

Reaktionen mit 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen, XIII<sup>1)</sup>

## Abfangreaktionen von Nitril-yliden mit Phenylacetylen

Klaus Burger\*, Wolf-Dieter Roth und Katharina Neumayr

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

Eingegangen am 14. Oktober 1975

Bis(trifluormethyl)-substituierte Nitril-ylide **2**, die durch Thermolyse aus 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen **1** erzeugt werden, liefern bei der Abfangreaktion mit Phenylacetylen 3- und 4-phenyl-substituierte 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-pyrrole (**3**, **4**), daneben entstehen die offenkettigen Acetylenimine **5**. Die mechanistischen Aspekte der Reaktion werden diskutiert.

### Reactions with 3,3-Bis(trifluoromethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholines, XIII<sup>1)</sup>

#### Trapping Reactions of Nitrile Ylides with Phenylacetylene

Trapping reactions of bis(trifluoromethyl) substituted nitrile ylides **2**, generated by thermolysis of 3,3-bis(trifluoromethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholines **1** with phenylacetylene yield 3- and 4-phenyl substituted 2,2-bis(trifluoromethyl)-2H-pyrroles (**3**, **4**), accompanied by the open chain acetylenic imines **5**. The mechanistic aspects of the reaction will be discussed.

Nitriloxide liefern bei der Abfangreaktion mit Arylacetylenen neben Isoxazolen Acetylenoxime<sup>2-4)</sup>, Nitrilimine in analoger Weise neben Pyrazolen Acetylenhydrazone<sup>5)</sup>. Den experimentellen Fakten sowie den kinetischen Daten<sup>6)</sup> wird der von Huisgen<sup>7)</sup> vorgeschlagene Mechanismus – die Konkurrenz einer [3+2]-Cycloaddition mit einer mehrstufigen Addition – am besten gerecht. Die bei der Abfangreaktion von bis(trifluormethyl)-substituierten Nitril-yliden **2** mit Phenylacetylen zu beobachtende Regiochemie liefert ein weiteres Argument für die Konkurrenz zweier mechanistisch verschiedener Reaktionswege.

Die Thermolyse von 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen **1**<sup>8)</sup> in Xylol bei 140°C (Bad) in Gegenwart eines Überschusses an Phenylacetylen liefert unter Freisetzung von Phosphorsäure-trimethylester neben zwei Fünfringhetero-

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: K. Burger und W.-D. Roth, *Synthesis* **1975**, 731.

<sup>2)</sup> S. Morrocchi, A. Ricca, A. Zanarotti, G. Bianchi, R. Gandolfi und R. Grünanger, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3329.

<sup>3)</sup> S. Morrocchi, A. Ricca, A. Selva und A. Zanarotti, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **48**, 231 (1970) [*C. A.* **73**, 98158 (1970)].

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> A. Battaglia und A. Dondoni, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1211. – <sup>4b)</sup> A. Battaglia, A. Dondoni und A. Mangini, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 554.

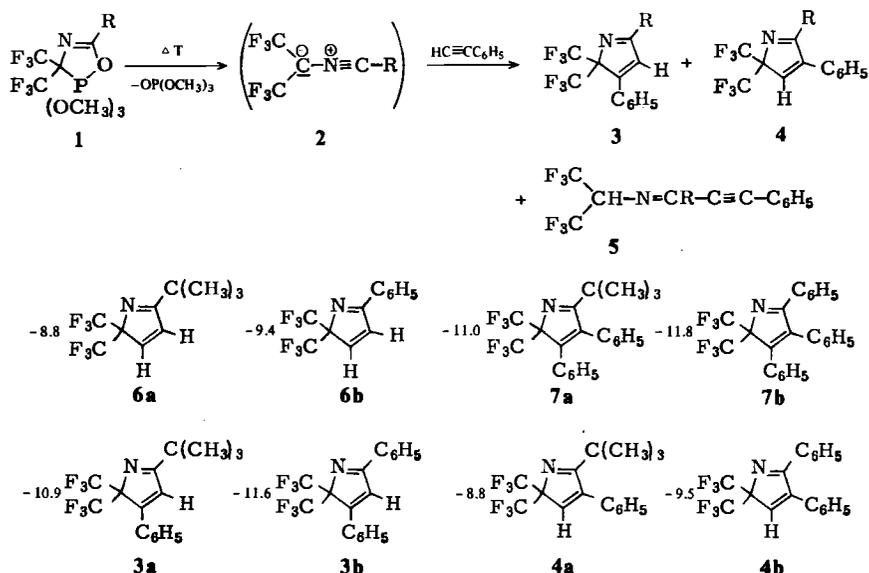
<sup>5)</sup> S. Morrocchi, A. Ricca und A. Zanarotti, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3215.

<sup>6)</sup> A. Dondoni und G. Barbaro, *J. C. S. Perkin II*, **1974**, 1591.

<sup>7)</sup> K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack und R. Sustmann, *Chem. Ber.* **106**, 3258 (1973).

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> K. Burger, J. Fehn und E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971). – <sup>8b)</sup> J. Albanbauer, K. Burger, E. Burgis, D. Marquarding, L. Schabl und I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 36.

cyclen (3, 4) eine offenkettige Verbindung 5, deren Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie gelingt. Die Strukturzuordnung der isomeren 2*H*-Pyrrole 3 und 4, die sich lediglich durch die Orientierung des Phenylacetyls bezüglich des Nitril-ylids 2<sup>9)</sup> unterscheiden, gelingt durch Spektrenvergleich mit einer Reihe zu diesem Zwecke synthetisierter Modellsubstanzen 6a, b sowie 7a, b.



Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen 3–7,  $\delta$  [ppm] bzw.  $J$  [Hz]

	R	$\text{C}_6\text{H}_5$	4-H	3-H	6F
3a	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 1.32 (s) 9H	7.38 (s) 5H	6.79 (s) <sup>b)</sup>	—	-10.9 <sup>b)</sup>
3b	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.15–7.70 (m) 9H, 7.99–8.26 (m) 2H	—	—	-11.6 <sup>b)</sup>
3c	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.45 (s) 3H 7.20–7.41 (m) 2H 7.89–8.12 (m) 2H	7.43 (s) 5H	7.28 (s) <sup>b)</sup>	—	-11.6 <sup>b)</sup>
3d	<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ 7.08–7.64 (m) 8H, 7.90–8.14 (m) 2H	—	—	—	-11.5 <sup>b)</sup>
3e	<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4$ 6.99–7.35 (m) 2H 7.95–8.26 (m) 2H	7.42 (s) 5H	6.99–7.35 <sup>c)</sup>	—	-11.3 <sup>b)</sup> +25.3 (m) 1F
4a	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 1.18 (s) 9H	7.13–7.54 (m) 5H	—	6.99 (s)	-8.8 (s)
4b	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.08–7.82 (m)	—	<sup>c)</sup>	-9.5 (s)
4c	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.32 (s) 3H	6.95–7.65 (m) 10H	—	<sup>c)</sup>	-9.3 (s)

<sup>9)</sup> K. Burger, J. Albanbauer und F. Manz, Chem. Ber. 107, 1823 (1974).

Tab. 1 (Fortsetzung)

	R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-H <sup>d)</sup>	3-H <sup>d)</sup>	6F
4d	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.10–7.67 (m)	–	e)	–9.5 (s)
4e	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.75–7.78 (m)	–	e)	–9.3 (s) +27.2 (m) 1F
5a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C 1.32 (s) 9H	7.23–7.66 (m) 5H	4.96 (h, 6.5) <sup>d)</sup>	–8.0 (d, 6.5)	
5b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.20–7.74 (m) 8H 8.04–8.39 (m) 2H	5.24 (h, 6.5)	–8.6 (d, 6.5)	
5c	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.41 (s) 3H 7.09–7.35 (m) 2H 7.98–8.30 (m) 2H	7.35–7.80 (m) 5H	5.19 (h, 6.5)	–8.6 (d, 6.5)	
5d	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 8.04–8.32 (m) 2H	7.29–7.75 (m) 7H	5.19 (h, 6.5)	–8.7 (d, 6.5)	
5e	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 6.97–7.31 (m) 2H 8.10–8.43 (m) 2H	7.30–7.81 (m) 5H	5.14 (h, 6.5)	–8.6 (d, 6.5) +26.3 (m) 1F	
6a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C 1.28 (s) 9H	–	6.92 (d, 5.0)	7.23 (d, 5.0)	–8.8 <sup>b)</sup>
6b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.19–7.64 (m) 3H 7.80–8.20 (m) 2H	–	7.19–7.64 (m) 2H <sup>e)</sup>	–9.4 <sup>b)</sup>	
7a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C 1.18 (s) 9H	6.85–7.40 (m) 10H	–	–	–11.0 (s)
7b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.75–7.70 (m)	–	–	–11.8 (s)

a) In CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer bzw. Trifluoressigsäure als äußerer Standard.

b) Zeigt deutliche Signalverbreiterung.

c) Protonen vom Aromatensignal verdeckt.

d) Bei 5a–e (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH statt 4-H und 3-H.

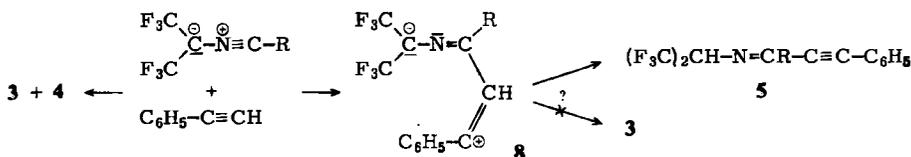
Hierbei erwiesen sich die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von größtem Aussagewert, denn der Ersatz eines H-Atoms an C-3 durch einen Phenylrest, in unmittelbarer Nachbarschaft zu den beiden magnetisch äquivalenten Trifluormethylgruppen, verursacht Verschiebungsunterschiede in der Größenordnung von 2 ppm (Tab. 1). Die Konstitution der Verbindung 5 kann aus dem Auftreten einer IR-Absorption im Dreifachbindungsbereich bei 2205–2200 cm<sup>-1</sup> (νC≡C) sowie anhand des charakteristischen Heptetts für die Hexafluoropropyl-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei δ = 4.95–5.25 ppm und eines Dubletts im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bei δ = –8.0 bis –8.7 ppm mit der Kopplungskonstanten J<sub>HF</sub> = 6.5 Hz abgeleitet werden.

### Mechanistische Betrachtungen

Das Auftreten der beiden Orientierungsisomeren 3 und 4 – die Isoxazolbildung aus Nitriloxiden und Phenylacetylen verläuft im Gegensatz dazu regiospezifisch<sup>7)</sup> – neben der offenkettigen Verbindung 5, schließt für diese Reaktion eine gemeinsame Zwischen-

stufe aus. Da eine Umwandlung der Verbindungen 3, 4 und 5 ineinander unter den Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte, fordern allein diese Befunde die Annahme mindestens zweier mechanistisch verschiedener Reaktionswege.

Für die Entstehung von 5 ist ein mehrstufiger Prozeß, wie er im Falle der Acetylenoxim-bildung aus Nitriloxiden und Phenylacetylen gesichert ist<sup>6, 7)</sup>, plausibel. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Acetylenoxim-bildung beim Übergang von Phenylacetylen zu 4-Dimethylaminophenylacetylen bei der Abfangreaktion von Nitriloxiden<sup>10)</sup> wurde als Hinweis auf einen zwitterionischen Charakter der Zwischenstufe auf dem Reaktionswege zu den offenkettigen Produkten gewertet<sup>7)</sup>; dem entspräche in der vorliegenden Reaktion das Durchlaufen der Spezies 8.



4 sollte nach dem für [3+2]-Cycloadditionen allgemein akzeptierten Synchronmechanismus<sup>11)</sup> entstanden sein. Dagegen stehen für die Bildung von 3 formal zwei Wege offen: der Synchronprozeß sowie ein Verlauf über das Zwitterion 8.

Nitril-ylide vom Typ 2 liefern bei Abfangreaktionen mit bindungsunsymmetrisch substituierten Mehrfachbindungssystemen in der überwiegenden Anzahl der bisher untersuchten Fälle beide möglichen Orientierungsisomeren<sup>9, 12-15)</sup>. Aufgrund der bisher bei [3+2]-Cycloadditionen von 2 beobachteten Regiochemie sowie des dipolarophilen Reaktionsverhaltens des Phenylacetylen sollte bei einem synchron verlaufenden Cycloadditionsprozeß neben 4 die Verbindung 3 in Ausbeuten der gleichen Größenordnung anfallen. Die <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisse (Tab. 2) erbringen die Bestätigung dieser Vorhersage. Damit sollte die Zwischenstufe 8, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle bei der Entstehung von 3 spielen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit dem augenblicklichen Stand der theoretischen Behandlung von Cycloadditionen<sup>16-19)</sup>.

Die Bildung der beiden Orientierungsisomeren bei der Abfangreaktion von Nitril-yriden des Typs 2 mit Phenylacetylen neben 5 ist somit ein weiterer Beweis für die Möglich-

<sup>10)</sup> P. Beltrame, P. Sartirana und C. Vintani, J. Chem. Soc. B 1971, 814.

<sup>11)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).

<sup>12)</sup> K. Burger und J. Fehn, Chem. Ber. 105, 3814 (1972).

<sup>13)</sup> K. Burger und K. Einhellig, Chem. Ber. 106, 3421 (1973).

<sup>14)</sup> K. Burger, W.-D. Roth, K. Einhellig und L. Hatzelmann, Chem. Ber. 108, 2737 (1975).

<sup>15)</sup> K. Burger und W.-D. Roth, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>16)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 87.

<sup>17)</sup> K. N. Houk, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8953 (1972); K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier und J. K. George, ebenda 95, 7287 (1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Lukus, ebenda 95, 7301 (1973).

<sup>18)</sup> R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 838 (1972); R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717.

<sup>19)</sup> J. Bastide, N. E. Ghandour und O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. 1972, 4225; J. Bastide, N. E. Ghandour und O. Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. (France) 1973, 2290; J. Bastide und O. Henri-Rousseau, ebenda 1973, 2294.

keit der Konkurrenz von synchroner [3+2]-Cycloaddition mit einer mehrstufigen 1,3-Addition bei Abfangreaktionen von 1,3-Dipolen mit Phenylacetylen.

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse 3 : 4 : 5

R	3	4	5	Ausbeute an Gemisch 3 + 4 + 5 in %
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	46	22	32	67
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20	25	55	58
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	25	25	50	62
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	22	23	55	62
p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	21	24	55	62

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

## Experimenteller Teil

Die Schmp. sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Infracord. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A 60. —  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Jeol C 60 HL.

*Thermolyse von 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen 1 in Gegenwart von Phenylacetylen:* 20 mmol **1**, in wasserfreiem Xylol gelöst, werden bei 140°C (Bad) zu einer Lösung von Phenylacetylen (30–40 mmol) in Xylol getropft. Danach wird 24 h bei 140°C gerührt. Nach Entfernen des Xylols und der Hauptmenge des bei der Reaktion entstandenen Phosphorsäure-trimethylesters i. Vak. wird das Produktgemisch chromatographisch gereinigt (Säule 30 × 2.5 cm, Aluminiumoxid — Merck „neutral“ — Akt.-St. II, Laufmittel CCl<sub>4</sub>).

Die Trennung der Verbindungen **3**, **4** und **5** erfolgt durch präp. Dünnschichtchromatographie an PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), Laufmittel Hexan/CHCl<sub>3</sub> (5 : 2).

*5-tert-Butyl-3- bzw. 4-phenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (3a) bzw. (4a)/4-tert-Butyl-1,1,1-trifluor-6-phenyl-2-trifluormethyl-3-aza-3-hexen-5-in (5a):* Aus 6.5 g (17.4 mmol) **1** (R = tert-Butyl) und 3.1 g (30 mmol) Phenylacetylen entstehen 3.95 g (67%) des Produktgemisches **3a**, **4a** und **5a**.

**3a:** Ausb. 1.82 g (31%), kleinster  $R_F$ -Wert. Sdp. 50°C/0.05 Torr. — IR (Film): 1620 cm<sup>-1</sup> (breit). — Mol.-Masse 335 (MS).

**4a:** Ausb. 0.87 g (15%), mittlerer  $R_F$ -Wert. Sdp. 38°C/0.05 Torr. — IR (Film): 1632 cm<sup>-1</sup>. — Mol.-Masse 335 (MS).

**5a:** Ausb. 1.26 g (21%), größter  $R_F$ -Wert. Sdp. 42°C/0.05 Torr. — IR (Film): 2205, 1605 cm<sup>-1</sup>. — Mol.-Masse 335 (MS).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N (335.3) Ber. C 57.32 H 4.51 N 4.18

**3a:** Gef. C 57.38 H 4.43 N 3.93

**4a:** Gef. C 57.08 H 4.35 N 3.99

**5a:** Gef. C 57.28 H 4.37 N 3.82

*3,5- bzw. 4,5-Diphenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (3b) bzw. (4b)/1,1,1-Trifluor-4,6-diphenyl-2-trifluormethyl-3-aza-3-hexen-5-in (5b):* Aus 7.86 g (20 mmol) **1** (R = Phenyl) und 3.1 g (30 mmol) Phenylacetylen entstehen 4.1 g (58%) des Produktgemisches **3b**, **4b** und **5b**.

**3b:** Ausb. 0.82 g (11.5%), mittlerer  $R_F$ -Wert. Schmp. 82°C (Hexan). – IR (KBr): 1615  $\text{cm}^{-1}$  (breit). – Mol.-Masse 355 (MS).

**4b:** Ausb. 1.03 g (14.5%), kleinster  $R_F$ -Wert. Schmp. 150°C (Hexan). – IR (KBr): 1630  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 355 (MS).

**5b:** Ausb. 2.25 g (32%), größter  $R_F$ -Wert. Schmp. 70°C (Hexan). – IR (KBr): 2205, 1593, 1563  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 355 (MS).

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}$  (355.3) Ber. C 60.85 H 3.12 N 3.94

**3b:** Gef. C 60.53 H 3.07 N 3.74

**4b:** Gef. C 60.98 H 3.54 N 3.90

**5b:** Gef. C 60.87 H 3.13 N 3.94

3- bzw. 4-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-2,2-bis(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol (**3c**) bzw. (**4c**)/1,1,1-Trifluor-6-phenyl-4-(*p*-tolyl)-2-trifluormethyl-3-aza-3-hexen-5-in (**5c**): Aus 4.1 g (10 mmol) **1** ( $R = p$ -Tolyl) und 2.05 g (20 mmol) Phenylacetylen entstehen 2.3 g (62%) des Produktgemisches **3c**, **4c** und **5c**.

Gemisch **3c/4c**: Ausb. 1.15 g (31%). Sdp. 110–120°C/0.05 Torr. – IR (Film): 1612, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 369 (MS).

**5c:** Ausb. 1.15 g (31%). Schmp. 93°C (Hexan). – IR (KBr): 2200, 1610, 1600, 1589, 1557  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 369 (MS)

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}$  (369.3) Ber. C 61.79 H 3.55 N 3.79

Gemisch **3c/4c**: Gef. C 61.29 H 3.57 N 3.60

**5c:** Gef. C 61.93 H 3.84 N 3.50

5-(*p*-Chlorphenyl)-3- bzw. 4-phenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol (**3d**) bzw. (**4d**)/4-(*p*-Chlorphenyl)-1,1,1-trifluor-6-phenyl-2-trifluormethyl-3-aza-3-hexen-5-in (**5d**): Aus 6.4 g (15 mmol) **1** ( $R = p$ -Chlorphenyl) und 2.05 g (20 mmol) Phenylacetylen entstehen 3.6 g (62%) des Produktgemisches **3d**, **4d** und **5d**.

Gemisch **3d/4d**: Ausb. 1.65 g (28%). – IR (KBr): 1600, 1628  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 389 (MS).

**5d:** Ausb. 1.98 g (34%). Schmp. 94°C (Hexan). – IR (KBr): 2200, 1600, 1587, 1557  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 389 (MS).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClF}_6\text{N}$  (389.7) Ber. C 55.47 H 2.59 N 3.59

Gemisch **3d/4d**: Gef. C 55.69 H 2.57 N 3.38

**5d:** Gef. C 55.49 H 2.62 N 3.33

5-(*p*-Fluorphenyl)-3- bzw. 4-phenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol (**3e**) bzw. (**4e**)/1,1,1-Trifluor-4-(*p*-Fluorphenyl)-6-phenyl-2-trifluormethyl-3-aza-3-hexen-5-in (**5e**): Aus 8.2 g (20 mmol) **1** ( $R = p$ -Fluorphenyl) und 2.05 g (20 mmol) Phenylacetylen entstehen 4.6 g (62%) des Produktgemisches **3e**, **4e** und **5e**.

**3e:** Ausb. 0.95 g (13%). Schmp. 71°C (Hexan). – IR (KBr): 1632, 1605  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 373 (MS).

**4e:** Ausb. 1.10 g (15%). Schmp. 112°C (Hexan). – IR (KBr): 1627, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 373 (MS).

**5e:** Ausb. 2.55 g (34%). Schmp. 119°C (Hexan). – IR (KBr): 2200, 1600, 1570  $\text{cm}^{-1}$ . – Mol.-Masse 373 (MS).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{N}$  (373.3) Ber. C 57.92 H 2.70 N 3.75

**3e:** Gef. C 57.96 H 2.79 N 3.66

**4e:** Gef. C 57.85 H 2.82 N 3.83

**5e:** Gef. C 58.14 H 2.99 N 3.99

5-*tert*-Butyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol (**6a**): Aus 3.5 g (10 mmol) 2-*tert*-Butyl-4-phenoxy-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin<sup>14)</sup> entstehen durch Phenoleliminierung während der Säulen-

chromatographie (Säule 30 × 2.5 cm, Aluminiumoxid „sauer“, Akt.-St. I, Laufmittel CCl<sub>4</sub>) 2.1 g (81%) **6a** vom Sdp. 44°C/12 Torr. Schmp. 28°C. – IR (Film): 1610 cm<sup>-1</sup>. – Mol.-Masse 259 (MS).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N (259.2) Ber. C 46.34 H 4.28 N 5.40 Gef. C 46.13 H 4.21 N 5.39

5-Phenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (**6b**): Aus 3.7 g (10 mmol) 4-Phenoxy-2-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin<sup>14)</sup> entstehen durch Phenoleliminierung während der Säulen-chromatographie (Säule 30 × 2.5 cm, Aluminiumoxid „basisch“, Akt.-St. I, Laufmittel CCl<sub>4</sub>) 1.7 g (61%) **6b** vom Schmp. 73°C (Hexan). – IR (KBr): 1610 cm<sup>-1</sup>. – Mol.-Masse 279 (MS).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>N (279.2) Ber. C 51.62 H 2.53 N 5.02 Gef. C 51.56 H 2.57 N 4.74

5-tert-Butyl-3,4-diphenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (**7a**): 7.4 g (20 mmol) **1** (R = tert-Butyl) und 3.6 g (20 mmol) Tolan werden 24 h in wasserfreiem Xylol auf 140°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des bei der Reaktion entstandenen Phosphorsäure-trimethyl-esters wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Säule 30 × 2.5 cm, Aluminiumoxid „basisch“, Akt.-St. I, Laufmittel CCl<sub>4</sub>). Ausb. 3.5 g (43%) **7a** vom Schmp. 143°C (Hexan). – IR (KBr): 1638 cm<sup>-1</sup>. – Mol.-Masse 411 (MS).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>N (411.3) Ber. C 64.24 H 4.66 N 3.41 Gef. C 64.02 H 4.49 N 3.11

3,4,5-Triphenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (**7b**): Aus 7.8 g (20 mmol) **1** (R = Phenyl) und 3.6 g (20 mmol) Tolan entstehen 3.3 g (39%) **7b** vom Schmp. 123°C (Hexan). – IR (KBr): 1637 cm<sup>-1</sup>. – Mol.-Masse 431 (MS).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N (431.4) Ber. C 66.82 H 3.50 N 3.25 Gef. C 67.02 H 3.55 N 3.20

[459/75]