

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LVI¹⁾

Umsetzungen von O-, N- und S-Carbenpentacarbonylchrom(0)-Komplexen mit N-Acyliminen des Hexafluoracetons zu Oxazolin-Derivaten und Thioäthern

Ernst Otto Fischer*, Karin Weiß und Klaus Burger

Anorganisch-Chemische und Organisch-Chemische Laboratorien der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 26. Januar 1973

Umsetzungen von [Alkoxy(aryl)carben]-, [Alkoxy(alkyl)carben]- und [Dimethylamino(phenyl)carben]-pentacarbonylchrom(0)-Komplexen mit N-Acyliminen des Hexafluoracetons führen bei erhöhten Temperaturen unter Ringschluß zu Oxazolin-Derivaten, während die Umsetzung von [Methyl(methylthio)carben]pentacarbonylchrom(0) unter Spaltung des Carbenliganden Thioäther-Derivate ergibt. ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

Transition Metal Carbene Complexes, LVI¹⁾

Reactions of O-, N- and S-Carbenepentacarbonylchromium(0) Complexes with N-Acylimines of Hexafluoroacetone to Oxazoline Derivatives and Thioethers

Reactions of [alkoxy(aryl)carbene]-, [alkoxy(alkyl)carbene]- and [dimethylamino(phenyl)carbene]pentacarbonylchromium(0) complexes with N-acylimines of hexafluoroacetone yield by ring-formation at elevated temperatures oxazoline derivatives, whereas reaction of [methyl(methylthio)carbene]pentacarbonylchromium(0) gives thioether derivatives with cleavage of the carbene ligand. ¹H-n.m.r., i.r. and mass spectra of the new compounds are discussed.

Präparative Ergebnisse

Die Darstellung von Cyclopropan-Derivaten^{2,3)} aus [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- sowie -wolfram(0)-Komplexen und α,β -ungesättigten Carbonsäureestern zeigte erstmals die Möglichkeit, durch kombinierte thermische Abspaltung von Carbenliganden aus ihren Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen und Abfangreaktionen mit geeigneten Substraten Ringsysteme zu erhalten. Zur Synthese von 5-Ring-Derivaten verwendeten wir nun N-Acylimine des Hexafluoracetons, die mit Diazomethan⁴⁾, Isonitrilen⁵⁾, Tris(äthoxy)methan⁶⁾, Dimethoxy-

¹⁾ LV. Mitteil.: K. Weiß und E. O. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1277 (1973).

²⁾ E. O. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **103**, 1273 (1970).

³⁾ K. H. Dötz und E. O. Fischer, Chem. Ber. **105**, 1356 (1972).

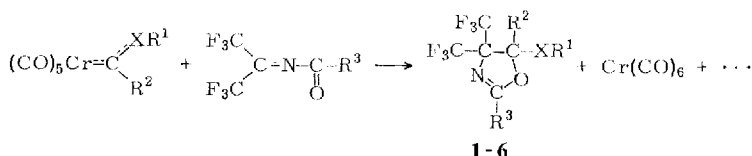
⁴⁾ N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, Ching Yun und I. L. Knunyants, Angew. Chem. **78**, 1008 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 947 (1966).

⁵⁾ 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)].

⁶⁾ Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan, R. B. Minasyan und I. L. Knunyants, Zh. Obshch. Khim. **1967**, 37 (11) 2476 [C. A. **69**, 2919 (1968)].

carben⁷⁾ und Dichlorcarben⁸⁾ Additionsreaktionen eingehen, alle zu Oxazolin-Derivaten führend. Analog werden Phosphite zu 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen addiert⁹⁾.

Durch Verwendung von Carbenpentacarbonylchrom(0)-Komplexen mit unterschiedlichen N- und O-Carbenliganden zur Reaktion mit verschiedenen substituierten N-Acyliminen konnten wir eine breite Variation der Substituenten des Oxazolinrings in den Derivaten **1–6** erreichen.



	XR ¹	R ²	R ³
1	OClH ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
2	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -I(<i>p</i>)
4	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
5	OCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
6	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Zur Darstellung von **1–5** wurde 5–18 h in n-Heptan (Sdp. 98°C) unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf konnte im IR anhand der Abnahme der νCO-Frequenzen der Carbenkomplexe und der Zunahme der νCO-Frequenz von Cr(CO)₆ verfolgt werden. Aus den Reaktionsgemischen, die durch Chromatographie an Al₂O₃ „neutral“ gereinigt wurden, waren **1**, **2** und **3** in farblosen Kristallen isolierbar. Die Verbindungen **4** und **5** fielen als Öle an, die i. Hochvak. destilliert wurden.

Frühere Abspaltungsversuche¹⁰⁾ mit dem Carbenliganden von [Dimethylamino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0) hatten bereits auf die außerordentliche thermische Stabilität der Aminocarben-Komplexe schließen lassen. Wir verwendeten daher zu einer Umsetzung Octan (Siedebereich 120–130°C) als Lösungsmittel. Das IR-Spektrum zeigte nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß praktisch vollständige Umsetzung des Carben-Komplexes an. Durch Hexanextraktion und Sublimation konnte **6** aus dem Reaktionsgemisch in farblosen Nadeln erhalten werden.

Ob die Oxazolinbildung als [4 + 1]-Cycloaddition über freie Carbene als Zwischenstufen, oder unter Beteiligung des Zentralatoms (vermutlich über einen Mehrzentrenmechanismus), wie für die Cyclopropanbildung^{3,11)} nachgewiesen, abläuft, läßt sich aus den bisher vorliegenden Ergebnissen noch nicht ableiten, doch spricht vieles für letzteres. So sollte die Umsetzung des Methoxy(methyl)carben-Komplexes, wenn die Reaktion über freie Carbene verläuft, zu wesentlich geringeren Ausbeuten als die des

⁷⁾ Persönliche Mitteilung R. W. Hoffmann an E. O. Fischer.

⁸⁾ K. Burger, unveröffentlichte Ergebnisse 1967.

⁹⁾ K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971).

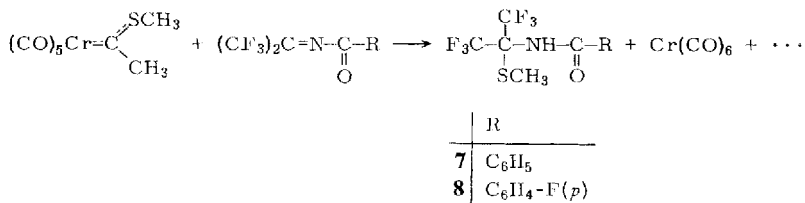
¹⁰⁾ J. A. Connor und J. P. Lloyd, J. Chem. Soc. A **1970**, 3237.

¹¹⁾ M. D. Cooke und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem., im Druck.

Methoxy(phenyl)carben-Komplexes führen, da als sehr schnelle Nebenreaktion die intramolekulare Stabilisierung des Carbens unter 1,2-H-Verschiebung zu Methylvinyläther möglich ist.

Die Abspaltung des Methoxy(phenyl)carben-Liganden als freies Carben sollte in einer Nebenreaktion zum Dimeren des Carbenliganden führen, das aber in keinem Fall nachgewiesen werden konnte.

Während aus den verwendeten Alkoxy- und Dimethylamino-carben-Komplexen mit *N*-Acyliminen des Hexafluoracetons die erwarteten Oxazolin-Derivate entstanden, verlief die Umsetzung von [Methyl(methylthio)carben]pentacarbonylchrom(0) völlig anders. Als Lösungsmittel zur Umsetzung des thermisch instabileren Thiocarben-Komplexes wurde zunächst *n*-Hexan (Sdp. 69°C) gewählt. Nach 7stdg. Erhitzen unter Rückfluß war im IR kein Carbenkomplex mehr nachweisbar. Durch Chromatographie an Al₂O₃ „neutral“ und Sublimation konnten aus den Reaktionsgemischen die Thioäther-Derivate 2-Acylamino-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-methylthiopropan **7** bzw. **8** isoliert werden.



Verwendung von *n*-Heptan (Sdp. 98°C) als Lösungsmittel verkürzte die Reaktionsdauer auf 10–20 min und ergab die Thioäther-Derivate in etwa gleichen Ausbeuten.

Dieser Reaktionsverlauf läßt sich durch eine Spaltung des Carbenliganden an der C_{Carben}–S-Bindung erklären. Deren analoge Spaltung war bereits früher beim Einleiten von CO bei 50°C in eine benzolische Lösung von (CO)₅CrC(SC₆H₅)C₆H₅ beobachtet worden¹²⁾. Mangels eines geeigneten Substrates war dabei eine Dimerisierung des S–C₆H₅-Restes zu C₆H₅–S–S–C₆H₅ eingetreten, wie sich massenspektrometrisch nachweisen ließ¹²⁾. Bei der Umsetzung von (CO)₅CrC(SCH₃)CH₃ mit *N*-Acyliminen des Hexafluoracetons dürfte der nucleophile SCH₃-Rest am elektrophilen Zentrum des Acylimins angreifen. Analoge Reaktionen von O-, N- und S-Nucleophilen sind bereits bekannt^{4,6,13,14)}.

Anschließende Protonierung am Stickstoff, wobei das Proton vom C–CH₃-Fragment des Carbenliganden oder aus dem Lösungsmittel stammen kann, sollte dann zu **7** und **8** führen.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Struktursicherung der Verbindungen **1**–**8** erfolgte anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren.

¹²⁾ M. Leupold, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

¹³⁾ Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan und I. L. Knunyants, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **1965**, (11) 2046 [C. A. **64**, 6554 g (1966)].

¹⁴⁾ M. Dürr, Dissertation Techn. Univ. München 1970, siehe auch: F. Weygand, W. Steglich, J. Lengyel und F. Fraunberger, Chem. Ber. **99**, 1932 (1966).

1. IR-Spektren

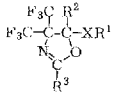
Charakteristisch für Oxazolin-Derivate ist die $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingung. Ihre Lage wird je nach Konjugation mit $1645-1690\text{cm}^{-1}$ angegeben¹⁵⁾. Die neuen Oxazolin-Derivate **1-6** zeigen im Bereich von $1648-1678\text{cm}^{-1}$ jeweils eine sehr intensive Bande, die der $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Die beiden CF_3 -Gruppen an C-4 des Oxazolinrings ergeben ein intensives, stark strukturiertes Bandensystem im Bereich von $1190-1300\text{cm}^{-1}$.

Die Thioäther-Derivate **7** und **8** zeigen die für Säureamidfunktionen charakteristischen Banden: N-H 3310 (**7**) und 3330cm^{-1} (**8**); CO-NH 1684 (Amid 1), 1543 (Amid 2) (**7**), 1688 (Amid 1), 1545cm^{-1} (Amid 2) (**8**). Die $\nu\text{C}-\text{F}$ -Banden der CF_3 -Gruppen ergeben ein intensives Bandensystem im Bereich von $1190-1300\text{cm}^{-1}$.

2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die Oxazolin-Derivate **1-6** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Signale der Reste R^1 , R^2 und R^3 am Oxazolinring (Tab. 1). Die Aufspaltung der CH_3 -Protonen (R^2) von **5** in ein Quartett ($J_{\text{HF}} = 1.4\text{ Hz}$) ist durch eine H-F-long range-Kopplung (F-C-C-C-C-H) mit der *cis*-ständigen benachbarten CF_3 -Gruppe zu erklären. Dagegen ist eine H-F-Kopplung mit der *trans*-ständigen CF_3 -Gruppe nicht mehr nachweisbar. Ähnliche H-F-long range-Kopplungen wurden bereits bei fluorierten Steroiden beobachtet¹⁶⁾.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1-6**, τ -Werte (int. TMS), rel. Intensitäten in Klammern

		τR^1	R^2	τR^2	R^3	τR^3
1a)	OCH_3	s 6.87 (3)	C_6H_5	m 2.47 (5)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s 8.60 (9)
2b)	OCH_3	s 6.75 (3)	C_6H_5	m 2.35 (5)	C_6H_5	m 2.35 (5)
3a)	OCH_3	s 6.77 (3)	C_6H_5	m 2.47 (5)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-F}(p)$	m 1.79 (2) m 2.47 (2)
4a)	OCH_2CH_3	t 8.84 (3) $J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$ m 6.50 (2) $J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$	C_6H_5	m 2.40 (5)	C_6H_5	m 1.77 (2) m 2.40 (3)
5a)	OCH_3	s 6.54 (3)	CH_3	q 8.10 (3) $J_{\text{HF}} = 1.4\text{ Hz}$	C_6H_5	m 1.94 (2) m 2.47 (3)
6a)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	br 7.05 (6)	C_6H_5	m 3.30 (2) m 2.73 (3)	C_6H_5	m 1.75 (2) m 2.34 (3)

a) In CDCl_3 .

b) In CD_3COCD_3 .

Die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen von **6**, die bei Normaltemperatur ein sehr breites Signal ergeben, zeigen bei -30°C eine Aufspaltung in zwei scharfe Banden, während bei $+50^\circ\text{C}$ deutlich ein Singulett entsteht. Dieser Effekt kann durch das Einfrieren der

¹⁵⁾ S. Patai, The Chemistry of Carbon-nitrogen-double-bond, Interscience Publishers, London 1970.

¹⁶⁾ J. W. Emsley, F. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford 1968.

freien Rotation der C–N(CH₃)₂-Bindung bei tiefen Temperaturen erklärt werden und ist wahrscheinlich durch sterische Behinderung durch die benachbarten voluminösen CF₃-Gruppen bedingt. Die Koaleszenztemperatur liegt bei +31.5°C.

Die Thioäther-Derivate **7** und **8** (Tab. 2) zeigen im ¹H-NMR-Spektrum neben den Protonen des Acylaminoestes R und den SCH₃-Protonen ein stark verbreitertes Signal, das dem NHCO-Proton zugeordnet werden kann.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von **7** und **8** in CDCl₃, τ-Werte (int. TMS), rel. Intensitäten in Klammern

$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{R} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	R	τR	τSCH ₃	τNH
7	C ₆ H ₅	m 2.20 (2) m 2.39 (3)	s br 7.62 (3)	br 3.34
8	C ₆ H ₄ -F(<i>p</i>)	m 2.37 (2) m 2.97 (2)	s 7.57 (3)	br 3.54

3. Massenspektren

Die Massenspektren der Oxazolin-Derivate **1**–**6** lassen deutlich mehrere Fragmentierungswege erkennen, die teilweise durch metastabile Ionen belegt sind. Einige charakteristische Peaks sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Charakteristische Peaks (*m/e*) der Massenspektren von **1**–**6** (M⁺ = Molekülion)

$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{R}^2 \\ \quad \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NR}^1 \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \\ \text{R}^3 \end{array}$	1	2	3	4	5	6
M ⁺	369	389	407	403	327	402
(M – F) ⁺		370	388			383
(M – XR ¹) ⁺	338	358		358	296	358
(M – COXR ¹) ⁺			348	330		330
(M – R ² COXR ¹) ⁺	233	253	271	253	253	253
(C ₄ F ₅ NR ³) ⁺	214	234	252	234	234	234

Der Zerfall, der zu den Fragmenten größter Intensität führt, entspricht jeweils einer Retro-[3 + 2]-Reaktion zum Nitril-ylid-Ion ((CF₃)₂C[•]–N[⊖]≡C–R³) unter Eliminierung eines Esters (**1**–**5**) bzw. Säureamids (**6**). Analoge Fragmentierungen wurden an 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen beobachtet⁹⁾.

Die Thioäther-Derivate **7** und **8** zeigen ausgehend vom Molekülpeak M⁺ = 317 (**7**) und M⁺ = 335 (**8**) eine S=CH₂-Abspaltung, die zu *m/e* 271 (**7**) mit *m*^{*} = 231.6 entspr. 317 = 271 + S=CH₂, und *m/e* 289 (**8**) mit *m*^{*} = 249.3 entspr. 335 = 289 + S=CH₂, führt. Eine sich anschließende Fluorwasserstoffabspaltung ergibt *m/e* 251 (**7**) und 270 (**8**).

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Universität Marburg, den Herren Doz. Dr. J. Müller und C. G. Kreiter, Herrn Dr. F. Kreißl und Herrn Dipl.-Chemiker W. Kalbfus für anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung mit wertvollen Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen der Carbenkomplexe erfolgten unter Stickstoff, die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte an der Luft.

Die IR-Spektren wurden an Geräten der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21 (CO-Bereich) und Beckman IR 10 gemessen. Die Bandenintensitäten sind mit vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und sh = Schulter bezeichnet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer Varian A 60 aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas CH-4 Massenspektrometer mit Ionenquelle TO 4.

Die angegebenen Schmp. sind unkorrigiert.

a) 2-tert-Butyl-5-methoxy-5-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**1**): 3.2 g (10 mmol) (CO)₅CrC(OCH₃)C₆H₅¹⁷⁾ und 4.9 ml (30 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(pivaloylimino)propan¹⁴⁾ wurden in 30 ml n-Heptan 18 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde über eine G3-Fritte filtriert und mit Äther nachgewaschen. Die Filtrate wurden eingedampft, der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und auf einer Al₂O₃-Säule (2.5 × 20 cm, Al₂O₃ Merck neutral, Akt.-St. 1) mit Hexan/CH₂Cl₂ (4:1) chromatographiert. Aus dem Säuleneluat fiel nach dem Abziehen des Lösungsmittels die Verbindung in farblosen Kristallen an. Sie wurden aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.35 g (37%, bez. auf (CO)₅CrC(OCH₃)C₆H₅). Schmp. 110°C. — IR (KBr): 2980 m, 2950 w, 2915 w, 2850 w, 1656 s, 1490 w, 1478 w, 1450 m, 1435 w, 1395 w, 1363 w, 1325 w sh, 1295 vs, 1285 vs, 1245 vs, 1228 vs, 1202 vs, 1169 s, 1160 s, 1150 s, 1142 vs, 1120 m sh, 1085 s, 1053 s, 1025 m, 1016 s, 965 s, 943 s, 928 m, 895 m, 823 w, 772 m, 750 m, 745 s, 715 s, 704 s, 685 cm⁻¹ w sh.

C₁₆H₁₇F₆NO₂ (369.3) Ber. C 52.03 H 4.65 F 30.87 N 3.79

Gef. C 52.13 H 4.67 F 30.50 N 3.85

Mol.-Masse 369 (MS)

b) 5-Methoxy-2,5-diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**2**): 1.6 g (5 mmol) (CO)₅CrC(OCH₃)C₆H₅¹⁷⁾ und 2.9 ml (15 mmol) 2-Benzoylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan¹³⁾ wurden in 30 ml n-Heptan 18 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter a) ergab farblose Kristalle. Ausb. 1.15 g (60%, bez. auf (CO)₅CrC(OCH₃)C₆H₅). Schmp. 105°C. — IR (KBr): 3070 w, 2950 m, 2925 m sh, 2840 w, 1648 vs, 1602 w, 1582 m, 1495 m, 1456 s, 1440 m sh, 1340 vs, 1280 vs, 1245 vs, 1228 vs, 1205 vs, 1180 m, 1150 vs, 1128 vs, 1121 s sh, 1064 s, 1055 vs, 1030 s sh, 1015 vs, 1000 w sh, 968 vs, 940 vs, 915 m, 886 m, 785 m, 768 m, 753 m, 725 vs, 715 s, 703 s, 695 s sh, 688 cm⁻¹ s.

C₁₈H₁₃F₆NO₂ (389.4) Ber. C 55.52 H 3.37 F 29.28 N 3.60

Gef. C 55.63 H 3.46 F 29.10 N 3.53 Mol.-Masse 389 (MS)

c) 2-(4-Fluorphenyl)-5-methoxy-5-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**3**): 1.6 g (5 mmol) (CO)₅CrC(OCH₃)C₆H₅¹⁷⁾ und 2.85 g (10 mmol) 2-(4-Fluorbenzoylimino)-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan, hergestellt analog l. c.¹⁴⁾, wurden in 30 ml n-Heptan 6 h unter Rückfluß erhitzt.

¹⁷⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

Aufarbeitung wie unter a) ergab farblose Kristalle. Ausb. 1.1 g (54%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). Schmp. 123°C. — IR (KBr): 3080 w, 2990 w, 2960 m, 2920 m, 2850 m, 1650 vs, 1608 s, 1505 s, 1495 m sh, 1455 m, 1440 w sh, 1415 m, 1370 w sh, 1340 s, 1330 s sh, 1300 s sh, 1280 vs, 1235 s, 1208 vs, 1160 s, 1150 s sh, 1130 s, 1120 s sh, 1070 s, 1055 s, 1035 s, 1018 s, 965 s, 940 s, 912 s, 885 s, 850 s, 845 s sh, 815 m, 775 m, 755 m sh, 745 s, 720 m, 710 s, 695 w sh, 685 w, 640 cm^{-1} w.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_7\text{NO}_2$ (407.3) Ber. C 53.08 H 2.97 F 32.65 N 3.44
Gef. C 53.28 H 3.10 F 31.70 N 3.38 Mol.-Masse 407 (MS)

d) 5-Äthoxy-2,5-diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (4): 825 mg (2.5 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁸⁾ und 2 ml (10.3 mmol) 2-Benzoylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan¹³⁾ wurden in 30 ml n-Heptan 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wie unter a) fiel die Substanz als farbloses Öl an, das i. Hochvak. (Badtemp. 100°C) destilliert wurde. Ausb. 550 mg (55%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$). — IR (kapillar): 3100 w sh, 3073 w, 3041 w, 2980 m, 2922 s, 2904 m sh, 2860 m, 1721 w, 1645 vs, 1601 w, 1580 m, 1496 m, 1448 s, 1393 w, 1340 s, 1276 vs, 1245 vs, 1227 vs, 1204 vs, 1188 vs, 1145 vs, 1132 vs, 1115 vs, 1053 vs, 1030 vs, 1024 s sh, 1000 w, 975 vs, 962 vs, 930 s, 916 s, 898 m, 853 m, 789 m, 772 w, 750 m, 723 s, 701 m, 685 cm^{-1} m.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}_2$ (403.3) Ber. C 56.58 H 3.75 N 3.47
Gef. C 56.83 H 3.82 N 3.28 Mol.-Masse 403 (MS)

e) 5-Methoxy-5-methyl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (5): 1.0 g (3.9 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ¹⁹⁾ und 2.5 ml (12.9 mmol) 2-Benzoylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan¹³⁾ wurden in 40 ml n-Heptan 5 h unter Rückfluß erhitzt und wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 700 mg öliges, gelb gefärbtes Produkt (entspr. 55%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$). Zur Analyse wurde i. Hochvak. (Badtemp. 120°C) destilliert. — IR (kapillar): 2950 w, 2920 w, 2850 w, 1715 w, 1645 vs, 1602 w sh, 1580 w, 1495 w, 1453 m, 1392 w, 1344 m, 1273 vs, 1250 vs, 1236 vs, 1198 vs, 1127 m, 1080 s sh, 1066 s, 1050 vs, 1025 w, 1000 m, 968 m, 910 w, 883 m, 845 m, 780 m, 754 m, 727 s, 695 cm^{-1} m.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_2$ (327.2) Ber. C 47.71 H 3.39 F 34.84 N 4.28
Gef. C 48.22 H 3.47 F 34.10 N 4.08 Mol.-Masse 327 (MS)

f) 5-Dimethylamino-2,5-diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (6): 1.0 g (3 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ ²⁰⁾ und 2.5 ml (13 mmol) 2-Benzoylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan¹³⁾ wurden in 20 ml Octan-Gemisch (Siedebereich 120–130°C) suspendiert und 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde über eine G3-Fritte filtriert und mit Äther nachgewaschen. Die Filtrate wurden zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit siedendem Hexan ausgezogen. Von den Hexanauszügen wurde das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende Festprodukt i. Hochvak. (Badtemp. 120°C) sublimiert. Das Sublimat ergab, aus Hexan umkristallisiert, farblose Nadeln. Ausb. 171 mg (14%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$). Schmp. 115°C. — IR (KBr): 2933 s, 2857 m, 1712 w sh, 1678 vs, 1608 s, 1590 vs, 1466 m, 1397 s, 1348 s, 1309 m, 1295 m, 1282 m, 1250 vs, 1225 vs, 1208 vs, 1193 vs, 1176 vs, 1139 m, 1126 m, 1078 s, 1045 s, 1027 m, 968 s, 909 w, 850 s, 800 w sh, 777 m, 756 w, 735 m, 703 m, 695 s, 672 m, 654 cm^{-1} m.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (402.3) Ber. C 56.73 H 4.01 F 28.34 N 6.97
Gef. C 56.93 H 4.12 F 29.30 N 6.98 Mol.-Masse 402 (MS)

¹⁸⁾ M. Y. Darensbourg und D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. **9**, 32 (1970).

¹⁹⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

²⁰⁾ E. O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber. **105**, 599 (1972).

g) 2-Benzoylamino-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-methylthiopropān (7): 740 mg (2.8 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$ ²¹⁾ und 1.5 ml (7.5 mmol) 2-Benzoylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan¹³⁾ wurden in 15 ml n-Heptan 20 min unter R¼ckfluß erhitzt. Anschließend wurde die L¼sung ¼ber eine G 3-Fritte filtriert und der R¼ckstand mit ¼ther nachgewaschen. Nach dem Abziehen der L¼sungsmittel wurde auf einer Al_2O_3 -Sule (Al_2O_3 Merck, neutral, Akt.-St. 1, 2.5×10 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das gr¼n gefarbte Suleneulat wurde bei 100°C i. Hochvak. sublimiert. Das Sublimat ergab aus Pentan lange, farblose Nadeln. Ausb. 175 mg (20%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$). Schmp. $81 - 82^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 3310 m, 3070 w, 2940 w, 1755 w, 1684 vs, 1600 w, 1580 w, 1453 s, 1488 w, 1445 w, 1420 w, 1365 w, 1300 s sh, 1280 vs sh, 1260 vs, 1225 vs, 1195 vs, 1175 s sh, 1155 s, 1135 m, 1075 m, 1065 m sh, 1023 w, 1010 w, 998 w, 975 m, 965 m sh, 905 m, 830 w, 793 w, 745 m, 715 m, 700 s, 683 m, 635 m.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_6\text{NOS}$ (317.3) Ber. C 41.65 H 2.86 N 4.41 S 10.11

Gef. C 41.80 H 2.80 N 4.80 S 9.40 Mol.-Masse 317 (MS)

h) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(4-fluor-benzoylamino)-2-methylthiopropān (8): 610 mg (2.2 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$ ²¹⁾ und 1.5 ml (7.5 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(4-fluorbenzoylimino)propan¹³⁾ wurden in 15 ml n-Heptan 10 min unter R¼ckfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter g) ergab lange, farblose Nadeln. Ausb. 133 mg (18%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$). Schmp. $76 - 78^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 3330 m, 3070 w, 3040 w, 2930 w, 1688 vs, 1605 s, 1545 s, 1508 vs, 1480 w sh, 1445 w, 1425 w, 1410 w, 1365 w, 1305 s, 1265 vs, 1235 vs, 1200 vs, 1180 m, 1158 s, 1140 m sh, 1100 m, 1073 m, 1015 w, 975 m, 915 m, 845 s, 805 w, 765 s, 750 w, 730 w, 705 s, 690 w, 675 w, 600 cm^{-1} m.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_7\text{NOS}$ (335.3) Ber. C 39.41 H 2.41 N 4.18 S 9.56

Gef. C 40.06 H 2.50 N 4.00 S 9.00 Mol.-Masse 335 (MS)

²¹⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. M¼ller, Chem. Ber. **105**, 150 (1972).