

Abfangreagenz erfolgt Dimerisierung⁵. 3,3-Bis[chlorodifluoromethyl]-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphosphole (**1**) (R² = CH₃)⁶ zersetzen sich bereits langsam bei längerem Stehen bei Raumtemperatur, schnell oberhalb der Schmelzpunkte unter Cycloeliminierung von Phosphorsäureester und Bildung von *N*-(1-Chlorodifluoromethyl-2,2-difluorovinyl)-imidoylchloriden (**2**). Die 2,2,2-Triphenoxy-Derivate von **1** (R² = C₆H₅) cycloeliminieren erst oberhalb 130°.

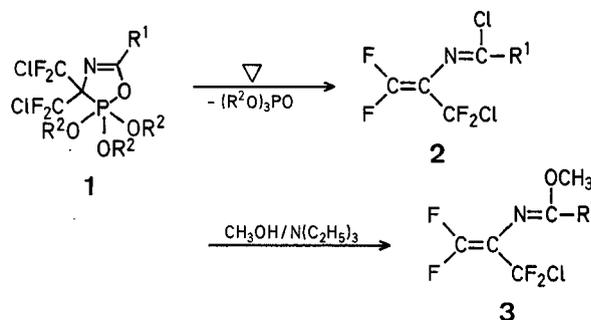


Tabelle 2. ¹⁹F-N.M.R.-Daten der Verbindungen **2a–f**^a

2	δF _a	δF _b	δCF ₂	J _{F_a, F_b}	J _{F_a, CF₂} (<i>trans</i>)	J _{F_b, CF₂} (<i>cis</i>)
a	+8.6	+15.0	-26.4	31.5	7.5	33.0
b	+6.6	+14.4	-27.4	27.4	7.5	33.0
c	+7.0	+14.7	-27.3	28.5	7.5	33.3
d	+7.5	+15.0	-27.4	29.0	7.5	33.0
e	+5.5	+13.3	-28.0	27.0	7.5	33.3
f	+5.9	+13.5	-27.6	27.0	7.5	33.5

^a ¹⁹F-N.M.R.-Spektren in CDCl₃, CF₃COOH als externer Standard, mit dem Gerät Jeol C 60 HL aufgenommen; δ [ppm], J [Hz].

N-Vinyl-imidoylchloride aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen¹

Klaus BURGER, Eduard BURGIS und Peter HOLL

Institut für Organische Chemie, Technische Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21

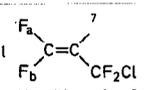
3,3-Bis[trifluoromethyl]-2,2,2-trimethoxy-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphosphole² zerfallen bei der Thermolyse wie auch bei der Photolyse unter Cycloeliminierung von Trimethyl-phosphat in Nitril-ylide³, die mit Dipolarophilen unter Addukt-Bildung abgefangen werden können^{1,4}; ohne

Die Zerfallsmuster der Massenspektren bestätigen Struktur **2**. Charakteristische Fragmente sind: M⁺, [M-F]⁺, [M-Cl]⁺, [M-Cl-HF]⁺, [M-Cl-HCl]⁺, [M-Cl-CClF₂]⁺, C₃F₄⁺, RCN⁺, R⁺.

Die Imidoylchlorid-Funktion kann durch Derivatisierung, z. B. durch Umsetzung mit Methanol in Gegenwart von Triäthylamin zum Imidsäure-ester (**3**), charakterisiert werden.

Tabelle 1. Hergestellte *N*-(1-Chlorodifluoromethyl-2,2-difluorovinyl)-imidoylchloride (**2a–f**)

1	R ¹	Ausbeute (%)		Kp./torr	I.R. (Film) ^a ν [cm ⁻¹]	Summenformel	Analysen			
		A	B							
a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	88		45°/11	1730, 1650	C ₈ H ₉ Cl ₂ F ₄ N (266.1)	ber. gef.	C 36.11 36.14	H 3.41 3.23	N 5.26 5.14
b		67	84	105°/12	1730, 1630	C ₁₀ H ₅ Cl ₂ F ₄ N (286.1)	ber. gef.	C 41.98 42.11	H 1.76 1.81	N 4.90 4.79
c		70		63°/0.2	1740, 1635	C ₁₁ H ₇ Cl ₂ F ₄ N (300.1)	ber. gef.	C 44.03 43.52	H 2.35 2.47	N 4.67 4.57
d		93		85°/0.1	1735, 1630	C ₁₁ H ₇ Cl ₂ F ₄ NO (316.1)	ber. gef.	C 41.80 41.89	H 2.23 2.58	N 4.43 4.27
e		72		68°/0.2	1737, 1635	C ₁₀ H ₄ Cl ₃ F ₄ N (320.5)	ber. gef.	C 37.48 37.99	H 1.26 1.35	N 4.37 4.24
f		76		82°/0.2	1735, 1635, 1615	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ F ₄ N (312.1)	ber. gef.	C 46.18 45.98	H 2.26 2.50	N 4.49 4.41

^a I.R.-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord aufgenommen. Das Strukturelement  in den Verbindungen **2a–f** ist durch die ¹⁹F-N.M.R.-Spektren gesichert. Die ¹H-N.M.R.-Spektren zeigen lediglich die Signale für die jeweiligen Reste R¹.

N-(1-Chlorodifluoromethyl-2,2-difluorovinyl)-imidoylchloride (2a-f); allgemeine Herstellungsvorschriften:

Methode A: Das 3,3-Bis[chlorodifluoromethyl]-2,2,2-trimethoxy-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphosphol⁶ (**1**, R² = CH₃; 70 mmol) wird 5–8 h bei 65–85° gehalten. Anschließend wird das entstandene Trimethyl-phosphat unter vermindertem Druck abdestilliert. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird im Vakuum fraktioniert.

Methode B: Das 3,3-Bis[chlorodifluoromethyl]-2,2,2-triphenoxy-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphosphol⁶ (**1**, R² = C₆H₅; 50 mmol) wird 5 h bei 145° gehalten. Anschließend wird das Imidoylchlorid **2** im Vakuum vom Triphenylphosphat abdestilliert.

N-(1-Chlorodifluoromethyl-2,2-difluorovinyl)-4-methoxybenzimid Säure-methylester [3, R¹ = —C₆H₄—OCH₃(4)]:

N-(1-Chlorodifluoromethyl-2,2-difluorovinyl)-4-methoxybenzimidoylchlorid (**2d**; 7.3 g, 20 mmol) und Methanol (1.28 g, 40 mmol) werden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triäthylamin (2.53 g, 25 mmol) versetzt und anschließend 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in Äther aufgenommen und mit 0.1 N Salzsäure neutral gewaschen, eingengt und fraktioniert; Ausbeute: 4.25 g (68%); Kp 82°/0.1 torr.

C ₁₂ H ₁₀ ClF ₄ NO ₂	ber.	C 46.26	H 3.23	N 4.50
(311.6)	gef.	45.92	3.36	4.65

I.R. (Film): $\nu_{\max} = 1745, 1645 \text{ cm}^{-1}$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. E. B. dankt der Bischöflichen Stiftung Cusanuswerk für ein Doktorandenstipendium.

Eingang: 24. Juli 1974

¹ Reaktionen mit 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen, Teil X. — Teil IX., K. Burger, K. Einhellig, W.-D. Roth, L. Hatzelmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2701.

² K. Burger, J. Fehn, E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971).

³ K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *Chem. Ber.* **107**, 1823 (1974).

⁴ K. Burger, K. Einhellig, *Chem. Ber.* **106**, 3421 (1973), und dort zitierte Literatur.

⁵ K. Burger, K. Einhellig, G. Süß, A. Gieren, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 156 (1973).

⁶ K. Burger, F. Burgis, J. Albanbauer, L. Schabl, Publikation in Vorbereitung.

⁷ D. J. Burton, H. C. Krutzsch, *J. Org. Chem.* **35**, 2125 (1970), und dort zitierte Literatur.