

CYCLOADDITIONEN MIT TRIFLUORMETHYL-SUBSTITUIERTEN NITRIL-YLIDEN¹⁾

ABFANGREAKTIONEN MIT ENOLÄTHERN

Klaus Burger, Kurt Einhellig, Wolf-Dieter Roth und Leo Hatzelmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

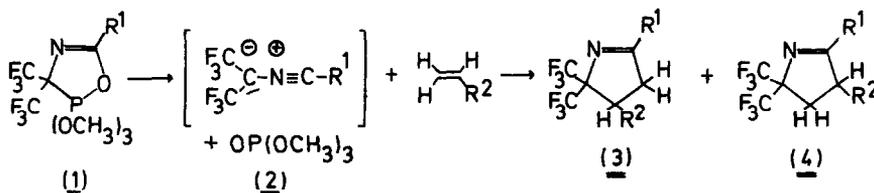
8 München 2, Arcisstraße 21

(Received in Germany 8 June 1974; received in UK for publication 24 June 1974)

Nitril-ylide²⁾ werden bevorzugt durch elektronenarme Mehrfachbindungssysteme^{2,3)} unter Adduktbildung nach dem Schema der [3+2]-Cycloaddition⁴⁾ abgefangen, entsprechend der Wechselwirkung HOMO_{Nitril-ylid}/LUMO_{Dipolarophil}⁵⁻⁷⁾. Als Beispiele für die Reaktion mit elektronenreichen Doppelbindungssystemen sind lediglich die Cycloaddition an Styrol⁸⁾ und an die winkelgespannte Doppelbindung des Norbornens³⁾ beschrieben. Cycloaddukte mit Enoläthern oder Enaminen sind bisher nicht bekannt.

Die Einführung von elektronenabziehenden Substituenten in das Nitril-ylid sollte eine Absenkung der HOMO- und LUMO-Energien bewirken^{6,7)}; die vorher vernachlässigbare Wechselwirkung LUMO_{Nitril-ylid}/HOMO_{Dipolarophil} kommt nun bei Abfangreaktionen mit elektronenreichen Dipolarophilen ins Spiel⁹⁾.

Die durch Thermolyse aus 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen (1)¹⁰⁾ zugänglichen trifluormethyl-substituierten Nitril-ylide (2) erfüllen diese Vorhersage. Sie reagieren sowohl mit Acrylsäureestern¹¹⁾ als auch mit Enoläthern unter [3+2]-Cycloaddition zu zwei isomeren 1-Pyrrolinen (3,4), die sich lediglich durch die Orientierung des Dipolarophils bezüglich des Nitril-ylids (2) unterscheiden.



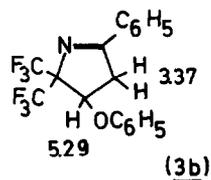
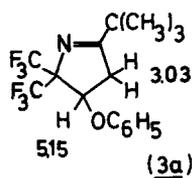
Nitril-ylide vom Typ (2) gehören demnach zur Klasse II der 1,3-Dipole, bei denen beide Abstände $\text{HOMO}_{1,3\text{-Dipol}}/\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ und $\text{LUMO}_{1,3\text{-Dipol}}/\text{HOMO}_{\text{Dipolarophil}}$ die Reaktivität determinieren⁵⁻⁷⁾. Die Verbindungen (3) und (4) sind durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Aktivität II) trennbar. Mit Tetrachlorkohlenstoff wird zuerst Verbindung (4), danach (3) und zuletzt der, bei der Reaktion entstandene, Phosphorsäure-trimethylester eluiert.

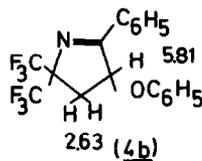
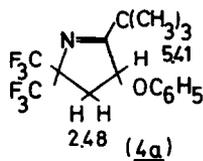
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3) und (4)

Verb.	R ¹	R ²	Schmp. bzw. Sdp./Torr	Ausb. (%)	IR x) (cm ⁻¹)
(3a)	C(CH ₃) ₃	OC ₆ H ₅	73°C	61	1620 a)
(4a)	C(CH ₃) ₃	OC ₆ H ₅	66-67°C/0.4	13	1638 b)
(3b)	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	76°C	56	1610 a)
(4b)	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	143-144°C/1.0	19	1625 b)
(3c)	C(CH ₃) ₃	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	47-48°C/0.3	62	1630 b)
(3d)	C(CH ₃) ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	53°C/0.1	73	1630 b)

x) Aufnahmen mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord in KBr^{a)} bzw. als Film^{b)}.

Die Strukturzuordnung erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie: Der Ersatz des Restes R¹ = tert.-Butyl (3a, 4a) durch R¹ = Phenyl (3b, 4b) in den 1-Pyrrolinen sollte jeweils die chemische Verschiebung der Protonen an C-(3) stärker als an C-(4) beeinflussen. Die gefundenen shift-Differenzen von 0.35 - 0.40 ppm für die Protonen an C-(3) und <0.20 ppm für die Protonen in Position C-(4) erlauben eine eindeutige Strukturzuordnung und entsprechen in ihren Beträgen denen der isomeren 1-Pyrroline, die durch Abfangreaktion von (2) mit Acrylsäureestern erhalten werden¹¹⁾. Die getroffene Zuordnung wird durch die ¹⁹F-NMR-Spektren bestätigt¹²⁾.





Bei der [3+2]-Cycloaddition von Enoläthern an Nitril-ylide vom Typ (2) dominiert das 4-Substitutionsprodukt (3) (Tabelle 2), bei der Addition von Acrylsäureestern das 3-Substitutionsprodukt (4). Sind die Substituenten R¹ und R² sterisch anspruchsvoll, so verschiebt sich das Produktverhältnis weiter zugunsten von (3). Bei der Abfangreaktion von (2), R¹ = tert.-Butyl, mit iso-Butylvinyläther bzw. n-Butylvinyläther wird ¹H-NMR-spektroskopisch nur noch (3c) bzw. (3d) gefunden.

Tabelle 2. ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse x)

Verb.	R ¹	R ²	Isomerenverhältnis	
			(3)	(4)
(a)	C(CH ₃) ₃	OC ₆ H ₅	88	12
(b)	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	73	27
(c)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	OC ₆ H ₅	78	22
(f)	p-ClC ₆ H ₄	OC ₆ H ₅	69	31

x) Aufnahmen mit dem Varian-Gerät A 60, Lösungsmittel CCl₄, TMS als innerer Standard.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) Reaktionen mit 2,3-Dihydro-1,4,2 λ ⁵-oxazaphospholen, 9. Mitteilung.- 8. Mitteilung: K. Burger und K. Einhellig, Chem. Ber. 106, 3421 (1973).
- 2) R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 50 (1962).
- 3) R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972). Siehe auch: K. Burger, J. Albanbauer und F. Manz, Chem. Ber. im Druck.
- 4) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).
- 5) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. 106, 3312 (1973), besonders S. 3323.
- 6) R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 838 (1972); R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717.
- 7) K.N. Houk, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8953 (1972); K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, R.W. Strozier und J.K. George, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7287 (1973); K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts und L.J. Lukus, ebenda 95, 7301 (1973).
- 8) R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1324 (1972).
- 9) Wir danken Herrn Professor R. Huisgen für Diskussionen.
- 10) K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).
- 11) K. Burger und J. Fehn, Chem. Ber. 105, 3814 (1972).
- 12) K. Einhellig, Dissertation, Techn. Universität München 1974; W.D. Roth, Diplomarbeit, in Vorbereitung.