

des Lösungsmittels und des unumgesetzten Styrols verbleiben 19 g Rohprodukt. Das Rohprodukt enthält noch geringe Mengen an Olefin und Leitsalz. 2.35 g davon werden säulenchromatographisch über 270 g Kieselgel (Laufmittel: Petroläther/Äther 3:1, v/v) getrennt. Als zweite Fraktion werden 720 mg (5) eluiert, $K_p = 190 - 193^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 28]

[1] Auszugsweise vorgetragen auf dem XXIVth IUPAC Congress, Hamburg, September 1973. Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 12. Mitteilung. – II. Mitteilung: D. Koch u. H. Schäfer, Angew. Chem. 85, 264 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 245 (1973).

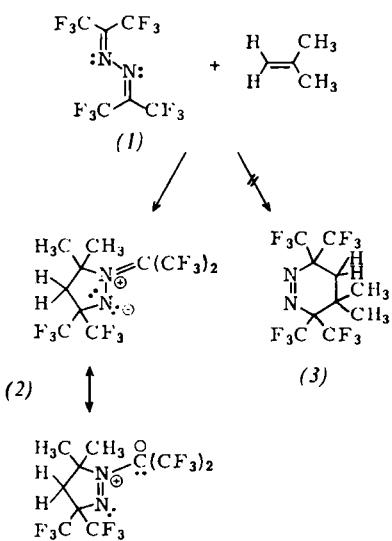
[2] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969); H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech. 42, 164 (1970); H. Schäfer u. E. Steckhan, ibid. 44, 186 (1972); Tetrahedron Lett. 1970, 3835.

[3] Tetrahydrofuran-Derivate sind Ausgangsverbindungen für eine Vielzahl präparativ interessanter Verbindungen: W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 596, 86 (1955).

Das 1:1-Zwischenprodukt der „criss-cross“-Cycloaddition von Isobutyle an Hexafluoracetonazin^{[1][2][3]}

Von Klaus Burger und Willy Thenn^[4] sowie Alfred Gieren^[5]

Hexafluoracetonazin (1)^[2,3] reagiert mit elektronenreichen Olefinen zu „criss-cross“-Cycloaddukten (1,3:2,4-Addition)^[4] vom Typ der 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octane. Kürzlich wurde die 1:1-Zwischenstufe der Reaktion von (1) mit Isobutylen isoliert und ihr die Struktur (3) eines Diels-Alder-Adduktes zugeschrieben^[5]. Der Strukturvorschlag und die daraus abgeleiteten mechanistischen Interpretationen sind jedoch nicht korrekt. Isobutyle reagiert mit äquimolaren Mengen (1) bei zweitägigem Schütteln bei Raumtemperatur im geschlossenen Rohr zu (2), das noch etwas 2:1-Addukt enthält. Die Abtrennung gelingt durch Kristallisation. Mit zunehmen-



der Reaktionstemperatur steigt der Anteil des „criss-cross“-Cycloadduktes.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. W. Thenn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

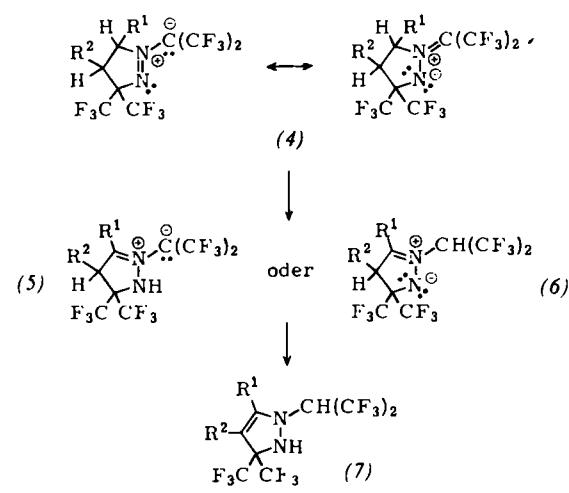
[**] Dr. A. Gieren
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Gegen den Strukturvorschlag (3) sprechen das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , CF_3COOH als externer Standard), das drei Signale bei -5.1 , -12.5 und -26.0 ppm im Verhältnis 2:1:1 zeigen, der massenspektrometrische Zerfall (keine N_2 -Abspaltung), das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum^[6] und die Reaktionen^[7,8].

Wie wir fanden, ist das 1:1-Addukt ein stabiles Azomethinimin^[9], das 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid. Die Konstitution (2) wurde zweifelsfrei durch Röntgen-Strukturanalyse^[10] bewiesen. Damit wurde erstmals die von Huisgen^[11] postulierte 1,3-dipolare Zwischenstufe der „criss-cross“-Cycloaddition isoliert und charakterisiert.

Eine Azomethinimin-Zwischenstufe (4) erklärt auch zwanglos die Reaktion von (1) mit Cyclopenten und Olefinen vom Typ $\text{CHR}^1=\text{CHR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{Isopropyl oder tert.-Butyl}, \text{R}^2 = \text{H}$) zu 3-Pyrazolinien (7).



Eine Folge von intramolekularen De- und Reprotonierungen über Zwischenstufen wie (5) und (6) ist eine plausible mechanistische Interpretation. Sollte der letzte Schritt der Umlagerung eine [1,4]-sigmatrope H-Verschiebung^[12] sein, so wäre allein (6) als Zwischenstufe zu erwarten.

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid (2)

2.80 g (50 mmol) Isobutyle werden mit 16.40 g (50 mmol) (1)^[2,3] bei Raumtemperatur 2–3 Tage im geschlossenen Rohr geschüttelt. Die erhaltenen Kristalle werden aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert; Ausb. 16.35 g (85%) (2) vom $F_p = 77 - 78^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31a]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, 2. Mitteilung. – I. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn, J. Fehn, A. Gieren u. P. Narayanan, Chem. Ber. 107, 1526 (1974).

[2] W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).

[3] K. Burger, J. Fehn u. W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 502 (1973).

[4] T. P. Forshaw u. A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C 1971, 2404.

[5] S. E. Armstrong u. A. E. Tipping, J. Fluorine Chem. 3, 119 (1973).

[6] J. Firl, K. Burger u. W. Thenn, noch unveröffentlicht.

[7] K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder u. H. Peuker, Angew. Chem. 86, 483 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[8] K. Burger, W. Thenn, R. Rauh u. H. Schickaneder, Angew. Chem. 86, 484 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[9] Stabile Azomethinimine siehe: R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, (12) 1; R. Huisgen u. A. Eckell, ibid. 1960, (12) 5; H. Dorn u. A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 (1968), und dort zit. Lit.

- [10] A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger u. W. Thenn, Angew. Chem. 86, 482 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[11] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[12] P. Gruber, L. Müller u. W. Steglich, Chem. Ber. 106, 2863 (1973), und dort zit. Lit.

Röntgen-Strukturanalyse des 1:1-Zwischenproduktes der „criss-cross“-Cycloaddition von Isobutylen an Hexafluoracetetonazin

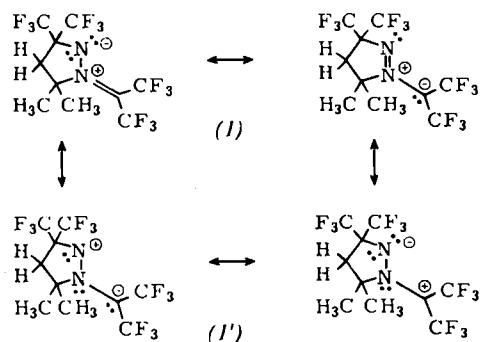
Von *Alfred Gieren* und *Poojappan Narayanan*^[*] sowie *Klaus Burger* und *Willy Thenn*^[**]

Die 1:2-„criss-cross“-Cycloaddition^[11] von Hexafluoracetonazin^[2, 3] an Isobutyle führt über eine 1:1-Zwischenstufe^[14, 5]. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt zweifelsfrei, daß das stabile Azomethinium 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H+-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid (**1**) vorliegt und bestätigt *Huisgens* Postulat einer 1,3-dipolaren Zwischenstufe der „criss-cross“-Cycloaddition^[6].

Monokline Einkristalle von (1) wurden aus Hexan gewonnen. Raumgruppe: $P2_1/a$; $a = 12.67\text{ \AA}$, $b = 11.38\text{ \AA}$, $c = 9.98\text{ \AA}$, $\gamma = 106.45^\circ$; $d_{exp} = 1.82\text{ g \cdot cm}^{-3}$; 4 Moleküle/Elementarzelle; $d_{ber} = 1.84\text{ g \cdot cm}^{-3}$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 2623 unabhängige Reflexe vermessen (403 nicht beobachtet, $I \leq 2\sigma_I$; 9/29-Abstufung, 5-Wert-Messung, $9 \leq 70^\circ$). Gelöst wurde die Struktur mit dem Direkten-Methoden-Programm PHASDT^[7].

In einer E-Fourier-Synthese mit 299 phasierten Reflexen waren alle Atome (außer H) sichtbar. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate zuerst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren wurde zunächst bis zu einem R-Wert von 8.7% (beobachtete Reflexe) durchgeführt. Eine in diesem Stadium berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle H-Atome. Unter Einbeziehung der H-Atome in die Verfeinerung trat bei $R = 4.4\%$ Konvergenz ein.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur. Der N1-N2- und der C8-N1-Abstand weisen auf einen starken Doppelbindungsanteil etwa gleicher Größenordnung hin. Im wesentlichen wird daher die zwitterionische Verbindung durch die beiden Re-



sonanzformeln (1) beschrieben. Der Mittelwert der C-C(sp³-sp³)-Bindungsabstände im Fünfring beträgt 1.532 Å, derjenige der exocyclischen C-C(sp³-sp³)-Bindungen 1.519 Å. Die von C8 ausgehenden Bindungen des Typs sp²-sp³ zu C9 und C10

[*] Dr. A. Gieren und Dipl.-Phys. P. Narayanan
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[**] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. W. Thenn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

sind erwartungsgemäß etwas kürzer. Der Mittelwert der C-F-Bindungslängen ist 1.326 Å. Genauso wie diese Bindungslängen entspricht auch die C1-N2(sp³-sp²)-Bindung dem Erwartungswert. Die isotope Bindung C3-N1 ist aber in ungewöhnlichem Maße (mehr als 0.1 Å) aufgeweitet (s.u.).

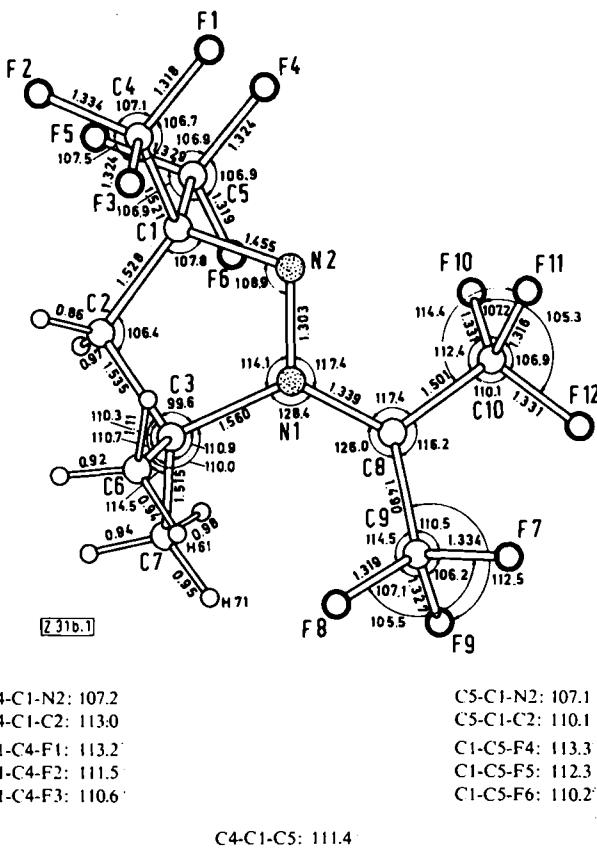


Abb. 1. Molekülstruktur von 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1*H*-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid (1). Die Standardabweichungen der angegebenen Bindungslängen und -winkel betragen im Mittel: 0.004 Å (ab ca. 1 Å) bzw. 0.2°.

Die Geometrie der Verbindung wird durch die hohe Substitution des Fünfringes geprägt. So wird die Elongation der C3-N1-Bindung durch die von den Methylgruppen an C3 und der C9F₃-Gruppe verursachten Spannung im System C6H₃(C7H₃)-C3-N1-C8-C9F₃ hervorgerufen. Die innermolekularen Kontaktabstände F8...H61 und F8...H71 betragen nur 2.15 bzw. 2.28(± 0.04) Å. Die Abstoßung zwischen den beiden Methylgruppen und der C9F₃-Gruppe bedingt auch die Aufweitung der innerhalb dieses Systems liegenden Winkel an N1 und C8. Typischerweise werden die dem freien Elektronenpaar (an N2) zugewandten Winkel verkleinert^[8]. – Dieser Effekt ist auch bei den Winkeln an C1 merkbar. Die innermolekularen Wechselwirkungen führen auch zu einem Twist um die Doppelbindungscharakter aufweisende Bindung N1-C8: C9-C8-N1-C3: -24.4° und C10-C8-N1-N2: -13.3°. Der unterschiedliche Twist um die C8-N1-Bindung bedingt, daß der sp²-Kohlenstoff C8 um 0.05 Å aus der Ebene seiner drei Nachbaratome herausragt. Auch N1 liegt etwas außerhalb der Ebene seiner drei Nachbaratome ($\Delta = 0.02$ Å). Beide sp²-Zentren weisen eine leichte Umhybridisierung von sp² nach sp³ auf. Dies kann am besten durch eine geringe Beteiligung der 1,3-dipolaren Resonanzformeln (1') beschrieben werden. Das C8-N1-N2-Resonanzsystem ist nicht nur um die C8-N1-, sondern auch um die N1-N2-Bindung vertwistet: C1-N2-N1-