

Reaktionen mit 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen, VIII<sup>1,2)</sup>

## Abfangreaktionen von Nitril-yliden mit Hetero-Mehrfachbindungssystemen

Klaus Burger\* und Kurt Einhellig

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

Eingegangen am 7. Juni 1973

---

Abfangreaktionen von Nitril-yliden, die durch Thermolyse aus 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen erhalten werden, mit Hetero-Mehrfachbindungssystemen werden beschrieben und dabei auftretende Orientierungsphänomene diskutiert.

### Reactions with 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)oles, VIII<sup>1,2)</sup>

#### Trapping Reactions of Nitrile Ylides with Hetero-multiple Bond Systems

Trapping reactions of nitrile ylides, generated by thermolysis of 4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)oles with hetero-multiple bond systems are described, and orientation phenomena observed are discussed.

---

5,5,5-Trimethoxy- (**1**) bzw. 5,5,5-Triäthoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ole<sup>3)</sup> zerfallen bei der Thermolyse wie auch bei der Photolyse unter Cycloeliminierung von Phosphorsäureester in Nitril-ylide **2**<sup>4)</sup>. Abfangreaktionen mit aktivierten Alkinen und Alkenen<sup>4)</sup>, mit Isonitrilen<sup>5)</sup> sowie die nach einem bisher nicht bekannten Schema verlaufende Dimerisierung<sup>2)</sup> haben wir beschrieben. Im folgenden berichten wir über Reaktionen mit Hetero-Mehrfachbindungssystemen.

### 1. Reaktion mit Azodicarbonsäure-dimethylester

Azodicarbonsäure-dimethylester reagiert mit äquimolaren Mengen an 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen **1** in Xylol bei 130–140°C unter Bildung von 1:1-Addukten; dabei wird ein Äquivalent Phosphorsäureester frei gesetzt. Den Produkten schreiben wir aufgrund der IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren<sup>6)</sup> die Struktur von  $\Delta^3$ -1,2,4-Triazolinen **3** zu. Die IR-Spektren zeigen im Bereich von 1630–1615 cm<sup>-1</sup>

<sup>1)</sup> K. Burger, vorgetragen beim Lakeland Heterocyclic Symposium, Grasmere/England, Mai 1973.

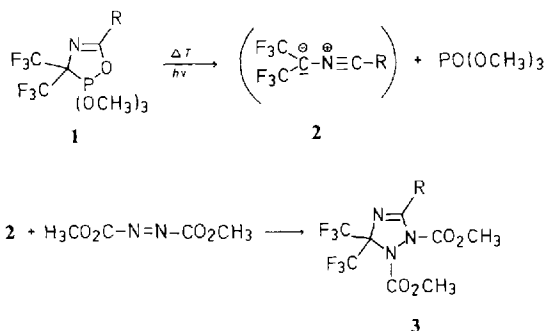
<sup>2)</sup> VII. Mitteil.: K. Burger, K. Einhellig, G. Süß und A. Gieren, Angew. Chem. **85**, 169 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 156 (1973).

<sup>3)</sup> K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971).

<sup>4)</sup> K. Burger und J. Fehn, Chem. Ber. **105**, 3814 (1972); Literaturzusammenfassung über Nitril-ylide siehe dort.

<sup>5)</sup> K. Burger, J. Fehn und E. Müller, Chem. Ber. **106**, 1 (1973).

<sup>6)</sup> K. Einhellig, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1972.



die charakteristische C=N-Absorption<sup>3,4)</sup>. Die beiden Estercarbonylbanden erscheinen im Bereich von 1775–1745 cm<sup>-1</sup>, entweder breit oder deutlich als zwei Banden unterscheidbar. Tab. 1 gibt die <sup>1</sup>H-NMR-Daten wieder.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten \*) der Verbindungen **3**, δ (ppm) bzw. *J* (Hz)

Nr.	R	CH <sub>3</sub> der Methoxycarbonyl-Funktionen an N-1 und N-2
<b>3a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.43 (s) 9H	3.85 (s) 6H
<b>3b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.37–7.69 (m) 3H 7.82–8.04 (m) 2H	3.73 (s) 3H 3.90 (s) 3H
<b>3c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.42 (s) 3H 7.26 (d, 8.5) 2H 7.84 (d, 8.5) 2H	3.74 (s) 3H 3.91 (s) 3H
<b>3d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.44 (d, 8.5) 2H 7.91 (d, 8.5) 2H	3.77 (s) 3H 3.92 (s) 3H

\*) Aufnahmen mit dem Varian-Gerät A 60 in CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard.

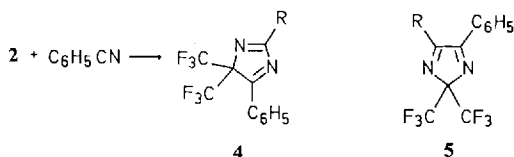
Die beiden Methylgruppen der Methoxycarbonyl-Funktionen an N-1 und N-2 unterscheiden sich, abgesehen von **3a**, durch die chemische Verschiebung. Dabei sollte das CH<sub>3</sub>-Signal der Methoxycarbonylgruppe an N-1 aufgrund der größeren Entfernung vom Rest R durch diesen weniger beeinflusst werden als das der an N-2 gebundenen. Ein unterschiedlicher Einfluß auf die chemische Verschiebung der beiden Signale bei Variation des Restes R wird gefunden, erweist sich jedoch als zu gering (0.07 bzw. 0.12 ppm) für eine eindeutige Zuordnung.

## 2. Reaktionen mit Nitrilen

### 2.1. Benzonnitril

Während Benzonnitril und Acetonitril das Benzonnitril-(4-nitrobenzylid) nicht aufnehmen<sup>7)</sup>, fanden wir eine glatte Reaktion von **2** in Benzonnitril als Solvens bei 140°C. Versuche mit äquimolaren Mengen der Komponenten bei 140°C in Xylol führten hauptsächlich zur Dimerisierung der Nitril-ylide.

<sup>7)</sup> K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. J. Sturm, Chem. Ber. **105**, 1307 (1972).



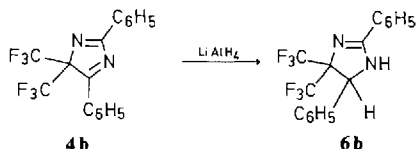
Die IR-Spektren der 4,4-Bis(trifluormethyl)-4*H*-imidazole **4** sind durch eine IR-Absorption bei 1615–1610  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert. Die Orientierung bei der Addition der Nitrilgruppe ist aus dem massenspektrometrischen Zerfall der Verbindungen **4** ersichtlich. Während das Fragment  $m/e = (\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN})^+$  große Intensität besitzt, wurde der Zerfall  $m/e = (\text{M} - \text{RCN})^+$  nur untergeordnet oder überhaupt nicht gefunden. Dies spricht gegen einen symmetrischen Einbau von RCN und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  im Sinn von Formel **5**.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten \*) der Verbindungen **4**,  $\delta$  (ppm) bzw.  $J$  (Hz)

Nr.	R	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>4a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.44 (s) 9H	7.49–7.67 (m) 3H 8.16–8.39 (m) 2H
<b>4b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.41–7.77 (m) 6H 8.29–8.72 (m) 4H
<b>4c</b>	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.43 (s) 3H	7.23–7.73 (m) 5H 8.24–8.65 (m) 4H
<b>4d</b>	<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$	7.42–7.72 (m) 5H 8.27–8.69 (m) 4H

\*) Aufnahmen in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard.

Die Reaktion von **4b** mit Lithiumaluminiumhydrid führt nur zur Hydrierung einer  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung. Das Massenspektrum für Verbindung **6b** zeigt einen Molekülpeak von  $m/e = (\text{M}_{4b} + 2)^+$  sowie das Nitril-ylid-Ion als „base peak“. Diese Befunde



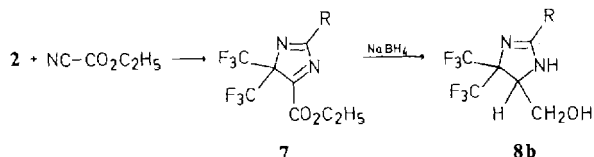
sprechen für zwei chemisch verschiedene  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungssysteme im Molekül **4**; dieser Forderung entspricht nur die Struktur eines 4*H*-Imidazols.

## 2.2. Cyanameisensäure-äthylester

Die Abfangreaktion von Benzotrinitril-(4-nitrobenzylid) mit Cyanameisensäure-äthylester führt zu einem Gemisch zweier sich durch die Additionsrichtung der Nitrilgruppe bezüglich

des 1,3-Dipols unterscheidender isomerer Cycloaddukte<sup>7)</sup>. Die durch Photolyse von 3*H*-Azirinen erhaltenen Nitril-ylide<sup>8)</sup> addieren sich entweder an die Nitrilgruppe des Cyanameisensäure-äthylesters zu Imidazolen oder an die Estercarbonylfunktion zu 3-Oxazolinen<sup>9)</sup>.

Die Umsetzung von Cyanameisensäure-äthylester mit den Nitril-yliden **2**, die durch Thermolyse bei 130–140°C aus **1** erzeugt werden, führt nur zu einem Produkt (NMR-Genauigkeit). Die Verbindungen **7** zeigen IR-Absorptionen bei 1745 bis 1735 cm<sup>-1</sup> (νC=O) bzw. bei 1625–1615 cm<sup>-1</sup> (νC=N). Der geringe Einfluß auf die chemische Verschiebung der Äthylgruppe der Esterfunktion bei Änderung des Restes R, die nahezu gleiche chemische Verschiebung der Trifluormethylgruppen in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wie bei 2,2-Bis(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol-3,4-dicarbon-säure-dimethylestern<sup>10)</sup> sowie das Ergebnis der Hydrierung von **7b** mit Natriumborhydrid zu **8b** sprechen für die Konstitution **7** und somit für die beim Benzonitril gefundene Additionsrichtung. Diese Befunde werden durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestätigt<sup>11)</sup>.



Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten \*) der Verbindungen **7**, δ (ppm) bzw. *J* (Hz)

Nr.	R	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>7a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.40 (s) 9H	4.48 (q, 7.0)	1.40 (t, 7.0)
<b>7b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.35–7.65 (m) 3H 8.30–8.55 (m) 2H	4.51 (q, 7.2)	1.43 (t, 7.2)
<b>7c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.42 (s) 3H 7.29 (d, 8.0) 2H 8.27 (d, 8.0) 2H	4.48 (q, 7.1)	1.43 (t, 7.1)
<b>7d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.49 (d, 8.6) 2H 8.40 (d, 8.6) 2H	4.51 (q, 7.2)	1.45 (t, 7.2)

\*) Aufnahmen in CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard.

### 3. Reaktionen mit Carbonylverbindungen

#### 3.1. Benzaldehyd

Für die Addition von Nitril-yliden an Carbonylverbindungen wie Aldehyde, Keton, Ester und Säurechloride gibt es mehrere Beispiele<sup>9, 12–14)</sup>. Wir fanden für die Addition von Benzaldehyd an **2** ebenfalls nur ein Produkt (NMR-Genauigkeit).

<sup>8)</sup> A. Padwa und J. Smolanoff, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 548 (1971).

<sup>9)</sup> B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **55**, 919 (1972).

<sup>10)</sup> K. Burger, K. Einhellig und J. Firl, Publikation in Vorbereitung.

<sup>11)</sup> J. Firl, W. Hartmann, K. Burger und K. Einhellig, Publikation in Vorbereitung.

<sup>12)</sup> K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl, Chem. Ber. **105**, 1279 (1972).

<sup>13)</sup> H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **55**, 745 (1972).

<sup>14)</sup> G. Bittner, H. Witte und G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **713**, 1 (1968).

Die Oxazoline **9** zeigen IR-Absorptionen bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  für eine C=N-Doppelbindung. Der geringe Einfluß des Restes R auf die chemische Verschiebung des von der Aldehydfunktion stammenden Protons, das Zerfallsmuster der Massenspektren<sup>15)</sup> sowie die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren<sup>10)</sup> sprechen für die Konstitution **9** der Addukte.

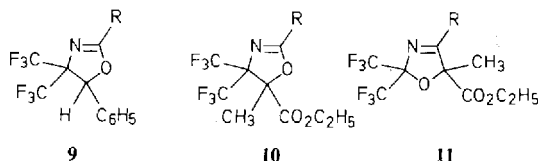
Tab. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten \*) der Verbindungen **9**,  $\delta$  (ppm) bzw.  $J$  (Hz)

Nr.	R	$\text{C}_6\text{H}_5$	H
<b>9a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.39 (s) 9H	7.34 (s) 5H	5.82 (s) 1H
<b>9b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.38–7.60 (m) 3H 8.00–8.23 (m) 2H	7.31 (s) 5H	5.95 (s) 1H
<b>9c</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.48 (s) 3H 7.35 (d, 8.5) 2H 8.11 (d, 8.5) 2H	7.45 (s) 5H	6.06 (s) 1H
<b>9d</b>	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$ 6.97–7.35 (m) 2H 8.00–8.30 (m) 2H	7.37 (s) 5H	6.02 (s) 1H

\*) Aufnahmen in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard.

### 3.2. Brenztraubensäure-äthylester

Die Umsetzung von **2** mit Brenztraubensäure-äthylester führt zu zwei Isomeren, die sich in der Additionsrichtung an die Carbonylfunktion unterscheiden. Im Falle der Reaktion von **2**,  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , entsteht, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, überwiegend das Derivat **10** (94%), während sonst vergleichbare Mengen beider Produkte gefunden werden.



Die 2-Oxazoline **10** zeigen eine IR-Absorption bei  $1755\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  für die Ester-carbonylfunktion sowie bei  $1645\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$  für eine Imidsäureestergruppe, wie sie für die Benzaldehydaddukte gefunden wird. Bei den 3-Oxazolinen **11** ist die  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande langwellig nach  $1615\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$  verschoben, während die Ester-carbonylfunktion unverändert bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  erscheint.

<sup>15)</sup> K. Einhellig, Dissertation in Vorbereitung.

Tab. 5. NMR-Spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse der Verbindungen **10** : **11**

Nr.	R	<b>10</b>	: <b>11</b>
<b>a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	94	6
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	42	58
<b>c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	49	51
<b>d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46	54

Die Methylprotonen an C-5 in den 2-Oxazolinen **10** zeigen Quadruplett-Struktur. Die Aufspaltung ist durch die HF-long range-Kopplung (F-C-C-C-C-H) mit der *cis*-ständigen Trifluormethylgruppe in Position 4 zu erklären ( $J_{\text{HF}} = 2.0$  bis 2.5 Hz)<sup>16,17</sup>. Eine Kopplung mit der zweiten, *trans*-ständigen Trifluormethylgruppe kann für **10a** im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nachgewiesen werden ( $J_{\text{HF}}$  ca. 1 Hz). Für die 3-Oxazoline **11** erscheinen die Methylprotonen an C-5 als scharfes Singulett.

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Daten\*) der Verbindungen **10** und **11**,  $\delta$  (ppm) bzw.  $J$  (Hz)

Nr.	R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>10a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
	1.31 (s) 9H	1.83 (q, 2.5) 3H	1.32 (t, 7.3) 3H 4.26 (q, 7.3) 2H
<b>10b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
	7.40–7.71 (m) 3H	1.95 (q, ca. 2.0) 3H	1.28 (t, 7.2) 3H
	8.05–8.26 (m) 2H		4.27 (q, 7.2) 2H
<b>10c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
	2.43 (s) 3H	1.93 (q, ca. 2.0) 3H	1.27 (t, 7.2) 3H
	7.31 (d, 8.0) 2H		4.27 (q, 7.2) 2H
	8.02 (d, 8.0) 2H		
<b>10d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
	7.51 (d, 8.5) 2H	1.96 (q, 2.5) 3H	1.29 (t, 7.5) 3H
	8.13 (d, 8.5) 2H		4.29 (q, 7.5) 2H
<b>11b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
	7.40–7.71 (m) 3H	1.88 (s) 3H	1.20 (t, 7.2) 3H
	7.91–8.09 (m) 2H		4.25 (q, 7.2) 2H
<b>11c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
	2.43 (s) 3H	1.86 (s) 3H	1.20 (t, 7.2) 3H
	7.31 (d, 8.0) 2H		4.25 (q, 7.2) 2H
	7.93 (d, 8.0) 2H		
<b>11d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
	7.54 (d, 8.5) 2H	1.88 (s) 3H	1.26 (t, 7.5) 3H
	8.07 (d, 8.5) 2H		4.29 (q, 7.5) 2H

\*) Aufnahmen in CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard.

<sup>16</sup>) E. O. Fischer, K. Weiß und K. Burger, Chem. Ber. **106**, 1581 (1973).

<sup>17</sup>) J. W. Emsley, F. Feeney und H. L. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford 1968.

Eine Trennung der Isomeren wurde für R = *p*-Chlorphenyl (**10d**, **11d**) mittels Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid und anschließender fraktionierter Kristallisation (**10d**) bzw. fraktionierter Destillation (**11d**) durchgeführt. Für alle dargestellten Verbindungen liegen Massenspektren vor. Über weitere Reaktionen dieses Typs berichten wir an anderer Stelle.

Den Herren Professoren Dr. G. Kresze und Dr. I. Ugi danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für finanzielle Unterstützung sowie Herrn *Alfred Richter* für die sorgfältige Durchführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

*5,5-Bis(trifluormethyl)-A<sup>3</sup>-1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester 3*: Äquimolare Mengen an 5,5,5-Trimethoxy-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ol **1**<sup>3)</sup> und Azodicarbon-säure-dimethylester werden in wasserfreiem Xylol 16–18 h auf 140°C (Bad) erhitzt. Danach werden das Xylol und der entstandene Phosphorsäure-trimethylester i. Vak. abdestilliert. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch Kristallisation aus Methanol, Methanol/Wasser bzw. durch Destillation unter vermindertem Druck.

*5-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-imidazole 4*: 20 mmol 5,5,5-Trimethoxy-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ol **1** werden in etwa 50 ml Benzonnitril 16–18 h auf 140°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Benzonnitrils und des Phosphorsäureesters wird fraktioniert bzw. aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

*2,5-Diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin (6b)*: 6.2 g (17.4 mmol) 2,5-Diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-imidazol (**4b**) in 50 ml wasserfreiem Äther werden portionsweise mit 0.50 g (12.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Danach wird 1 h zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen vorsichtig in Eiswasser eingebracht und mehrmals ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherphase gibt nach dem Einengen 5.7 g (92%) **6b** vom Schmp. 170°C.

IR (KBr): 3200 (νNH), 1610 cm<sup>-1</sup> (νC=N). -- NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, TMS): δ = 5.51 (s) 1H, 7.35 (s) 5H, 7.18–7.61 (m) 3H, 7.92–8.18 (m) 2H und 8.85 ppm (s) 1H, austauschbar mit D<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (358.3) Ber. C 56.99 H 3.38 N 7.82 Gef. C 56.87 H 3.14 N 7.58

*4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-imidazol-5-carbonsäure-äthylester 7*: Äquimolare Mengen an **1** und Cyanameisensäure-äthylester werden in wasserfreiem Xylol 15–20 h auf 130–140°C erhitzt. Xylol und Phosphorsäureester werden i. Vak. abdestilliert, der verbleibende Rückstand wird durch Destillation unter vermindertem Druck bzw. durch Umkristallisation aus Äthanol/Wasser gereinigt.

*5-(Hydroxymethyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin (8b)*: 4.9 g (14 mmol) 2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-imidazol-5-carbonsäure-äthylester (**7b**) in 40 ml wasserfreiem Äthanol werden unter Rühren portionsweise mit 2.7 g (70 mmol) Natriumborhydrid umgesetzt. Nach 1 h bei Rückflußtemp. wird eingeengt, mit Äther digeriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Umkristallisation aus Methanol/Wasser gibt 4.05 g (82%) **8b** vom Schmp. 166.5°C.

IR (KBr): 3200 (νNH), 1610 cm<sup>-1</sup> (νC=N). -- NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, TMS): δ = 3.92 (m, breit) 2H, 4.40 (m, breit) 1H, 5.24 (t, 5.5) OH, 7.28–7.62 (m) 3H, 7.82–8.18 (m) 2H und 8.51 ppm (s) NH.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (312.3) Ber. C 46.16 H 3.23 N 8.97 Gef. C 46.19 H 3.05 N 9.05

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte, IR-\*) und elementaranalytische Daten der Verbindungen 3

-5,5-bis(trifluoromethyl)- $\Delta^3$ -1,2,4-triazolin-1,2-dicarbon-säure-dimethylester	3 a	3 b	3 c	3 d
% Ausb.	81	75	70	75
Schmp. Sdp./Torr	58—59°C	122—125°C/0.1	79—80°C	76—77°C
IR (cm <sup>-1</sup> )	1755 1625 <sup>a)</sup>	1765 1630 <sup>b)</sup>	1775 1745 1615 <sup>a)</sup>	1775 1755 1625 <sup>a)</sup>
Summenformel (Mol.-Masse)	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (379.3)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (399.3)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (413.3)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (433.7)
Analyse C H N	Ber. 38.00 3.99 11.08 Gef. 37.97 4.00 10.79	Ber. 42.12 2.78 10.53 Gef. 42.85 2.95 10.61	Ber. 43.59 3.17 10.17 Gef. 43.77 3.28 10.12	Ber. 38.77 2.32 9.69 Gef. 38.90 2.38 9.71

\*) IR-Spektren in KBr<sup>a)</sup> bzw. als Film<sup>b)</sup> mit dem Perkin-Elmer-Gerät-Infracord aufgenommen.

Tab. 8. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR-\*) und elementaranalytische Daten der Verbindungen 4

-5-phenyl-4,4-bis(trifluoromethyl)-4 <i>H</i> -imidazol	4 a	4 b	4 c	4 d
% Ausb.	69	71	81	78
Schmp. Sdp./Torr	52—53°C/0.1	86°C	105°C	105°C
IR (cm <sup>-1</sup> )	1615 <sup>a)</sup>	1610 <sup>b)</sup>	1610 <sup>b)</sup>	1610 <sup>b)</sup>
Summenformel (Mol.-Masse)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (336.3)	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (356.3)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (370.3)	C <sub>17</sub> H <sub>6</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (390.7)
Analyse C H N	Ber. 53.57 4.20 8.33 Gef. 53.36 4.21 7.96	Ber. 57.31 2.83 7.86 Gef. 57.32 2.76 7.75	Ber. 58.38 3.27 7.57 Gef. 58.44 3.33 7.37	Ber. 52.26 2.32 7.17 Gef. 52.18 2.27 6.89

\*) IR-Spektren als Film<sup>a)</sup> bzw. in KBr<sup>b)</sup> aufgenommen.



Tab. 9. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR-\*) und elementaranalytische Daten der Verbindungen 7

-4,4-bis(trifluormethyl)-4 <i>H</i> -imidazol-5-carbonsäure-äthylester		% Ausb.	Schmp. Sdp./Torr	IR (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
2- <i>tert</i> -Butyl-	<b>7a</b>	76	35—36°C/0.1	1745 1625 <sup>a)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (332.3)	Ber. 43.37 4.25 8.43 Gef. 43.62 4.32 8.41
2-Phenyl-	<b>7b</b>	88	69—70°C	1735 1615 <sup>b)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (352.3)	Ber. 47.74 2.86 7.95 Gef. 47.98 3.16 7.75
2- <i>p</i> -Tolyl-	<b>7c</b>	78	90°C/0.1	1745 1620 <sup>a)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (366.3)	Ber. 49.19 3.30 7.65 Gef. 49.09 3.40 7.43
2-(4-Chlorphenyl)-	<b>7d</b>	70	93°C/0.1	1745 1620 <sup>a)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (386.7)	Ber. 43.48 2.35 7.24 Gef. 43.57 2.49 7.07

\*) IR-Spektren als Filme<sup>a)</sup> bzw. in KBr<sup>b)</sup> aufgenommen.

Tab. 10. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR-\*) und elementaranalytische Daten der Verbindungen 9

-5-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin		% Ausb.	Schmp. Sdp./Torr	IR (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
2- <i>tert</i> -Butyl-	<b>9a</b>	87	45—46°C	1640 <sup>a)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> NO (339.3)	Ber. 53.10 4.46 4.13 Gef. 53.33 4.32 4.25
2-Phenyl-	<b>9b</b>	72	72°C	1640 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> NO (359.3)	Ber. 56.83 3.09 3.90 Gef. 56.71 3.41 3.74
2- <i>p</i> -Tolyl-	<b>9c</b>	68	100—101°C/0.1	1640 <sup>b)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> NO (373.3)	Ber. 57.91 3.51 3.75 Gef. 58.13 3.30 3.53
2-(4-Fluorphenyl)-	<b>9d</b>	84	80°C	1640 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> F <sub>7</sub> NO (377.3)	Ber. 54.12 2.67 3.71 Gef. 54.00 2.72 3.53

\*) IR-Spektren in KBr<sup>a)</sup> bzw. als Filme<sup>b)</sup> aufgenommen.

Tab. 11. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR-\*) und elementaranalytische Daten der Verbindungen **10** und **11**

Verbindung	R	% Ausb.	Schmp. Sdp./Torr	IR (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
2- <i>tert</i> -Butyl-5-methyl-4,4-bis(trifluoromethyl)-2-oxazolin-5-carbonsäure-äthylester	<b>10a</b> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	70	46—47°C/0.1	1645 1755 <sup>a</sup> )	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (349.3)	Ber. 44.70 4.91 4.01 Gef. 44.30 5.15 4.03
	<b>10b</b> } <b>11b</b> } C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Isomeren- gemisch)	65	89—91°C/0.1	1615 1645 1750 <sup>a</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (369.3)	Ber. 48.78 3.55 3.79 Gef. 48.97 3.56 3.69
	<b>10c</b> } <b>11c</b> } <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (Isomeren- gemisch)	72	75—85°C/10 <sup>-3</sup>	1610 1640 1750 <sup>a</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (383.3)	Ber. 50.14 3.94 3.65 Gef. 50.24 3.81 3.73
2-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-carbonsäure-äthylester	<b>10d</b> <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31	82°C	1635 1750 <sup>b</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (403.7)	Ber. 44.63 3.00 3.47 Gef. 44.70 2.92 3.22
4-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-carbonsäure-äthylester	<b>11d</b> <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37	89—90°C/0.2	1615 1745 <sup>a</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (403.7)	Ber. 44.63 3.00 3.47 Gef. 45.06 3.00 3.42

\*) IR-Spektren als Film<sup>a)</sup> bzw. in KBr<sup>b)</sup> aufgenommen.

*5-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazoline* **9**: 25 mmol **1** werden mit 2.7 g (25 mmol) Benzaldehyd in wasserfreiem Xylol 16 h auf 140°C (Bad) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wie üblich aufgearbeitet.

*5-Methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-carbonsäure-äthylester* **10** und *5-Methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-carbonsäure-äthylester* **11**: Äquimolare Mengen an **1** und Brenztraubensäure-äthylester werden in wasserfreiem Xylol 16 h auf 140°C (Bad) erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols und des Phosphorsäureesters wird das Isomerengemisch über eine Säule (Aluminiumoxid „neutral“) gereinigt, worauf nach einigen Wochen die Kristallisation beginnt. Die Kristalle werden vom noch vorhandenen Öl abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert (**10d**); das Öl wird unter vermindertem Druck fraktioniert (**11d**).

[219/73]