

- [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 Hexafluoracetonazin

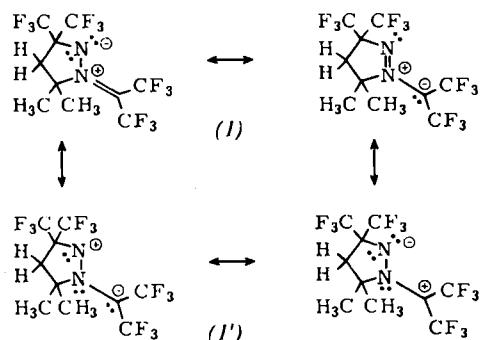
Von Alfred Gieren und Poojappan Narayanan^[1] sowie Klaus Burger und Willy Thenn^[**]

Die 1:2-„criss-cross“-Cycloaddition^[11] von Hexafluoracetonazin^[2,3] an Isobutylen führt über eine 1:1-Zwischenstufe^[4,5]. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt zweifelsfrei, daß das stabile Azomethinimin 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: P2₁/a; $a = 12.67\text{ \AA}$, $b = 11.38\text{ \AA}$, $c = 9.986\text{ \AA}$, $\gamma = 106.45^\circ$; $d_{\text{exp}} = 1.82\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 4 Moleküle/Elementarzelle; $d_{\text{ber}} = 1.84\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu_K-Strahlung 2623 unabhängige Reflexe vermessen (403 nicht beobachtet, $I \leq 2\sigma$; 9/29-Abtastung, 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.).

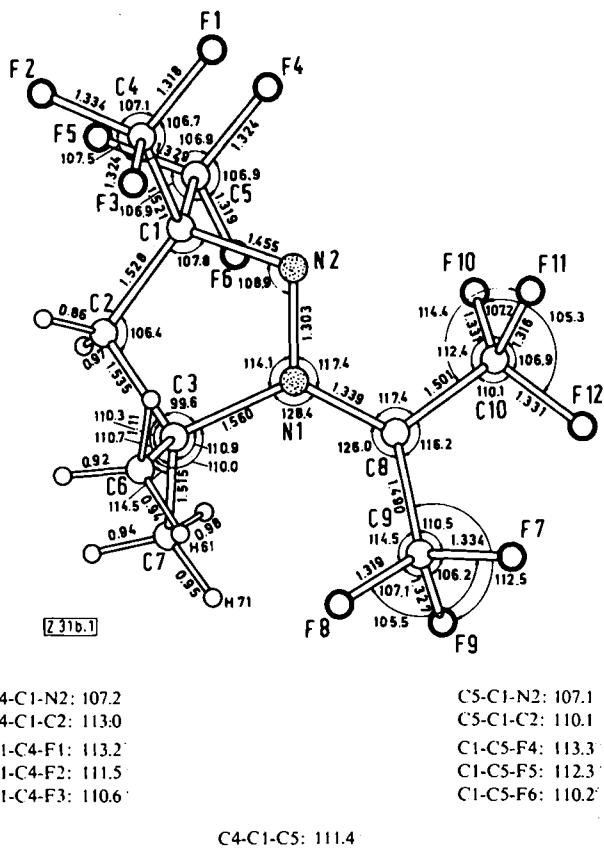


Abb. 1. Molekülstruktur von 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid (1). Die Standardabweichungen der angegebenen Bindungslängen und -winkel betragen im Mittel: 0.004 Å (ohne C-H: 0.04 Å) bzw. 0.3°.
C4-C1-N2: 107.2
C4-C1-C2: 113.0
C1-C4-F1: 113.2
C1-C4-F2: 111.5
C1-C4-F3: 110.6
C5-C1-N2: 107.1
C5-C1-C2: 110.1
C1-C5-F4: 113.3
C1-C5-F5: 112.3
C1-C5-F6: 110.2°
C4-C1-C5: 111.4
C1-C5: 1.519 Å
C3-C6: 1.521 Å

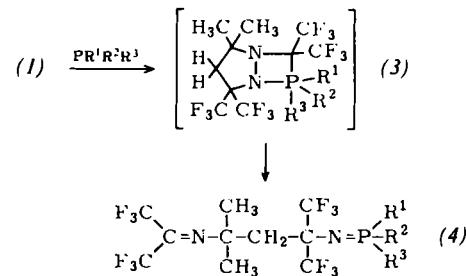
Die Geometrie der Verbindung wird durch die hohe Substitution des Fünfringes geprägt. So wird die Elongation der C3-N1-Bindung durch die von den Methylgruppen an C3 und der C9F₃-Gruppe verursachten Spannung im System C₆H₃(C₇H₃)-C3-N1-C8-C9F₃ hervorgerufen. Die innermolekularen Kontaktabstände F8...H61 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 vertwisted: C1-N2-N1-

C3-Diederwinkel: -18.2° und C1-N2-N1-C8: 158.8° . Die übrigen Diederwinkel innerhalb des Fünfringes betragen: um N1-C3: 19.0° , um C3-C2: -11.5° , um N2-C1: 9.2° und um C1-C2: 3.0° . Demnach liegt eine leicht vertwistete Briefumschlagkonformation des Fünfringes mit der Spitze an N1 vor. Die übliche Konformation wäre ein Briefumschlag mit der Spitze an C2. Primäre Ursache für diese Besonderheit ist die Wechselwirkung der *cis*-ständigen Gruppen C_4F_3 und C_6H_3 .

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31 b]

- [1] T. P. Forshaw u. A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C 1971, 2404.
- [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] S. E. Armstrong u. A. E. Tipping, J. Fluorine Chem. 3, 119 (1973).
- [5] K. Burger, W. Thenn u. A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).
- [6] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).
- [7] W. Hoppe, J. Gaßmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.
- [8] A. Gieren, Chem. Ber. 106, 288 (1973).

Methanol und Äthanol reagieren mit (1) im geschlossenen Rohr bei 85°C zu 1-(1-Methoxy- bzw. 1-(1-Äthoxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-äthyl)-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-pyrazolidinen (2a) bzw. (2b). Ihre Struktur wird eindeutig durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren^[13] bewiesen. Die Reaktion (1) \rightarrow (2) ist bei längerem Erhitzen von (2) bei Normaldruck reversibel. Methanol-Addukte haben sich als stabile Lagerform und bequeme neutrale Quelle für Azomethin-imine in der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe bewährt^[14].



Mit Phosphiten reagiert (1) bei mehrstündigem Erhitzen auf $80\text{--}90^\circ\text{C}$ oder bei mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur

Tabelle 1. Iminophosphorane vom Typ (4).

(4)	$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$	Ausb. [%]	$K_p [\text{C}/\text{Torr}]$ ($F_p [\text{C}]$)	IR [cm^{-1}] ($\text{C}=\text{N}$) [5]
a	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OCH}_3$	95	70/71/0.1	1705 [b]
b	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$	91	92/0.25	1700 [b]
c	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	85	90/0.15	1705 [b]
d	$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{OCH}_3)_3\text{CC}_2\text{H}_3$ [a]	71	(100–104)	1705 [c] (sehr schw.)
e	$\text{R}^1 = \text{OC}_2\text{H}_5,$ $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$	75	(44)	1705 [c] (sehr schw.)

[a] $\text{PR}'\text{R}^2\text{R}^3 = 4\text{-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan}$.

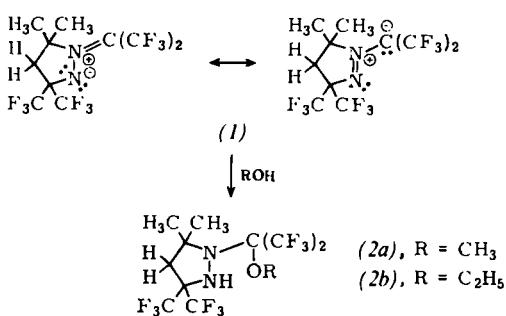
[b] Als Film.

[c] In KBr .

Reaktionen trifluormethyl-substituierter Azomethin-imine mit Nucleophilen^{[1] [**]}

Von Klaus Burger, Willy Thenn, Helmut Schickaneder und Horst Peuker^[*]

Das bei der Reaktion von Hexafluoracetonazin mit Isobutylen entstehende 1:1-Zwischenprodukt 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1*H*⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (1)^[1,2] setzt sich mit Nucleophilen unter Bildung von 1:1-Addukten um.



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

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

im geschlossenen Rohr unter Bildung von Iminophosphoranen vom Typ (4) (Tabelle 1). Eine Zwischenstufe (3) mit penta-koordiniertem Phosphor halten wir für wahrscheinlich^[5].

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (4) [$\delta = 1.48\text{--}1.57$ (s, 2CH_3), $2.28\text{--}2.39$ (d, CH_2)] beträgt die $\text{P}=\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Kopp lungskonstante $2.5\text{--}3.7$ Hz (für $J_{\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ in 5-alkyl-substituierten 2,3-Dihydro-1,4,2*λ*⁵-oxazaphospholen fanden wir $1\text{--}2$ Hz^[6]; $J_{\text{P}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ wird mit $0.6\text{--}1.2$ Hz angegeben^[7]). Das Zerfallsmuster der Massenspektren^[3] $\text{M}^+, [\text{M}-164]^+$, $[\text{M}-206]^+$, $[\text{M}-220]^+$ stützt den Strukturvorschlag (4). Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren^[8] zeigen die für Iminophosphorane erwarteten Werte^[5].

1-(1-Methoxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-äthyl)-5,5-dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-pyrazolidin (2a)

5.7 g (15 mmol) (1)^[1] werden mit 0.64 g (20 mmol) wasserfreiem Methanol im geschlossenen Rohr 24 h auf 85°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Eluierungsmittel: n-Hexan) gereinigt, Ausb. 4.05 g (65%) farblose Kristalle vom $F_p = 37\text{--}38^\circ\text{C}$, $\nu(\text{NH}) = 3250\text{ cm}^{-1}$. Analog ist (2b) zu erhalten, Ausb. 75%, $F_p = 42\text{--}43^\circ\text{C}$, $\nu(\text{NH}) = 3260\text{ cm}^{-1}$.

7,7,7-Trifluor-4,4-dimethyl-2,2,6-tris(trifluormethyl)-1,5-diaza-5-heptenyliden-trimethoxyphosphoran (4a)

7.68 g (20 mmol) (1)^[1] werden mit 2.48 g (20 mmol) Trimethylphosphit 12 h im geschlossenen Rohr auf $80\text{--}90^\circ\text{C}$ erhitzt.