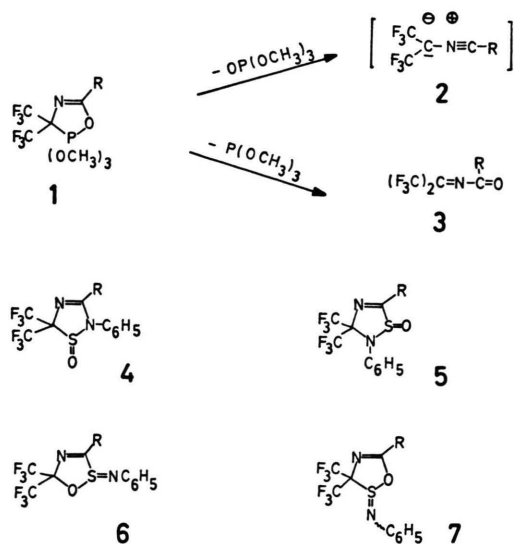


* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Burger.
0340-5087/82/0400-0473/\$ 01.00/0

Ergebnisse und Diskussion

1. Abfangreaktionen mit *N*-Sulfinylanilin

Die Abfangreaktion der, in siedendem Benzol aus 2.2.2-Trimethoxy-3.3-bis(trifluormethyl)-2.2-dihydro-1.4.2-oxazaphosphol-4-enen **1** [15] unter Cycloeliminierung von Phosphorsäure-trimethylester freigesetzten, Nitril-ylide **2** [10] mit *N*-Sulfinylanilin führt zu einem Produktgemisch, aus dem lediglich ein [3+2]-Cycloaddukt isoliert werden konnte. Daneben entstehen, als Resultat eines konkurrierenden [4+1]-Zerfalls von **1**, beträchtliche Mengen an Trimethylphosphit und dem jeweiligen Acylimin **3** [16]. Letztere reagieren unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht mit *N*-Sulfinylanilin. Für das entstandene [1:1]-Addukt stehen *a priori* vier Strukturmöglichkeiten **4–7** zur Diskussion.



Die Cycloaddukte unterliegen elektronenstoß-induziert zwei Cycloreversionsprozessen [17]. Dabei dominiert die Retro-[4+1]-Reaktion $[M-SO]^+$ über die 1.3-dipolare Cycloreversion $[M-C_6H_5NSO]^+$ deutlich. Die durch ein metastabiles Ion belegte Ausstoßung von SO aus dem Moleküllonenradikal sowie die mit geringerer Intensität realisierten Abbauprozesse $[M-O]^+$, $[M-O, -CF_3]^+$ und $[M-SO, -CF_3]^+$ sprechen für eine im Cycloaddukt vorhandene $>SO$ -Funktion. Damit scheiden Strukturalternativen wie **6** und **7** aus. Für die Verbindungen **5** sollte man, wie im Falle der [3+2]-Cycloaddukte aus **2** und Azobenzol, intensive Massenlinien bei $m/e = 241$ und 172 für die Bruchstücke $[(CF_3)_2C=NC_6H_5]^+$

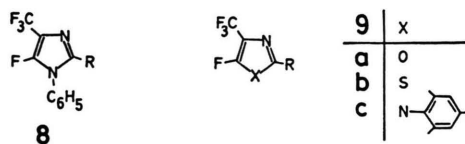
bzw. $[CF_3C\equiv NC_6H_5]^+$ erwarten [18]. Sie werden beide nicht gefunden. Das jeweils als Basispeak auftretende Fragmentation $[RC\equiv NC_6H_5]^+$ spricht vielmehr eindeutig zugunsten von Konstitution **4**.

Die Daten der ^{19}F -NMR-Spektroskopie stützen diese Strukturzuordnung. Die beiden magnetisch nicht äquivalenten Trifluormethylgruppen treten als zwei Quartetts mit Zentren im Bereich von $\delta = -8$ und $-13,5$ ppm ($^4J_{FF} = 9$ Hz) in Resonanz. Die Größe der Verschiebungsdifferenz der Signale ($\Delta\delta$ ca. 5,5 ppm) spricht für eine unmittelbare Nachbarschaft der $>SO$ -Funktion zu dem die beiden Trifluormethylgruppen tragenden Kohlenstoffatom. Diese Bedingung erfüllt nur Struktur **4**. Für das Trifluormethylgruppen-Paar einer Hexa-

fluoracetonaminal-Funktion $(F_3C)_2C \begin{smallmatrix} \diagup N= \\ \diagdown N- \end{smallmatrix}$, wie sie

in den Verbindungen **5** vorhanden ist, sind δ -Werte von -5 ppm charakteristisch [19].

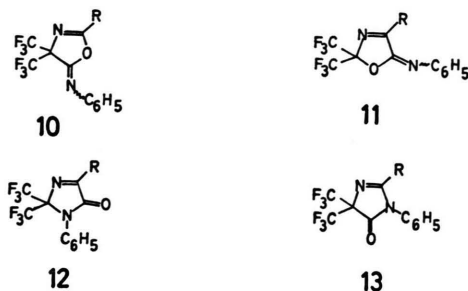
Im Falle $R = 4$ -Fluorphenyl konnte zusätzlich, in untergeordneter Menge, ein weiteres Produkt der Summenformel $C_{16}H_9F_5N_2$ isoliert werden. Die Strukturzuordnung im Sinne von Formel **8** basiert auf einem Spektrenvergleich mit auf anderem Wege synthetisierten 5-Fluor-4-trifluormethyl-1.3-azolen **9a–c** [20]. Die Bildungsweise der Verbindungen **8**, die auch in den Rohprodukten der Verbindungen **4b–4d** ($R = \text{Aryl}$) ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können, ist noch nicht geklärt.



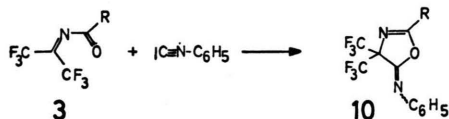
Bis(trifluormethyl)substituierte Nitril-ylide (**2**) nehmen damit *N*-Sulfinylanilin mit gleichem Orientierungssinn wie Nitrilimine [21] und Nitriloxide [22] auf. Cycloadditionen von fluorfreien Nitril-yliden an *N*-Sulfinylanilin sind nicht beschrieben.

2. Abfangreaktionen mit Phenylisocyanat

Wird die Cycloreversion von **1** in Phenylisocyanat als Solvens durchgeführt, können zwei, für $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ und $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ drei, [3+2]-Cycloaddukte isoliert werden. Die Rohprodukte enthalten darüber hinaus Dimere von **2** [1, 23] sowie Folgeprodukte des Phenylisocyanats [24].



Die mit Tetrachlormethan eluierbare erste Fraktion zeigt IR-Absorptionen bei $\nu = 1735\text{--}1728$ und $1655\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, die der semicyclischen C=N- [25] und der cyclischen Imidsäureester-Funktion [26] eines 5-Imino- Δ^2 -oxazolins (10) zugeordnet werden können. Die im massenspektrometrischen Abbau-schemata auftretenden Fragmentationen $[\text{RCN}]^+$, $[\text{RCO}]^+$ und $[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}]^+$ sprechen gleichfalls für Struktur 10. Eine unabhängige Synthese aus N-[2.2.2-Trifluor-1-trifluormethyl(ethyliden)]-carbonsäure-amiden (3) [16] und Phenylisocyanid brachte schließlich die zweifelsfreie Bestätigung für die anhand der spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur 10.



Im Falle $\text{R} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ und $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ wird nach 10 zu ca. 5% eine weitere Verbindung eluiert, die eine IR-Absorption für eine Lactamfunktion ($\nu = 1745\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$) zeigt. Massenspektren bei $m/e = 241$ $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ und 172 $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ sichern nicht nur die Cycloaddition über die C=N-Bindung des Heterokumulens, sondern auch die Einbaurichtung im Sinne eines Δ^3 -Imidazolin-5-ons (12).

Als Hauptfraktion fällt schließlich Verbindung 13 an. Die cyclische Lactamfunktion gibt sich durch eine IR-Absorption bei $\nu = 1770\text{--}1765\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Wie die Cycloaddukte 4 zeigen die Verbindungen 13 im elektronenstoß-induzierten Abbau das Fragmentation $[\text{RC}\equiv\text{NC}_6\text{H}_5]^+$, daneben sind mit geringerer Intensität die Zerfälle $[\text{M}-\text{CO}]^+$ und $[\text{M}-\text{CO}, -\text{F}]^+$ sowie das Molekülbruchstück $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^+$ zu erkennen.

Die ^{19}F -NMR-Daten sind für die Strukturzuordnung nur von geringer Aussagekraft. Für die Verbindungsklassen 10, 12 und 13 liegen die regi-

strierten δ -Werte in dem sehr engen Bereich von $\delta = -5$ bis -7 ppm. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Rohprodukte gestatten jedoch die Feststellung, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen Ver-

bindungen des Typs 11, die die $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ -Funktion [19a] enthalten, nicht gebildet werden (Fehlergrenze $\approx 3\%$).

Tab. I. ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse 10:11:12:13.

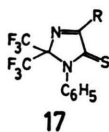
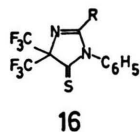
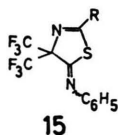
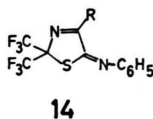
Verb.	R	10	11	12	13	Gesamtausb. [%]
a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	29	—	—	71	73
b	C_6H_5	37	—	<3	63	67
c	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	20	—	<3	80	51
d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	27	—	5	68	66
e	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	24	—	5	71	46

Gegenüber Nitrilimininen zeigen die CO- und die CN-Doppelbindungen von Arylisocyanaten vergleichbare dipolarophile Aktivität [27]. Die isolierten Verbindungen entsprechen bezüglich ihrer Regiochemie den Addukten 10 und 13. Als Resultat der Abfangreaktion von Nitriloxiden mit Phenylisocyanat wird überraschenderweise nur eine Verbindung beschrieben. Die Einbaurichtung des Heterokumulens in den Fünfring entspricht der des Addukts 12 [28]. Benzonitrilmethylide addieren Arylisocyanate ausschließlich über die CO-Doppelbindung unter Bildung der im obigen Fall nicht beobachteten 5-Imino- Δ^3 -oxazoline (11) [29].

3. Abfangreaktionen mit Phenylisothiocyanat

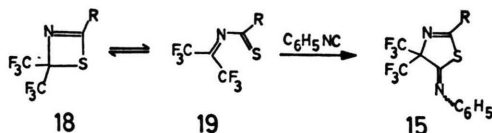
Phenylisothiocyanat als dipolarophiler Partner liefert mit den *in situ* freigesetzten Nitril-yriden (2) zwei isomere Abfangprodukte, deren Auftrennung durch Säulenchromatographie gelingt. (Eluent: Tetrachlormethan/Hexan 1:1). Die erste Produktfraktion enthält noch Phenylisothiocyanat bzw. daraus entstandene Sekundärprodukte [30] sowie Dimere von 2 [23]. Erst die präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Hexan) erbringt analysenreine Präparate, denen aufgrund der IR- ($\nu\text{C}=\text{N}$: $1630\text{--}1618\text{ cm}^{-1}$) und der massenspektrometrischen Daten $\{[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{S}]^+, [\text{F}_3\text{CCS}]^+, [\text{RCN}]^+\}$ eine 5-Imino- Δ^3 -thiazolin-Struktur 14 zugeschrieben wird.

Die Strukturalternativen 16 und 17 können ausgeschlossen werden, weil in Analogie zu 4 und 13 bzw.



12 die erwarteten Fragmentionen $[RC\equiv NC_6H_5]^+$ bzw. $[(F_3C)_2C=NC_6H_5]^+$ und $[F_3CC\equiv NC_6H_5]^+$ im massenspektrometrischen Zerfallsschema nicht mit entsprechender Intensität beobachtet werden können.

Das Hauptprodukt erwies sich als identisch mit den aus 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-1,3-thiazeten (18) [31] und Phenylisonitril erhältlichen [4+1]-Cycloaddukten (15) [32]. Die Absorption der semicyclischen C=N-Doppelbindung ($\nu = 1650\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$) ist verglichen mit der der Sauerstoffanalogen 10 um *ca.* 80 cm^{-1} langwellig verschoben. Das massenspektrometrische Zerfallsmuster dokumentiert die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungsklassen 10 und 15. Neben der den Basispeak liefernden [3+2]-Retroreaktion $[M-C_6H_5CNS]^+$ werden u.a. die Fragmente $[RCS]^+$ und $[RCN]^+$ mit vergleichbarer Intensität gefunden, während das Bruchstück $[F_3CCS]^+$ nicht nennenswert in Erscheinung tritt.



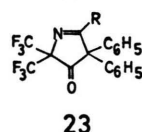
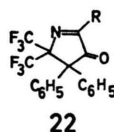
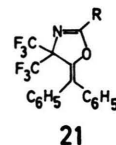
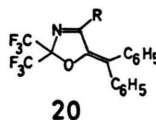
Tab. II. ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse 14:15:16:17.

Verb.	R	14	15	16	17	Gesamtausb. [%]
a	$C(\text{CH}_3)_3$	6	94	—	—	66
b	C_6H_5	23	77	—	—	31
c	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	27	73	—	—	22
d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	34	66	—	—	30
e	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	33	67	—	—	24

Die [3+2]-Cycloaddition von Nitrilimininen an Arylisothiocyanate führt zu zwei positionsisomeren Produkten. Die Einbaurichtung der C=S- bzw. der C=N-Funktion entspricht der durch die Formeln 15 und 16 wiedergegebenen [21]. Alkyl- bzw. arylsubstituierte Nitril-ylide addieren regiospezifisch im Sinne des Produkts 14 [29].

4. Abfangreaktionen mit Diphenylketen

Beim Einsatz von Diphenylketen als dipolareophile Komponente werden zu etwa gleichen Anteilen zwei [1:1]-Addukte erhalten. Trägt die 1,3-dipolare Spezies 2 am divalenten C-Atom einen sterisch anspruchsvollen Rest, wie $R = \text{tert-Butyl}$, wird ein weiteres Produkt gebildet.

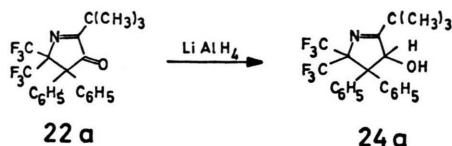


Die bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Produktgemisches mit Tetrachlormethan/Chloroform (1:1) anfallende erste Fraktion zeigt im IR-Spektrum keine Doppelbindungsabsorption bei höheren Wellenzahlen als 1620 cm^{-1} . Diesem Befund wird von den zur Diskussion gestellten vier [3+2]-Cycloaddukten 20–23 nur 20 gerecht. 20 nimmt überdies unter den Strukturalternativen eine Sonderstellung ein, da sie die einzige ist, in der das die beiden Trifluormethylgruppen tragende C-Atom von zwei Heteroatomen flankiert ist. Dies kommt durch die relative Hochfeldlage des ^{19}F -NMR-Signals ($\delta = -0,5$ bis -1 ppm) in charakteristischer Weise zum Ausdruck. Ähnliche Verschiebungswerte wurden für das Trifluormethylgruppen-Paar in der Reihe der 5,5-Bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1,2,4-oxadiazoline [19a] und 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-oxazol-5-one [33] gemessen.

Für die zweite Fraktion kann IR-spektroskopisch eine Ketofunktion ($\nu = 1755\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$) gesichert werden. Die Tieffeldlage des ^{19}F -NMR-Signals ($\delta = -15\text{ ppm}$) ist nur mit der unmittelbaren Nachbarschaft der beiden Phenylreste zum trifluormethylgruppenträgenden C-Atom plausibel erklärbar [34], wie sie für Struktur 22 gegeben ist. Die Massenspektren zeigen intensive Massenzahlen bei $m/e = 316$ und 247 für die Bruchstücke $[(F_3C)_2C=C(C_6H_5)_2]^+$ und $[F_3CC=C(C_6H_5)_2]^+$.

Die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion bestätigt Strukturvorschlag 22. Sie bleibt praktisch ohne Einfluß auf den chemischen Verschiebungswert des

Trifluormethylgruppen-Signals und liefert damit ein Argument gegen die Sequenz $(F_3C)_2C-CO-$ im Molekül und damit gegen Struktur **23**.



Die für $R = \text{tert-Butyl}$ anfallende dritte Verbindung zeigt zwei IR-Absorptionen bei $\nu = 1667$ und 1646 cm^{-1} , die wir der semicyclischen CC -Doppelbindung und der $\nu C=N$ der cyclischen Imidsäure-ester-Funktion [26] in einem Δ^2 -Oxazolin **21** zuordnen.

Tab. III. ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse **20**:**21**:**22**:**23**.

Verb.	R	20	21	22	23	Gesamtaus- b. [%]
a	$C(CH_3)_3$	10	9	81	—	69
b	C_6H_5	48	—	52	—	80
c	$p\text{-CH}_3C_6H_4$	46	—	54	—	87
d	$p\text{-ClC}_6H_4$	49	—	51	—	65
e	$p\text{-FC}_6H_4$	47	—	53	—	53

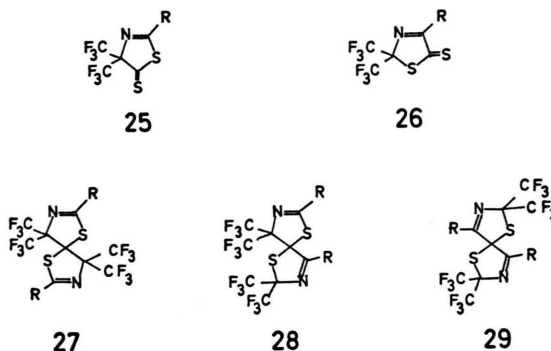
Diphenylketen liefert mit alkylsubstituierten Nitriloxiden 4.4-Diphenyl-5-isoxazolone [35]. Bei der [3+2]-Cycloaddition der durch photochemisch induzierte elektrocyclische Ringöffnung aus 3-Phenyl-2H-azirinen erzeugten Benzonitril-ylide an Diphenylketen wurde jeweils nur ein Produkt gefunden, das durch Cycloaddition an die CO -Doppelbindung hervorgeht [36]. Die Einbaurichtung entspricht der von **20**.

5. Abfangreaktionen mit Schwefelkohlenstoff

Aus den Produktgemischen, die bei der Thermolyse von 2.2.2-Trimethoxy-3.3-bis(trifluormethyl)-2.2-dihydro-1.4.2-oxazaphosphol-4-enen (**1**) in Schwefelkohlenstoff als Solvens im Einschlußrohr anfallen, können für $R = \text{tert-Butyl}$ zwei, für $R = p\text{-Tolyl}$ drei Verbindungen isoliert werden. Dagegen gelang im Falle $R = \text{Phenyl}$ nur die Reindarstellung des Hauptproduktes.

Beim Hauptprodukt handelt es sich, nach Aussage von Elementaranalyse und Massenspektrum, um ein [2:1]-Addukt. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen Resonanzlinien für zwei magnetisch nicht äquivalente Reste R . Damit scheiden symmetrische Strukturen wie **27** und **29** aus. Die vier in den ^{19}F -NMR-

Spektren für die zwei geminalen Trifluormethylgruppen-Paare zu findenden Resonanzlinien können auf der anderen Seite nur mit der verbleibenden Strukturalternative **28** erklärt werden. D.h. die beiden aufeinanderfolgenden Cycloadditionsschritte an die beiden CS -Doppelbindungen des Schwefelkohlenstoffs müssen mit entgegengesetzter Regiochemie verlaufen.



Das mit geringerer Ausbeute anfallende und nur für $R = p\text{-Tolyl}$ isolierte zweite [2:1]-Addukt zeigt für die beiden Reste R und die zwei Trifluormethylgruppen-Paare jeweils nur ein Signal, dementsprechend muß es sich um ein symmetrisch gebautes Cycloaddukt handeln.

Diphenylnitrilimin [21, 37] und Benzonitril-isopropylid [38] liefern bei der Cycloaddition an Schwefelkohlenstoff jeweils nur ein symmetrisches [2:1]-Addukt. Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von 2.4.6-Trimethylphenyl-benzonitriloxid mit Schwefelkohlenstoff – Mesitylisothiocyanat und 3-Mesityl-1.4.2-oxathiazolin-5-on – erlauben den Rückschluß auf das Durchlaufen eines Cycloaddukts, das ebenfalls aus einer Folge zweier mit gleicher Regiochemie erfolgender Cycloadditionsschritte hervorgeht [39].

Die Unterscheidung zwischen den zur Diskussion stehenden Strukturalternativen **27** und **29** erwies sich als problematisch, da sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektroskopie keine eindeutige Aussage zuließen. Erst die UV-Spektroskopie [40] erlaubte eine Strukturzuordnung im Sinne von Formel **27**. Die Regiochemie der zwei zu **27** führenden Cycloadditionsschritte entspricht, aufgrund der voranstehend beschriebenen Ergebnisse nicht unerwartet, der bei der Reaktion von Nitrilimin und Nitriloxiden beobachteten, aber auch der beim Benzonitril-isopropylid gefundenen.

Versuche, bei der Reaktion von Diphenylnitrilimin als auch von Benzonitril-isopropylid mit Schwefelkohlenstoff [1:1]-Addukte zu isolieren, waren bislang erfolglos [21, 37, 38]. Man führte dies auf die größere Reaktivität der CS-Doppelbindung im [1:1]-Addukt zurück. Im Falle der Reaktion von bis(trifluormethylgruppen)-bestückten Nitril-yliden mit Schwefelkohlenstoff gelang nun erstmals die Isolierung der [1:1]-Zwischenstufe. Die Struktur-zuschreibung im Sinne von Formel 25 basiert auf den im massenspektrometrischen Abbauschema vorhandenen Massenlinien für die Fragmente $[M-CS]^+$ und $[RCS]^+$ sowie wiederum auf den Ergebnissen der UV-Spektroskopie [40]. Struktur 25 scheint auch deshalb plausibel, da sie, im Gegensatz zu 26, die Vorstufe zu den beiden isolierten [2:1]-Addukten darstellt.

Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse stützen die von Houk *et al.* gemachten Voraussagen [13]. Bis(trifluormethyl)-substituierte Nitril-ylide zeigen bei 1.3-dipolaren Cycloadditionen in der Tat bezüglich Reaktivität, Seitenselektivität und Regio-selektivität ein Reaktionsverhalten, das dem von Nitrilimininen und Nitriloxiden wesentlich näher kommt als dem von alkyl- und arylsubstituierten Nitril-yliden.

Experimenteller Teil

Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf analysen-reine Produkte. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 157 G und 257. – 1H -NMR-Spektren: Varian A 60, TMS als interner Standard. – ^{19}F -NMR-Spektren: Jeol C 60 HL bei 56,45 MHz, Trifluoressigsäure als externer Standard. – Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, Ionisierungsenergie: 70 eV.

Säulenchromatographische Trennungen: Säule 50 cm Länge und 2,5 cm Innendurchmesser, Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0,063–0,200 mm). – Präparative Schichtchromatographie: Glasplatten 20 × 20 cm, 2,00 mm dicke Kieselgelschicht (Kieselgel 60 F₂₅₄, „Merck“).

Abfangreaktionen von Nitril-yliden 2 mit N-Sulfinylanilin

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Äquimolare Mengen an 2.2.2-Trimethoxy-3.3-bis(trifluormethyl)-2.2-dihydro-1.4.2-oxazaphosphol-4-en (1) [15] und N-Sulfinylanilin werden in wasserfreiem Benzol 40 bis 72 h unter Rückfluß erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und der Hauptmenge des bei der Reaktion freigesetzten

Phosphorsäure-trimethylesters i. Vak. wird säulen-chromatographiert (Eluent/Tetrachlormethan 1:1). Nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Hexan sind die 2-Phenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.2.4-thiadiazolin-1-one (4) analysenrein.

Im Falle $R = p\text{-FC}_6\text{H}_4$ wird nach Elution der Hauptmenge der Verbindung 4e ein Produktgemisch bestehend aus 4e/8e erhalten, dessen Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Tetrachlormethan) gelingt.

3-tert-Butyl-2-phenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.2.4-thiadiazolin-1-on (4a)

Ansatz: 3,73 g (10 mmol) 1a ($R = C(\text{CH}_3)_3$), 1,39 g (10 mmol) N-Sulfinylanilin.

Ausbeute 2,01 g (54%) 4a, Schmp. 91,5–92 °C. – IR (KBr): $\nu = 1602, 1589 \text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1,21 \text{ ppm}$ [s, 9H; $C(\text{CH}_3)_3$], 7,31–7,74 ppm (m, 5H; Aromaten-H). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -8,2 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{FF} = 9 \text{ Hz}$; 3F), $-13,4 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{FF} = 9 \text{ Hz}$; 3F).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$ (372,3)

Ber. C 45,16 H 3,79 N 7,52,
Gef. C 45,06 H 4,05 N 7,51.

2.3-Diphenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.2.4-thiadiazolin-1-on (4b)

Ansatz: 11,80 g (30 mmol) 1b ($R = \text{C}_6\text{H}_5$), 4,18 g (30 mmol) N-Sulfinylanilin.

Ausbeute 5,30 g (45%) 4b, Schmp. 102 °C. – IR (KBr): $\nu = 1602, 1584, 1568 \text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,00\text{--}7,75 \text{ ppm}$ (m, 10H; Aromaten-H). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -8,3 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{FF} = 9 \text{ Hz}$; 3F), $-13,9 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{FF} = 9 \text{ Hz}$; 3F).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$ (392,3)

Ber. C 48,98 H 2,57 N 7,14,
Gef. C 48,99 H 2,50 N 6,80.

2-Phenyl-3-(p-tolyl)-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.2.4-thiadiazolin-1-on (4c)

Ansatz: 4,07 g (10 mmol) 1c ($R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 1,39 g (10 mmol) N-Sulfinylanilin.

Ausbeute 1,99 g (49%) 4c, Schmp. 129–131 °C. – IR (KBr): $\nu = 1606, 1588, 1564 \text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,31 \text{ ppm}$ (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 6,96–7,60 ppm (m, 9H; Aromaten-H). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -8,2 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{FF} = 9 \text{ Hz}$; 3F), $-13,7 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{FF} = 9 \text{ Hz}$; 3F).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$ (406,4)

Ber. C 50,25 H 2,98 N 6,89,
Gef. C 50,48 H 3,05 N 6,94.

3-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.2.4-thiadiazolin-1-on (4d)

Ansatz: 3,38 g (7,9 mmol) 1d ($R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), 1,10 g (7,9 mmol) N-Sulfinylanilin.

Ausbeute 0,98 g (29%) **4d**, Schmp. 134–135 °C. – IR (KBr): $\nu = 1602, 1589 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,99\text{--}7,67 \text{ ppm}$ (m, 9 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -8,2 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3 F), $-13,7 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3 F).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClF}_6\text{N}_2\text{OS}$ (426,8)

Ber. C 45,03 H 2,13 N 6,56,
Gef. C 45,08 H 2,21 N 6,64.

3-(4-Fluorphenyl)-2-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-1-on (**4e**)
5-Fluor-2-(4-fluorphenyl)-1-phenyl-4-trifluormethyl-imidazol (**8e**)

Ansatz: 8,22 g (20 mmol) **1e** (R = *p*- FC_6H_4), 2,78 g (20 mmol) N-Sulfinylanilin.

1. Fraktion: Ausbeute 4,68 g (57%) **4e**, Schmp. 129–130 °C. – IR (KBr): $\nu = 1606, 1578 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,75\text{--}7,78 \text{ ppm}$ (m, 9 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +25,4 \text{ ppm}$ (m, 1 F; *p*- FC_6H_4), $-8,2 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3 F), $-13,7 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3 F).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_7\text{N}_2\text{OS}$ (410,3)

Ber. C 46,83 H 2,21 N 6,83,
Gef. C 46,62 H 2,17 N 6,45.

2. Fraktion: Ausbeute 0,2 g (3%) **8e**, Schmp. 121 °C. – IR (KBr): $\nu = 1639, 1601, 1592 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,78\text{--}7,77 \text{ ppm}$ (m, 9 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +59,6 \text{ ppm}$ (q, $J = 11,1 \text{ Hz}$, 1 F; $\text{F}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$), $+31,4 \text{ ppm}$ (m, 1 F; *p*- FC_6H_4), $-17,1 \text{ ppm}$ (d, $J = 11,1 \text{ Hz}$; 3 F; $\text{F}-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_5\text{N}_2$ (324,3)

Ber. C 59,27 H 2,80 N 8,64,
Gef. C 58,95 H 2,64 N 8,53.

Abfangreaktionen von Nitril-yliden (**2**) mit Phenylisocyanat

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 20 mmol eines 2.2.2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)-2,2-dihydro-1,4,2-oxazaphosphol-4-ens (**1**), in 20 ml Phenylisocyanat gelöst, werden langsam in 30 ml auf 110 bis 120 °C (Bad) erhitztes Phenylisocyanat unter intensivem Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe (4–5 h) noch 24–36 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des überschüssigen Phenylisocyanats und des bei der Reaktion entstandenen Phosphorsäure-trimethylesters i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographiert. Die Elution mit Tetrachlormethan liefert die Isomeren in der Reihenfolge **10**, **12**, **13**. Die Reinheitsprüfung der einzelnen Fraktionen erfolgt durch $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie. Die erhaltenen Produkte werden anschließend aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert bzw. fraktionierend destilliert.

2-tert-Butyl-5-phenylimino-4,4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,3-oxazolin (**10a**)
2-tert-Butyl-3-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -imidazolin-4-on (**13a**)

Ansatz: 7,46 g (20 mmol) **1a**, 50 ml Phenylisocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 2,33 g (33%) **10a**, Sdp. 49 °C/0,05 Torr. – IR (Film): $\nu = 1735, 1655, 1595 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,33 \text{ ppm}$ [s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $7,20\text{--}7,60 \text{ ppm}$ (m, 5 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5,3 \text{ ppm}$ (s; 6 F).

2. Fraktion: Ausbeute 2,82 g (40%) **13a**, Schmp. 93,5–94 °C. – IR (KBr): $\nu = 1765, 1602, 1592 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,18 \text{ ppm}$ [s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $7,03\text{--}7,58 \text{ ppm}$ (m, 5 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,2 \text{ ppm}$ (s; 6 F).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (352,3)

Ber. C 51,14 H 4,01 N 7,95,
10a: Gef. C 51,10 H 4,13 N 7,99,
13a: Gef. C 51,09 H 3,95 N 7,89.

2-Phenyl-5-phenylimino-4,4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,3-oxazolin (**10b**)
2,3-Diphenyl-5,5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -imidazolin-4-on (**13b**)

Ansatz: 7,86 g (20 mmol) **1b**, 50 ml Phenylisocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 1,86 g (25%) **10b**, Schmp. 98,5–100 °C. – IR (KBr): $\nu = 1728, 1640, 1601 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,17\text{--}7,80 \text{ ppm}$ (m, 8 H; Aromaten-H), $7,90\text{--}8,22 \text{ ppm}$ (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5,9 \text{ ppm}$ (s; 6 F).

2. Fraktion: Ausbeute 3,13 g (42%) **13b**, Schmp. 163–164 °C. – IR (KBr): $\nu = 1770, 1608, 1598, 1592 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,94\text{--}7,62 \text{ ppm}$ (m, 10 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,9 \text{ ppm}$ (s; 6 F).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (372,3)

Ber. C 54,85 H 2,71 N 7,53,
10b: Gef. C 54,71 H 2,68 N 7,34,
13b: Gef. C 54,60 H 2,93 N 7,40.

5-Phenylimino-2-(*p*-tolyl)-4,4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,3-oxazolin (**10c**)
3-Phenyl-2-(*p*-tolyl)-5,5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -imidazolin-4-on (**13c**)

Ansatz: 14,25 g (35 mmol) **1c**, 115 ml Phenylisocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 2,10 g (15%) **10c**, Schmp. 128 °C. – IR (KBr): $\nu = 1728, 1633, 1610 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,42 \text{ ppm}$ (s, 3 H; *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), $7,14\text{--}7,49 \text{ ppm}$ (m, 7 H; Aromaten-H), $7,82\text{--}8,07 \text{ ppm}$ (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5,9 \text{ ppm}$ (s; 6 F).

2. Fraktion: Ausbeute 4,87 g (36%) **13c**, Schmp. 77–78 °C. – IR (KBr): $\nu = 1770, 1610\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$. –

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,35$ ppm (s, 3 H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 6,97–7,63 ppm (m, 9 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,0$ ppm (s; 6 F).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (386,3)

Ber. C 55,97 H 3,13 N 7,25,
10e: Gef. C 55,86 H 2,99 N 7,26,
13c: Gef. C 55,90 H 3,07 N 7,27.

2-(4-Chlorphenyl)-5-phenylimino-4.4-bis-(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-oxazolin (10d)

4-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-2.2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -imidazolin-5-on (12d)

2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -imidazolin-4-on (13d)

Ansatz: 17,11 g (40 mmol) 1d, 145 ml Phenylisocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 1,79 g (11%) 10d, Schmp. 97–98 °C. – IR (KBr): $\nu = 1735, 1635, 1595$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,19$ –7,63 ppm (m, 7 H; Aromaten-H), 7,88–8,13 ppm (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5,9$ ppm (s; 6 F).

2. Fraktion: Ausbeute 0,65 g (4%) 12d, Schmp. 133–134 °C. – IR (KBr): $\nu = 1735, 1607, 1593$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,07$ –7,60 ppm (m, 7 H; Aromaten-H), 8,40–8,64 ppm (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,2$ ppm (s; 6 F).

3. Fraktion: Ausbeute 8,13 g (50%) 13d, Schmp. 106,5–107 °C. – IR (KBr): $\nu = 1770, 1610, 1590$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,93$ –7,58 ppm (m, 9 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,1$ ppm (s; 6 F).

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}$ (406,7)

Ber. C 50,20 H 2,23 N 6,89,
10d: Gef. C 50,06 H 2,21 N 6,80,
12d: Gef. C 50,26 H 2,01 N 6,77,
13d: Gef. C 50,10 H 2,23 N 6,87.

2-(4-Fluorphenyl)-5-phenylimino-4.4-bis-(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-oxazolin (10e)

4-(4-Fluorphenyl)-1-phenyl-2.2-bis-(trifluormethyl)- Δ^3 -imidazolin-5-on (12e)

2-(4-Fluorphenyl)-3-phenyl-5.5-bis-(trifluormethyl)- Δ^1 -imidazolin-4-on (13e)

Ansatz: 14,39 g (35 mmol) 1e, 125 ml Phenylisocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 2,19 g (16%) 10e, Schmp. 90 °C. – IR (KBr): $\nu = 1730, 1640, 1601$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,08$ –7,71 ppm (m, 7 H; Aromaten-H), 8,01–8,30 ppm (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +23,1$ ppm (m, 1 F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), –6,0 ppm (s; 6 F).

2. Fraktion: Ausbeute 0,41 g (3%) 12e, Schmp. 103 °C. – IR (KBr): $\nu = 1745, 1615$ –1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,96$ –7,97 ppm (m, 7 H; Aromaten-H), 8,53–8,94 ppm (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +23,7$ ppm (m, 1 F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), –7,2 ppm (s; 6 F).

3. Fraktion: Ausbeute 3,69 g (27%) 13e, Schmp. 155,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1770, 1610$ –1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,90$ –7,36 ppm (m, 4 H; Aromaten-H), 7,40–7,77 ppm (m, 5 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +24,6$ ppm (m, 1 F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), –7,1 ppm (s; 6 F).

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{F}_7\text{N}_2\text{O}$ (390,3)

Ber. C 52,32 H 2,32 N 7,18,
10e: Gef. C 52,25 H 2,30 N 7,01,
12e: Gef. C 52,10 H 2,36 N 7,11,
13e: Gef. C 52,21 H 2,20 N 7,40.

Abfangreaktionen von Nitril-yliden 2 mit Phenylisothiocyanat

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Verbindungen 1 werden in Phenylisothiocyanat als Solvens 48–72 h auf 110–120 °C (Bad) erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des überschüssigen Heterokumulus und des bei der Reaktion freigesetzten Phosphorsäure-trimethylesters i. Vak. erfolgt die Trennung der Isomeren durch Säulenchromatographie (Eluent: Tetrachlormethan/Hexan 1:1; Elutionsfolge: 14, 15). Die Hauptfraktion 15 kann durch Destillation bzw. Umkristallisation aus wasserfreiem Hexan gereinigt werden. Dagegen gelingt die Reindarstellung der Verbindungen 14 erst durch zusätzliche präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Hexan). Zur Analyse wird aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert.

2-tert-Butyl-5-phenylimino-4.4-bis-(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin (15a)

Ansatz: 1,87 g (5 mmol) 1a, 16 ml Phenylisothiocyanat.

Ausbeute: 1,22 g (66%) 15a, Sdp. 66 °C/0,05 Torr. – IR (Film): $\nu = 1639, 1607, 1589$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,30$ ppm [s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6,87–7,18 ppm (m, 2 H; Aromaten-H), 7,23–7,66 ppm (m, 3 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,5$ ppm (s; 6 F).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$ (368,3)

Ber. C 48,91 H 3,83 N 7,61,
Gef. C 48,86 H 3,86 N 7,49.

4-Phenyl-5-phenylimino-2.2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-thiazolin (14b)

2-Phenyl-5-phenylimino-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin (15b)

Ansatz: 7,86 g (20 mmol) 1b, 60 ml Phenylisothiocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 0,78 g (10%) 14b, Schmp. 89 °C. – IR (KBr): $\nu = 1629, 1601, 1587$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,93$ –7,90 ppm (m, 8 H; Aromaten-H), 8,20–8,61 ppm (m, 2 H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,8$ ppm (s; 6 F).

2. Fraktion: Ausbeute 1,66 g (21%) **15b**, Schmp. 68–68,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1651, 1603, 1584 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,89\text{--}8,07 \text{ ppm}$ (m, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,0 \text{ ppm}$ (s; 6F).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$ (388,3)

Ber. C 52,58 H 2,60 N 7,21,
14b: Gef. C 52,63 H 2,77 N 7,14,
15b: Gef. C 52,53 H 2,53 N 7,10.

5-Phenylimino-4-(p-tolyl)-2.2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-thiazolin (14c)

5-Phenylimino-2-(p-tolyl)-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin (15c)

Ansatz: 8,14 g (20 mmol) **1c**, 60 ml Phenylisothiocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 0,4 g (5%) **14c**, Schmp. 66,5–67 °C. – IR (KBr): $\nu = 1618, 1604, 1579 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,41 \text{ ppm}$ (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7,03–7,70 ppm (m, 7H; Aromaten-H), 8,26–8,52 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,7 \text{ ppm}$ (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 1,37 g (17%) **15c**, Schmp. 106,5–107 °C. – IR (KBr): $\nu = 1635, 1590, 1562 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,42 \text{ ppm}$ (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 6,94–7,99 ppm (m, 9H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,2 \text{ ppm}$ (s; 6F).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$ (402,4)

Ber. C 53,73 H 3,01 N 6,96,
14c: Gef. C 53,82 H 2,98 N 6,98,
15c: Gef. C 53,57 H 2,92 N 6,69.

4-(4-Chlorphenyl)-5-phenylimino-2.2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-thiazolin (14d)

2-(4-Chlorphenyl)-5-phenylimino-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin (15d)

Ansatz: 12,83 g (30 mmol) **1d**, 90 ml Phenylisothiocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 1,56 g (12%) **14d**, Sdp. 110–120 °C/0,05 Torr. – IR (Film): $\nu = 1623, 1587 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,99\text{--}7,72 \text{ ppm}$ (m, 7H; Aromaten-H), 8,18–8,56 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,9 \text{ ppm}$ (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 2,34 g (18%) **15d**, Schmp. 102,5–103 °C. – IR (KBr): $\nu = 1639, 1592, 1561 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,87\text{--}8,00 \text{ ppm}$ (m, 9H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,3 \text{ ppm}$ (s; 6F).

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ClF}_6\text{N}_2\text{S}$ (422,8)

Ber. C 48,30 H 2,15 N 6,63,
14d: Gef. C 48,47 H 2,47 N 6,61,
15d: Gef. C 48,36 H 2,24 N 6,45.

4-(4-Fluorphenyl)-5-phenylimino-2.2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-thiazolin (14e)

2-(4-Fluorphenyl)-5-phenylimino-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin (15e)

Ansatz: 12,34 g (30 mmol) **1e**, 90 ml Phenylisothiocyanat.

1. Fraktion: Ausbeute 1,23 g (10%) **14e**, Schmp. 54–54,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1627, 1594, 1577 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,95\text{--}7,69 \text{ ppm}$ (m, 7H; Aromaten-H), 8,30–8,70 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +25,5 \text{ ppm}$ (m, 1F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), $-6,9 \text{ ppm}$ (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 1,71 g (14%) **15e**, Schmp. 67–68 °C. – IR (KBr): $\nu = 1638, 1598\text{--}1578 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,87\text{--}8,08 \text{ ppm}$ (m, 9H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +24,2 \text{ ppm}$ (m, 1F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), $-7,4 \text{ ppm}$ (s; 6F).

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{F}_7\text{N}_2\text{S}$ (406,3)

Ber. C 50,25 H 2,23 N 6,89,
14e: Gef. C 50,14 H 2,03 N 6,72,
15e: Gef. C 50,28 H 2,25 N 6,88.

Abfangreaktionen von Nitril-yliden 2 mit Diphenylketen

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Äquimolare Mengen an 2.2-Trimethoxy-3.3-bis(trifluormethyl)-2.2-dihydro-1.4.2-oxazaphosphol-4-en (**1**) und Diphenylketen werden in wasserfreiem Benzol 48–72 h unter Rückfluß erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach Entfernen des Benzols und der Hauptmenge des bei der Reaktion freigesetzten Phosphorsäure-trimethylesters wird säulenchromatographisch vorgereinigt (Elutionsmittel: Tetrachlormethan). Die Trennung der Verbindungen **20**, **21** und **22** erfolgt durch nochmalige Säulenchromatographie der erhaltenen Fraktionen (Elutionsmittel: Tetrachlormethan/Hexan 1:1; Elutionsfolge: **20**, **22**, **21**) und anschließende präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Chloroform) und/bzw. Umkristallisation aus wasserfreiem Hexan.

4-tert-Butyl-5-diphenylmethylen-2.2-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-oxazolin (20a)

2-tert-Butyl-5-diphenylmethylen-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-oxazolin (21a)

2-tert-Butyl-4.4-diphenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -pyrrolin-3-on (22a)

Ansatz: 6,34 g (17 mmol) **1a**, 3,30 g (17 mmol) Diphenylketen.

1. Fraktion: Ausbeute 0,55 g (8%) **20a**, Schmp. 101–102 °C. – IR (KBr): $\nu = 1614, 1570 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,00 \text{ ppm}$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7,04–7,48 ppm (m, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0,5 \text{ ppm}$ (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 3,88 g (53%) **22a**, Schmp. 65,5–66,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1754, 1626 \text{ cm}^{-1}$. –

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,39$ ppm [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7,36 ppm (s, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -15,0$ ppm (s; 6F).

3. Fraktion: Ausbeute 0,60 g (8%) **21a**, Schmp. 93,5–94,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1667, 1646$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,29$ ppm [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7,33 ppm (s, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,6$ ppm (s; 6F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}$ (427,4)

Ber.	C 61,83	H 4,48	N 3,28,
20a : Gef.	C 61,68	H 4,66	N 3,19,
21a : Gef.	C 61,83	H 4,17	N 3,33,
22a : Gef.	C 61,82	H 4,33	N 3,30.

5-Diphenylmethylen-4-phenyl-2.2-bis-(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-oxazolin (**20b**)

2.4.4-Triphenyl-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -pyrrolin-3-on (**22b**)

Ansatz: 6,24 g (15,87 mmol) **1b**, 3,08 g (15,87 mmol) Diphenylketen.

1. Fraktion: Ausbeute 2,50 g (35%) **20b**, Schmp. 111,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1616, 1560$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,72$ – $7,60$ ppm (m, 15H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0,7$ ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 3,22 g (45%) **22b**, Schmp. 103–104 °C. – IR (KBr): $\nu = 1754, 1608, 1577$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,05$ – $7,64$ ppm (m, 13H; Aromaten-H), 8,17–8,48 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -15,2$ ppm (s; 6F).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}$ (447,4)

Ber.	C 64,43	H 3,38	N 3,13,
20b : Gef.	C 64,72	H 3,56	N 3,09,
22b : Gef.	C 64,51	H 3,40	N 3,22.

5-Diphenylmethylen-4-(p-tolyl)-2.2-bis-(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-oxazolin (**20c**)

4.4-Diphenyl-2-(p-tolyl)-5.5-bis(trifluormethyl)- Δ^1 -pyrrolin-3-on (**22c**)

Ansatz: 4,07 g (10 mmol) **1c**, 1,94 g (10 mmol) Diphenylketen.

1. Fraktion: Ausbeute 1,91 g (41%) **20c**, Schmp. 96–96,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1612, 1576, 1555$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,16$ ppm (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 6,61–7,69 ppm (m, 14H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0,7$ ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 2,12 g (46%) **22c**, Schmp. 72–73 °C. – IR (KBr): $\nu = 1746, 1598$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,36$ ppm (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7,02–7,69 ppm (m, 12H; Aromaten-H), 8,14–8,51 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -14,9$ ppm (s; 6F).

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}$ (461,4)

Ber.	C 65,08	H 3,71	N 3,04,
20c : Gef.	C 65,27	H 3,68	N 3,01,
22c : Gef.	C 65,08	H 3,48	N 3,17.

4-(4-Chlorphenyl)-5-diphenylmethylen-2.2-bis-(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-oxazolin (**20d**)

2-(4-Chlorphenyl)-4.4-diphenyl-5.5-bis-(trifluormethyl)- Δ^1 -pyrrolin-3-on (**22d**)

Ansatz: 4,28 g (10 mmol) **1d**, 1,94 g (10 mmol) Diphenylketen.

1. Fraktion: Ausbeute 1,54 g (32%) **20d**, Schmp. 81–81,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1609, 1598, 1544$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,78$ – $7,57$ ppm (m, 14H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0,9$ ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 1,59 g (33%) **22d**, Schmp. 100–100,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1745, 1611, 1592$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,39$ – $7,90$ ppm (m, 12H; Aromaten-H), 8,44–8,81 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -15,5$ ppm (s; 6F).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClF}_6\text{NO}$ (481,8)

Ber.	C 59,83	H 2,93	N 2,91,
20d : Gef.	C 59,70	H 3,00	N 2,88,
22d : Gef.	C 59,89	H 2,99	N 3,03.

5-Diphenylmethylen-4-(4-fluorphenyl)-2.2-bis-(trifluormethyl)- Δ^3 -1.3-oxazolin (**20e**)

4.4-Diphenyl-2-(4-fluorphenyl)-5.5-bis-(trifluormethyl)- Δ^1 -pyrrolin-3-on (**22e**)

Ansatz: 8,22 g (20 mmol) **1e**, 3,88 g (20 mmol) Diphenylketen.

1. Fraktion: Ausbeute 2,40 g (26%) **20e**, Schmp. 86–86,5 °C. – IR (KBr): $\nu = 1613, 1602, 1570, 1560$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,35$ – $7,57$ ppm (m, 14H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +28,9$ ppm (m, 1F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), $-0,8$ ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 2,52 g (27%) **22e**, Schmp. 98,5–99 °C. – IR (KBr): $\nu = 1747, 1612, 1597, 1584$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,89$ – $7,55$ ppm (m, 12H; Aromaten-H), 8,16–8,63 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +23,5$ ppm (m, 1F; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), $-14,9$ ppm (s; 6F).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_7\text{NO}$ (465,4)

Ber.	C 61,94	H 3,03	N 3,01,
20e : Gef.	C 61,78	H 2,94	N 2,84,
22e : Gef.	C 61,74	H 2,70	N 2,84.

2-tert-Butyl-4.4-diphenyl-3-hydroxy-5.5-bis-(trifluormethyl)- Δ^1 -pyrrolin (**24a**)

1,14 g (2,67 mmol) **22a** und 0,12 g (3,16 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden 19 h in 25 ml wasserfreiem Ether unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in Eiswasser eingebracht und mehrmals mit Ether extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Ethers verbleibende Rückstand wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Tetra-

chlormethan/Chloroform 2:1) und anschließende Umkristallisation aus Hexan gereinigt.

Ausbeute 0,54 g (48%) **24a**, Schmp. 138–139 °C. – IR (KBr): $\nu = 3558, 3528, 1642 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6): $\delta = 1,49 \text{ ppm}$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4,68 ppm (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H; OH, austauschbar durch Schütteln mit D_2O), 5,97 ppm (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H; CH), 6,40–8,00 ppm (m, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -13,4 \text{ ppm}$ (q, $J = 9,3 \text{ Hz}$; 3F), $-15,3 \text{ ppm}$ (q, $J = 9,3 \text{ Hz}$; 3F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{NO}$ (429,4)

Ber. C 61,54 H 4,93 N 3,26,
Gef. C 61,54 H 4,72 N 3,26.

Abfangreaktionen von Nitril-yliden **2** mit Schwefelkohlenstoff

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mmol eines 2.2.2-Trimethoxy-3.3-bis(trifluormethyl)-2.2-dihydro-1.4.2-oxazaphosphol-4-ens (**1**) werden mit 5 ml Schwefelkohlenstoff 24–48 h im Einschlußrohr auf 110–120 °C (Innentemperatur des Ofens) erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und der Hauptmenge des bei der Reaktion freigesetzten Phosphorsäuretrimethylesters wird das Produktgemisch säulenchromatographisch vorgereinigt (Eluent: Tetrachlormethan). Die Reindarstellung der Produkte erfolgt durch Sublimation bzw. durch präparative Dünnschichtchromatographie.

2-tert-Butyl-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin-5-thion (**25a**)

Spiro[2-tert-butyl-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin-5.5'-4'-tert-butyl-2'.2'-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1'.3'-thiazolin] (**28a**)

Ansatz: 3,73 g (10 mmol) **1a**, 5 ml Schwefelkohlenstoff. Die säulenchromatographische Vorreinigung liefert ein Produktgemisch **25a/28a**, aus dem **25a** durch Sublimation abgetrennt wird [50 °C (Badtemperatur), 0,8 Torr]. Die fraktionierende Destillation des Sublimationsrückstandes liefert analysenreines **28a**.

Ausbeute 0,12 g (4%) **25a**, violette Kristalle mit Schmp. 38–38,5 °C (unter Sublimation). – IR (KBr): $\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,43 \text{ ppm}$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,8 \text{ ppm}$ (s; 6F).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_6\text{NS}_2$ (309,3)

Ber. C 34,95 H 2,93 N 4,53,
Gef. C 34,89 H 2,83 N 4,56.

Ausbeute 1,42 g (52%) **28a**, Sdp. 95 °C/0,8 Torr. – IR (Film): $\nu = 1615, 1607 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,32 \text{ ppm}$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1,47 ppm [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4,8 \text{ ppm}$

(q, $^4J_{\text{FF}} = 9,9 \text{ Hz}$; 3F), $-7,2 \text{ ppm}$ (m; 3F), $-11,3 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9,9 \text{ Hz}$; 3F), $-12,6 \text{ ppm}$ (m; 3F).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ (542,5)

Ber. C 37,64 H 3,34 N 5,16,
Gef. C 37,65 H 3,38 N 5,37.

Spiro[2-phenyl-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin-5.5'-4'-phenyl-2'.2'-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1'.3'-thiazolin] (**28b**)

Ansatz: 3,50 g (8,9 mmol) **1b**, 5 ml Schwefelkohlenstoff. **28b** fällt bei der Säulenchromatographie isomerenfrei an.

Ausbeute 1,00 g (38%) **28b**, Schmp. 166 °C (aus Hexan). – IR (KBr): $\nu = 1622, 1591 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,87\text{--}7,83 \text{ ppm}$ (m, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,7 \text{ ppm}$ (m; 6F), $-11,1 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 10,2 \text{ Hz}$; 3F), $-14,6 \text{ ppm}$ (m; 3F).

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ (582,4)

Ber. C 43,31 H 1,73 N 4,81,
Gef. C 43,23 H 1,90 N 4,88.

2-(p-Tolyl)-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin-5-thion (**25c**)

5.5-Spirobis[2-(p-tolyl)-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin] (**27c**)

Spiro[2-(p-tolyl)-4.4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1.3-thiazolin-5.5'-4'-(p-tolyl)-2'.2'-bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1'.3'-thiazolin] (**28c**)

Ansatz: 4,00 g (9,82 mmol) **1c**, 5 ml Schwefelkohlenstoff. Die Abtrennung von **25c** aus dem Produktgemisch **25c/27c/28c** erfolgt durch Sublimation. Die präparative Dünnschichtchromatographie des Sublimationsrückstandes (Laufmittel: Hexan) liefert die Verbindungen **27c** (großer R_f -Wert) und **28c** (kleiner R_f -Wert) isomerenfrei. Die Produkte werden aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 0,07 g (2%) **25c**, Schmp. 75–76 °C. – IR (KBr): $\nu = 1601, 1563 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,50 \text{ ppm}$ (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7,32–7,58 ppm (m, 2H; Aromaten-H), 7,80–8,06 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7,4 \text{ ppm}$ (s; 6F).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{NS}_2$ (343,3)

Ber. C 41,98 H 2,06 N 4,08,
Gef. C 42,23 H 2,36 N 3,94.

Ausbeute 0,20 g (6%) **27c**, Schmp. 192–193 °C. – IR (KBr): $\nu = 1602, 1568 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,31 \text{ ppm}$ (s, 6H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 6,90–7,24 ppm (m, 4H; Aromaten-H), 7,54–7,87 ppm (m, 4H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,8 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 10 \text{ Hz}$; 6F), $-8,3 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 10 \text{ Hz}$; 6F).

C₂₃H₁₄F₁₂N₂S₂ (610,5)

Ber. C 45,25 H 2,31 N 4,59,
 Gef. C 45,29 H 2,28 N 4,72.

Ausbeute 0,90 g (29%) **28c**, Schmp. 161 °C. – IR (KBr): $\nu = 1619, 1608, 1594 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,24 \text{ ppm}$ (s, 3 H; *p*-CH₃C₆H₄), 2,42 ppm (s, 3 H; *p*-CH₃C₆H₄), 6,76–7,89 ppm (m, 8 H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -6,4 \text{ ppm}$ (q, ⁴J_{FF} = 9,3 Hz; 3 F), $-6,6 \text{ ppm}$ (m; 3 F), $-11,0 \text{ ppm}$ (q, ⁴J_{FF} = 10,2 Hz; 3 F), $-14,5 \text{ ppm}$ (m; 3 F).

C₂₃H₁₄F₁₂N₂S₂ (610,5)

Ber. C 45,25 H 2,31 N 4,59,
 Gef. C 45,28 H 2,28 N 4,60.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Dem Bund der Freunde der Technischen Universität München sind wir für Mittel zur Beschaffung von Fluorchemikalien zu großem Dank verpflichtet.

- [1] Bis(trifluormethyl)substituierte Nitril-ylide, XXII. Mitteilung; XXI. Mitteilung: K. Burger, H. Goth, K. Einhellig und A. Gieren, *Z. Naturforsch.* **36b**, 345 (1981).
- [2] a) R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1**, 50 (1962);
 b) R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, *Chem. Ber.* **105**, 1324 (1972) und frühere Arbeiten dieser Reihe.
- [3] J. Fischer und W. Steglich, *Angew. Chem.* **91**, 168 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 167 (1979) und frühere Arbeiten dieser Reihe.
- [4] a) A. Padwa und J. Smolanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 548 (1971);
 b) A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **9**, 371 (1976) und dort zitierte Lit.
- [5] U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid und W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **60**, 687 (1977) und frühere Arbeiten dieser Reihe.
- [6] K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **106**, 3312 (1973) und dort zitierte Lit.
- [7] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717.
- [8] A. Padwa und J. Smolanoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 342.
- [9] a) K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8953 (1972);
 b) J. Sims und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5798 (1973);
 c) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke (Jr.), R. W. Strozier und J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973);
 d) K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973);
 e) K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **8**, 361 (1975).
- [10] K. Burger und J. Fehn, *Chem. Ber.* **105**, 3814 (1972).
- [11] K. Burger, J. Albanbauer und F. Manz, *Chem. Ber.* **107**, 1823 (1974).
- [12] P. Caramella, R. W. Gandour, J. A. Hall, C. G. Deville und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 385 (1977).
- [13] P. Caramella und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6397 (1976).
- [14] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979, deutsche Übersetzung, H. Hopf, S. 193ff.
- [15] a) K. Burger, J. Fehn und E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971);
 b) J. Albanbauer, K. Burger, E. Burgis, D. Marquarding, L. Schabl und I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 36.
- [16] W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, *Chem. Ber.* **107**, 1488 (1974).
- [17] G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi, *Angew. Chem.* **91**, 781 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 721 (1979), Literaturzusammenfassung über [3+2]-Cycloreversionen siehe dort.
- [18] K. Burger, H. Goth und W.-D. Roth, *Z. Naturforsch.* **32b**, 607 (1977).
- [19] a) K. Burger, K. Einhellig, W.-D. Roth und E. Daltrozzo, *Chem. Ber.* **110**, 605 (1977);
 b) K. Burger, H. Schickaneder und M. Pinzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 30.
- [20] a) R. Ottlinger, K. Burger, H. Goth und J. Firl, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5003;
 b) R. Ottlinger, Dissertation, Technische Universität München, 1978.
- [21] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 169 (1962).
- [22] Ch. Grundmann und P. Grünanger, *The Nitrile Oxides*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York **1971**, S. 133ff. und dort zitierte Lit.
- [23] a) K. Burger, K. Einhellig, G. Süß und A. Gieren, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 156 (1973);
 b) H. Goth, Dissertation, Technische Universität München 1979.
- [24] a) H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York-London 1967, S. 122ff. und dort zitierte Lit.;
 b) R. Richter und H. Ulrich, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, J. Wiley & Sons, New York 1977, S. 667ff.
- [25] a) N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, L. A. Simonyan und I. L. Knunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **166**, 864 (1966); *C. A.* **64**, 15861 (1966);
 b) W.-D. Roth, Dissertation, Technische Universität München 1976.
- [26] a) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl, *Chem. Ber.* **105**, 1279 (1972);
 b) K. Burger und K. Einhellig, *Chem. Ber.* **106**, 3421 (1973).
- [27] R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, *Chem. Ber.* **97**, 1085 (1964).
- [28] S. Hashimoto und K. Hiyaama, *Nippon Kagaku Zasshi* **89**, 412 (1968); *C. A.* **70**, 11645 (1969).
- [29] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **55**, 916 (1972).
- [30] Lit. [24a], S. 220ff. und dort zitierte Lit.

- [31] K. Burger, J. Albanbauer und M. Eggersdorfer, *Angew. Chem.* **87**, 816 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 766 (1975).
- [32] K. Burger, R. Ottlinger und J. Albanbauer, *Chem. Ber.* **110**, 2114 (1977).
- [33] K. Burger und M. Eggersdorfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1547.
- [34] K. Burger, H. Goth und W.-D. Roth, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1426 (1980).
- [35] a) R. Scarpato und P. Sorrentino, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 1525 (1959);
b) G. Zinner und H. Günther, *Angew. Chem.* **76**, 440 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 383 (1964).
- [36] H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner und K. Bernauer, *Chimia* **26**, 424 (1972).
- [37] J. Sauer und K. K. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 325.
- [38] A. Padwa und S. I. Wetmore (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2414 (1974).
- [39] W. O. Foye und J. M. Kauffman, *J. Org. Chem.* **31**, 2417 (1966).
- [40] E. Daltrozzo, unveröffentl. Ergebnisse.