

Zum Mechanismus der „criss-cross“-Cycloaddition^{1,2)}

Klaus Burger*, Willy Thenn, Reinlinde Rauh und Helmut Schickaneder
sowie Alfred Gieren**

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

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz**

Eingegangen am 17. Oktober 1974

2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-io]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanide (3) sind die stabile 1:1-Zwischenstufe der „criss-cross“-Cycloaddition von terminalen Olefinen an Hexafluoracetonazin (1). Die Isolierung der 1:1-Addukte (3) macht die gemischte „criss-cross“-Cycloaddition möglich. Die Azomethinimin-Zwischenstufe erklärt auf einfache Weise die Reaktion von Olefinen des Typs $R^1CH=CHR^2$ mit 1 zu 3-Pyrazolinen (10).

On the Mechanism of the „Criss-Cross“ Cycloaddition^{1,2)}

2-[3,3-Bis(trifluoromethyl)-1-pyrazolin-1-io]-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanides (3) are the stable intermediates of the „criss-cross“ cycloaddition reaction of terminal olefins to hexafluoroacetone azine (1). The isolation of the 1:1 adducts makes the mixed „criss-cross“ cycloaddition reaction possible. The azomethine imine intermediate readily explains the reaction of olefins of the type $R^1CH=CHR^2$ with 1 to yield 3-pyrazolines (10).

Azine setzen sich mit einer Reihe von elektronenarmen Dipolarophilen zu 1:2-Cycloaddukten um. Diese Reaktion wurde besonders eingehend an Derivaten von aromatischen Aldehyden, speziell des Benzaldehyds, sowie des Cyclopentanons und Cyclohexanons untersucht³⁻⁷⁾. Der an die Positionen 1,3-2,4 des Heterodiens erfolgende Additionsprozess⁷⁾ wird als „criss-cross“-Cycloaddition bezeichnet³⁾. Der mechanistische Verlauf dieses Cycloadditionstyps, der bisher nur bei Azinen beobachtet werden konnte, ist nicht bewiesen.

¹⁾ Reaktionen mit Hexafluoraceton-azin, V. Mittel. – IV. Mittel.: K. Burger, W. Thenn, R. Rauh und H. Schickaneder, *Angew. Chem.* **86**, 484 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 477 (1974).

²⁾ K. Burger, vorgetragen beim 5. Europäischen Symposium für Fluorchemie, Aviemore/Schottland, September 1974.

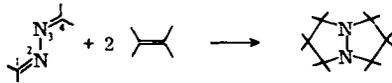
³⁾ J. R. Bailey und N. H. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.* **39**, 279 (1917); J. R. Bailey und A. T. McPherson, *ebenda* **39**, 1322 (1917).

⁴⁾ Th. Wagner-Jauregg, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **63**, 3219 (1930); M. Häring und Th. Wagner-Jauregg, *Helv. Chim. Acta* **40**, 852 (1957); Th. Wagner-Jauregg, L. Zirngibl, A. Demolis, H. Günther und S. W. Tam, *ebenda* **52**, 1672 (1969), und dort zitierte Lit.

⁵⁾ J. Van Alphen, *Réc. Trav. Chim. Pays-Bas* **61**, 892 (1942).

⁶⁾ D. B. Dutt und P. C. Guha, *J. Indian Chem. Soc.* **27**, 151 (1950).

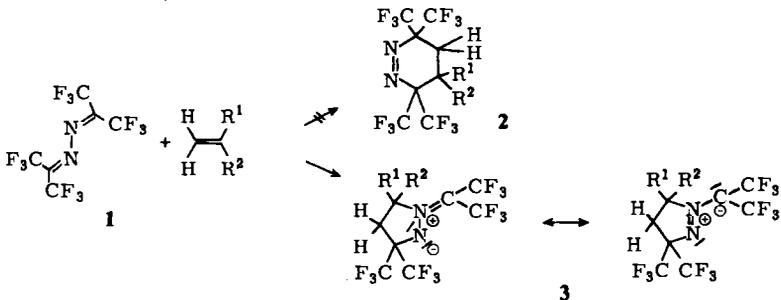
⁷⁾ V. Bruckner, I. Kandel und J. Kovacs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1**, 230 (1951) [*C. A.* **46**, 2521 und 8649 (1952)].



Die Struktur des 1:1-Adduktes

Das elektronenarme Hexafluoracetone-azin^{8,9)} reagiert mit terminalen elektronenreichen Doppelbindungssystemen unter „criss-cross“-Cycloaddition zu 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octanen¹⁰⁾. Einer kürzlich isolierten 1:1-Zwischenstufe dieser Reaktion wurde die Struktur eines Diels-Alder-Adduktes zugeschrieben¹¹⁾. Der Strukturvorschlag und die davon abgeleiteten mechanistischen Interpretationen¹⁰⁾ sind jedoch falsch.

Elektronenreiche Olefine des Typs $H_2C=CR^1R^2$ ($R^1, R^2 = \text{Alkyl bzw. Aryl}$) reagieren mit äquimolaren Mengen Hexafluoracetone-azin (1) bei mehrtägigem Schütteln bereits bei Raumtemperatur zu 1:1-Addukten 3. Die Abtrennung der, in einigen Fällen noch enthaltenen, 2:1-Addukte gelingt durch Sublimation oder Kristallisation.



Gegen den Strukturvorschlag 2¹¹⁾ für das 1:1-Addukt sprechen die ¹⁹F-NMR-Spektren (Tab. 1) – die jeweils drei Signale zeigen –, der massenspektrometrische Zerfall (Tab. 2) – eine N₂-Abspaltung ist nicht auffindbar –, die ¹³C-NMR-Spektren¹²⁾, die großen Dipolmomente von 5.04 D ± 0.1 (3a) und 5.13 D ± 0.1 (3e) und das im folgenden beschriebene chemische Verhalten¹³⁾.

Tab. 1. ¹⁹F-NMR-Spektren^{a)} der Verbindungen 3a – e

3	R ¹	R ²	chem. Verschiebung δ (ppm), ⁴ J _{FF} (Hz)			
a	Methyl	Methyl	-5.1	6F	-12.5 (q, 8.5) 3F	-26.0 (q, 8.5) 3F
b	Methyl	1-Methylvinyl	-4.9 (m)	6F	-11.5 (q, 8.5) 3F	-25.9 (q, 8.5) 3F
c	Methyl	Phenyl	-5.1	6F	-11.75 (q, 8.5) 3F	-25.9 (q, 8.5) 3F
d	Pentamethylen		-4.9	6F	-12.65 (q, 9.0) 3F	-28.6 (q, 9.0) 3F
e	Phenyl	Phenyl	-6.1	6F	-12.35 (q, 8.5) 3F	-26.5 (q, 8.5) 3F

^{a)} Aufgenommen mit dem Gerät Jeol C 60 HL, Lösungsmittel CDCl₃, Trifluoressigsäure als externer Standard.

⁸⁾ W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30**, 1398 (1965).

⁹⁾ K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, *Angew. Chem.* **85**, 541 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 502 (1973).

¹⁰⁾ T. P. Forshaw und A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2404.

¹¹⁾ S. E. Armstrong und A. E. Tipping, *J. Fluorine Chem.* **3**, 119 (1973).

¹²⁾ J. Firl und K. Burger, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹³⁾ K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, *Chem. Ber.* **108**, 1468 (1975), nachstehend.

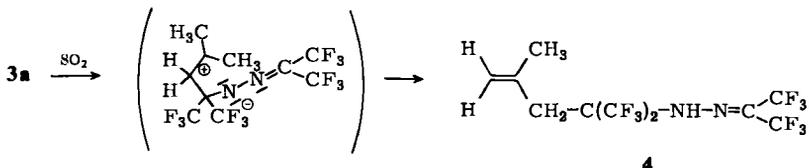
Tab. 2. Charakteristische Peaks (m/e) in den Massenspektren der Verbindungen 3
 (Elektronenenergie: 70 eV)

3	M^+	$[M-F]^+$	$[M-R^1R^2C=CH_2]^+$	$[M-CF_3]^+$	$[C_6F_{11}N_2]^+$	$[C_3F_9N_2]^+$
a	384	365	328	315	309	259
b	410	391	328	341	309	259
c	446	427	328	377	309	259
d	424	405	328	355	309	259
e	508	489	328/329	439	309	259

	3a	3b	3c	3d	3e
$M - C_3F_6N]^+$ oder $C_4H_2F_6]^+$	220	246	282	260	344
$R^1R^2C_4HF_3N^+$ oder $R^1R^2C_5H_3F_3^+$	150	176	212	190	274
$C_3F_5N^+$ oder $C_4H_2F_5^+$	145	145	145	145	145
$C_3F_5^+$	131	131	131	131	131
$C_2F_4^+$	100	100	100	100	100
CF_3CN^+	95	95	95	95	95
CF_3^+	69	69	69	69	69
$R^1R^2C=CH_2^+$	55/56	82	118	96	180

Alle spektroskopischen Daten und Reaktionen¹³⁾ der 1:1-Addukte stehen im Einklang mit einer Azomethinimin-Struktur¹⁴⁾. Die Verbindungen 3 sind demnach 2-[3,3-Bis-(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-io]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanide¹⁵⁾. Die Bestätigung der Konstitution gelang zweifelsfrei durch Röntgenstrukturanalyse¹⁶⁾. Damit wurde erstmals die von Huisgen¹⁷⁾ postulierte 1,3-dipolare Zwischenstufe der „criss-cross“-Cycloaddition isoliert und charakterisiert.

Die Röntgenstrukturanalyse von 3a zeigt für die C(5)–N(1)-Bindung einen Bindungsabstand von 1.560 Å¹⁶⁾. Diese Elongation ist durch den hohen Substitutionsgrad im Bereich dieser Bindung verursacht. Bei mehrwöchigem Stehenlassen von 3a in Schwefel-



¹⁴⁾ Stabile Azomethinimine siehe: R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* **1960**, (12) 1; R. Huisgen und A. Eckell, ebenda **1960**, (12) 5; H. Dorn und A. Otto, *Chem. Ber.* **101**, 3287 (1968), und dort zitierte Lit.

¹⁵⁾ K. Burger, W. Thenn und A. Gieren, *Angew. Chem.* **86**, 481 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 474 (1974).

¹⁶⁾ A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, *Angew. Chem.* **86**, 482 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 475 (1974).

¹⁷⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).

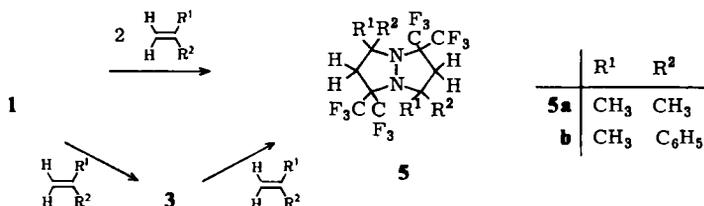
Wir danken Herrn Professor R. Huisgen für Anregungen und Kommentare.

dioxid bei 45 °C im Einschlußrohr erfolgt heterolytische Spaltung dieser Bindung. Eine nachfolgende prototrope Wanderung liefert das 8,8,8-Trifluor-2-methyl-4,4,7-tris(trifluormethyl)-5,6-diaza-1,6-octadien (4).

Im Falle großer Reste R¹ und R² im Olefin sinken die Ausbeuten an 3 erwartungsgemäß ab.

Die „criss-cross“-Cycloaddition

Die durch Umsetzung von Hexafluoraceton-azin (1) mit 2 mol Olefin erhaltenen „criss-cross“-Cycloaddukte (5) sind identisch mit den aus den 1,3-Dipolen (3) und 1 mol Olefin zugänglichen. Dies beweist, daß tatsächlich die 1,3-dipolare Zwischenstufe bei der Reaktion 1 → 5 durchlaufen wird. Die „criss-cross“-Cycloaddition ist somit formal die Summe zweier [3 + 2]-Cycloadditionsprozesse.

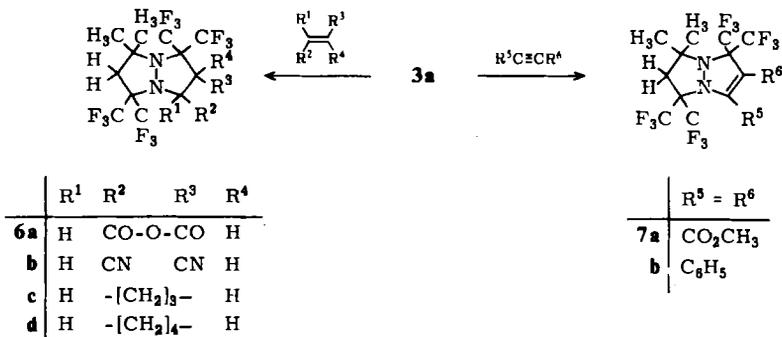


Für den zweiten Cycloadditionsschritt wurde im Falle der Reaktion von 3a bzw. 3c mit Isobuten bzw. α -Methylstyrol Regiospezifität gefunden (NMR-Genauigkeit). Die Orientierung des Isobutens bezüglich des Azomethinimins (3a) und des α -Methylstyrols bezüglich 3c ergibt sich u. a. aus der magnetischen Äquivalenz der geminalen Trifluormethylgruppen-Paare in den Positionen 2 und 6 der bicyclischen Ringsysteme 5a bzw. 5b. Das für 5a in den ¹⁹F-NMR-Spektren zu beobachtende Singulett für die vier im System vorhandenen Trifluormethylgruppen beweist ferner die schnelle Inversion an beiden Stickstoffatomen in bezug auf die NMR-Zeitskala. In 5b sind die geminalen Trifluormethylgruppen diastereotop, die ⁴J_{FF}-Kopplungskonstante beträgt 12,0 Hz.

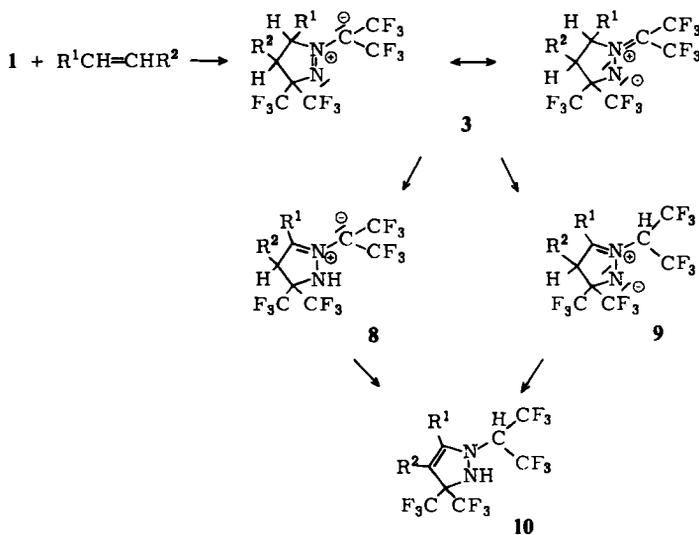
Die gemischte „criss-cross“-Cycloaddition

Die Isolierung der 2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanide (3) ermöglicht die gemischte „criss-cross“-Cycloaddition¹⁾: die Cycloaddition zweier verschieden substituierter Doppelbindungssysteme oder eines Doppel- und eines Dreifachbindungssystems an die Positionen 1,3-2,4 des Hexafluoraceton-azins. Dies ist ein neuer allgemeiner Zugang zu mehrfachsubstituierten bicyclischen Heterocyclen vom Typ der 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octane (6) und der 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]oct-2-ene (7) sowie deren Heteroanaloge^{1b)}. Im Verlaufe der Cycloaddition an das Azomethinimin (3) verschwindet die intensive IR-Absorption im Bereich von 1510 cm⁻¹, die für das Azomethiniminsystem charakteristisch ist. Die erste [3 + 2]-Cycloaddition eines Dipolarophils an ein Azomethinimin wurde bereits 1960 von Huisgen¹⁴⁾ beschrieben.

^{1b)} K. Burger, H. Schickaneder und W. Thenn, Publikation in Vorbereitung.



Eine Azomethinimin-Zwischenstufe erklärt auch zwanglos die Reaktion von **1** mit Cyclopenten oder Olefinen vom Typ $R^1CH=CHR^2$ (R^1 = Isopropyl, *tert*-Butyl; R^2 = H)¹¹⁾ zu 3-Pyrazolinen (**10**)¹⁵⁾. Eine Folge von De- und Reprotonierungen über Zwischenstufen wie **8** bzw. **9** scheint uns eine plausible mechanistische Interpretation.



10a: $R^1, R^2 = -[CH_2]_3-$

Den Herren Professoren Dr. G. Kresze und Dr. I. Ugi danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie Herrn A. Richter für die gewissenhafte Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord aufgenommen.

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-*io*]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**3a**): 2.80 g (50 mmol) Isobuten werden mit 16.40 g (50 mmol) Hexafluoracetone-azin (**1**) bei Raumtemp. 3 d im geschlossenen Rohr geschüttelt. Das angefallene kristalline Produkt wird aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert. Ausb. 16.40 g (85%) **3a** vom Schmp. 77–78°C.

IR (KBr): 1510 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.84$ s (breit, 6H), 2.51 ppm s (breit, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2$ (384.2) Ber. C 31.26 H 2.10 N 7.29 Gef. C 31.29 H 2.18 N 7.11

2-[5-Methyl-5-(1-methylvinyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-*io*]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**3b**): 2.46 g (30 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien werden mit 9.85 g (30 mmol) **1** 2 d bei 45°C gehalten. Das nach Kühlen auf –20°C anfallende kristalline Produkt wird aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert und anschließend sublimiert. Ausb. 9.75 g (79%) **3b** vom Schmp. 41°C.

IR (KBr): 1645, 1510 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.80$ s (breit, 3H), 1.88 s (3H), 2.54 s (2H), 4.92 s (1H), 5.00 ppm (breit, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_2$ (410.2) Ber. C 35.14 H 2.46 N 6.83 Gef. C 34.94 H 2.27 N 7.02

2-[5-Methyl-5-phenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-*io*]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**3c**): 2.95 g (25 mmol) 1-Methyl-1-phenyläthylen und 8.20 g (25 mmol) **1** geben nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. 7.60 g (68%) **3c** vom Schmp. 50–52°C (Sublimation und danach Umkristallisation aus Hexan).

IR (KBr): 1510 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.19$ s (3H), 2.73 s (2H), 7.12–7.55 ppm m (5H), ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 2.35$ s (3H), 2.85 d [$J = (-)15.0$ Hz, 1H], 3.19 d [$J = (-)15.0$ Hz, 1H], 7.25–7.58 ppm m (5H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_2$ (446.2) Ber. C 40.38 H 2.26 N 6.28 Gef. C 39.97 H 2.13 N 6.67

2-[5,5-Pentamethylen-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-*io*]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**3d**): 1.92 g (20 mmol) Methylencyclohexan und 6.56 g (20 mmol) **1** werden 2 d bei 60–70°C gehalten. Ausb. 5.90 g (69%) **3d** vom Schmp. 91–93°C (Hexan).

IR (KBr): 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.00$ –2.45 m (10H), 2.50 ppm s (2H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2$ (424.2) Ber. C 36.81 H 2.85 N 6.60 Gef. C 36.74 H 3.05 N 6.87

2-[5,5-Diphenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-*io*]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**3e**): 3.60 g (20 mmol) 1,1-Diphenyläthylen und 6.56 g (20 mmol) **1**, in 40 ml wasserfreiem Hexan, werden 15 d bei 30–35°C gehalten. Die nach dem Eindampfen anfallenden Kristalle werden aus wenig Hexan/Eisbad umkristallisiert. Ausb. 1.17 g (11%) **3e** vom Schmp. 98°C.

IR (KBr): 1520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.33$ s (breit, 2H), 7.40 ppm s (breit, 10H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2$ (508.3) Ber. C 47.26 H 2.38 N 5.51 Gef. C 47.25 H 2.22 N 6.20

8,8,8-Trifluor-2-methyl-4,4,7-tris(trifluormethyl)-5,6-diaza-1,6-octadien (**4**): 5.76 g (15 mmol) **3a** werden mit 20 ml Schwefeldioxid 6 Wochen im Einschlußrohr auf 45°C erhitzt. Die nach Abdstillieren des Schwefeldioxids zurückbleibende farblose Flüssigkeit wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 4.38 g (76%) **4** vom Sdp. 38°C/12 Torr.

IR (Film): 3370, 3330, 1622 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.82$ s (breit, 3H), 2.98 s (breit, 2H), 5.02 m (1H), 5.14 m (1H), 7.48 ppm (breit, austauschbar mit D_2O , 1H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5.6$ (6F), -11.3 (3F), -13.4 ppm (3F).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2$ (384.2) Ber. C 31.26 H 2.10 N 7.29 Gef. C 31.60 H 2.12 N 7.86

2,2,6,6-Tetramethyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octan (**5a**): 2.80 g (50 mmol) Isobuten werden mit 8.20 g (25 mmol) **1** im Einschlußrohr 12 h auf 90–100°C erhitzt. Das farblose kristalline Produkt wird durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid „neutral“/Tetrachlorkohlenstoff) und anschließende Sublimation gereinigt. Ausb. 10.0 g (91%) **5a** vom Schmp. 98°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 s (breit, 12 H), 2.64 ppm s (breit, 4 H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –10.4 ppm.

C₁₄H₁₆F₁₂N₂ (440.3) Ber. C 38.19 H 3.66 N 6.36 Gef. C 38.35 H 3.52 N 6.42

Die Umsetzung von **3a** mit äquimolaren Mengen Isobuten führt unter gleichen Bedingungen ebenfalls zu **5a** in 93% Ausb.

2,6-Dimethyl-2,6-diphenyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octan(**5b**): 2.36 g (20 mmol) 1-Methyl-1-phenyläthylen werden mit 3.28 g (10 mmol) **1** 20 h auf 90–100°C erhitzt. Ausb. 4.40 g (78%) **5b** vom Schmp. 175–177°C (Chloroform).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.97–2.19 m (6H), 2.83 d [J = (–)15.2 Hz, 2H], 3.33 d [J = (–)15.2 Hz, 2H], 7.25–7.53 m (6H), 7.60–7.85 ppm m (4H). – ¹⁹F-NMR (Essigester): δ = –8.9 q (⁴J_{FF} = 12.0 Hz, 6F), –13.15 ppm m (⁴J_{FF} = 12.0 Hz, J_{HF} = 2.5 Hz, 6F).

C₂₄H₂₀F₁₂N₂ (564.4) Ber. C 51.08 H 3.57 N 4.96 Gef. C 50.86 H 3.58 N 4.90

Die Umsetzung von **3c** mit äquimolaren Mengen 1-Methyl-1-phenyläthylen führt unter gleichen Bedingungen ebenfalls zu **5b** in 78% Ausb.

6,6-Dimethyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octan-2,3-dicarbonensäureanhydrid (**6a**): 5.76 g (15 mmol) **3a** werden mit 1.47 g (15 mmol) Maleinsäureanhydrid in 40 ml wasserfreiem Benzol 2–3 d unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels anfallende kristalline Produkt wird aus wenig Benzol umkristallisiert. Ausb. 7.00 g (97%) **6a** vom Schmp. 122–123°C.

IR (KBr): 1895, 1800 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33–1.60 m (6H), 2.54 s (2H), 4.40 d (J = 10.5 Hz, breit, 1H), 4.81 ppm d (J = 10.5 Hz, 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –5.9 q (⁴J_{FF} = 9.5 Hz, 3F), –9.8 q (⁴J_{FF} = 11.0 Hz, 3F), –11.0 q (⁴J_{FF} = 9.5 Hz, 3F), –15.5 ppm q (⁴J_{FF} = 11.0 Hz, 3F).

C₁₄H₁₀F₁₂N₂O₃ (482.2) Ber. C 34.87 H 2.09 N 5.81 Gef. C 35.02 H 2.04 N 5.73

2,3-Dicyan-6,6-dimethyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octan (**6b**): 5.76 g (15 mmol) **3a** werden mit 1.17 g (15 mmol) Fumarsäuredinitril in 50 ml wasserfreiem Benzol 3 d unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Einengen erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Chloroform) gereinigt, sublimiert und anschließend aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert. Ausb. 6.25 g (90%) **6b** vom Schmp. 120–128°C.

IR (KBr): keine C≡N-Absorption. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35–1.60 m (6H), 2.61 s (2H), 4.11 d (J = 10.5 Hz, 1H), 4.38 ppm d (J = 10.5 Hz, 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –7.9 q (⁴J_{FF} = 10.0 Hz, 3F), –9.1 q (⁴J_{FF} = 11.0 Hz, 3F), –10.5 q (⁴J_{FF} = 10.0 Hz, 3F), –13.2 ppm q (⁴J_{FF} = 11.0 Hz, 3F).

C₁₄H₁₀F₁₂N₄ (462.2) Ber. C 36.38 H 2.18 N 12.12 Gef. C 36.32 H 2.20 N 11.95

9,9-Dimethyl-7,7,11,11-tetrakis(trifluormethyl)-1,8-diazatricyclo[6.3.0.0^{3,6}]undecan (**6c**): 5.76 g (15 mmol) **3a** werden mit 1.02 g (15 mmol) Cyclopenten 3 d im geschlossenen Rohr auf 110°C erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid/Chloroform) gereinigt und i. Vak. fraktioniert, Sdp. 50–52°C/0.05 Torr. Ausb. 5.25 g (77%) **6c** vom Schmp. 38–40°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27–1.57 m (6H), 1.61–2.17 m (6H), 2.39 d [J = (–) 14.0 Hz, 1H], 2.59 d [J = (–) 14.0 Hz, 1H], 2.95–3.45 m (1H), 3.55–4.05 ppm m (1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃):

$\delta = -6.1$ q ($^4J_{FF} = 12.8$ Hz, 3F), -7.4 q ($^4J_{FF} = 9.0$ Hz, 3F), -11.4 q ($^4J_{FF} = 9.0$ Hz, 3F), -20.9 ppm q ($^4J_{FF} = 12.8$ Hz, 3F).

$C_{15}H_{16}F_{12}N_2$ (452.3) Ber. C 39.83 H 3.57 N 6.19 Gef. C 39.69 H 3.51 N 6.48

10,10-Dimethyl-8,8,12,12-tetrakis(trifluormethyl)-1,9-diazatricyclo[7.3.0.0^{2,7}]dodecan(6d): 5.76 g (15 mmol) **3a** werden mit 1.23 g (15 mmol) Cyclohexen **3d** im geschlossenen Rohr auf 110°C erhitzt. Ausb. 4.40 g (63%) **6d** vom Sdp. 81–83°C/0.2 Torr, Schmp. 39–40°C.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.20$ – 2.15 m (14H), 2.25 – 3.05 m (3H), 3.43 – 3.85 ppm m (1H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -5.7$ q ($^4J_{FF} = 11.8$ Hz, 3F), -7.7 q ($^4J_{FF} = 10.5$ Hz, 3F), -10.9 q ($^4J_{FF} = 10.5$ Hz, 3F), -18.4 ppm q ($^4J_{FF} = 11.8$ Hz, 3F).

$C_{16}H_{18}F_{12}N_2$ (466.3) Ber. C 41.21 H 3.89 N 6.01 Gef. C 41.15 H 3.93 N 5.99

6,6-Dimethyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]oct-2-en-2,3-dicarbonensäuredimethylester (**7a**): 3.84 g (10 mmol) **3a** und 1.42 g (10 mmol) Acetylcyclohexan-1,2-dimethylester werden in 40 ml wasserfreiem Benzol 24 h unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Einengen anfallende Rohsubstanz wird durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid/Chloroform) gereinigt und aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 4.72 g (90%) **7a** vom Schmp. 77°C.

IR (KBr): 1760, 1725, 1585 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.48$ s (breit, 6H), 2.67 s (breit, 2H), 3.69 s (3H), 3.85 ppm s (3H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -7.8$ (6F), -10.2 ppm (6F).

$C_{16}H_{14}F_{12}N_2O_4$ (526.3) Ber. C 36.52 H 2.68 N 5.32 Gef. C 36.88 H 2.76 N 5.40

6,6-Dimethyl-2,3-diphenyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]oct-2-en (**7b**): 5.76 g (15 mmol) **3a** und 2.67 g (15 mmol) Tolan werden 4 d im geschlossenen Rohr auf 130°C erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Hexan) vorgereinigt und anschließend i. Vak. fraktioniert sublimiert. Ausb. 1.18 g (14%) **7b** vom Schmp. 120°C (Hexan).

IR (KBr): 1640 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.54$ s (breit, 6H), 2.64 s (breit, 2H), 7.00 bis 7.22 ppm m (10H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -10.0$ (6F), -11.8 ppm (6F).

$C_{24}H_{18}F_{12}N_2$ (562.4) Ber. C 51.26 H 3.23 N 4.98 Gef. C 51.14 H 3.07 N 5.04

2-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]-4,4-bis(trifluormethyl)-2,3-diazabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (**10a**): 1.70 g (25 mmol) Cyclopenten werden mit 8.20 g (25 mmol) **1** 14 d bei Raumtemp. im Einschlußrohr geschüttelt. Ausb. 5.05 g (51%) **10a** vom Sdp. 73°C/12 Torr.

IR (Film): 3355, 1705 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.30$ – 2.85 m (6H), 4.02 h ($J = 7.0$ Hz, 1H), 5.60 ppm (breit, austauschbar mit D_2O , 1H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -3.7$ s (6F), -10.1 ppm d ($^3J_{HF} = 7.0$ Hz, 6F).

$C_{11}H_8F_{12}N_2$ (396.2) Ber. C 33.35 H 2.04 N 7.07 Gef. C 33.24 H 2.05 N 7.33

[429/74]