 5 and 4,4-bis(trifluoromethyl)-4H-1,3,5-oxadiazines 6,7, respectively.

TABELLE 1

Daten der dargestellten Verbindungen 5 - 7 a)

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR [cm ⁻¹] b)	¹⁹ F-NMR [ppm] c)
<u>5a</u>	C ₆ H ₅	H	CH ₃	64	137	1675, 1645	-0.9 (s)
<u>5b</u>	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	82	161	1670, 1620	-0.8 (s)
<u>6a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	H	86	92	1695, 1630	-0.1 (s)
<u>6b</u>	p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	90	79	1697, 1630, 1612, 1590	-0.2 (s)
<u>6c</u>	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	92	155	1693, 1638, 1612, 1600	0.1 (s)
<u>6d</u>	p-ClC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	93	110	1700, 1615, 1593	-0.1 (s)
<u>7a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	41	171	2245, 1701, 1627	0.3 (s)
<u>7b</u>	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-	59	150	2243, 1702, 1629	0.3 (s)

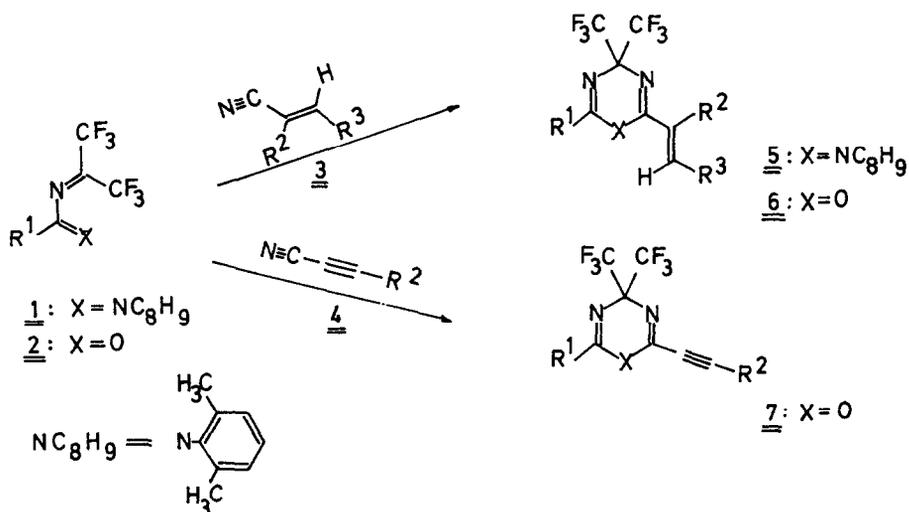
a) Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

b) IR-Aufnahmen in KBr mit einem Perkin-Elmer-Gerät 157 G bzw. 257.

c) ¹⁹F-NMR-Aufnahmen in CHCl₃ mit einem Jeol-Gerät C 60 HL bei 56.45 MHz (Trifluoressigsäure als externer Standard).

α,β -Ungesättigte Nitrile sind häufig verwendete Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen [1-5]. Beim Studium des umfangreichen experimentellen Materials fällt auf, daß die Cycloaddition positionsspezifisch an der CC-Doppelbindung erfolgt. Die Präferenz der CC-Doppelbindung in den Cycloadditionsreaktionen kann anhand von Grenzoritalbetrachtungen unter Einbeziehung der Größe der Orbitalkoeffizienten (und Resonanzintegrale) plausibel erklärt werden [4-7]. Abweichungen von diesem Selektivitätsmuster sind bislang eine Rarität [8,9].

Wir fanden nun, daß 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene 1 [10] wie auch 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-diene 2 [11] mit α,β -ungesättigten Nitrilen, wie Methacrylsäurenitril 3a, Crotonsäurenitril 3b, Zimtsäurenitril 3c und Phenylacetylcyanid 4, im Temperaturbereich von 60 - 120 °C (Badtemperatur) glatt nach dem Schema der [4+2]-Cycloaddition reagieren. Dabei fungiert überraschenderweise ausschließlich die CN-Dreifachbindung als dienophiler Partner.



Die ^{19}F -NMR-Spektren der aus 1 und 2 mit den ungesättigten Nitrilen 3 bzw. 4 erhaltenen Cycloaddukte zeigen für das geminale Trifluormethylgruppen-Paar lediglich ein scharfes Singulett. Dieser Befund spricht für das Fehlen eines Chiralitätszentrums. Eine Cycloaddition an die CC-Doppelbindung von 3 ist aber mit der Bildung mindestens eines Chiralitätszentrums verbunden; die sich daraus ergebende Konsequenz wäre die magnetische Nichtäquivalenz des geminalen Trifluormethylgruppen-Paares. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Rohprodukte lassen jedoch keine Quartetts erkennen (Fehlergrenze <3%). Der chemische Verschiebungswert für die $>\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Funktion ($\delta = 0.3$ bis -0.9 ppm [12]) deutet auf eine beidseitige Flankierung durch Heteroatome hin [13,14]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [15] beweisen darüberhinaus zweifelsfrei, daß die CC-Mehrfachbindung des eingesetzten α,β -ungesättigten Nitrils nicht am Cycloadditionsprozeß partizipiert. Die Konfiguration der CC-Doppelbindung im Falle von 3b und 3c blieb erhalten.

Der Befund, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Elektronegativität des Skelettatoms X steigt, spricht für eine ausgeprägte Ladungskontrolle des Cycloadditionsprozesses. Diese Annahme sehen wir durch die Katalysierbarkeit der Reaktion durch Lewis-Säuren gestützt. Über detaillierte mechanistische Untersuchungen sowie über präparative Möglichkeiten, die sich aus der Cycloaddition von α,β -ungesättigten Heteromehrfachbindungs-Systemen an elektronenarme Hetero-1,3-diene ergeben, berichten wir an anderer Stelle.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

REFERENZEN

- 1 R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer in: The chemistry of alkenes, S. Patai, Edit., Wiley-Interscience, New York 1964, Vol. 1, S. 739 ff. und dort zitierte Lit.

- 2 H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, Georg Thieme, Stuttgart 1972 und dort zitierte Lit.
- 3 G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi in: The chemistry of double-bonded functional groups, S. Patai, Edit., Wiley-Interscience, New York 1977, Suppl. A, Teil 1, S. 369 ff. und dort zitierte Lit.
- 4 T.L. Gilchrist und R.C. Storr, Organic reactions and orbital symmetry, Cambridge University Press, Cambridge 1979, Second Edition und dort zitierte Lit.
- 5 J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 779 (1980).
- 6 I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen Organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim - New York 1979 und dort zitierte Lit.
- 7 K.N. Houk, Pericyclic Reactions, A.P. Marchand und R.E. Lehr, Edit., Academic Press, New York - San Francisco - London 1977, Vol. 2, S. 181 ff. und dort zitierte Lit.
- 8 M. Gillard, C. T'Kint, E. Sonveaux und L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. 101, 5837 (1979).
- 9 K. Burger, W. Schöntag und J. Firl, Chemiker-Ztg. 105, 380 (1981) und dort zitierte Lit.
- 10 K. Burger, U. Wassmuth und S. Penninger, J. Fluorine Chem., im Druck.
- 11 W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, Chem. Ber. 107, 1488 (1974).
- 12 Die hochfeld vom Standard registrierten Resonanzabsorptionen werden mit einem negativen Vorzeichen versehen; siehe: R. Fields, Annual Reports on NMR Spectroscopy, E.F. Mooney, Edit., Academic Press, London - New York 1972, Vol. 5a, S. 99.
- 13 13a W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 32, 951 (1967).
13b W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 35, 1480 (1970).
13c W.J. Middleton, D.M. Gale, D.W. Wiley und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 35, 1485 (1970).

- 14 K. Burger und H. Goth, *Angew. Chem.* 92, 836 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 19, 810 (1980).
- 15 W. Schöntag, Dissertation in Vorbereitung.