

Zum Cycloadditionsverhalten von bis(trifluormethyl)substituierten Nitril-yliden [1]

Positionsselektivität und Regiochemie bei Abfangreaktionen mit Heterokumulen

Cycloaddition Behaviour of Bis(trifluoromethyl) Substituted Nitrile Ylides [1]

Site Selectivity and Regiochemistry of Trapping Reactions with Heterocumulenes

Klaus Burger* und Herbert Goth

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Ewald Daltrozzo

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Z. Naturforsch. **37b**, 473–485 (1982); eingegangen am 30. September 1981

1,3-Dipolar Cycloreversion Reactions, 2,2-Dihydro-1,4,2-oxazaphosphol-4-enes,
Trifluoromethyl Substituted 1,3-Dipoles, Partially Fluorinated Heterocyclic Compounds

2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)-2,2-dihydro-1,4,2-oxazaphosphol-4-enes on thermolysis undergo a 1,3-dipolar cycloreversion reaction with formation of bis(trifluoromethyl) substituted nitrile ylides and trimethyl phosphate. The nitrile ylides are trapped by N-sulfinyl aniline, phenyl isocyanoate, phenyl isothiocyanate, diphenyl ketene, and carbon disulfide. Site selectivity and regiochemistry of the [3+2]cycloaddition reactions are described. The results are compared with those obtained from [3+2]cycloaddition reactions of nitrile imines, nitrile oxides, alkyl, and aryl substituted nitrile ylides with heterocumulenes.

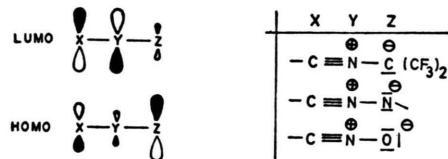
Einleitung

[3+2]-Cycloadditionen von Nitril-yliden [2–5] sind $\text{HOMO}_{\text{Nitril-ylid}}/\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ kontrolliert [6]. Sie entsprechen dem Cycloadditionstyp I der Sustmann-Klassifikation [7].

Die Photolyse von 3-Aryl-2H-azirinen in hydroxylgruppen-haltigen Solventien verläuft ausschließlich unter Bildung von Alkoxyiminen [8]. Dieser experimentelle Befund wird mit der Präsenz des größten Orbitalkoeffizienten am divalenten Kohlenstoffatom des 1,3-dipolaren Skeletts im HOMO interpretiert. Diese Annahme erklärt die beobachtete Regiochemie bei [3+2]-Cycloadditionen von alkyl- und arylsubstituierten Nitril-yliden befriedigend [9].

Bis(trifluormethyl)substituierte Nitril-ylide [10] dagegen liefern bei der Ablangreaktion mit Alkoholen Imidsäureester [11]; entsprechend sollte nun das trivale Kohlenstoffatom im HOMO den größten Koeffizienten tragen. Nitriloxide und Ni-

trilimine besitzen im HOMO jeweils am terminalen Heteroatom die größten Koeffizienten [12].



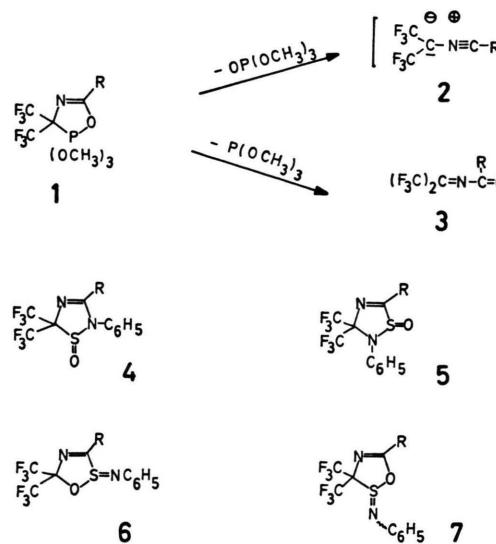
Bis(trifluormethyl)substituierten Nitril-yliden wurde wie Nitriloxiden und Nitriliminen lineare Skelettgeometrie zugeschrieben [13]. Wie im Falle letzterer wirken elektronen-abziehende wie auch elektronen-liefernde Substituenten im dipolarophilen Reaktionspartner reaktionsbeschleunigend [6]. Es war nun von Interesse, die bei [3+2]-Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen mit trifluormethylgruppen-bestückten Nitril-yliden beobachtete Positionsselektivität [14] und Regiochemie mit der von Nitriloxiden und Nitriliminen einerseits und der von alkyl- bzw. arylsubstituierten Nitril-yliden andererseits zu vergleichen, um auf Rechnungen gestützte Vorhersagen [13] anhand experimenteller Fakten zu prüfen.

* 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-trimethyl-ester 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 Molekülionradikal 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 $[(CF_3)_2C=NC_6H_5]^+$

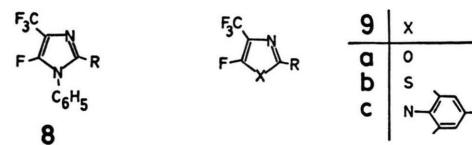
bzw. $[CF_3C\equiv NC_6H_5]^+$ erwarten [18]. Sie werden beide nicht gefunden. Das jeweils als Basispeak auftretende Fragmention $[RC\equiv NC_6H_5]^+$ spricht vielmehr eindeutig zugunsten von Konstitution **4**.

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 ($^{4}J_{FF} = 9$ Hz) in Resonanz. Die Größe der Verschiebungsdifferenz der Signale ($\Delta\delta \text{ ca. } 5,5$ 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 $(F_3C)_2C=N-C_6H_5$, wie sie

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

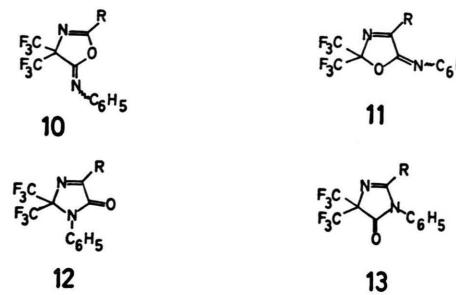
Im Falle $R = 4$ -Fluorphenyl konnte zusätzlich, in untergeordneter Menge, ein weiteres Produkt der Summenformel $C_{16}H_9F_5N_2$ isoliert werden. Die Strukturzuordnung im Sinne von Formel **8** basiert auf einem Spektrenvergleich mit auf anderem Wege synthetisierten 5-Fluor-4-trifluormethyl-1,3-azolen **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.



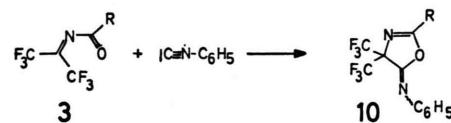
Bis(trifluormethyl)substituierte Nitril-ylide (**2**) nehmen damit N-Sulfinylanilin mit gleichem Orientierungssinn wie Nitrilimine [21] und Nitriloxide [22] auf. Cycloadditionen von fluorfreien Nitril-yliden an N-Sulfinylanilin sind nicht beschrieben.

2. Abfangreaktionen mit Phenylisocyanat

Wird die Cycloreversion von **1** in Phenylisocyanat als Solvens durchgeführt, können zwei, für $R = p-ClC_6H_4$ und $p-FC_6H_4$ 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 $\nu = 1735$ – 1728 und 1655 – 1630 cm^{-1} , die der semicyclischen $\text{C}=\text{N}$ - [25] und der cyclischen Imidsäureester-Funktion [26] eines 5-Imino- Δ^2 -oxazolins (10) zugeordnet werden können. Die im massenspektrometrischen Abbau-schema auftretenden Fragmentionen $[\text{RCN}]^+$, $[\text{RCO}]^+$ 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(ethylidene)-carbonsäure-amiden (3) [16] und Phenylisonitril 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 ($\nu = 1745$ – 1735 cm^{-1}) zeigt. Massenlinien bei $m/e = 241$ $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ und 172 $[\text{CF}_3\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ sichern nicht nur die Cycloaddition über die $\text{C}=\text{N}$ -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 $\nu = 1770$ – 1765 cm^{-1} zu erkennen. Wie die Cycloaddukte 4 zeigen die Verbindungen 13 im elektronenstoß-induzierten Abbau das Fragmention $[\text{RC}\equiv\text{NC}_6\text{H}_5]^+$, 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 $\simeq 3\%$).

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

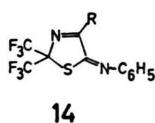
Verb.	R	10	11	12	13	Gesamtausb. [%]
a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	29	—	—	71	73
b	C_6H_5	37	—	<3	63	67
c	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	20	—	<3	80	51
d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	27	—	5	68	66
e	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	24	—	5	71	46

Gegenüber Nitriliminen 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]. Benzonitrilmethylen addieren Arylisocyanate ausschließlich über die CO-Doppelbindung unter Bildung der im obigen Fall nicht beobachteten 5-Imino- Δ^3 -oxazoline (11) [29].

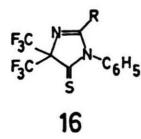
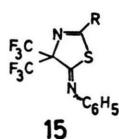
3. Abfangreaktionen mit Phenylisothiocyanat

Phenylisothiocyanat als dipolarphiler Partner liefert mit den *in situ* freigesetzten Nitril-yliden (2) zwei isomere Abfangprodukte, deren Auf trennung 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) bringt analysenreine Präparate, denen aufgrund der IR- ($\nu\text{C}=\text{N}$: 1630 – 1618 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.

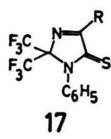
Die Strukturalternativen 16 und 17 können ausgeschlossen werden, weil in Analogie zu 4 und 13 bzw.



14



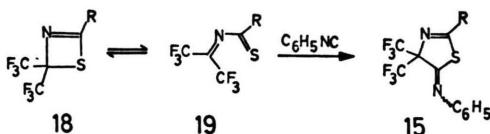
16



17

12 die erwarteten Fragmentionen $[\text{RC}\equiv\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ bzw. $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ und $[\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ 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 ($\nu = 1650-1635 \text{ cm}^{-1}$) 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 den Basispeak liefernden [3+2]-Retroreaktion $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CNS}]^+$ werden u.a. die Fragmente $[\text{RCS}]^+$ und $[\text{RCN}]^+$ mit vergleichbarer Intensität gefunden, während das Bruchstück $[\text{F}_3\text{CCS}]^+$ nicht nennenswert in Erscheinung tritt.



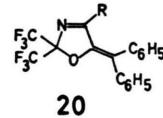
Tab. II. ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse 14:15:16:17.

Verb. R	14	15	16	17	Gesamtausb. [%]
a C(CH ₃) ₃	6	94	—	—	66
b C ₆ H ₅	23	77	—	—	31
c p-CH ₃ C ₆ H ₄	27	73	—	—	22
d p-ClC ₆ H ₄	34	66	—	—	30
e p-FC ₆ H ₄	33	67	—	—	24

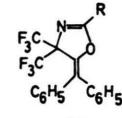
Die [3+2]-Cycloaddition von Nitriliminen an Arylisothiocyanate führt zu zwei positionsisomeren Produkten. Die Einbaurichtung der C=S- bzw. der C=N-Funktion entspricht der durch die Formeln 15 und 16 wiedergegebenen [21]. Alkyl- bzw. arylsubstituierte Nitril-ylide addieren regiospezifisch im Sinne des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

4. Abfangreaktionen mit Diphenylketen

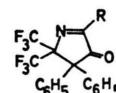
Beim Einsatz von Diphenylketen als dipolareophile Komponente werden zu etwa gleichen Anteilen zwei [1:1]-Addukte erhalten. Trägt die 1,3-dipolare Spezies 2 am divalenten C-Atom einen sterisch anspruchsvollen Rest, wie R = *tert*-Butyl, wird ein weiteres Produkt gebildet.



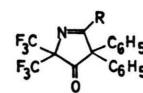
20



21



22



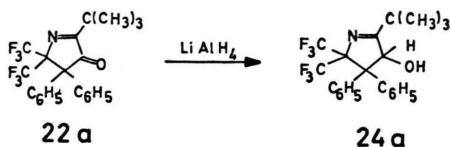
23

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 ($\nu = 1755-1745 \text{ cm}^{-1}$) 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 erkläbar [34], wie sie für Struktur 22 gegeben ist. Die Massenspektren zeigen intensive Massenlinien bei $m/e = 316$ und 247 für die Bruchstücke $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ und $[\text{F}_3\text{CC}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$.

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 $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}-\text{CO}-$ 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 $\nu \text{C}=\text{N}$ 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	Gesamtausb. [%]
a C(CH ₃) ₃	10	9	81	—	69
b C ₆ H ₅	48	—	52	—	80
c <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	46	—	54	—	87
d <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	49	—	51	—	65
e <i>p</i> -FC ₆ H ₄	47	—	53	—	53

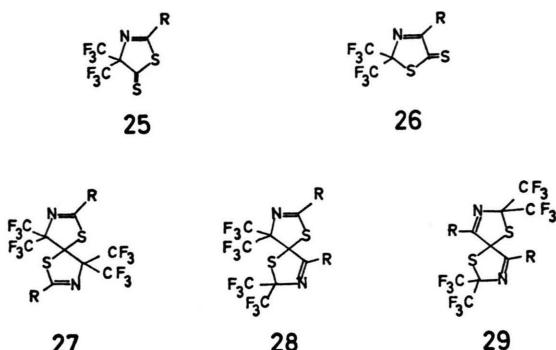
Diphenylketen liefert mit alkylsubstituierten Nitriloxiden 4,4-Diphenyl-5-isoxazolone [35]. Bei der [3+2]-Cycloaddition der durch photochemisch induzierte elektrocyclische Ringöffnung aus 3-Phenyl-2H-azirinen erzeugten Benzonitril-ylide an Diphenylketen wurde jeweils nur ein Produkt gefunden, das durch Cycloaddition an die CO-Doppelbindung hervorgeht [36]. Die Einbaurichtung entspricht der von 20.

5. Abfangreaktionen mit Schwefelkohlenstoff

Aus den Produktgemischen, die bei der Thermo-lyse von 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)-2,2-dihydro-1,4,2-oxazaphosphol-4-enen (**1**) in Schwefelkohlenstoff als Solvens im Einschlüßrohr 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 $R = p$ -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 Cyclo-additionsschritte entspricht, aufgrund der voranstehend beschriebenen Ergebnisse nicht unerwartet, der bei der Reaktion von Nitriliminen und Nitriloxyden 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 Strukturzuschreibung im Sinne von Formel **25** basiert auf den im massenspektrometrischen Abbauschema vorhandenen Massenlinien für die Fragmente $[M-CS]^\ddagger$ und $[RCS]^\ddagger$ 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 Regioselektivität ein Reaktionsverhalten, das dem von Nitriliminen und Nitriloxiden wesentlich näher kommt als dem von alkyl- und arylsubstituierten Nitril-yliden.

Experimenteller Teil

Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf analysenreine 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 säulenchromatographiert (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** ($R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 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; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7,31–7,74 ppm (m, 5H; Aromaten-H). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -8,2 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3F), –13,4 ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 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): $\delta = 7,00$ –7,75 ppm (m, 10H; Aromaten-H). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -8,3 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3F), –13,9 ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 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, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 3F), –13,7 ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$; 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)-4²-1,2,4-thiadiazolin-1-on (4e)
5-Fluor-2-(4-fluorphenyl)-1-phenyl-4-trifluormethyl-imidazol (8e)

Ansatz: 8,22 g (20 mmol) **1e** ($\text{R} = p\text{-FC}_6\text{H}_4$), 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; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), $-8,2 \text{ ppm}$ (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; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), $-17,1 \text{ ppm}$ (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)-4²-1,3-oxazolin (10a)
2-tert-Butyl-3-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-4¹-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)-4²-1,3-oxazolin (10b)

2,3-Diphenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-4¹-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)-4²-1,3-oxazolin (10c)

3-Phenyl-2-(p-tolyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4¹-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): $\nu = 1770, 1610\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,35 ppm (s, 3H; *p*-CH₃C₆H₄), 6,97–7,63 ppm (m, 9H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –7,0 ppm (s; 6F).

C₁₈H₁₂F₆N₂O (386,3)

Ber. C 55,97 H 3,13 N 7,25,
10c: 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): ν = 1735, 1635, 1595 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,19–7,63 ppm (m, 7H; Aromaten-H), 7,88–8,13 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –5,9 ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 0,65 g (4%) **12d**, Schmp. 133–134 °C. – IR (KBr): ν = 1735, 1607, 1593 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,07–7,60 ppm (m, 7H; Aromaten-H), 8,40–8,64 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –7,2 ppm (s; 6F).

3. Fraktion: Ausbeute 8,13 g (50%) **13d**, Schmp. 106,5–107 °C. – IR (KBr): ν = 1770, 1610, 1590 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,93–7,58 ppm (m, 9H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –7,1 ppm (s; 6F).

C₁₇H₉ClF₆N₂O (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): ν = 1730, 1640, 1601 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,08–7,71 ppm (m, 7H; Aromaten-H), 8,01–8,30 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = +23,1 ppm (m, 1F; *p*-FC₆H₄), –6,0 ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 0,41 g (3%) **12e**, Schmp. 103 °C. – IR (KBr): ν = 1745, 1615–1590 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,96–7,97 ppm (m, 7H; Aromaten-H), 8,53–8,94 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = +23,7 ppm (m, 1F; *p*-FC₆H₄), –7,2 ppm (s; 6F).

3. Fraktion: Ausbeute 3,69 g (27%) **13e**, Schmp. 155,5 °C. – IR (KBr): ν = 1770, 1610–1590 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,90–7,36 ppm (m, 4H; Aromaten-H), 7,40–7,77 ppm (m, 5H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = +24,6 ppm (m, 1F; *p*-FC₆H₄), –7,1 ppm (s; 6F).

C₁₇H₉F₇N₂O (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 ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abdampfen der Hauptmenge des überschüssigen Heterokumulens und des bei der Reaktion freigesetzten Phosphorsäure-trimethylesters i. Vak. erfolgt die Trennung der Isomeren durch Säulen-chromatographie (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): ν = 1639, 1607, 1589 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,30 ppm [s, 9H; C(CH₃)₃], 6,87–7,18 ppm (m, 2H; Aromaten-H), 7,23–7,66 ppm (m, 3H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –6,5 ppm (s; 6F).

C₁₅H₁₄F₆N₂S (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): ν = 1629, 1601, 1587 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,93–7,90 ppm (m, 8H; Aromaten-H), 8,20–8,61 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –6,8 ppm (s; 6F).

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 (14e)*

*5-Phenylimino-2-(*p*-tolyl)-4,4-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,3-thiazolin (15e)*

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

1. Fraktion: Ausbeute 0,4 g (5%) **14e**, 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%) **15e**, 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,
14e:	Gef. C 53,82	H 2,98	N 6,98,
15e:	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 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 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 2,2,2-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): $\nu = 1754, 1626 \text{ cm}^{-1}$. –

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,39 ppm [s, 9H; C(CH₃)₃], 7,36 ppm (s, 10H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –15,0 ppm (s; 6F).

3. Fraktion: Ausbeute 0,60 g (8%) **21a**, Schmp. 93,5–94,5 °C. – IR (KBr): ν = 1667, 1646 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,29 ppm [s, 9H; C(CH₃)₃], 7,33 ppm (s, 10H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –7,6 ppm (s; 6F).

C₂₂H₁₉F₆NO (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): ν = 1616, 1560 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,72–7,60 ppm (m, 15H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –0,7 ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 3,22 g (45%) **22b**, Schmp. 103–104 °C. – IR (KBr): ν = 1754, 1608, 1577 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,05–7,64 ppm (m, 13H, Aromaten-H), 8,17–8,48 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –15,2 ppm (s; 6F).

C₂₄H₁₅F₆NO (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): ν = 1612, 1576, 1555 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,16 ppm (s, 3H; p-CH₃C₆H₄), 6,61–7,69 ppm (m, 14H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –0,7 ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 2,12 g (46%) **22c**, Schmp. 72–73 °C. – IR (KBr): ν = 1746, 1598 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,36 ppm (s, 3H; p-CH₃C₆H₄), 7,02–7,69 ppm (m, 12H; Aromaten-H), 8,14–8,51 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –14,9 ppm (s; 6F).

C₂₅H₁₇F₆NO (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): ν = 1609, 1598, 1544 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,78–7,57 ppm (m, 14H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –0,9 ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 1,59 g (33%) **22d**, Schmp. 100–100,5 °C. – IR (KBr): ν = 1745, 1611, 1592 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,39–7,90 ppm (m, 12H; Aromaten-H), 8,44–8,81 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –15,5 ppm (s; 6F).

C₂₄H₁₄ClF₆NO (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-fluorophenyl)-2,2-bis-(trifluormethyl)- Δ^3 -1,3-oxazolin (20e)

4,4-Diphenyl-2-(4-fluorophenyl)-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): ν = 1613, 1602, 1570, 1560 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,35–7,57 ppm (m, 14H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = +28,9 ppm (m, 1F; p-FC₆H₄), –0,8 ppm (s; 6F).

2. Fraktion: Ausbeute 2,52 g (27%) **22e**, Schmp. 98,5–99 °C. – IR (KBr): ν = 1747, 1612, 1597, 1584 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,89–7,55 ppm (m, 12H; Aromaten-H), 8,16–8,63 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = +23,5 ppm (m, 1F; p-FC₆H₄), –14,9 ppm (s; 6F).

C₂₄H₁₄F₇NO (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 eingebbracht 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-D₆): $\delta = 1,49 \text{ ppm}$ [s, 9H; C(CH₃)₃], 4,68 ppm (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H; OH, austauschbar durch Schütteln mit D₂O), 5,97 ppm (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H; CH), 6,40–8,00 ppm (m, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -13,4 \text{ ppm}$ (q, $J = 9,3 \text{ Hz}$; 3F), –15,3 ppm (q, $J = 9,3 \text{ Hz}$; 3F).



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 Voreinigung 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): $\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1,43 \text{ ppm}$ [s, 9H; C(CH₃)₃]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -6,8 \text{ ppm}$ (s; 6F).



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): $\nu = 1615, 1607 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1,32 \text{ ppm}$ [s, 9H; C(CH₃)₃], 1,47 ppm [s, 9H; C(CH₃)₃]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -4,8 \text{ ppm}$

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



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): $\nu = 1622, 1591 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 6,87\text{--}7,83 \text{ ppm}$ (m, 10H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -6,7 \text{ ppm}$ (m; 6F), –11,1 ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 10,2 \text{ Hz}$; 3F), –14,6 ppm (m; 3F).



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): $\nu = 1601, 1563 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 2,50 \text{ ppm}$ (s, 3H; p-CH₃C₆H₄), 7,32–7,58 ppm (m, 2H; Aromaten-H), 7,80–8,06 ppm (m, 2H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -7,4 \text{ ppm}$ (s; 6F).



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): $\nu = 1602, 1568 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 2,31 \text{ ppm}$ (s, 6H; p-CH₃C₆H₄), 6,90–7,24 ppm (m, 4H; Aromaten-H), 7,54–7,87 ppm (m, 4H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -6,8 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 10 \text{ Hz}$; 6F), –8,3 ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 10 \text{ Hz}$; 6F).



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): $\nu = 1619, 1608, 1594 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,24 \text{ ppm}$ (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), $2,42 \text{ ppm}$ (s, 3H; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), $6,76\text{--}7,89 \text{ ppm}$ (m, 8H; Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6,4 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 9,3 \text{ Hz}$; 3F), $-6,6 \text{ ppm}$ (m; 3F), $-11,0 \text{ ppm}$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 10,2 \text{ Hz}$; 3F), $-14,5 \text{ ppm}$ (m; 3F).



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, Weilheim 1979, deutsche Übersetzung, H. Hopf, S. 193ff.
- [15] a) K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971);
b) J. Albaubauer, 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 Michelis 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. Hiyama, 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. Eggendorfer, *Angew. Chem.* **87**, 816 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 766 (1975).
- [32] K. Burger, R. Ottlinger und J. Alkanbauer, *Chem. Ber.* **110**, 2114 (1977).
- [33] K. Burger und M. Eggendorfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1547.
- [34] K. Burger, H. Goth und W.-D. Roth, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1426 (1980).
- [35] a) R. Scarpati 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.