

Received: November 22, 1974

ÜBER DIE REAKTION VON HEXAFLUORACETONAZIN MIT ISONITRILEN [1,2]

K. BURGER, W. THENN und H. SCHICKANEDER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21 (Germany)

ZUSAMMENFASSUNG

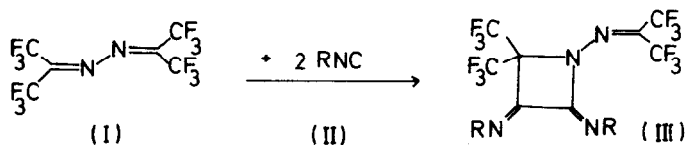
Hexafluoroacetone azine reacts with isonitriles to yield 1:2 adducts, which are assigned to be 2,3-diimino-1-(3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethyl-1-aza-1-propenyl)-4,4-bis(trifluoromethyl)-azetidines on basis of their IR, ^1H NMR, ^{19}F NMR and mass spectra data.

EINLEITUNG

Hexafluoracetoneazin (I) [3,4] reagiert mit terminalen Doppelbindungssystemen unter Bildung von "criss-cross"-Cycloaddukten [5,6]. Stabile 2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-1H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanide [6,7] sind die dabei durchlaufene 1:1 Zwischenstufe. Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten des Hexafluoracetoneazins soll nun über die Cycloaddition von Isonitrilen berichtet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Hexafluoracetonazin (I) setzt sich bei Temperaturen von -40 bis 0°C mit zwei Äquivalenten Isonitril (II) [8] in wasserfreiem Hexan zu 1:2 Addukten um. Die Verbindungen (III) zeigen IR-Absorptionen im Doppelbindungsbereich bei $1735 - 1725$ und 1625 cm^{-1} , die der exocyclischen C=N-Doppelbindung [9,10] und der Amidin- [11] sowie der Hexafluoracetonhydrazon-Funktion [12, 13] zugeordnet werden können. Für den Fall R= o-Tolyl sind die IR-Absorptionen für die exocyclische C=N-Doppelbindung und die cyclische Amidinstruktur langwellig verschoben, nicht überlagert, und bei 1705 und 1680 cm^{-1} zu erkennen. Zwei der vier in den Verbindungen (III) enthaltenen Trifluormethylgruppen sind magnetisch äquivalent, während die restlichen beiden jeweils als Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 6.7 - 7.0\text{ Hz}$ im Bereich von $\delta = -15.0$ bis -12.5 ppm^* in Resonanz treten. Diese Werte sprechen für das Vorhandensein einer $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}<$ -Gruppierung [12,13], die auch massenspektrometrisch anhand der Fragmente $[\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CN}]^+$ und $[\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CN}_2]^+$ nachweisbar ist.

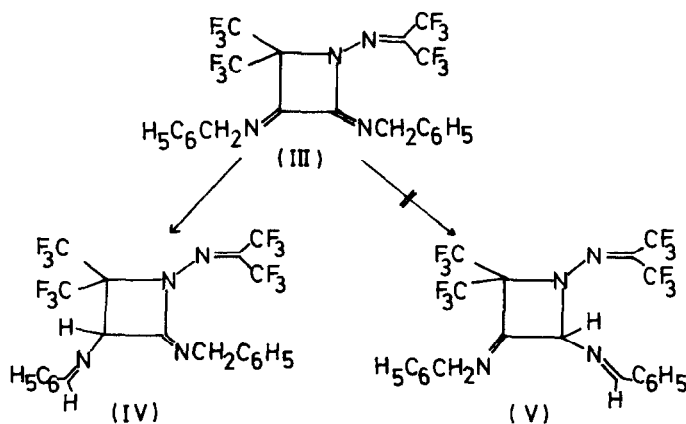


Die spektralen Daten sprechen für eine Cycloaddition zweier Moleküle Isonitril (II) an das Hexafluoracetonazin (I)

* ^{19}F NMR-Spektren mit dem Gerät Jeol C 60 HL, Trifluoressigsäure als externer Standard, aufgenommen.

in den Positionen 1 und 2 des Heterodienskeletts und damit für die Struktur von 2,3-Diimino-1-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-aza-1-propenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-azetidin für die Verbindungen (III).

Im Falle der Cycloaddition von Benzylisonitril erfährt das 2:1 Addukt (III) eine prototrope Umlagerung. Im IR-Spektrum tritt neben den Absorptionen bei 1740 und 1625 cm^{-1} eine zusätzliche für die neu entstandene C=C-Doppelbindung bei 1642 cm^{-1} auf. Das ^1H NMR-Spektrum zeigt Signale für ein Vinylproton bei $\delta = 8.36$, ein Methinproton bei 5.31 und zwei Methylenprotonen bei 4.60 ppm, neben 10 Aromatenprotonen. Das durch die Protonenwanderung entstandene Asymmetriezentrum ist die Ursache für die nun zu beobachtende magnetische Nichtäquivalenz der beiden unmittelbar an den Ring gebundenen Trifluormethylgruppen; sie erscheinen jeweils als Quartett bei $\delta = -6.45$ und -11.90 ppm mit einer Kopplungskonstante $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.5$ Hz.



Von den beiden nun möglichen Strukturen (IV) und (V) sollte erstere aufgrund der cyclischen Amidinstruktur die

thermodynamisch günstigere sein. Für die Konstitution im Sinne von Formel (IV) spricht auch das Fehlen des Fragments $[M - C_6H_5CH_2NC]^+$ im Massenspektrum. Eine Isonitrilabspaltung aus einem cyclischen Amidin ist kaum zu erwarten, während Verbindungen des Typs (V) den Zerfall $[M - \text{Isonitril}]^+$ mit beträchtlicher Intensität zeigen sollten.

Hexafluoracetonazin reagiert demnach mit Isonitrilen nach dem gleichen Schema wie Ketone [14,15], einige spezielle Arylimine [11], Trifluornitrosomethan [16] und 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2-dicyano-Äthylen [17]. Im Gegensatz dazu liefern hochfluorierte Ketone, wie das Hexafluoraceton, 4-Imino-dioxolane [18,19]. Die Reaktion (I) $\rightarrow$ (III) bzw. (I) $\rightarrow$ (IV) verläuft mit sehr guten Ausbeuten und bedarf im Gegensatz zu den oben aufgeführten Reaktionen [11,14-16] keiner Bortrifluorid- oder Säurekatalyse.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord, die 1H NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen.

2,3-Di(tert-butylimino)-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-aza-1-propenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-azetidin (IIIa)

Zu einer Lösung von Hexafluoracetonazin (6.56 g, 20 mmol) in 40 ml wasserfreiem Hexan tropft man bei $-30^\circ C$ tert-Butylisonitril (3.32 g, 40 mmol). Man beläßt das Reaktionsgemisch 48 h bei $-30^\circ C$. Beim Einengen der Lösung bei $0^\circ C$ fällt das Produkt analysenrein an. Ausb. 7.25 g (75 %) vom Schmp. 48-

49°C.- IR (KBr): 1735, 1625 cm^{-1} .- ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.34 (s, 9H), 1.40 ppm (s, 9H).- ^{19}F NMR (CDCl_3): δ = -11.05 (s, 6F), -12.6 (q, $^4J(\text{FF})$ = 6.8 Hz, 3F), -14.0 ppm (q, $^4J(\text{FF})$ = 6.8 Hz, 3F).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_4$ (494.3)

Ber. C 38.88 H 3.67 N 11.33

Gef. C 38.81 H 3.73 N 11.16

2,3-Dicyclohexylimino-1-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-aza-1-propenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-azetidin (IIIb)

Hexafluoracetoneazin (6.56 g, 20 mmol) und Cyclohexylisonitril (4.36 g, 40 mmol) werden nach obiger Vorschrift bei -20°C umgesetzt. Nach 48 h bei -20°C wird das Lösungsmittel bei 0°C abdestilliert. Das zurückbleibende bräunlich gefärbte Öl wird anschließend bei -20°C saulenchromatographisch (Al_2O_3 , Aktivitätsstufe I/Eluierungsmittel CHCl_3) gereinigt. Das nun farblose Öl kristallisiert nach längerem Stehen bei -30°C. Ausb. 7.75 g (71 %) vom Schmp. 40°C.- IR (Film): 1725, 1625 cm^{-1} .- ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.08-2.08 (m, 20H), 3.37-3.84 (m, 1H), 3.88-4.37 ppm (m, 1H).- ^{19}F NMR (CDCl_3): δ = -9.55 (s, 6F), -12.7 (q, $^4J(\text{FF})$ = 7.0 Hz, 3F), -14.45 ppm (q, $^4J(\text{FF})$ = 7.0 Hz, 3F).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{N}_4$ (546.4)

Ber. C 43.96 H 4.06 N 10.25

Gef. C 43.62 H 4.14 N 10.16

2,3-Di(o-tolylimino)-1-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-aza-1-propenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-azetidin (IIIc)

Nach obiger Vorschrift liefern Hexafluoracetoneazin (6.56 g, 20 mmol) und o-Tolylisonitril (4.68 g, 40 mmol) 7.65 g (68 %) IIIc vom Schmp. 89°C (nach zweimaligem Umkristallisieren).

ren aus Hexan in der Kälte). - IR (KBr): 1705, 1680, 1630

cm^{-1} . - ^1H NMR (CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 5.63-6.07 (m, 2H), 6.22-6.72 (m, 2H), 6.76-7.12 ppm (m, 4H). -

^{19}F NMR (CDCl_3): δ = -8.45 (s, 6F), -12.95 (q, $^4J(\text{FF})$ = 6.7 Hz, 3F), -14.95 ppm (q, $^4J(\text{FF})$ = 6.7 Hz, 3F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_4$ (562.4) Ber. C 46.99 H 2.51 N 9.96

Gef. C 46.85 H 2.30 N 10.02

3-Benzylidenamino-2-benzylimino-1-(3,3,3-trifluor-2-trifluor-methyl-1-aza-1-propenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-azetidin (IV)

Nach obiger Vorschrift liefern Hexafluoracetonazin (6.56 g, 20 mmol) und Benzylisonitril (4.68 g, 40 mmol) 9.60 g (85 %) IV vom Schmp. 84-86°C. - IR (KBr): 1740, 1642, 1625 cm^{-1} . - ^1H NMR (CDCl_3): δ = 4.60 (s, 2H), 5.31 (s, 1H), 7.25 (s, 5H), 7.36-7.59 (m, 3H), 7.65-7.90 (m, 2H), 8.33 ppm (s, breit 1H). - ^{19}F NMR (CDCl_3): δ = -6.45 (q, $^4J(\text{FF})$ = 8.5 Hz, 3F), -11.9 (q, $^4J(\text{FF})$ = 8.5 Hz, 3F), -12.65 (q, $^4J(\text{FF})$ = 7.0 Hz, 3F), -14.8 ppm (q, $^4J(\text{FF})$ = 7.0 Hz, 3F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_4$ (562.4) Ber. C 46.99 H 2.51 N 9.96

Gef. C 46.83 H 2.43 N 9.99

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, VII. Mitteilung.- VI. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, Chem. Ber. im Druck.
- 2 K. Burger, vorgetragen beim 5. Europäischen Symposium für Fluorchemie, Aviemore/Schottland, September 1974.
- 3 W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).
- 4 K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem., internat. Edit. 12, 502 (1973).
- 5 T.P. Forshaw und A.E. Tipping, J. Chem. Soc. C, 1971, 2404.
- 6 K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. im Druck.
- 7 A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, Angew. Chem. 86, 482 (1974); Angew. Chem., internat. Edit. 13, 474 (1974).
- 8 I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem., internat. Edit. 4, 472 (1965).
- 9 J.A. Deyrup, Tetrahedron Lett. 1971, 2191
- 10 K. Burger, J. Fehn und E. Müller, Chem. Ber. 106, 1 (1973).
- 11 J.A. Deyrup, M.M. Vestling, W.V. Hagan und H.Y. Yun, Tetrahedron 25, 1467 (1969).
- 12 W.J. Middleton, D.M. Gale und C.G. Krespan, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6813 (1968).
- 13 K. Burger und H. Schickaneder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 H.-J. Kabbe, Angew. Chem. 80, 406 (1968); Angew. Chem., internat. Edit. 7, 389 (1968).- Chem. Ber. 102, 1404 (1969)

- 15 T. Saegusa, N. Taka-ishi und H. Fujii, *Tetrahedron* 24, 3795 (1968).
- 16 S.P. Makarev, V.A. Shpanskii, V.A. Ginsburg, A.I. Shchekotikhin, A.S. Pilatov, L.L. Martynova, I.V. Pavlovskaya, A.F. Golovaneva und A.Ya. Yakubovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 142, 596 (1962); [*C.A.* 57, 4528 (1962)].
- 17 W.J. Middleton, *J. Org. Chem.* 30, 1402 (1965).
- 18 N.P. Gambaryan, E.M. Rokhlin, Yu.V. Zeifman, L.A. Simonyan und I.L. Knunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 166, 864 (1966); [*C.A.* 64, 15861 (1966)] .
- 19 W.J. Middleton, D.C. England und C.G. Krespan, *J. Org. Chem.* 32, 948 (1967).