

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

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31c]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin. 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. Leitermann, 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 $\nu = 510 \text{ cm}^{-1}$ 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≡N-Absorption

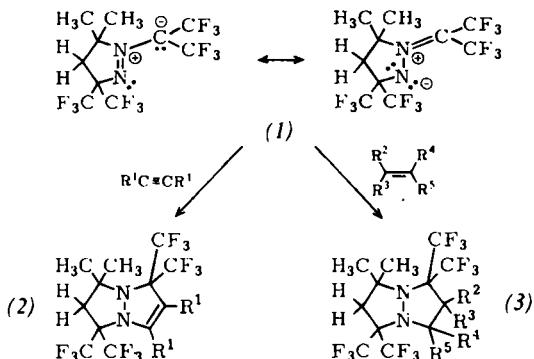
[a] Für alle Verbindungen liegen korrekte ^1H -NMR-, ^{19}F -NMR- und Massenspektren vor.

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

Von Klaus Burger, Willy Thenn, Reinlinde Rauh und Helmut Schickaneder^[1]

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid (1) ist das stabile 1:1-Addukt der Reaktion von Hexafluoracetonazin mit Isobutylein^[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 Hexafluoracetonazin^[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 31d]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin. 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^[1]

Carbonylverbindungen addieren Elektrophile (E) normalerweise in α -Stellung zur Carbonylgruppe (E²-Reaktion^[21]),

[*] 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.