

Reaktionen von Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid, III<sup>1, 2)</sup>

## 4<sup>1</sup>-Substituierte 2-Trifluormethyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluor-acetoxypropyliden)-2-oxazolin-5-one

Volkhard Austel und Wolfgang Steglich\*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 8. Januar 1975

---

Enol-trifluoroacetate vom Typ **1** (**6**) lagern sich beim Erhitzen in Acetonitril in die Titelverbindungen **2a** (**8**) um. Stereochemie und Mechanismus der Reaktion werden diskutiert. Die Addition von Methanol an 4-Alkylidene-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-one in Trifluoressigsäure liefert 2-Methoxy-3-oxazolin-5-one.

### Reactions of Amino Acids with Trifluoroacetic Anhydride, III<sup>1, 2)</sup>

#### 4<sup>1</sup>-Substituted 2-Trifluoromethyl-4-(3,3,3-trifluoro-2-trifluoroacetoxypropylidene)-2-oxazolin-5-ones

Enol trifluoroacetates of type **1** (**6**) are rearranged into the title compounds **2a** (**8**) by heating in acetonitrile. Stereochemistry and mechanism of the reaction are discussed. Addition of methanol to 4-alkylidene-2-trifluoromethyl-2-oxazolin-5-ones in trifluoroacetic acid yields 2-methoxy-3-oxazolin-5-ones.

---

Die Reaktion von  $\alpha$ -Aminosäuren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid liefert eine Vielzahl von Acylierungsprodukten, die sich von der Enaminform des intermediär gebildeten 2-Trifluormethyl-3-oxazolin-5-ons ableiten<sup>1, 3, 4)</sup>. Wir berichten nun über einen weiteren derartigen Verbindungstyp, die 2-Trifluormethyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluoroacetoxypropyliden)-2-oxazolin-5-one.

Erhitzt man  $\alpha$ -Aminobuttersäure mit fünf Moläquivalenten Trifluoressigsäureanhydrid in einer Bombe 300 h auf 90 °C, so zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohgemisches neben den Signalen des Enol-trifluoroacetats **1**<sup>3)</sup> zwei F<sub>3</sub>C-CH-Quartetts bei  $\delta = 6.93$  und 7.35 (in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), die auf Grund ihrer großen Kopplungskonstante  $J = 6.3$  Hz keinem der bisher bekannten Acylierungsprodukte zugeordnet werden können. Ähnliche Signale sind auch bei den entsprechenden Umsetzungen des Norvalins und Phenylalanins zu beobachten.

Die Natur dieser Verbindungen wurde klar, nachdem wir gefunden hatten, daß sich das Enol-trifluoroacetat **1**<sup>3)</sup> bei kurzem Kochen in Acetonitril mit über 95% Stereoselektiv-

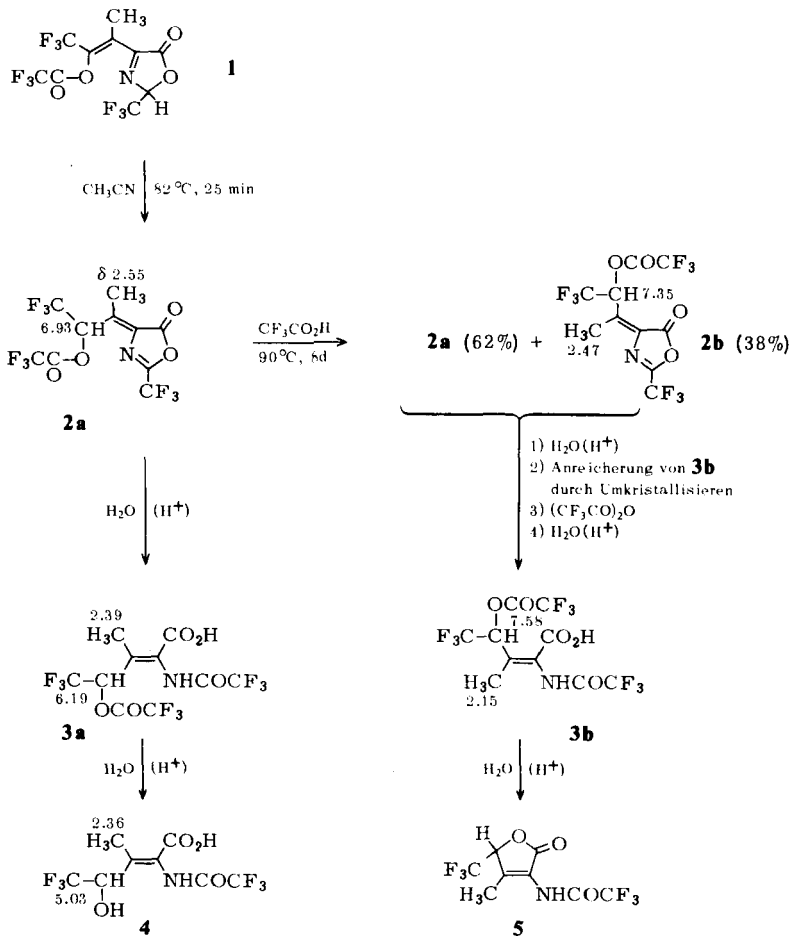
<sup>1)</sup> II. Mitteil.: W. Steglich, V. Austel und H. Tanner, Chem. Ber. 101, 916 (1968).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation V. Austel, Techn. Hochschule München 1967.

<sup>3)</sup> W. Steglich und V. Austel, Chem. Ber. 100, 547 (1967).

<sup>4)</sup> W. Steglich und V. Austel, Vortragsreferat: Angew. Chem. 79, 155 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 184 (1967).

tät in (Z)-4-(1-Methyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoroxypropylen)-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-on (**2a**) umlagert. Nach Lage und Aufspaltung des Methinsignals ( $\delta = 6.93$ ,  $J = 6.3$  Hz; in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ist es mit einem der beiden Produkte im Rohspektrum identisch. Erhitzt man **2a** in Trifluoressigsäure, so setzt es sich allmählich mit 38% der (*E*)-Verbindung **2b** ins Gleichgewicht, die an ihrem Methinquartett bei  $\delta = 7.35$  zu erkennen ist.

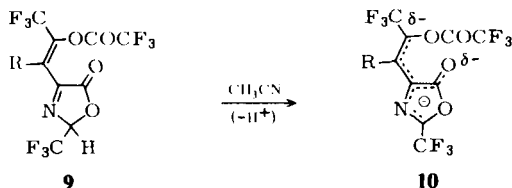
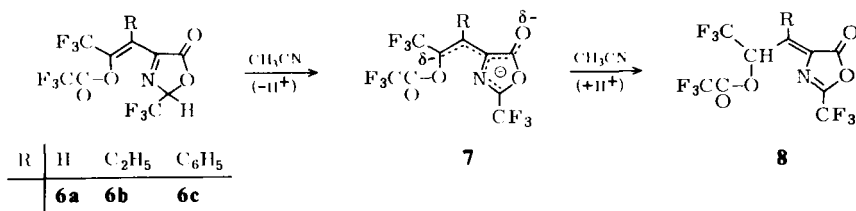


Die Konfiguration von **2a** und **2b** wird durch Hydrolyseversuche bewiesen. **2a** ergibt in Trifluoressigsäure bei Zusatz der berechneten Menge Wasser zunächst die (*Z*)-Trifluoroacetoxyssäure **3a**, die zur Hydroxysäure **4** weiter verseift werden kann. Um die (*E*)-Trifluoroacetoxyssäure **3b** zu gewinnen, machten wir uns den Befund zunutze, daß das (*Z*)-Oxazolone **2a** langsamer hydrolysiert wird als die (*E*)-Verbindung **2b**. Durch kurzzeitige Hydrolyse des Gleichgewichtsgemisches **2a/2b** entstehen die Stereoisomeren **3a/3b** im Verhältnis 1:2, wobei sich **3b** durch anschließende fraktionierende Kristallisation bis auf 85% anreichern läßt. Cyclisiert man diese Fraktion mit Trifluoressigsäureanhydrid und hydrolysiert erneut, so ist nach dem Umkristallisieren die reine (*E*)-Säure **3b** zugäng-

lich. Sie geht bei der Hydrolyse in das bekannte Furanon **5**<sup>1)</sup> über, womit die Stereochemie aller genannten Verbindungen bewiesen ist. Recyclisierung von **3b** mit Trifluoressigsäureanhydrid liefert das (*E*)-Oxazolinon **2b**.

Eine sichere Konfigurationszuordnung der 4-Alkylidenoxazolinone aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten ist nur dann möglich, wenn man die Spektren der Ringöffnungsprodukte mit berücksichtigt. Es steht derjenige 4<sup>1</sup>-Substituent *trans* zur Lactoncarbonylgruppe, dessen Protonen bei der Ringöffnung die größte diamagnetische Verschiebung erleiden (**2a** → **3a**:  $\Delta\delta_{\text{CH}}$  0.74,  $\Delta\delta_{\text{CH}_3}$  0.16; **2b** → **3b**:  $\Delta\delta_{\text{CH}}$  -0.23,  $\Delta\delta_{\text{CH}_3}$  0.32). Dies ist verständlich, da bei den Oxazolinonen Protonen der 4<sup>1</sup>-Substituenten in jedem Fall von der C=O- oder C=N-Doppelbindung entschirmt werden, während in den Säuren dieser Effekt für den zur Carboxylgruppe *trans*-ständigen Substituenten aufgehoben ist<sup>5)</sup>.

Eine Verschiebung der Doppelbindungen beim Erhitzen in Acetonitril tritt auch bei den Enol-trifluoracetaten **6**<sup>3)</sup> ein. Im Falle von **6a** und **6b** wurde die Bildung der (*Z*)-Oxazolinone **8** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, beim Phenyl-Derivat **6c** das Oxazolinon **8c** in reiner Form isoliert.



Die Umlagerung **6** → **8** dürfte über das resonanzstabilisierte Anion **7** verlaufen, wobei Acetonitril als Base wirkt. Für diese Annahme spricht, daß die Umlagerung bereits bei Raumtemperatur rasch abläuft, wenn man dem Acetonitril als starke Base Chloridionen zusetzt<sup>6)</sup>. Hingegen bleibt **1** beim Erhitzen in Nitromethan unverändert, einem Medium, das Acetonitril in seiner Polarität vergleichbar, aber schwächer basisch ist.

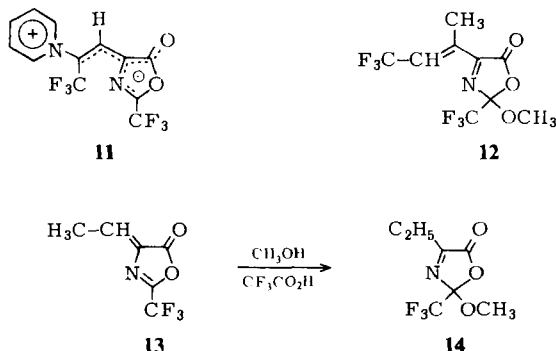
Die hohe Stereoselektivität der Reaktion wird verständlich, wenn man bedenkt, daß das zur (*E*)-Form führende Anion **10** die negativen Partialladungen am Lacton-Sauerstoff und  $\beta$ -Kohlenstoff der Seitenkette räumlich eng benachbart enthält, so daß gegenüber **7** eine Destabilisierung zu erwarten ist. Außerdem ist die zur Bildung von **10** erforderliche Konformation **9** des Enol-trifluoroacetates infolge sterischer Wechselwirkung von Lacton-Carbonylgruppe und Trifluoroacetoxy-Rest energiereicher als **6**. Das thermodynamische Gleichgewicht der stereoisomeren Oxazolinone kann sich erst unter sauren Bedingungen

<sup>5)</sup> Vgl. E. Galantay, A. Szabo und J. Fried, J. Org. Chem. **28**, 98 (1963).

<sup>6)</sup> G. Coppens, D. N. Kevill und N. H. Cromwell, J. Org. Chem. **27**, 3299 (1962).

einstellen, wobei das nach Protonierung der Lacton-Carbonylgruppe entstehende Carbeniumion die entscheidende Zwischenstufe sein dürfte.

Beim Versuch, die Umlagerung von **6a** in Pyridin durchzuführen, beobachteten wir eine interessante Ausweichreaktion. Das Nucleophil addiert sich dabei an die exocyclische Doppelbindung, worauf sich der entstehende Dipol unter Abspaltung von Trifluoressigsäure zum orangefarbenen Pyridinium-Ylid **11** stabilisiert.



Die säurekatalysierte Hydrolyse der Oxazolinone **2** und **8** zu Carbonsäuren vom Typ **3** verläuft unter Addition von Wasser an die C=N-Doppelbindung<sup>7)</sup>. Wie wir fanden, kann man bei Verwendung von Methanol Addukte an C-2 fassen, die noch den intakten Oxazolinon-Ring enthalten. Im Falle von **2a** schließt sich der säurekatalysierten Methanol-Anlagerung eine Abspaltung von Trifluoressigsäure aus der Seitenkette an, wobei das 3-Oxazolinon **12** resultiert. Es entsteht nur ein Stereoisomeres, interessanterweise dasselbe wie aus **2b**. Über seine Konfiguration kann keine sichere Aussage gemacht werden. Versuche, **12** zu einem Derivat des 5,5,5-Trifluorisoleucins zu hydrieren, hatten bisher keinen Erfolg.

Setzt man das durch Erhitzen von Threonin mit Trifluoressigsäureanhydrid leicht zugängliche **2**: 1-Gemisch der (*Z*)/(*E*)-4-Äthyliden-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-one **13**<sup>8)</sup> mit Methanol in Trifluoressigsäure um, so bildet sich unter formaler 1,4-Addition des Nucleophils das 3-Oxazolinon **14**.

## Experimenteller Teil

UV-Spektren: Beckman DK 2. IR-Spektren Perkin-Elmer, Modell 21. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Varian A-60, Standard Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm). Die relativen Intensitäten sind in eckigen Klammern beigefügt. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

(*Z*)-4-(1-Methyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoroacetoxypropyliden)-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-on (**2a**): 6.1 g 4-(1-Methyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoroacetoxy-1-propenyl)-2-trifluormethyl-3-oxazolin-5-on(**1**)<sup>3)</sup> wurden in 10 ml trockenem Acetonitril 25 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde i. Vak. am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Ausb. 5.1 g (84%) farbloses Öl, Sdp. 80–82°C/11 Torr.

<sup>7)</sup> W. Steglich, V. Austel und A. Prox, *Angew. Chem.* **80**, 701 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 726 (1968).

<sup>8)</sup> D. Mayer, Dissertation, Techn. Hochschule München 1965.

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  266.5 ( $\epsilon$  12000), 261.5 nm (Schulter, 11 500). – IR (CCl<sub>4</sub>): 1818 (st), 1802 (sst), 1681 cm<sup>-1</sup> (m). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  2.42 ppm (s) [3]; 6.71 (q,  $J$  = 6.3 Hz) [1].

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>F<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (373.2) Ber. C 32.19 H 1.08 N 3.76 Gef. C 31.86 H 1.07 N 3.67

*Gleichgewichtsgemisch der (Z)/(E)-Isomeren 2a und 2b*: 3.5 g **2a** wurden in 10 ml Trifluoressigsäure und 0.5 ml Trifluoressigsäureanhydrid in einer Bombe 8 d auf 90°C erhitzt. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lagen 62% **2a** und 38% **2b** vor.

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H): **2a**:  $\delta$  2.55 ppm (s) [3]; 6.93 (q,  $J$  = 6.3 Hz) [1]; **2b**: 2.47 (s) [3]; 7.35 (q,  $J$  = 6.3 Hz) [1].

*(Z)-3-Methyl-5,5,5-trifluor-2-trifluoracetamido-4-trifluoracetoxy-2-pentensäure (3a)*: 1.0 g **2a** wurde in 2.5 ml Trifluoressigsäure mit 0.09 ml Wasser versetzt. Nach 10 min bei 20°C engte man am Rotationsverdampfer ein, dampfte zweimal mit Toluol nach und kristallisierte den Rückstand aus Essigester/Toluol. Ausb. 0.52 g (50%), Nadeln vom Schmp. 129–131°C (nach Sintern ab 122°C).

IR (KBr): 3333 (m), 3200–2250 (st), 1815 (st), 1754 (st), 1715 (st), 1698 (st), 1520 cm<sup>-1</sup> (m). – NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta$  2.39 ppm (s) [3]; 6.19 (q,  $J$  = 6.1 Hz) [1]; 8.66 (s, breit) [1].

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>F<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (391.2) Ber. C 30.70 H 1.55 N 3.58 Gef. C 30.80 H 1.67 N 3.52

*(Z)-4-Hydroxy-3-methyl-5,5,5-trifluor-2-trifluoracetamido-2-pentensäure (4)*: 0.40 g **3a** wurden in 1 ml Aceton mit 1 ml Wasser versetzt. Nach 1 min wurde mit Wasser verdünnt und mit Essigester extrahiert. Der nach Einengen des Essigesters verbleibende ölige Rückstand kristallisierte nach Zugabe von Toluol. Aus Essigester/Toluol 0.19 g (63%), Schmp. 115–118°C (Zers.).

IR (KBr): 3448 (st), 3300 (st), 3130–2380 (st), 1706 (sst), 1577 cm<sup>-1</sup> (s). – NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta$  2.36 ppm (s) [3]; 5.03 (q,  $J$  = 6.5 Hz) [1]; 9.06 (s, breit) [1].

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub> (295.2) Ber. C 32.55 H 2.39 N 4.75 Gef. C 32.71 H 2.46 N 4.72

*(E)-3-Methyl-5,5,5-trifluor-2-trifluoracetamido-4-trifluoracetoxy-2-pentensäure (3b)*: 5.65 g **2a** wurden durch 3 d Erhitzen mit 10 ml Trifluoressigsäure und 1 ml Trifluoressigsäureanhydrid in das Gleichgewichtsgemisch **2a/2b** verwandelt (s.o.). Man dampfte etwas ein, versetzte mit 0.15 ml Wasser und ließ 8 min stehen<sup>9)</sup>. Nach Entfernen der Trifluoressigsäure i. Vak. wurde dreimal mit Toluol nachgedampft und der Rückstand fraktionierend aus Toluol kristallisiert. Fraktion I (1.7 g; **3a/3b** = 1:2) und II (0.15 g; **3a/3b** = 1:3) wurden vereint und aus Essigester/Toluol rekristallisiert. Nach Abtrennen von 0.45 g einer ersten Fraktion kristallisierten 0.70 g eines 1:7-Gemisches von **3a/3b**. Es wurde mit 2 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wobei es nach 3 min vollständig in Lösung ging. Man ließ noch 10 min stehen, dampfte i. Vak. ein und versetzte den Rückstand mit 2 ml Trifluoressigsäure und 0.05 ml Wasser. Nach 3 min wurde im Rotationsverdampfer eingengt, zweimal mit Toluol nachgedampft und aus Essigester/Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.32 g, Schmp. 118–120°C.

IR (KBr): 3236 (m), 3100–2300 (st), 1799 (sst), 1739 (Schulter, st), 1712 (sst), 1650 (m), 1546 cm<sup>-1</sup> (m). – NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta$  2.15 ppm (s) [3]; 7.58 (q,  $J$  = 6.1 Hz) [1]; 8.81 (s, breit) [1].

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>F<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (391.2) Ber. C 30.70 H 1.55 N 3.58 Gef. C 30.67 H 1.64 N 3.26

*4-Methyl-3-trifluoracetamido-5-trifluormethyl-2,5-dihydrofuran-2-on (5)*: 0.12 g **3b** wurden in 0.5 ml Trifluoressigsäure mit 1.5 ml Wasser versetzt. Nach 3 min engte man im Rotationsverdampfer ein und dampfte zweimal mit Toluol nach. Öl, das nach IR, <sup>1</sup>H-NMR und der typischen Farb-reaktion mit verdünnter Natronlauge mit **5**<sup>1)</sup> identisch war.

<sup>9)</sup> Versetzt man das aus 3.5 g **2a** erhaltene Gleichgewichtsgemisch (s.o.) mit 0.13 ml Wasser, so sind nach dem NMR-Spektrum nach 5 min 65% **2b** und 5% **2a** hydrolysiert, nach 9 min 75 bzw. 14% und nach 11 min 85 bzw. 17% (bei 20°C).

(*E*)-4-(1-Methyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxypropyliden)-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-on (**2b**): 0.12 g **3b** wurden mit 1 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Man engte nach 15 min im Rotationsverdampfer ein, dampfte mit  $\text{CCl}_4$  nach und wiederholte die Prozedur.

NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\delta$  2.45 ppm (s) [3]; 7.32 (q,  $J = 6.3$  Hz) [1].

(*Z*)-2-Trifluormethyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxypropyliden)-2-oxazolin-5-on (**8a**): 1 g 2-Trifluormethyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxy-1-propenyl)-3-oxazolin-5-on (**6a**)<sup>3)</sup> wurden in 2 ml trockenem Acetonitril 4 h unter Rückfluß erhitzt.

NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  6.47 ppm (dq,  $J_{\text{H,F}} = 6.0$ ,  $J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz) [1]; 6.81 (d,  $J = 7.4$  Hz) [1]; neben Signalen einer unbekanntenen Verbindung.

(*Z*)-4-(1-Äthyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxypropyliden)-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-on (**8b**): 4 g 2-Trifluormethyl-4-n-propyl-3-oxazolin-5-on<sup>10)</sup> wurden mit 20 ml Trifluoressigsäureanhydrid 120 h in einer Bombe auf 90°C erhitzt. Nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile i. Vak. kochte man den Rückstand 30 min in 20 ml Acetonitril, ließ noch 30 min stehen, dampfte i. Vak. ein und fraktionierte im Wasserstrahlvak. Bei 85–88°C/12 Torr ging ein farbloses Öl über, das nach NMR zu 75% aus **8b** bestand.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  1.23 ppm (t,  $J = 7.5$  Hz) [3]; 2.90 (q,  $J = 7.5$  Hz) [2]; 6.83 (q,  $J = 6.3$  Hz) [1].

(*Z*)-4-(1-Phenyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxypropyliden)-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-on (**8c**): 1.30 g 4-(1-Phenyl-3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxy-1-propenyl)-2-trifluormethyl-3-oxazolin-5-on (**6c**)<sup>3)</sup> wurden in 2 ml Acetonitril 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung 0.63 g (49%) gelbliches Öl vom Sdp. 74°C/0.2 Torr.

UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  330.5 ( $\epsilon$  5000), 270 (Schulter, 7000), 262 nm (7500). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1832 (m), 1799 (st), 1667  $\text{cm}^{-1}$  (w). – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  6.80 ppm (q,  $J = 6.4$  Hz) [1]; 7.10–7.41 (m) [5].

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{F}_9\text{NO}_4$  (435.2) Ber. C 41.39 H 1.39 N 3.22 Gef. C 41.07 H 1.48 N 3.77

#### Umlagerung von **1** unter verschiedenen Bedingungen

a) In Acetonitril: 373 mg reines **1** wurden in 1 ml zweimal über  $\text{P}_2\text{O}_5$  gekochtem und destilliertem Acetonitril gelöst und in einen Thermostaten von 60°C gebracht. Die Umlagerung wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Es waren umgelagert: nach 10 min 50%, nach 30 min 80% und nach 40 min 85%.

b) In Acetonitril/Tetramethylammoniumchlorid: Zu 0.5 ml einer Lösung von 15 mg trockenem Tetramethylammoniumchlorid in 15 ml Acetonitril wurden 187 mg **1** gegeben. Auch bei sofortiger Aufnahme des NMR-Spektrums waren nur noch die Signale von **2a** zu sehen.

c) In Nitromethan: 373 mg **1** wurden in 1 ml gereinigtem<sup>11)</sup> Nitromethan gelöst. Nach 70 min bei 60°C war das NMR-Spektrum noch unverändert.

4-(2-Pyridinio-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-olat (**11**): 0.50 g 2-Trifluormethyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluoracetoxy-1-propenyl)-3-oxazolin-5-on (**6a**)<sup>3)</sup> wurden in 1 ml Methylenchlorid mit einer Mischung von 0.3 ml Pyridin, 0.3 ml Trifluoressigsäureanhydrid und 1 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt. Die Lösung färbte sich tiefrot und nach kurzer Zeit fielen orangefarbene Kristalle aus. Ausb. 0.12 g (34%), zersetzt sich langsam ab 180°C nach Braunfärbung ab 160°C.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  420 ( $\epsilon$  1300), 377 (Schulter, 1200), 320 (30000), 261.5 nm (17000). – IR (KBr): 1715 (st), 1637 (st), 1595  $\text{cm}^{-1}$  (m). – NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\delta$  7.23 ppm (s) [1]; 7.95 bis 8.18 (m) [2]; 8.49–8.77 (m) [3].

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (324.2) Ber. C 44.45 H 1.86 N 8.64 Gef. C 44.38 H 2.01 N 8.60

<sup>10)</sup> H. Tanner, Dissertation, Techn. Hochschule München 1963.

<sup>11)</sup> G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood und B. A. Hardie, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1039 (1964).

(*E*)- oder (*Z*)-2-Methoxy-4-(1-methyl-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2-trifluormethyl-3-oxazolin-5-on (**12**): Zu 4.3 g **2a** in 6 ml Trifluoressigsäure wurden unter Rühren und Eiskühlung 0.8 ml Methanol getropft. Man rührte noch 20 min, zog die Trifluoressigsäure i. Vak. ab, löste den Rückstand in 15 ml Äther und ließ einige Zeit über  $K_2CO_3$  stehen. Nach Destillation i. Vak. 2.2 g (66%), Sdp. 85°C/20 Torr. Bei der entsprechenden Umsetzung des Gleichgewichtsgemisches **2a/2b** wurde dasselbe Stereoisomere erhalten (nach GC und NMR einheitlich).

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  260 (Schulter,  $\epsilon$  3800), 254 (Schulter, 6000), 248 (6400), 243 (6700), 240.5 nm (Schulter, 6600). — IR ( $CCl_4$ ): 1799 (sst), 1605  $cm^{-1}$  (w). — NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  2.37 ppm (dq,  $J_{H,F} = 2.2$ ,  $J_{H,H} = 1.4$  Hz) [3]; 3.37 (s) [3]; 7.57 (qq,  $J_{H,F} = 8.2$ ,  $J_{H,H} = 1.4$  Hz) [1].

$C_9H_7F_6NO_3$  (291.2) Ber. C 37.11 H 2.42 N 4.81 Gef. C 36.75 H 2.38 N 4.76

#### 4-Äthyl-2-methoxy-2-trifluormethyl-3-oxazolin-5-on (**14**)

a) 2.2 g Threonin wurden mit 13 ml Trifluoressigsäureanhydrid in einer Bombe 1 h auf 90°C erhitzt. Man destillierte die leichtflüchtigen Bestandteile bei Normaldruck ab, dann im Wasserstrahlvak. das 4-Äthyliden-2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-on (**13**). Es enthielt noch etwas Trifluoressigsäure und bestand aus einem 2:1-Gemisch der (*Z*)/(*E*)-Isomeren.

NMR ( $CF_3CO_2H$ ): (*Z*)-**13**:  $\delta$  2.38 ppm (d,  $J = 7.5$  Hz) [3]; 7.39 (q,  $J = 7.5$  Hz) [1]. (*E*)-**13**:  $\delta$  2.50 ppm (d,  $J = 7.5$  Hz) [3]; 7.65 (q,  $J = 7.5$  Hz) [1].

b) Zur Lösung des unter a) erhaltenen Gemisches in 10 ml Trifluoressigsäure wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 5 min 0.8 ml Methanol getropft. Fraktionierte Destillation lieferte 1.4 g farbloses Öl, Sdp. 75–77°C/17 Torr, aus dem nach einiger Zeit etwas 2-Trifluoracetamidocrotonsäure kristallisierte. Sie wurde nach Zusatz von etwas Petroläther abfiltriert und das Filtrat erneut destilliert. Ausb. 0.85 g, Sdp. 69–70°C/11 Torr.

IR ( $CCl_4$ ): 1808 (sst), 1650  $cm^{-1}$  (m). — NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  1.36 ppm (t,  $J = 7.3$  Hz) [3]; 2.80 (q,  $J = 7.3$  Hz) [2]; 3.33 (s) [3].

$C_7H_8F_3NO_3$  (211.1) Ber. C 38.81 H 3.82 N 6.64 Gef. C 39.34 H 3.88 N 6.84