

NOTIZEN

Cycloadditionsreaktion von Trifluormethylisocyanid an Diphenylethin

Cycloaddition Reaction of Trifluoromethyl Isocyanide to Diphenyl Ethyne

Dieter Lentz

Institut für Anorganische und Analytische
Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33, BRDZ. Naturforsch. **47b**, 148–150 (1992);
eingegangen am 8. Juli 1991Trifluoromethyl Isocyanide, Cycloaddition Reaction,
1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)-cyclobutene, Crystal Structure

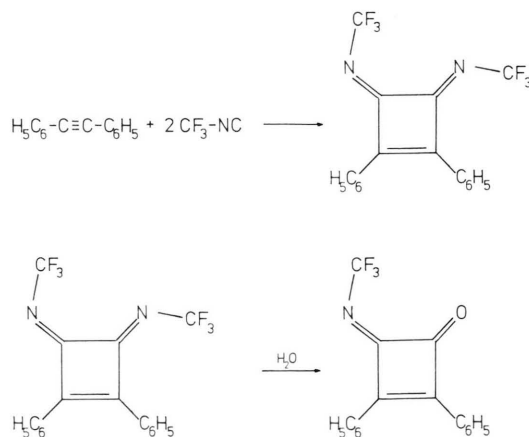
The cycloaddition reaction of trifluoromethyl isocyanide to diphenylethyne yields 1,2-diphenyl-3,4-bis(trifluoromethyl imino)cyclobutene. 1,2-diphenyl-3-oxo-4-trifluoromethyl iminocyclobutene is obtained as a by-product resulting from hydrolysis. The structure of 1,2-diphenyl-3,4-bis(trifluoromethyl imino)cyclobutene has been elucidated by X-ray crystal structure analysis.

Die Koordinationschemie des Trifluormethylisocyanids wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht [1], wobei sich Trifluormethylisocyanid im Gegensatz zu herkömmlichen Isocyaniden [2] als extrem starker π -Akzeptorligand erwies [1]. Freies Trifluormethylisocyanid ist in kondensierter Phase äußerst instabil und polymerisiert bereits unterhalb seines Siedepunkts von -80°C [3]. In den wenigen bisher bekannten Reaktionen [3, 4] zeigt Trifluormethylisocyanid sowohl ein von herkömmlichen Isocyaniden abweichendes, als auch sehr ähnliches Verhalten. So bilden Isocyanide mit Hexafluoracetone Iminodioxolane [5], während mit Trifluormethylisocyanid ein Hexahydropyrrolo-[3,4-d]imidazol-Derivat [4b] erhalten wird. Mit Carbonsäuren bilden sowohl Trifluormethylisocyanid als auch Methylisocyanid die entsprechenden Formamide [4b, 6].

In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktion von Trifluormethylisocyanid mit Diphenylethin. Reaktionen von Alkinen mit Isocyaniden führen je nach Substituenten am Isocyanid bzw. Alkin zu einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte [7], wobei das einfache $[2+1]$ -Cycloadditionsprodukt, ein Cyclopropenimin [8], nur in Ausnahmefällen beobachtet wird. Die Reaktionen erfordern im allge-

meinen Alkine mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten [7, 8]. Trifluormethylisocyanid reagiert in verdünnter Lösung glatt mit Diphenylethin unter Bildung von farblosem kristallinem 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluormethylimino)cyclobuten, das durch seine spektroskopischen Daten und eine Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert ist. Partielle Hydrolyse führt zur Bildung des blaßgelben Ketoderivats.

1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluormethylimino)-cyclobuten kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Diese liegen isoliert vor und zeigen keine ungewöhnlichen Wechselwirkungen. Der Phenylsubstituent an C1 liegt weitgehend coplanar mit dem Cyclobutenring. Dies wird dadurch ermöglicht, daß der Trifluormethylsubstituent an N2 von diesem Phenylring abgewandt ist. Der zweite Trifluormethylsubstituent an N1 weicht diesem aus und tritt somit in sterische Wechselwirkung mit dem Phenylsubstituenten an C2, der zur Vermeidung dieser sterischen Hinderung nahezu senkrecht auf der Ringebene des Cyclobutenrings steht ($\text{C3}-\text{C2}-\text{C13}-\text{C14} = 102^\circ$). Dies äußert sich auch in einer geringfügig längeren Bindung, $\text{C2}-\text{C3} = 148,7(5)$ im Vergleich zu $\text{C1}-\text{C4} = 146,8(5)$ pm. Diese beiden Bindungen sind durch Konjugation des Doppelbindungssystem im Vergleich zu $\text{C3}-\text{C4} = 151,8(5)$ pm leicht verkürzt.



Nach dem ^{19}F -NMR-Spektrum sind die beiden Trifluormethylgruppen auch in Lösung bei Raumtemperatur in Folge einer hohen Inversionsbarriere am Stickstoff inäquivalent.

Experimenteller Teil

1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)cyclobuten

Zu 408 mg (2,3 mmol) Diphenylethin in 20 ml wasserfreiem CFCl_3 werden an einer Vakuum-apparatur 6,5 mmol CNCF_3 kondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 24 h bei R.T. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in *n*-Pentan gelöst und bei -20°C kristallisiert. Erneutes Umkristallisieren aus *n*-Pentan ergibt 265 mg 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)cyclobuten in Form farb- loser Kristalle. Durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Auskristallisieren können weitere 60 mg 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)- cyclobuten erhalten werden. Ausbeute 325 mg (38%), farblose Kristalle, Schmp. $78-79^\circ\text{C}$, MS (80 eV) $m/z = 368 \text{ M}^+$, $349 \text{ M}^+ - \text{F}$, $348^+ - \text{HF}$, $299 \text{ M}^+ - \text{CF}_3$ und weitere kleinere Fragmentationen, $M(\text{ber.}) = 368,0748$, $M(\text{gef.}) = 368,0748$ (MS); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,99, 7,91, 7,52$ (Multiplett); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -53,40, -53,60$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 122,2$ ($^1J_{\text{CF}} = 265 \text{ Hz}$, CF_3), $122,7$ ($^1J_{\text{CF}} = 264 \text{ Hz}$, CF_3), $126,7, 126,8, 127,4, 129,2, 129,3, 129,9, 130,9, 133,7$ (C_6H_5), $170,2$ ($^4J_{\text{CF}} = 8 \text{ Hz}$), $172,3, 172,8, 174,1$ ($^4J_{\text{CF}} = 7 \text{ Hz}$).

Ist das verwendete CFCl_3 nicht wasserfrei, so entsteht durch Hydrolyse 1,2-Diphenyl-3-oxo-4-trifluormethyliminocyclobuten, das sich durch präparative Dünnschichtchromatographie abtrennen und nach Kristallisation aus Pentan in Form blaßgelber Kristalle isolieren läßt. Ausbeute 52 mg, Schmp. $104-105^\circ\text{C}$, MS (80 eV) $m/z = 301 \text{ M}^+$, $232 \text{ M}^+ - \text{CF}_3$ und weitere kleinere Fragment-

ionen; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8,07, 7,56$ (Multiplett); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -53,3$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 122,3$ ($^1J_{\text{CF}} = 256 \text{ Hz}$, CF_3), $128,6, 128,9, 129,3, 129,4, 133,5, 133,7$ (C_6H_5), $174,8, 177,9, 182,1, 184,3$ ($^4J_{\text{CF}} = 7 \text{ Hz}$).

Kristallstrukturbestimmung von

1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)cyclobuten

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tab. I zusammengefaßt. Tab. II enthält

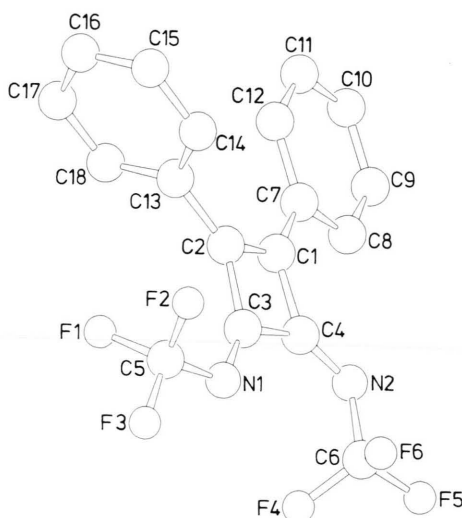


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)cyclobuten (SCHAKAL-Zeichnung [11]).

Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2$
Molekulargewicht	368,28
Kristallgröße	$0,4 \times 0,35 \times 0,33 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	$a = 748,9(1) \text{ pm}, \alpha = 92,26(1)^\circ$ $b = 933,1(2) \text{ pm}, \beta = 91,15(1)^\circ$ $c = 1195,3(2) \text{ pm}, \gamma = 97,67(1)^\circ$
V	$8,269(3) \times 10^8 \text{ pm}^3$
Z	2
$d_{\text{ber.}}$	$1,478 \text{ g cm}^{-3}$
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	$\text{CuK}_\alpha, \lambda = 154,178 \text{ pm}$
Meßbereich	$1^\circ \leq \theta \leq 60^\circ; 0 \leq h \leq 8;$ $-10 \leq k \leq 10; -13 \leq l \leq 13$
$\mu(\text{CuK}_\alpha)$	$11,8 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	experimentell, ψ -Scan, 5 Reflexe
Gemessene Reflexe	2665
Unabhängige Reflexe	2368
Beobachtete Reflexe	2232 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS 86 [9])
Strukturverfeinerung	full-matrix-least-squares (SHELX 76 [10])
Temperaturfaktoren	C, F, N anisotrop, H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren
Parameteranzahl	236
	$R = 0,087; R_w = 0,098;$ $w = [\sigma(F_o)^2 + 0,0005 \times F_o^2]^{-1}$

Tab. I. Kristallstrukturdaten von 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluoromethylimino)cyclobuten.

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren B_{eq} für 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluormethylimino)cyclobuten ohne H-Atome.

Atom	x	y	z	B_{eq}
C 1	0,0573(5)	0,5659(4)	0,6833(3)	3,67
C 2	-0,0737(5)	0,5840(4)	0,7600(3)	3,79
C 3	-0,0685(5)	0,4373(4)	0,8031(3)	3,85
C 4	0,0811(5)	0,4219(4)	0,7214(3)	3,75
C 5	-0,2870(6)	0,3856(5)	0,9343(4)	5,30
C 6	0,1826(6)	0,2031(4)	0,7475(4)	5,14
C 7	0,1459(5)	0,6528(4)	0,5962(3)	3,68
C 8	0,2641(5)	0,5921(4)	0,5262(3)	4,35
C 9	0,3493(6)	0,6733(5)	0,4429(3)	5,33
C 10	0,3188(6)	0,8142(5)	0,4310(4)	5,60
C 11	0,2033(6)	0,8755(5)	0,5007(4)	5,69
C 12	0,1142(5)	0,7961(4)	0,5838(3)	4,60
C 13	-0,1795(5)	0,7036(4)	0,7859(3)	3,84
C 14	-0,1384(7)	0,7932(5)	0,8791(3)	5,66
C 15	-0,2361(8)	0,9067(5)	0,9008(4)	6,86
C 16	-0,3776(7)	0,9281(5)	0,8317(4)	5,87
C 17	-0,4176(7)	0,8396(5)	0,7389(5)	6,93
C 18	-0,3171(7)	0,7284(5)	0,7147(4)	6,42
N 1	-0,1449(4)	0,3477(3)	0,8703(3)	4,55
N 2	0,1879(4)	0,3346(3)	0,6924(3)	4,39
F 1	-0,4154(4)	0,4339(5)	0,8758(3)	10,21
F 2	-0,2388(5)	0,4910(4)	1,0079(3)	9,91
F 3	-0,3624(6)	0,2777(4)	0,9853(4)	12,32
F 4	0,0294(4)	0,1149(3)	0,7272(3)	7,86
F 5	0,3130(4)	0,1328(3)	0,7129(3)	9,42
F 6	0,2007(5)	0,2179(3)	0,8566(2)	7,83

die fraktionellen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren B_{eq} . Ausgesuchte Bindungslängen und Winkel finden sich in Tab. III. Weitere Einzelhei-

Tab. III. Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluormethylimino)cyclobuten.

C 1–C 2	137,9(5)	C 3–N 1–C 5	119,5(3)
C 1–C 4	146,8(5)	C 4–N 2–C 6	118,9(3)
C 1–C 7	146,0(5)	C 2–C 1–C 4	93,2(3)
C 2–C 3	148,7(5)	C 2–C 1–C 7	135,4(3)
C 2–C 13	147,8(5)	C 4–C 1–C 7	131,4(3)
C 3–C 4	151,8(5)	C 1–C 2–C 3	92,2(3)
C 3–N 1	127,1(5)	C 1–C 2–C 13	133,1(3)
C 4–N 2	126,0(4)	C 3–C 2–C 13	134,7(3)
C 5–F 1	131,5(5)	C 2–C 3–C 4	87,0(3)
C 5–F 2	130,3(5)	C 2–C 3–N 1	142,7(3)
C 5–F 3	127,1(5)	C 4–C 3–N 1	130,3(3)
C 5–N 1	139,8(5)	C 1–C 4–C 3	87,5(3)
C 6–F 4	133,2(5)	C 1–C 4–N 2	131,8(3)
C 6–F 5	131,2(4)	C 3–C 4–N 2	140,7(3)
C 6–F 6	130,7(5)		
C 6–N 2	141,2(5)		

ten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55952, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken Herrn Dr. W. Hinrichs, Institut für Kristallographie der Freien Universität, für die Datensammlung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

- [1] D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam und J. Fuchs, Chem. Ber. **123**, 257 (1990) und zit. Lit.; D. Lentz und R. Marschall, Chem. Ber. **123**, 467 (1990); D. Lentz und R. Marschall, Chem. Ber. **123**, 751 (1990).
- [2] F. A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Wiley & Sons, New York (1988).
- [3] a) S. P. Makarov, M. A. Englin, A. F. Videiko und T. V. Nikolaeva, Zhurn. Obsh. Khim. **37**, 2781 (1967); C. A. **68**, 1968, 113991w;
b) R. E. Banks, R. N. Haszeldine, M. J. Stevenson, und B. G. Willoughby, J. Chem. Soc. C **1969**, 2119;
c) D. Lentz, J. Fluorine Chem. **24**, 523 (1984).
- [4] a) D. Lentz und H. Oberhammer, Inorg. Chem. **24**, 4665 (1985);
b) D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, Angew. Chem. **99**, 951 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 921 (1987).
- [5] W. J. Middleton, D. C. England und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **32**, 948 (1967).
- [6] A. Gautier, Ann. Chem. Pharm. **151**, 239 (1869); Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band IV (1922), S. 58.
- [7] a) T. R. Oakes, H. G. David und F. J. Nagel, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4761 (1969);
b) N. Obata und T. Takizawa, Tetrahedron Lett. **1969**, 3403;
c) T. Takizawa, N. Obata, Y. Suzuki und T. Yanagida, Tetrahedron Lett. **1969**, 3407;
d) Y. Suzuki, N. Obata und T. Takizawa, Tetrahedron Lett. **1970**, 2667;
e) H. J. Dillinger, G. Fengler, D. Schumann und E. Winterfeldt, Tetrahedron **30**, 2553 (1974).
- [8] A. Krebs und H. Kimling, Angew. Chem. **83**, 401 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 409 (1971).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, A Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [11] E. Keller, SCHAKAL 88, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1988).