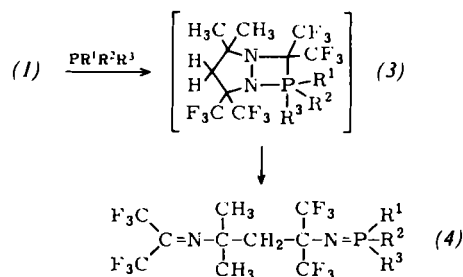


C3-Diederwinkel: -18.2° und C1-N2-N1-C8: 158.8° . Die übrigen Diederwinkel innerhalb des Fünfringes betragen: um N1-C3: 19.0° , um C3-C2: -11.5° , um N2-C1: 9.2° und um C1-C2: 3.0° . Demnach liegt eine leicht vertwistete Briefumschlagkonformation des Fünfringes mit der Spitze an N1 vor. Die übliche Konformation wäre ein Briefumschlag mit der Spitze an C2. Primäre Ursache für diese Besonderheit ist die Wechselwirkung der *cis*-ständigen Gruppen C4F₃ und C6H₃.

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. Gafmann 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)-pyrazolidin (2a) bzw. (2b). Ihre Struktur wird eindeutig durch IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren^[3] 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 Azomethinimine in der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe bewährt^[4].



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)	R¹, R², R³	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])	IR [cm⁻¹] (C=N) [5]
a	R¹ = R² = R³ = OCH₃	95	70–71/0.1	1705 [b]
b	R¹ = R² = R³ = OC₂H₅	91	92/0.25	1700 [b]
c	R¹ = R² = R³ = OCH(CH₃)₂	85	90/0.15	1705 [b]
d	R¹, R², R³ = (OCH₂)₃CC₂H₅ [a]	71	(100–104)	1705 [c] (sehr schw.)
e	R¹ = OC₂H₅, R² = R³ = C₆H₅	75	(44)	1705 [c] (sehr schw.)

[a] PR¹R²R³ = 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan.

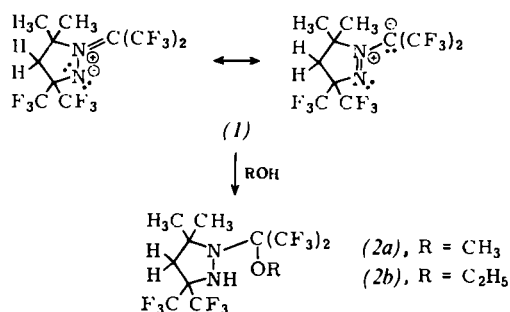
[b] Als Film.

[c] In KBr.

Reaktionen trifluormethyl-substituierter Azomethinimine 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)-1H⁺-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 ^1H -NMR-Spektren von (4) [δ = 1.48–1.57 (s, 2CH₃), 2.28–2.39 (d, CH₂)] beträgt die P=N–C–C–H-Kopplungskonstante 2.5–3.7 Hz (für J_{P–O–C–C–H} in 5-alkyl-substituierten 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen fanden wir 1–2 Hz^[6]); J_{P–N–C–C–H} wird mit 0.6–1.2 Hz angegeben^[7]. Das Zerfallsmuster der Massenspektren^[3] M⁺, [M–164]⁺, [M–206]⁺, [M–220]⁺ stützt den Strukturvorschlag (4). Die ^{31}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 Fp = $37\text{--}38^\circ\text{C}$, $\nu(\text{NH}) = 3250\text{ cm}^{-1}$. – Analog ist (2b) zu erhalten, Ausb. 75 %, Fp = $42\text{--}43^\circ\text{C}$, $\nu(\text{NH}) = 3260\text{ cm}^{-1}$.

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.

Das Rohprodukt wird anschließend im Vakuum fraktioniert, Ausb. 9.8 g.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31 c]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetazin, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn u. A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

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

[3] W. Thenn, Dissertation, Technische Universität München, voraussichtlich 1974.

[4] R. Huisgen, R. Grashey, R. Laur u. H. Leitemann, Angew. Chem. 72, 416 (1960); R. Huisgen, ibid. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[5] K. Burger, W. Thenn, J. Fehn, A. Gieren u. P. Narayanan, Chem. Ber. 107, 1526 (1974).

[6] K. Burger, E. Burgis, J. Albanbauer u. L. Schabl, unveröffentlichte Ergebnisse.

[7] F. Kaplan, G. Singh u. H. Zimmer, J. Phys. Chem. 67, 2509 (1963).

[8] Herrn Doz. Dr. J. Firl danken wir für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.

einen neuen allgemeinen Zugang zu bicyclischen Heterocyclen vom Typ der 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]oct-2-ene (2) und der 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]octane (3) (Tabelle 1) sowie deren Heteroanalogen. Die intensive IR-Absorption von (1) bei 1510 cm^{-1} verschwindet nach der Cycloaddition; sie ist dem Azomethinimin-System zuzuordnen. Die erste Cycloaddition eines Azomethinimins an ein Mehrfachbindungs-System wurde bereits 1960 von Huisgen beschrieben^[6].

6,6-Dimethyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diaza-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (2b)

3.84 g (10 mmol) (1)^[2, 3] werden mit 1.42 g (10 mmol) Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester 16 h in 40 ml wasserfreiem Benzol erhitzt. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels anfallenden Kristalle werden durch Chromatographie (Aluminiumoxid, Eluierungsmittel: Chloroform) gereinigt und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert, Ausb. 4.72 g.

Tabelle 1. 1,5-Diazabicyclen vom Typ (2) oder (3) [a].

	Alkin oder Alken	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]
(2a)	Tolan	14	120	1640
(2b)	Acetylendicarbonsäure-dimethylester	90	77	1760, 1725, 1585
(3a)	Cyclopenten	77	38–40	
(3b)	Cyclohexen	63	40	
(3c)	Maleinsäureanhydrid	97	122–123	1895, 1800
(3d)	Fumarsäuredinitril	90	120–128	keine C \equiv N-Absorption

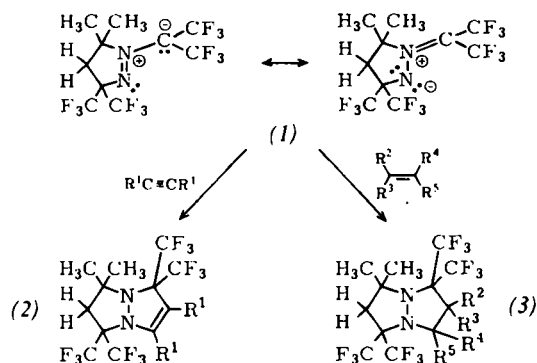
[a] Für alle Verbindungen liegen korrekte ^1H -NMR-, ^{19}F -NMR- und Massenspektren vor.

[3+2]-Cycloadditionen an trifluormethyl-substituierte Azomethinimine^{[1][**]}

Von Klaus Burger, Willy Thenn, Reinlinde Rauh und Helmut Schickaneder^[*]

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (1) ist das stabile 1:1-Addukt der Reaktion von Hexafluoracetazin mit Isobutylen^[2, 3]. Das trifluormethyl-substituierte Azomethinimin (1) ist befähigt, sowohl mit elektronenreichen als auch mit elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen nach dem Schema der [3+2]-Cycloaddition zu reagieren.

Die gemischte „criss-cross“-Cycloaddition – die Cycloaddition zweier verschieden substituierter Doppelbindungssysteme oder eines Doppel- und eines Dreifachbindungssystems in den Positionen 1,3:2,4 an Hexafluoracetazin^[4, 5] – eröffnet



[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. W. Thenn, cand. chem. R. Rauh und cand. chem. H. Schickaneder
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.

9,9-Dimethyl-7,7,11,11-tetrakis(trifluormethyl)-1,8-diaza-tricyclo[6.3.0.0^{2,6}]undecan (3a)

5.76 g (15 mmol) (1) werden mit 1.02 g (15 mmol) Cyclopenten 3 Tage im geschlossenen Rohr auf 110°C erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, Eluierungsmittel: Chloroform) gereinigt und anschließend im Vakuum fraktioniert; das farblose Destillat vom Kp=50–52°C/0.05 Torr kristallisiert alsbald, Ausb. 5.25 g.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31 d]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetazin, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder u. H. Peuker, Angew. Chem. 86, 483 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[2] K. Burger, W. Thenn u. A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

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

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

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

[6] R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, (12) 1; R. Huisgen u. A. Eckell, ibid. 1960, (12) 5; R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

Doppelt metalliertes 2-Propen-1-thiol – Thioacrolein-Dianion^{[1][**]}

Von Karl-Heinz Geiß, Bernhard Seuring, Reimund Pieter und Dieter Seebach^[*]

Carbonylverbindungen addieren Elektrophile (E) normalerweise in α -Stellung zur Carbonylgruppe (E^2 -Reaktion^[2]),

[*] Dipl.-Chem. K.-H. Geiß, cand. chem. B. Seuring, R. Pieter und Prof. Dr. D. Seebach
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

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